



HAL
open science

Étude du comportement anodique du lithium dans les piles à cathode liquide Li/SOCl₂

Joëlle Bressan

► **To cite this version:**

Joëlle Bressan. Étude du comportement anodique du lithium dans les piles à cathode liquide Li/SOCl₂. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1983. Français. NNT: 1983PA066054. tel-04548519

HAL Id: tel-04548519

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04548519>

Submitted on 16 Apr 2024

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

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



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

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par M^{elle} **Jöelle BRESSAN**

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

**ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU LITHIUM
DANS LES PILES A CATHODE LIQUIDE Li/SOCI₂**

soutenu le *13 Juin 1983*

devant le jury composé de :

M	CHEMLA M.	Président
M	FEUILLADE G.	} Examineurs
M	FROMENT M.	
M	ROBERT G.	
M	SALVADORI A.	
M	TREMILLON B.	
M	WIART R.	

*Etude du Comportement Anodique du
Lithium dans les Piles à Cathode Liquide*

J. Bressan

« *La joie de connaître est*

surtout celle d'entrer en contact

avec un nouvel inconnu »

Jean Rostand .

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Le Professeur I.EPELBOIN , qui après avoir suivi mes travaux de thèse de 3^e cycle , m'a proposé ce sujet .

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur M.FROMENT , Directeur du Groupe de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie" , pour m'avoir encouragée à poursuivre ce travail .

La partie expérimentale de cette étude a été effectuée dans les Laboratoires de Marcoussis de La Compagnie Générale d'Electricité , qu'elle en soit remerciée .

La Société des Accumulateurs Fixes et de Traction (SAFT) a assuré les frais de recherche de cette étude , et , j'exprime en particulier mes remerciements à Monsieur J.P.GABANO d'avoir autorisé la publication de ces travaux .

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Le Professeur M.CHEMLA pour m'avoir initiée à l'Electrochimie , suivi mes travaux et accepté la Présidence de ce jury .

Je remercie , Monsieur G.ROBERT Professeur à l'Université de Franche-Comté , Monsieur A.SALVADORI Chef de service du Département Etudes Industrielles du G.D.F. , Monsieur B.TREMILLON Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI , d'avoir accepté d'examiner cette thèse .

Monsieur G.FEUILLADE , Maître-Ingénieur au centre de recherche de la C.G.E. , a suivi ce travail avec bienveillance et m'a fait bénéficier de ses connaissances , qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude .

Je suis très reconnaissante à Monsieur R.WIART , Maître de Recherche au CNRS qui a suivi ce travail avec beaucoup de bienveillance et m'a fait bénéficier tout au long de cette étude de ses précieux conseils .

Je ne saurais oublier mes Parents qui grâce à leur bonté et leur soutien moral constant , m'ont permis de mener à terme ce travail .

J'exprime mes sincères remerciements à Madame C.CACHET pour sa fidèle amitié .

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur R.VAESKEN et Monsieur MAURO pour la réalisation pratique de ce mémoire .

Je remercie l'ensemble du Laboratoire pour leur cordiale sympathie .

à mes Parents

SOMMAIRE

INTRODUCTION - POSITION DU PROBLEME	1
<hr/>	
CHAPITRE I METHODES EXPERIMENTALES	14
<hr/>	
I.1 LA CELLULE	14
I.2 LES ELEMENTS INDUSTRIELS	16
I.3 LES ELECTROLYTES	16
I.3.1. ETUDE DES ACIDES DE LEWIS ET DES SOLUTES IONIQUES ASSOCIES	16
I.3.2 NEUTRALISATION DES SOLUTIONS	20
I.4 TESTS PREALABLES DE CORROSION DU LITHIUM	21
I.5 TRACE DES COURBES COURANT - TENSION	22
I.6 TRACE DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE	24
I.6.1 MESURE DE L'IMPEDANCE EN UN POINT DE POLARISATION DE LA COURBE COURANT - TENSION	24
I.6.2 MESURE DE L'IMPEDANCE D'UNE CELLULE A L'EQUILIBRE	28
I.7 TRANSITOIRES	28
I.8 MICROSCOPIE A BALAYAGE	31
CHAPITRE II ETUDE DES TRANSITOIRES EN REGIME NON LINEAIRE	33
<hr/>	
II.1 INFLUENCE DU SOLUTE IONIQUE	33
II.2 INFLUENCE DE L'ACIDE DE LEWIS EN PRESENCE DES DIFFERENTS SOLUTES IONIQUES	36
II.3 INFLUENCE DU SOLVANT	38
II.4 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE	40
II.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE	42

II.6	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DE CHARGE	44
II.7	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION	44
	II.7.1 SOLUTIONS NON NEUTRALISEES	44
	II.7.2 SOLUTIONS NEUTRALISEES	46
II.8	INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT DE DECHARGE	48
II.9	MELANGE D'ACIDES	50
	II.9.1 TYPE $SbCl_5$	50
	II.9.2 TYPE $SiCl_4$, PCl_5 , BCl_3	50
	II.9.3 CONCLUSIONS	52
II.10	VIEILLISSEMENT DES SOLUTIONS	52
II.11	CONCLUSIONS	53

CHAPITRE III CARACTERISTIQUE DE POLARISATION ET IMPEDANCE 64

III.1	ETUDE DES SYSTEMES A L 'EQUILIBRE	64
	III.1.1 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE	64
	III.1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE	68
III.2	ETUDE DES SYSTEMES SOUS POLARISATION	74
	III.2.1 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE	74
	III.2.2 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE	92
	III.2.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE	96
	III.2.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION	100
	III.2.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECHARGE	103

III.2.6	ELECTROLYTES VIEILLIS	105
III.2.7	MELANGE D'ACIDES	107
III.3	CONCLUSIONS	110
CHAPITRE IV	MODELISATION DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU LITHIUM	
-----	-----	
	EN REGIME STATIONNAIRE	113
-----	-----	
IV.1	SYSTEMES DU TYPE (c)	113
IV.1.1	RELAXATION DE CONDUCTIBILITE IONIQUE	
	DANS UNE COUCHE: HYPOTHESE DE DIGNAM	114
IV.1.2	RELAXATION DE CHARGE D'ESPACE: MODELE	
	DE H.J. DE WIT ET COLL;	120
IV.1.3	AUX COURANTS PLUS ELEVES	124
IV.2	SYSTEMES DU TYPE (d)	130
IV.2.1	FAIBLES SURTENSIONS	131
IV.2.2	SURTENSIONS ELEVEES	132
CONCLUSION		142
BIBLIOGRAPHIE		81

Introduction

Position du Problème

Dans le domaine des sources d'énergie , les piles au Lithium - Chlorure de thionyle ont fait l'objet de nombreuses études depuis ces dernières années [1 - 6 , 135] . Ces piles ont évidemment un intérêt industriel [7 - 12] , à cause de leurs avantages tels que leur petite taille (pile type R6) , leur faible poids , leur possibilité de stockage long (10 ans) , leur haute densité d'énergie (en particulier aux températures inférieures à 0°C , de l'ordre de 200 Wh / kg) et leur tension à l'équilibre élevée (3,65 Volts) [12 - 28] . Ces piles ont été testées en décharge [12 , 29 - 31] et comparées à d'autres piles qui utilisent des électrolytes aqueux [7 , 32 - 34] . On peut constater , dans le tableau comparatif ci - dessous , l'intérêt

TYPE DE PILE	Li/SOCl ₂	Zn/C	Zn/HgO	Zn/MnO ₂	Mg/Mn ₂	Ag/Zn
V _é quilibre en Volts	3,65	1,5	1,35	1,5	1,8	1,85
DENSITE D'ENERGIE en Wh/kg	209	42,9	8	57,2	58	110
POSSIBILITE DE STOCKAGE en années	10	1-2	3-4	2-3	5-7	1
RENDEMENT A -28,5°C	85%	0%	0%	3%	23%	50%

.../...

d'un point de vue énergétique , des piles au Lithium - Chlorure de thionyle .

La construction de ces piles repose sur le fait que le lithium a le poids le plus faible de tous les métaux : 6,94 et un potentiel d'équilibre élevé : $E^{\circ} \text{Li/Li}^+ = - 3 \text{ V} / \text{Hydrogène}$.

L'anode de ces piles est préparée à l'aide d'un ruban de lithium [12] pressé sur une grille de nickel . DEY [12] a remarqué que la taille de cette anode modifie les performances de la pile . Dans le tableau ci -dessous sont comparées les densités d'énergie en Wh/kg de deux types de piles de taille différente : le type " D " [12] et le type " C " [30] à différents régimes de décharge et différentes températures . La dimension des électrodes de la pile de type " D " est supérieure (d'environ 20%) à celle des électrodes de la pile de type " C " , les deux piles " D " et " C " étant du type " bobine " .

		PILE TYPE C			PILE TYPE D		
Régime Imposé (A)		0,1	1	3	0,1	1	3
Energie délivrée à (Wh/kg)	25°C	356,4	316,6	262,2	387,2	308,0	220,0
	-30°C	299,2	233,2	-----	220,0	88,0	-----
	-55°C	-----	-----	-----	187,0	-----	-----

.../...

TABLEAU 1

Carbon type	Supplier	Letter Designation	Particle size (m μ)	BET surface area (m 2 /g)	Apparent density (lb/ft 3)	pH	Fixed carbon (%)
Shawinigan Black	(Shawinigan)		43	60	12	—	99.5
Neo Spectra AG	(Columbian)	G	15	900	8	3	86.0
Elftex-12	(Cabot)	H	37	45	11	6.5	99.0
Mogul-L	(Cabot)	J	24	138	15	3.4	95.0
Raven-438	(Columbian)	K	28	70	17	9	99.6
Raven-3500	(Columbian)	L	16	319	17	3	96.2
Regal 660-R	(Cabot)	M	24	112	15	7.5	99.0
Royal Spectra	(Columbian)	N	10	1125	6	4	83.5
Conductex-858	(Columbian)	O	21	345	10	6.5	99.2
Vulcan XC-72R	(Cabot)	P	30	254	6	7	98.0
Mosarch-700	(Cabot)	R	14	200	9	8	99.0
Sterling H	(Cabot)	S	75	25	16	8.5	99.0
Graphite KS10	(Lonsa)	T	16 μ	~20	140	7.6	99.9

D'après le tableau ci - dessus , il apparaît que les deux types de piles sont comparables à 25°C . La pile du type " C " délivre plus énergie sous régime plus élevé mais jusqu'à -30°C . Par contre , les piles du type " D " sont toujours susceptibles de fournir encore une énergie à -55°C . Actuellement [137] , une pile de configuration nouvelle est à l'étude .

La cathode est en général composée de carbone. Différents types de carbones ont été étudiés [35 - 38] . DEY [35] a analysé douze carbones différents (voir tableau 1) dont les propriétés physiques telles que la taille des particules , la surface spécifique , la densité et la conductivité électrique sont variées . Ces carbones ont été utilisés comme cathode dans le système SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] . Il a été constaté que la taille des particules , la surface spécifique , la densité n'altèrent pas les performances des piles en terme de densité d'énergie délivrée , sauf dans les cas extrêmes tels que le graphite dont la taille des particules est environ trois fois plus importante . Les piles constituées de ces différents carbones ont été étudiées en décharge à plusieurs densités de courant . Les carbones actuellement sur le marché qui donnent les meilleures performances sont : Shawinigan Black , Elftex-12 , Regal 66OR , Vulcan XC-72R,

Monarch 700 , Sterling R et Condubtex 950 ; le plus couramment employé est le " Shwinigan Black " [37] , du fait que les cathodes utilisant ce produit , ont été optimisées dans le cas des piles $\text{Li} / \text{SOCl}_2$, des études concernant la géométrie et surtout l'épaisseur de l'électrode de carbone sont effectuées , toujours dans le but d'améliorer la puissance de ces piles à haut régime.

Entre l'anode de lithium et la cathode de carbone , un séparateur est placé pour éviter tout court - circuit entre ces deux électrodes . En outre , le séparateur est mouillable et permet aux ions de circuler entre ces deux électrodes . Ce séparateur est en fibre de verre ou en polyéthylène poreux [2 , 35 , 39 , 40] .

L'électrolyte le plus utilisé dans ces piles est le chloroaluminate de lithium dont la synthèse avait été effectuée par KENDALL [41] en 1923 . Le chlorure de lithium et le chlorure d'aluminium sont mélangés en quantités équimolaires ; différents modes de préparation ont été étudiés [29 , 42 - 45 , 127] Les solvants sont anhydres puisque le lithium réagit violemment avec l'eau . De plus , ces solvants ont un point de fusion plus bas que celui de l'eau comme on peut le voir dans le tableau ci - dessous récapitulatif des propriétés de ces solvants :

.../...

PROPRIETES	SOLVANTS			
	SOCl ₂	SO ₂ Cl ₂	POCl ₃	H ₂ O
DENSITE	1,65	1,667	1,675	1,0
POINT D'EBULLITION °C	76,4	78	105,3	100
POINT DE FUSION °C	-104,4	-53,8	1,5	0
VISCOSITE cP	0,6	0,92	1,11	1,0
CONSTANTE DIELECTRIQUE	9,05	10,0	13,9	80,0
CONDUCTIVITE $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$
POTENTIEL Li/DEPOLARISANT (Potentiel de la pile constituée)	3,65	3,90	3,1	2,2
DENSITE D'ENERGIE THEORIQUE Wh/kg	1540	/	1540	2200

Néanmoins ces piles du type Li/ SOCl₂ posent différents problèmes lors de leur utilisation . Un des problèmes les plus importants qui se posent avec les piles Li / SOCl₂-LiAlCl₄ réside dans le fait qu'en décharge , celles- ci présentent un retard de montée en tension , appelé " delay - effect " dans la littérature anglo - saxonne , d'une quinzaine de secondes . Aussi

.../...

pour remédier à ce problème , l'influence de la concentration et de la composition de l'électrolyte a - t - elle été étudiée . Les piles constituées ont été testées en décharge sous densité de courant constante [46 - 64] . La concentration recommandée pour obtenir les densités d'énergie les plus importantes est de 1,5 M .

Des modifications de l'électrolyte ont été apportées afin de remédier au problème de " delay - effect " , l'addition de $B_{10}Cl_{10}$ ou $B_{12}Cl_{12}$ élimine l'apparition du " delay - effect " , ainsi qu'un composé tel que SO_2 en faibles concentrations (inférieures à 5%) [65 - 67] ; toutefois ce dernier présente l'inconvénient d'attaquer et de bloquer le fonctionnement de l'électrode de carbone [68 - 70] . L'additif S_2Cl_2 accélère la corrosion de l'électrode de lithium du fait de la présence d'excès de chlore Cl_2 . L'addition de chlorure ferrique $FeCl_3$ ne conduit à aucune amélioration , au contraire la passivation de l'électrode de lithium n'est plus temporaire mais elle devient totale , et cela après un jour seulement de stockage à 25°C [72] . L'influence du solvant a été étudiée , le chlorure de thionyle $SOCl_2$ est remplacé par le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 [73 , 74] , bien que le potentiel de la pile soit plus élevé (- 3,9 V) , les piles utilisées avec ce solvant ont une durée de stockage bien moindre que dans $SOCl_2$.

Un autre problème aussi important est que ces

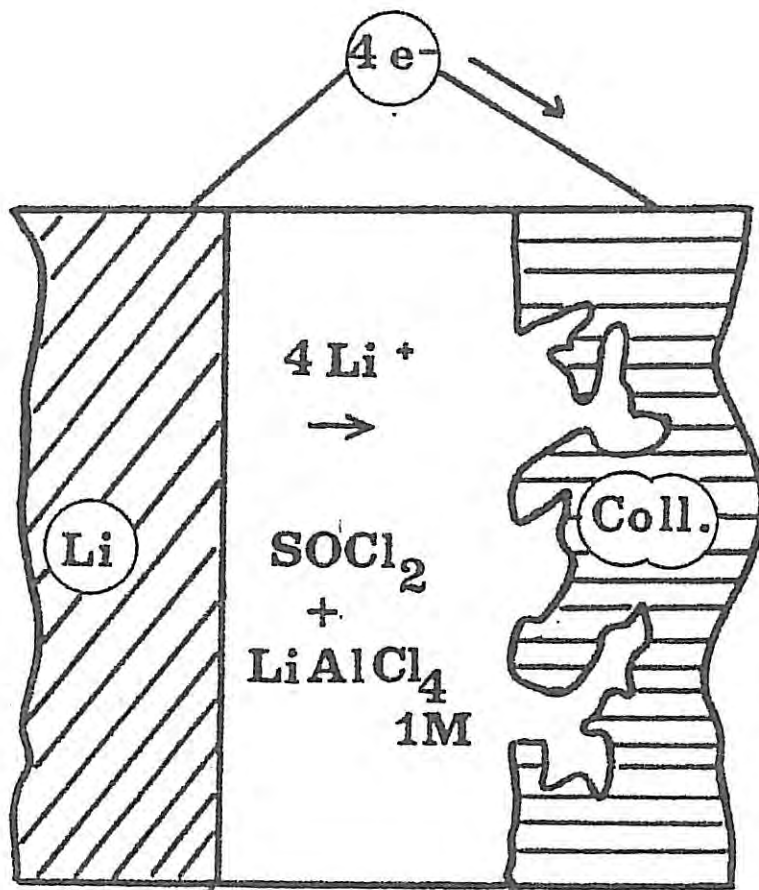
.../...

pires peuvent exploser à cause de surpressions induites accidentellement, soit par court-circuit provoquant une ébullition de l'électrolyte, soit directement, par décomposition de l'électrolyte. Ce risque étudié par un grand nombre d'auteurs [12, 75 - 84], est loin d'être maîtrisé jusqu'à ce jour, mais il peut être diminué par des modifications de construction de ces piles (lithium en quantité moindre et aucune trace d'eau dans l'électrolyte).

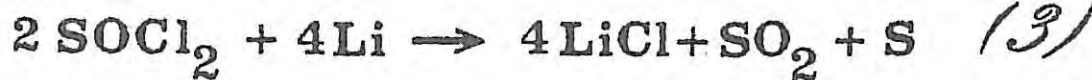
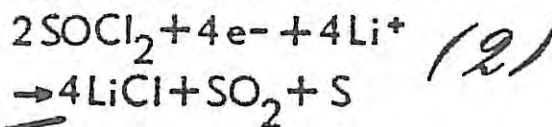
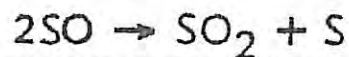
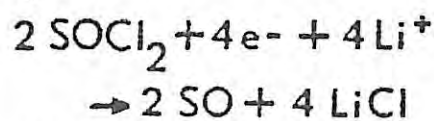
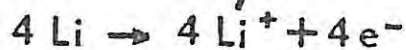
La voltamétrie cyclique est la méthode qui a été la plus fréquemment utilisée pour étudier les mécanismes des réactions aux électrodes de la pile $\text{Li} / \text{SOCl}_2$ [85 - 95]. Tous ces auteurs aboutissent à la même conclusion décrite par la réaction qui est détaillée sur la figure 1. Par analyse des produits formés après décharge de la pile, on aboutit à la conclusion que la réaction globale est la réaction 3 (figure 1). Le principe de fonctionnement de la pile est détaillé sur la figure 1. LiCl insoluble dans les solutions $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ précipite à la cathode, tandis que S et SO_2 solubles restent en solution. Des traces de soufre sont visibles après que la pile ait été déchargée.

De nombreux chercheurs [96 - 114, 128] ont observé au microscope électronique à balayage, et analysé par diffraction des rayons X, le film passif responsable du "delay-effect". Ces études confirment que le film passif est

$\text{SOCl}_2 (\text{AlCl}_3, \text{LiCl})$



(1)



PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

FIGURE 1

constitué principalement de chlorure de lithium et de soufre à l'état de traces . L'épaisseur du film passif et sa constitution sont liées à la durée du " delay - effect " . Au début cette couche est constituée de petits cristaux de LiCl [126] . L'étape déterminante dans le processus dépôt - dissolution du lithium dans SOCl_2 serait la migration des cations Li^+ à travers la couche dense et passivante qui recouvre l'électrode de lithium . D'après [126] , la formation de la couche dense et passivante paraît limitée par le transport des cations dans cette phase solide . Au bout de quelques heures , la couche atteint une épaisseur stationnaire (150 à 500 Å) à cause de sa transformation par l'extérieur en couche poreuse d'épaisseur voisine de 2 μm . A plus long terme, une évolution de ces deux couches se produit vraisemblablement , capable de provoquer l'apparition du " delay - effect " au bout de quelques jours . Cette évolution est accélérée par la température de stockage de la pile .

En premier lieu , notre travail a consisté en la recherche de nouveaux électrolytes capables d'éliminer l'apparition du " delay - effect " et d'améliorer les performances des piles testées par des méthodes transitoires telles que les décharges galvanostatiques [115 - 117]

Nous avons dans ce but étudié l'influence du solvant , de l'acide de Lewis et du soluté ionique associé ainsi que l'influence de divers paramètres tels que la concentration de

de l'électrolyte , le courant de décharge imposé , la durée et la température de stockage . Des essais sur éléments industriels ont été effectués . Ce sera l'objet du second chapitre .

Dans une seconde phase , nous avons abordé le problème du " delay - effect " d'un point de vue fondamental par l'analyse des courbes courant - tension et des diagrammes d'impédance , cherchant à obtenir des indications sur la manière dont se déroule la dissolution du lithium à travers une couche passive de LiCl lors du fonctionnement de la pile . L'influence de la composition de l'électrolyte et des conditions de stockage a été examinée .

L'étude des courbes courant - tension renseigne sur la vitesse de réaction globale d'un phénomène . Pour élucider un mécanisme réactionnel se déroulant en plusieurs étapes il est indispensable d'accéder aux processus intermédiaires de réaction à l'interface métal - électrolyte [148]. De tels processus peuvent être mis en évidence et analysés indirectement en déterminant l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences au cours du transfert de charges . En effet pour un potentiel donné E de l'électrode , les vitesses des étapes élémentaires dépendent des valeurs instantanées des recouvrement θ_i et des concentrations C_i des différentes espèces présentes à l'interface . La vitesse des processus électrochimiques et par conséquent , le courant I qui traverse l'électrode sont des fonc -

- tions de E , θ_i , C_i : $I = f(E, \theta_i, C_i)$. En utilisant un très faible courant alternatif, on détermine l'impédance $Z = R - jG$ de l'électrode. A l'interface métal - électrolyte, Z peut être représentée par la capacité de double couche électrochimique en parallèle sur une impédance dite faradique Z_F . La présence d'une couche peu conductrice à l'interface va introduire une capacité en série avec celle de la double couche ainsi qu'une contribution à l'impédance faradique Z_F . La variation de Z_F en fonction de la fréquence peut être rattachée aux différents termes de la dérivée du courant I par rapport au potentiel E . Elle est telle que :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{dI}{dE} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_i, \theta_i} + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial C_i} \right)_{E, \theta_i} \frac{\Delta C_i}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{E, C_i} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} \quad [1]$$

Aux fréquences élevées, les valeurs de C_i et de θ_i sont constantes car elles n'ont pas le temps de suivre les variations du potentiel, et seuls les processus de transfert de charges suivent instantanément le potentiel. Le second membre de l'équation [1] se réduit alors au premier terme : $1/R_t = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_i, \theta_i}$ où R_t est appelée résistance de transfert. Pour obtenir des informations sur les processus élémentaires qui se déroulent au cours du transfert de charges, il est souvent nécessaire de mesurer l'impédance dans un domaine s'étendant jusqu'à 10^{-3} Hz environ. Il est en tout cas indispensable de vérifier que la limite basse fréquence conduit à la résistance de polarisation égale à l'inverse de la pente de la courbe courant - tension $I(E)$.

Jusqu'à présent , la méthode des impédances électrochimiques a été peu utilisée pour étudier l'électrode de lithium . Dans un électrolyte organique , elle a permis de démontrer l'existence de processus de diffusion dans la couche passivante [120] . Avec le système $\text{Li} / \text{AlCl}_4$ dans SOCl_2 , seules quelques mesures de l'impédance de la pile , réalisées à l'équilibre ou en très faible débit , confirment que le transfert de charges s'effectue à travers une couche passivante [118 - 119] C'est pourquoi nous avons effectué une étude de la cinétique de la dissolution anodique du lithium par le tracé des courbes courant - tension et des diagrammes d'impédance systématiquement en fonction des paramètres déjà étudiés par les méthodes transitoires . Les résultats font l'objet du chapitre III . En comparant les informations ainsi obtenues à celles déduites des transitoires au chapitre II , nous montrerons que l'existence du " delay - effect " est en relation avec la forme des courbes courant - tension et des diagrammes d'impédance [121] .

Dans le chapitre IV , nous verrons que le comportement du lithium au palier de décharge dans les différents systèmes peut s'expliquer en termes de transport à travers la couche passivante de LiCl , dont les propriétés électriques dépendent de la composition de l'électrolyte .

Chapitre I

« Méthodes Expérimentales »

I.1 . LA CELLULE

La cellule utilisée pour cette étude est représentée sur la figure I.1 . C'est une cellule dissymétrique du type Lithium / Electrolyte / Feutre de graphite . La surface de l'électrode de graphite (contre - électrode ou cathode) est 100 fois plus grande ($\varnothing = 2 \text{ cm}$) que celle de l'électrode de lithium (électrode de travail ou anode , $\varnothing = 2 \text{ mm}$) . L'électrode de lithium est extrudée dans une filière à vis , qui fait partie de la cellule , la vis en nickel sert de borne électrique . Le lithium , fourni par la SAFT est un produit "FOOTE and Co ." (99,998 %) , et le feutre de graphite un produit " CARBONE LORRAINE " .

Une telle configuration permet :

- un contact collecteur/Lithium non évolutif, l'électrolyte ne pouvant s' infiltrer entre le collecteur et le barreau de Lithium.
- une reproductibilité de l'état de surface initial du Lithium, celui-ci étant découpé au scalpel avant immersion dans l'électrolyte.
- un montage et un démontage faciles qui s'effectuent exclusivement en boîte à gant (sécurité) dont la teneur en eau est inférieure à 2 ppm.

.../...

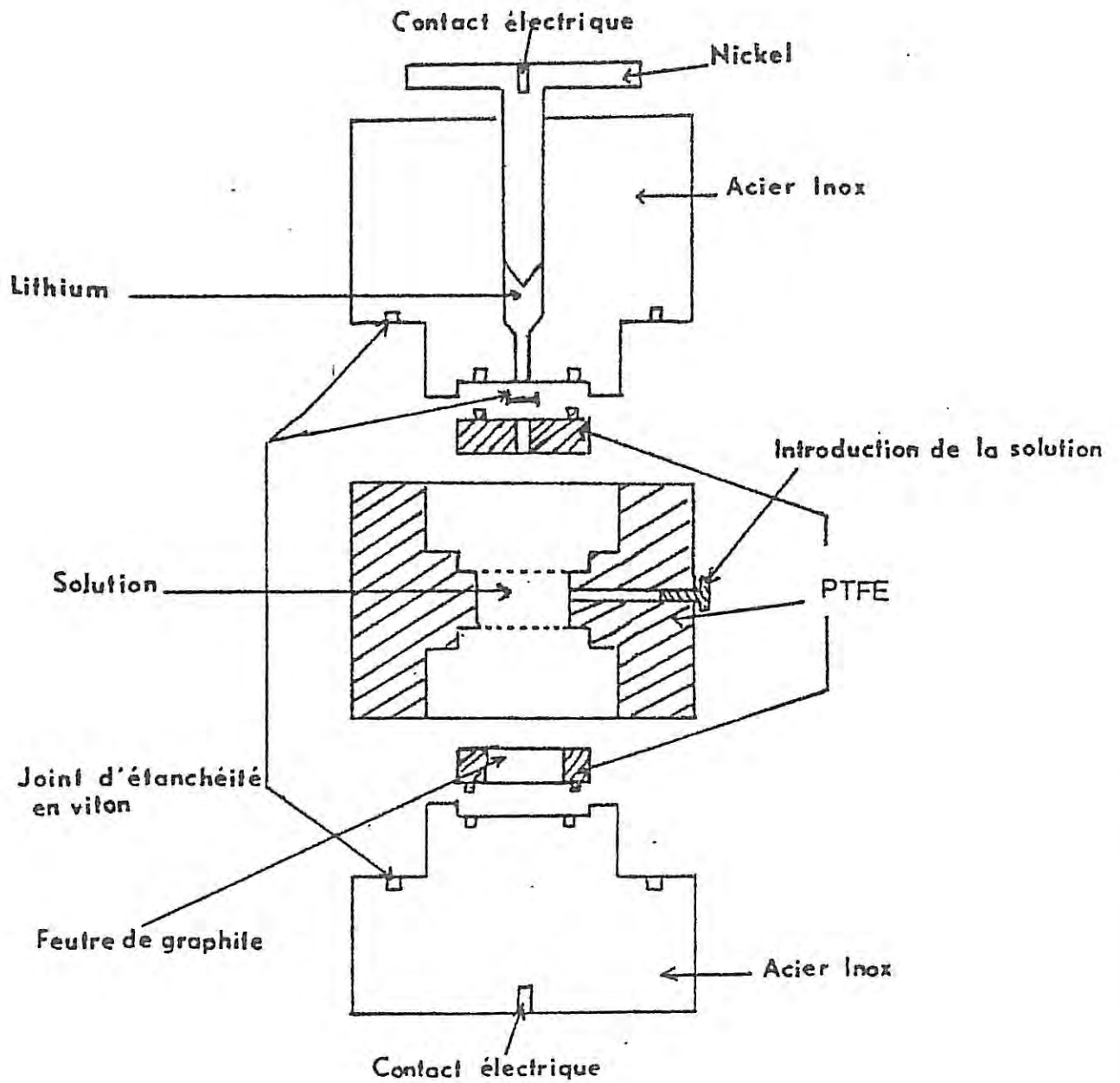


FIGURE I.1

SCHEMA DE LA CELLULE

L'électrolyte est injecté dans la cellule à l'aide d'une pipette Pasteur jetable (pas de risque de pollution) . Toute surface en contact avec l'électrolyte est en PTFE .

La cellule ainsi constituée est totalement étanche , quelle que soit la température de stockage : -40°C , 25°C ou 70°C à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ près .

II.2 LES ELEMENTS INDUSTRIELS

Ce sont des piles du type R6 . L'anode et la cathode sont de même surface et concentriques (figure I.2) . La masse cathodique est injectée dans le container . Un séparateur en fibre de verre est placé ensuite . Puis l'anode de lithium est insérée sous forme de deux demi-coquilles . Un ressort soudé au couvercle de fermeture assure le contact avec l'anode .

Pour étudier le comportement de l'anode et de la cathode , on dispose une électrode de référence dans ces systèmes . Le montage est le même que précédemment , cependant un deuxième séparateur en fibre de verre est placé devant cette électrode afin d'éviter tout contact avec l'électrode de lithium (figure I.3) . Cette électrode est préparée de la façon suivante: on immerge un fil d'argent ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) dans une solution $\text{SOCl}_2 - \text{LiAlCl}_4$ 1,5 M pendant vingt - quatre heures . En milieu

	PRODUITS	PROVENANCE ET PURETE	DENSITE	POIDS MOLECULAIRES	POINT DE FUSION
SOLVANT	SOCL2	Fluka qualité puriss. p.a. > 99,5%	1,64	118,97	78°8
	SO2Cl2	Fluka qualité puriss. > 99%	1,67	134,97	69°3
ACIDE DE LEWIS	PCl3	Gaz Matheson 99%	1,434	117,17	12°6
	AlCl3	Fluka qualité puriss. p.a. 33%	2,44	133,34	182°7
	SiCl4	Fluka puriss. redistill. . 99%	1,5	169,90	57°6
	TiCl4	Alfa Division	1,6	189,71	136°4
	ZrCl4	Alfa Division 99,6%	1,6	233,03	331°
	UCl4	Alfa Division	2,75	379,84	792°
	PCl5	Alfa Division ultrapur	2,346	208,24	160°
	NbCl5	Alfa Division > 99%	3,68	270,17	254°
	MoCl5	Alfa Division > 99%	3,52	273,24	268°
	SbCl5	Alfa Division 99%		299,02	92°
	TaCl5	Alfa Division > 99%		358,21	239°3
	WCl6	Alfa Division		396,57	346°5
	SOLITE IONIQUE	LiCl	Prolabo qualité r.p. normapur p.a.		42,39
Li2O		Atomergio Chemical Corp. 99%		29,88	1427°
Li2CO3		Fluka qualité puriss. > 99,5%		73,89	723°
Li2S		Alfa Division 99%		45,95	900°
NaCl		Atomergic Chemical Corp.		58,44	1413°
CaO		Alfa Division 99,95%		56,08	2850°
CaCO3		Fluka qualité puriss. p.a. > 99%		100,09	1339°
CaS		K&K		72,14	-10°
SO2	Gaz Matheson 99,99%		64,03		

TABLEAU I

L'électrolyte est composé de la façon suivante en écriture symbolique :

Solvant / Acide de Lewis / Soluté ionique

La dissolution des composés est effectuée à la température ambiante . Une dissolution plus rapide des composés dans le solvant est obtenue lorsque l'acide de Lewis et le soluté ionique associé sont mélangés avant introduction dans le solvant . Néanmoins , en présence de $AlCl_3$, la dissolution totale ne se produit qu'au bout de quinze jours . Dans le cas de $SbCl_5$, cette durée est divisée par deux . Dans le cas de $NbCl_5$, $TaCl_5$ la dissolution est instantanée . Dans le cas de $SiCl_4$ ou PCl_5 certaines précautions sont à prendre quant au mode de préparation , les composés sont ajoutés quotidiennement par fraction , car si toute la quantité de produit est directement mise en contact du solvant , il n'y a pas de dissolution .

Le temps de dissolution est réduit dans le mélange $SOCl_2 + SO_2Cl_2$.

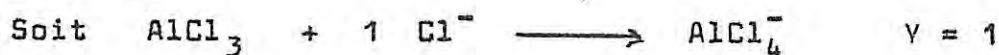
I.3.2 NEUTRALISATION DES SOLUTIONS

Le composé est constitué par les acides de Lewis complètement neutralisés au sens de la chloroacido - basicité , par le soluté ionique ou sel .

L'électrolyte s'écrit : $SOCl_2$ (Acide de Lewis , $\frac{Y}{X}$ Soluté ionique)

.../...

Le rapport $\frac{\text{Nombre de moles Soluté ionique}}{\text{Nombre de moles Acide de Lewis}}$ doit être égal à $\frac{Y}{X}$, où X représente la valence de l'anion du soluté ionique: soit 1 pour Li^+Cl^- ou Li^+F^- , 2 pour $2(\text{Li}^+)\text{O}^{2-}$, $2(\text{Li}^+)\text{S}^{2-}$ ou $2(\text{Li}^+)\text{CO}_3^{2-}$, et Y le pouvoir "accepteur" des acides de Lewis soit 1 pour AlCl_3 et SbCl_5 :



donc on aura $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3, \text{LiCl}]$ comme solution neutralisée .



donc on aura $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]$: ainsi pour un électrolyte neutralisé de concentration 1,5 M , on additionne à 1,5 M de AlCl_3 0,75 M de Li_2O .

I.4 TESTS PREALABLES DE CORROSION DU LITHIUM

Avant essai des électrolytes , des tests de comportement du lithium ont été au préalable effectués . Des pastilles de lithium sont immergées dans les divers systèmes pendant le temps nécessaire (quinze jours) pour voir apparaître le " delay - effect " s'il existe .

Dans les systèmes $\text{SOCl}_2 [X, Y]$ avec $Y = \text{AlCl}_3, \text{SbCl}_5, \text{TaCl}_5, \text{NbCl}_5, \text{WCl}_6$ et $X = \text{LiCl}, \text{Li}_2\text{O}, \text{LiF}, \text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{NaCl}, \text{CaCl}_2, \text{CaO}, \text{CaCO}_3, \text{CaS}, \text{CaF}_2$, le lithium a un aspect mat .

.../...

Dans les systèmes $\text{SOCl}_2 [X, Y]$ avec $Y = \text{SiCl}_4, \text{BCl}_3, \text{PCl}_5$ quel que soit le soluté ionique X , les échantillons ont tous le même aspect métallique.

Dans les systèmes $\text{SOCl}_2 [\text{TiCl}_4, X]$, X quelconque, une corrosion totale du lithium se produit, on observe à la place du lithium une sorte de pâte brunâtre gélatineuse, la solution est jaune (laiteux), vraisemblablement à cause du soufre.

Dans les systèmes $\text{SOCl}_2 [\text{ZrCl}_4, X]$, X quelconque, l'électrolyte se prend en masse (blanchâtre), le lithium est recouvert d'une pellicule blanchâtre de ZrO_2 .

Les tests de corrosion ont permis d'éliminer un certain nombre de composés, et entre autres, TiCl_4 et ZrCl_4 .

I.5 TRACE DES COURBES COURANT - TENSION

La cellule est un dipôle comprenant : l'électrode de travail E.T. et la contre - électrode C.E. (figure I.4).

Deux types de régulation peuvent être utilisés, soit une régulation galvanostatique, qui impose le courant I qui traverse l'électrode, soit une régulation potentiostatique, qui impose le potentiel E . Le choix du type de régulation est tributaire de la forme de la courbe courant - tension à étudier.

Dans cette étude qui traite d'un problème de

.../...

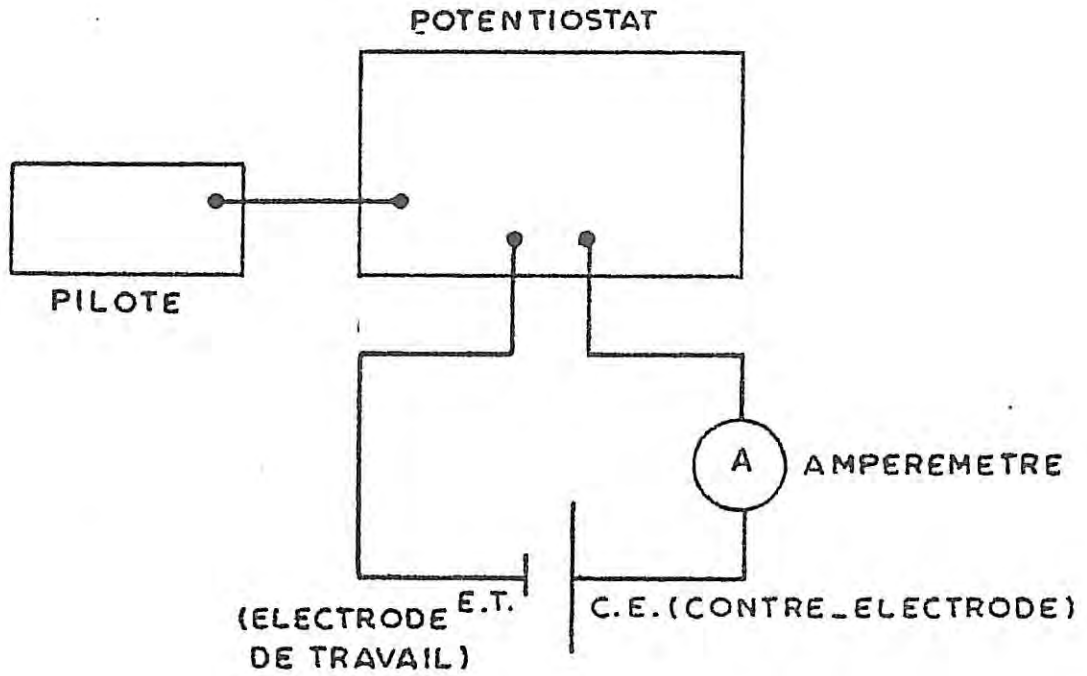


FIGURE I.4.

DISPOSITIF POUR LE TRACE DE LA CARACTERISTIQUE (E . I)

passivité , nous utilisons une régulation potentiostatique (figure I.4) . Le potentiostat permet de réguler la tension de l'électrode et on observe la réponse en courant de l'électrode . L'observation de I en fonction du temps montre qu'après une variation rapide aux premiers instants , le courant I se stabilise à une valeur qui définit les conditions stationnaires .

Cependant , le potentiel d'électrode E contient outre la tension E' entre l'électrode de travail et l'interface électrode - électrolyte , un terme dû à la chute de tension provoquée par la résistance d'électrolyte : $E = E' + R_e I$. Pour tous les systèmes étudiés , la résistance d'électrolyte ne dépasse pas 50Ω ; i.e. la chute ohmique aux courants les plus élevés soit environ 1 à 1,5 mA , ne dépasse pas 75 mV et la correction de ce terme ne modifie pas essentiellement la forme des courbes courant-tension . Les courbes courant - tension présentées dans cette étude ne sont pas corrigées du terme $R_e I$, ce sont des courbes $I = f (E)$.

I.6. TRACE DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

I.6.1 MESURE DE L'IMPEDANCE EN UN POINT DE POLARISATION DE LA COURBE COURANT - TENSION

La méthode utilisée [124 , 125] pour mesurer l'impédance de l'interface métal - électrolyte repose sur l'analyse

.../...

de la réponse de cette interface à une perturbation sinusoidale de faible amplitude superposée à la tension E (régulation potentiostatique) . Nous avons travaillé avec un analyseur de fonction de transfert programmable (SOLARTRON 1174) . Le schéma du montage est représenté sur la figure I.5 . Une perturbation sinusoidale ΔE_p est superposée à la tension pilote E_p . Les amplificateurs opérationnels D_E et D_I permettent de décaler les composantes continues du courant et du potentiel , et d'amplifier respectivement la perturbation ΔE_p imposée et la réponse I de l'interface . Le corrélateur calcule les composantes réelles et imaginaires de chacune des voies X et Y , et on obtient les signaux résultants $S_x(\omega)$ et $S_y(\omega)$

$$S_x(\omega) = D_I |\Delta I| R_{St} \exp(j\phi_1)$$

$$S_y(\omega) = D_E |\Delta E_p| \exp(j\phi_2)$$

où R_{St} représente la résistance standard sélectionnée dans le potentiostat , ϕ_1 et ϕ_2 les déphasages entre les signaux reçus respectivement sur les voies X et Y du corrélateur et la perturbation imposée par le générateur . L'analyseur de fonction de transfert calcule alors le rapport :

$$\frac{S_y(\omega)}{S_x(\omega)} = \frac{D_E}{D_I} \frac{1}{R_{St}} Z(\omega)$$

.../...

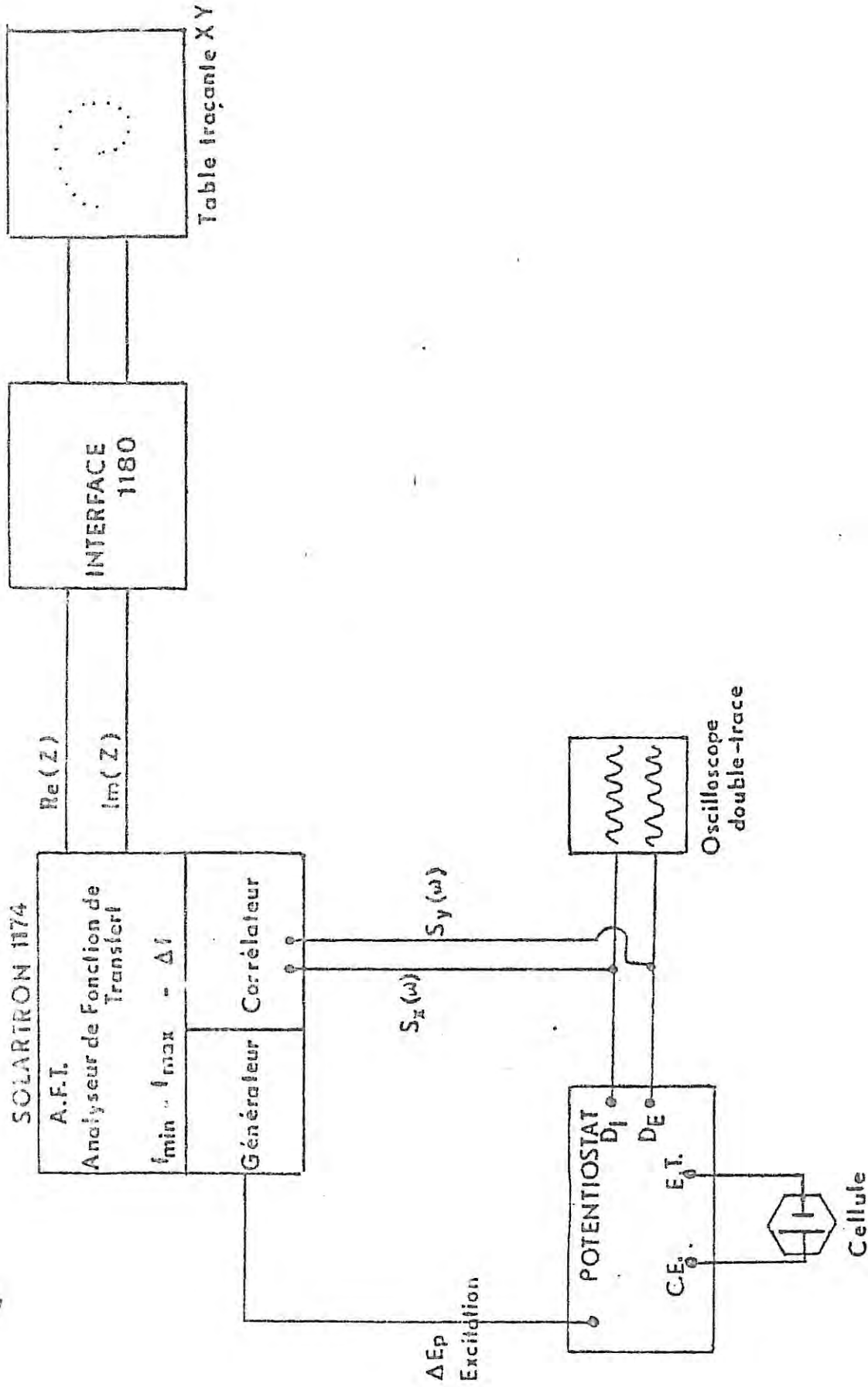


FIGURE 15. DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE ET LE TRACE AUTOMATIQUE DE L'IMPEDANCE DE L'INTERFACE

En prenant $D_I = D_E$, on obtient directement : $Z (\omega)$.

La programmation du balayage en fréquence , nous a permis d'obtenir , par l'intermédiaire d'une interface SOLARTRON 1180 , le tracé automatique du diagramme d'impédance .

Sur un oscilloscope double - trace , on contrôle la pureté et la linéarité des signaux $S_x (\omega)$ et $S_y (\omega)$.

En fait à cause de la présence de Re , la réponse du système est $E = E' + ReI$, et l'impédance est alors :

$$Z' = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E' + Re \Delta I}{I} = Re + Z$$

En très hautes fréquences, dans le cas d'un interface Métal - Electrolyte , l'impédance de l'interface Z est court - circuitée par la capacité de double - couche ($Z(f \rightarrow \infty) = 0$) , et on mesure la résistance d'électrolyte : $Z' = Re$.

La résistance d'électrolyte déterminée par la limite haute fréquence ($f \rightarrow \infty$) de l'impédance , ne dépasse pas quelques dizaines d'ohms pour les systèmes étudiés . Les diagrammes présentés dans cette étude sont corrigés de Re .

Dans le cadre de cette étude , les diagrammes d'impédance ont été tracés depuis 10^{+6} Hz jusqu'à 10^{-3} HZ . Pour les fréquences supérieures à 10^{+5} Hz , le déphasage de la chaîne est resté inférieur à 5° , et la correction de ce déphasage a été effectuée sur les diagrammes d'impédance représentés dans cette étude .

.../...

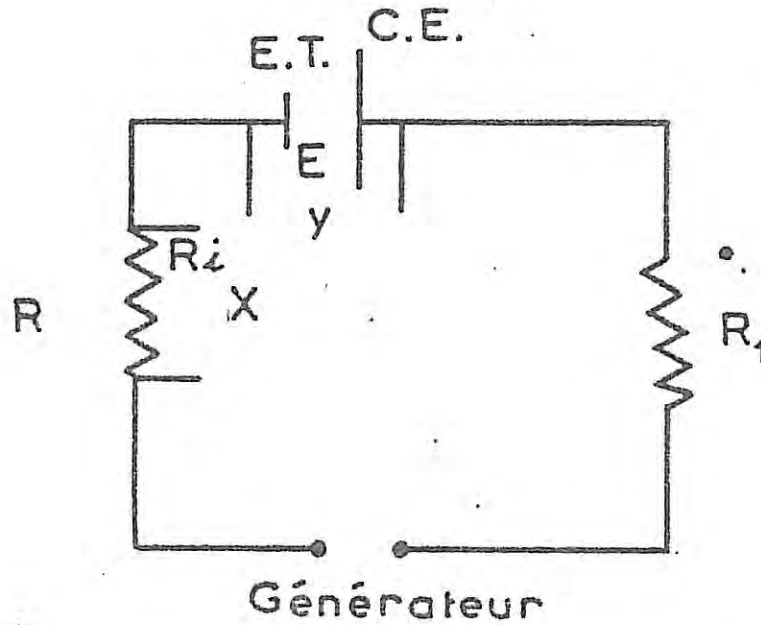
I.6.2 MESURE DE L'IMPEDANCE D'UNE CELLULE A L'EQUILIBRE

Un montage plus simple a été réalisé pour relever les diagrammes d'impédance d'une cellule en l'absence de courant . Ce montage est représenté sur la figure I.6 . Une résistance R_1 élevée (1 M Ω) est mise dans le circuit afin de maintenir le débit de la pile à une faible valeur , voisine de 3 μ A . R est une résistance de comparaison choisie proche de la résistance de la cellule , entre 5 Ω et 5 K Ω , selon les systèmes . Les tensions E et Ri sont envoyées sur les deux voies X et Y de l'analyseur de fonction de transfert : le rapport Y / X donne Z/R . Les diagrammes relevés dans ces conditions avec une contre - électrode en lithium ou une contre - électrode en graphite sont identiques .

I.7 TRANSITOIRES

Les décharges effectuées sont des décharges galvanostatiques . Un échelon de courant , très court, est imposé, et on observe la réponse en tension en fonction du temps . Le schéma du montage utilisé est représenté sur la figure I.7 . Un générateur de signaux (TACUSSEL) envoie une impulsion dans le galvanostat , ce qui génère un échelon de courant qui est appliqué à l'électrode . Le temps de montée de l'impulsion est de courte durée (10 μ s) . La réponse E (t) à cette perturbation est relevée sur un oscilloscope (TEKTRONIX) à mémoire .

.../...



R_1 : Résistance élevée pour éviter tout débit de la cellule

FIGURE I.6

DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE
L'IMPEDANCE D'UNE CELLULE A L'EQUILIBRE

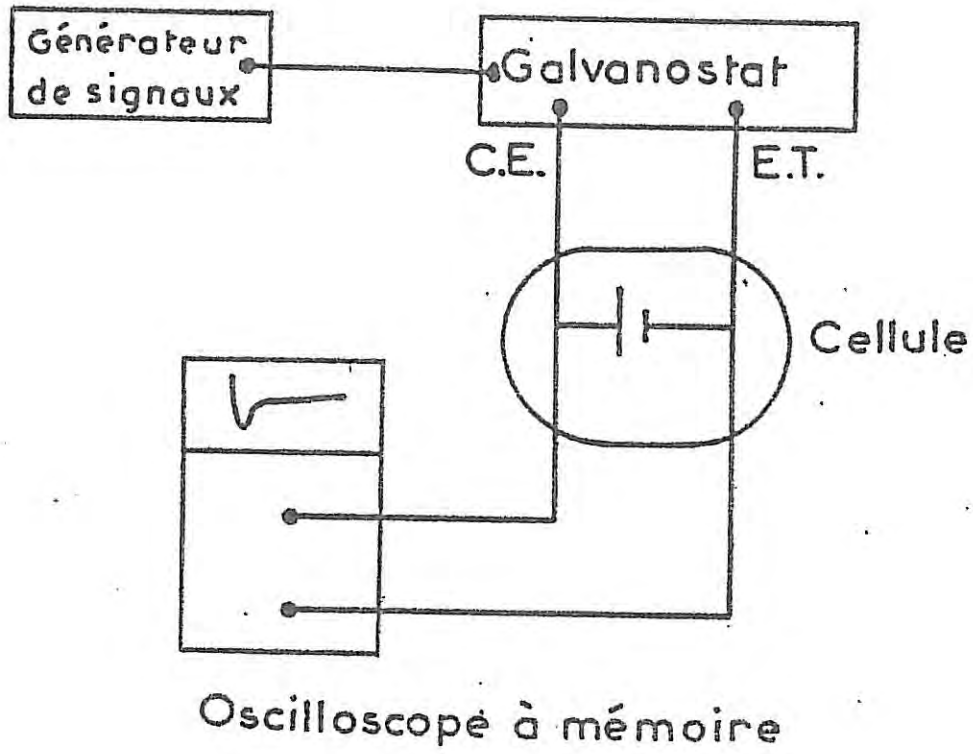


FIGURE I.7

DISPOSITIIF EXPERIMENTAL POUR LE RELEVÉ
DES TRANSITOIRES.

I.8 MICROSCOPIE A BALAYAGE

La morphologie des dépôts en fonction des conditions expérimentales a été étudiée à l'aide d'un microscope STEREOSCAN CAMBRIDGE . L'électrode est lavée et rincée dans SOCl_2 et laissée sur tamis moléculaire en boîte à gant jusqu'à totale évaporation du solvant .

La plupart des micrographies sont prises à des grossissements inférieurs à 2000 , pour éviter tout échauffement excessif de l'échantillon sous l'impacte du faisceau électronique .

Un problème important est celui du transfert de l'échantillon à observer , de la boîte à gant jusqu'à la chambre du microscope à l'abri de toute contamination extérieure . Un dispositif de transport étanche a été réalisé au Laboratoire " Physique des Liquides et Electrochimie " [122] ; afin de résoudre ce problème . Un porte - objet est placé dans un cylindre formé de deux parties A et B vissées l'une sur l'autre , étanche grâce à un joint torique " j " (figure I.8) . Les deux parties de l'ensemble sont munies de tiges qui permettent leur dévissage par commande manuelle de l'extérieur du microscope . La cellule de transfert étant sous atmosphère d'argon et l'opération étant effectuée lorsque le vide secondaire est obtenu , toute contamination préjudiciable de l'échantillon lors de son transfert est évitée.

A: tube porte - objet

B: Tube - couvercle

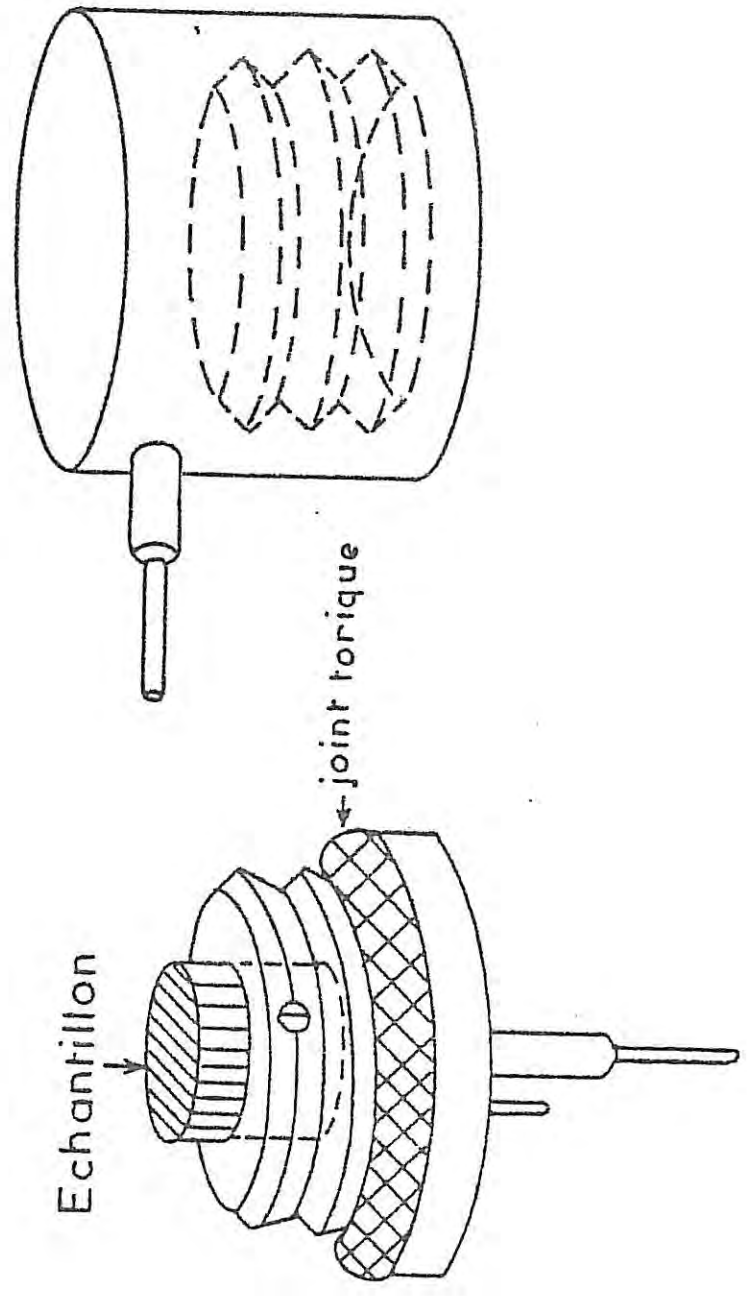


FIGURE 18.

DISPOSITIF DE TRANSFERT DE L'ECHANTILLON

Chapitre II

« Etude des Transitoires Galvanostatiques

en Régime non Linéaire »

Des décharges impulsionnelles en régime galvanostatique sont effectuées . Un échelon de courant est imposé au système , et la réponse en potentiel du système est analysée en fonction du temps .

II.1 INFLUENCE DU SOLUTE IONIQUE

Sur la figure II.1 sont représentées les courbes de décharge obtenues en impulsion galvanostatique sous une densité de courant égale à $6,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ (soit $200 \mu\text{A}$) avec le système du type $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3, \text{X}]$.

Le soluté ionique est soit le chlorure , le fluorure , le sulfure , l'oxyde ou le carbonate de lithium ou de calcium .

Les éléments ont subi un stockage préalable d'une durée de sept jours à 70°C ou quinze jours à 25°C ou vingt-sept jours à -40°C , ces conditions étant équivalentes comme nous le verrons par la suite .

Pour des temps de stockage plus longs que ceux indiqués pour chaque température , la courbe de décharge est inchangée . On est donc assuré de la stabilité de l'état atteint .

Les mesures sont effectuées à 25°C .

Dans le cas d'un soluté ionique tel que LiCl ou CaCl_2 (courbe (a) figure II.1) , on constate que le " delay-effect " , qui représente le temps nécessaire pour que la pile

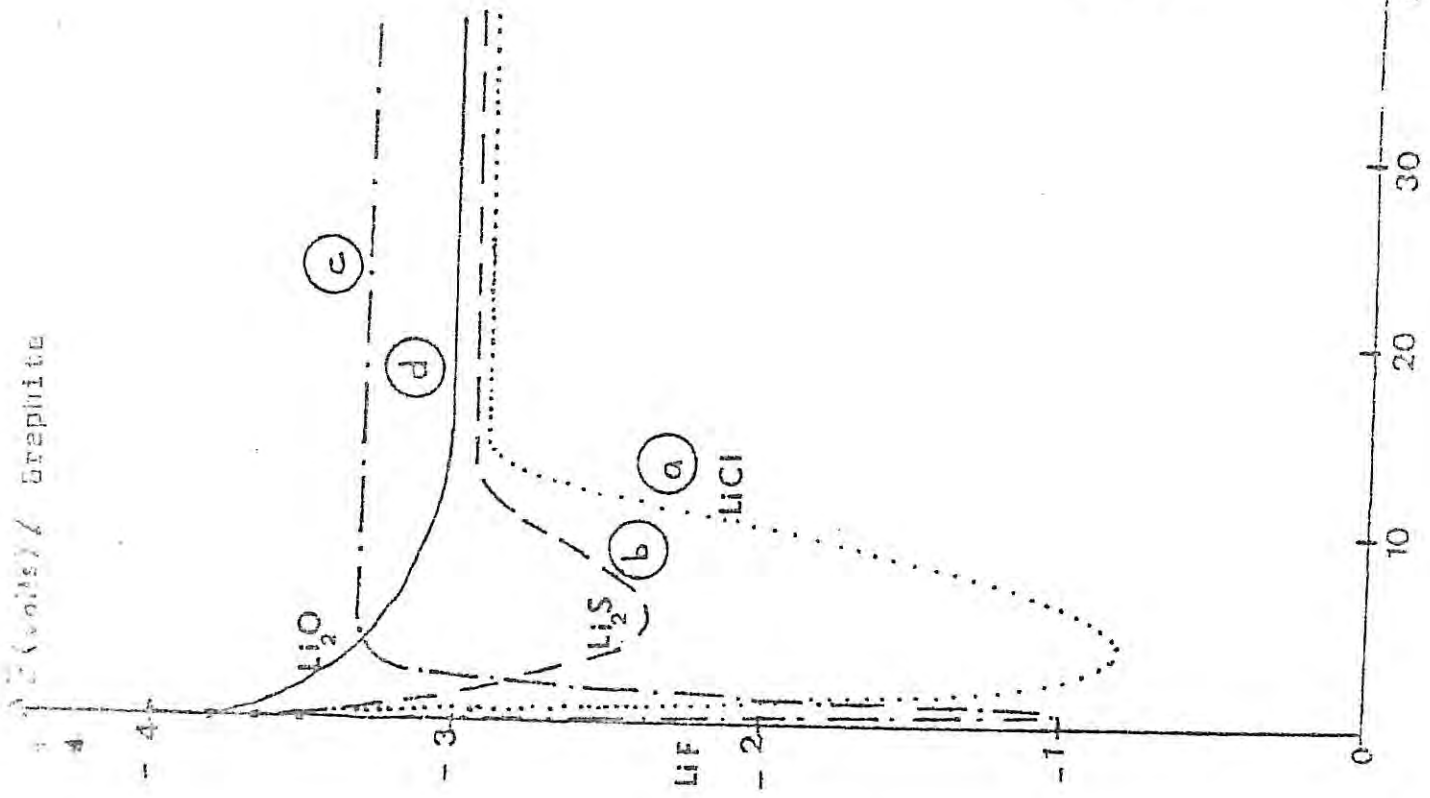
.../...

SOCl_2 (AlCl_3 , Additif) 1M

STOCKAGE : 15 jours à 25°C

ou : 7 jours à 70°C

Additifs	E' equil.	E puits	E palier
LiCl ou CaCl_2	3,5V	0,9V	2,9V
Li_2S ou CaS	3,65V	2,35V	2,95V
Li_2O ou CaO	3,8V		3V
LiF	4V	1V	3,3V



DECHARGE GALVANOSTATIQUE

Echelon : 6,4 mA.cm²

FIGURE II.1.

atteigne E_{palier} , dure quinze secondes environ. Après décharge, un nouveau stockage de quinze jours par exemple à 25°C , est im-pératif pour obtenir la réapparition de ce " delay - effect ". Des solutés ioniques tels que Li_2S et CaS (courbe (b) figure II.1) n'éliminent pas complètement ce retard de montée en tension qui dure toujours dix secondes. Néanmoins, comme on peut le constater dans le tableau récapitulatif (figure II.1), la profondeur du puits de potentiel (δE), c'est à dire la différence entre le potentiel d'équilibre $E_{\text{éq.}}$ et le potentiel au fond du puits E_{puits} soit $\delta E = E_{\text{éq.}} - E_{\text{puits}}$, est plus faible dans le cas des sulfures (comparaison des courbes (a) et (b) figure II.1).

Dans le cas de LiF ou CaF_2 , le " delay - effect " est observé (courbe (c) figure II.1), toutefois il est à noter que celui-ci est de plus courte durée (1 seconde) que celui observé dans le cas des chlorures (15 secondes). De plus, on peut également remarquer que la profondeur de décharge (δE) est voisine mais que le potentiel de palier après décharge (E_{palier}) est plus élevé.

L'addition d'oxyde soit Li_2O ou CaO , ou de carbonate soit Li_2CO_3 ou CaCO_3 , par contre, élimine le " delay - effect ", ces deux types de solutés, oxyde ou carbonate, conduisent à la même courbe de décharge (courbe (d) figure II.1).

Il a été constaté lors de ces différents essais que seul l'anion du soluté ionique : S^{2-} , Cl^- , F^- , O^- , CO_3^{2-} joue un rôle dans l'apparition du " delay - effect ". Des

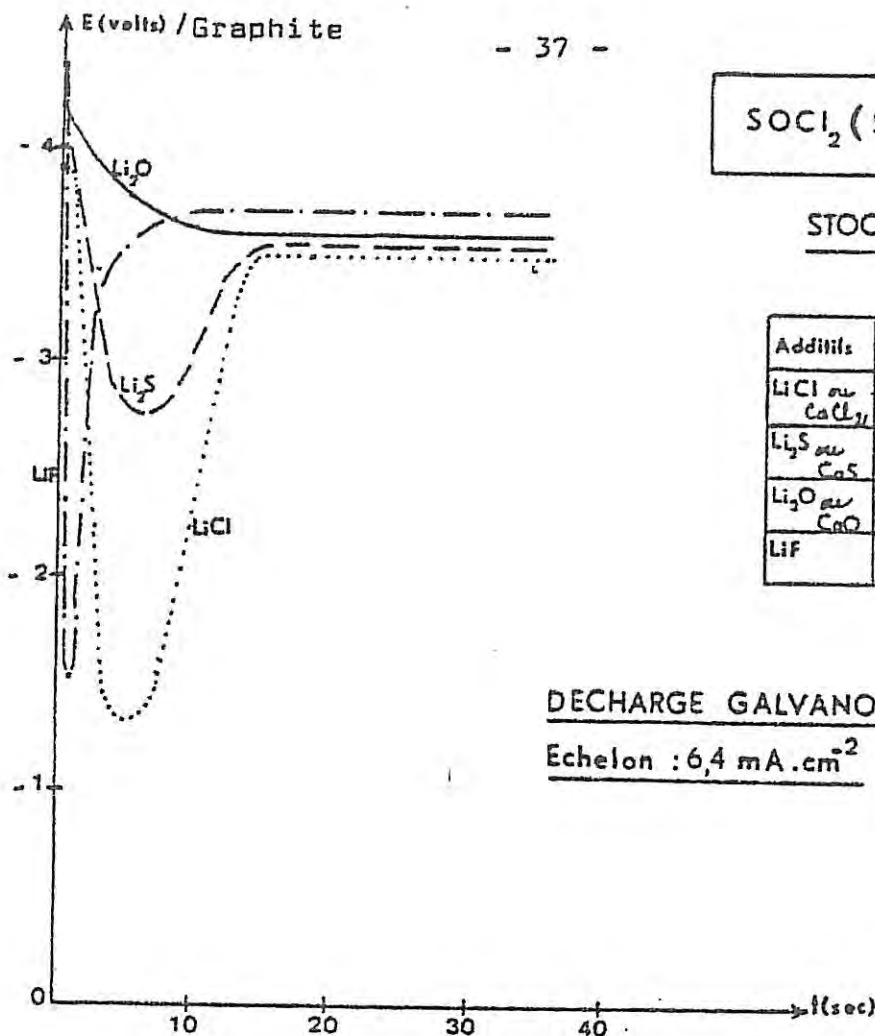
cations différents de Li^+ , tels que Ca^{++} par exemple , conduisent à la même courbe de décharge . De même , Li_2O ou Li_2CO_3 se comportent de façon identique en décharge , en effet , lors de la dissolution des produits , on constate à l'introduction de Li_2CO_3 un dégagement gazeux de CO_2 , et par conséquent, on a tout lieu de penser qu'une addition de Li_2CO_3 est en fait une addition de Li_2O . Avec le carbonate de lithium , la dissolution est plus rapide , et ces produits , surtout le carbonate de calcium , sont beaucoup moins onéreux que les oxydes de lithium ou de calcium .

II.2 INFLUENCE DE L'ACIDE DE LEWIS EN PRESENCE DES DIFFERENTS ----- SOLUTES IONIQUES -----

Toujours dans les mêmes conditions que précédemment , d'autres composés tels que : SbCl_5 , WCl_6 , TaCl_5 et NbCl_5 associés aux solutés ioniques précédemment cités ont le même comportement que AlCl_3 , comme on peut le voir sur la figure II.2 dans le cas des systèmes $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5 , \text{X}]$ 1,5 M . Les résultats relatifs aux autres composés (WCl_6 , TaCl_5 et NbCl_5) sont notés dans les tableaux I et I_{bis} , où les solutés ioniques sont respectivement LiCl et Li_2O .

D'autres composés tels que : PCl_5 , SiCl_4 et BCl_3 ont un comportement différent . Quel que soit le soluté ionique associé , on n'observe jamais de " delay - effect " . On

.../...



SOCl₂ (SbCl₅, Additif) 1M

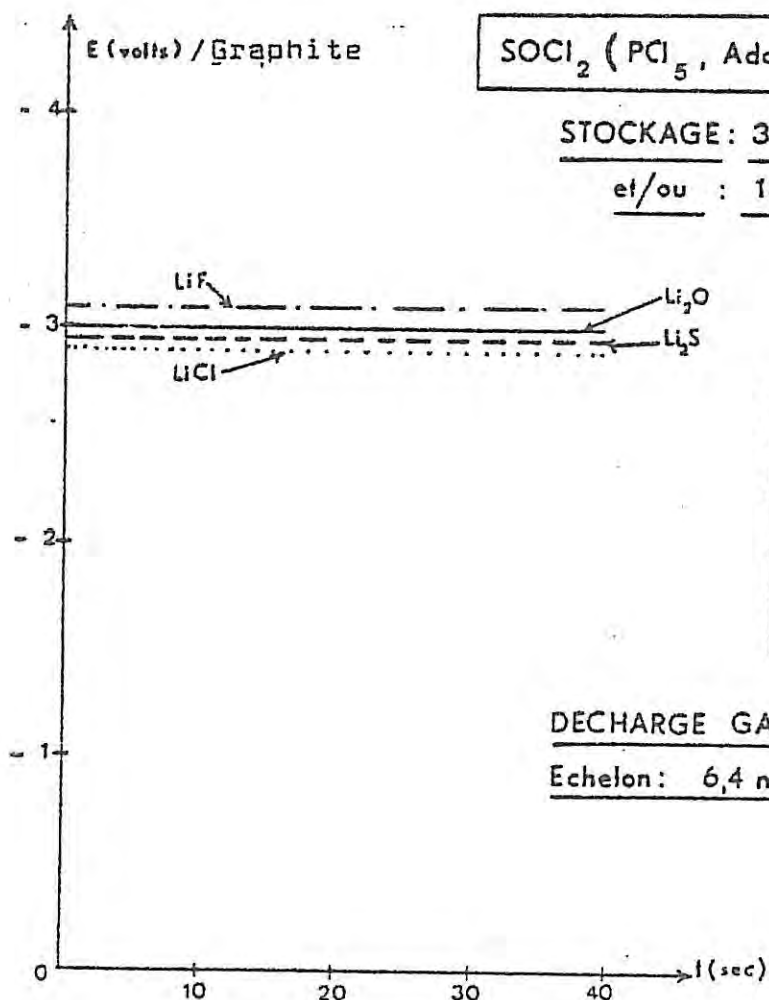
STOCKAGE : 15 jours à 25°C
ou : 7 jours à 70°C

Additifs	E _{équil.}	E _{puits}	E _{palier}
LiCl ou CaCl ₂	3,9V	1,3V	3,5 V
Li ₂ S ou CaS	4 V	2,75V	3,55V
Li ₂ O ou CaO	4,2V		3,6 V
LiF	4,4 V	1,4V	3,7 V

DECHARGE GALVANOSTATIQUE

Echelon : 6,4 mA.cm⁻²

FIGURE II.2.



SOCl₂ (PCl₅, Additif) 1M

STOCKAGE : 30 jours à 25°C
et/ou : 13 jours à 70°C

Additifs	E _{équil. = E_{puits} = E_{palier}}
LiCl ou CaCl ₂	2,9 V
Li ₂ S ou CaS	2,95 V
Li ₂ O ou CaO	3 V
Li F	3,1 V

DECHARGE GALVANOSTATIQUE

Echelon : 6,4 mA.cm⁻²

FIGURE II.3

constate que le potentiel d'équilibre (circuit - ouvert) et le potentiel enregistré après décharge , varient avec la nature du soluté ionique . Un exemple de ce comportement relatif aux systèmes SOCl_2 $[\text{PCl}_5, \text{X}]$ 1,5 M est représenté sur la figure II.3 . Quant aux autres composés , l'ensemble des résultats est contenu dans les tableaux I et I_{bis} .

II.3 INFLUENCE DU SOLVANT

Des mélanges de solvants tels que $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ ont été également étudiés . Les proportions convenables sont 50 % - 50 % en volume , elles permettent une miscibilité totale des deux solvants .

Selon l'anion du soluté ionique , le type de comportement des systèmes observés est le même que dans SOCl_2 seul. Un exemple est donné sur la figure II.4 (courbe (a) dans le cas de systèmes $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $[\text{AlCl}_3, \text{X}]$ 1,5 M) . On remarque que le potentiel de palier après décharge est plus négatif que dans le cas de SOCl_2 seul comme on peut le voir dans le tableau III .

Comme nous l'avons vu dans SOCl_2 , d'une part, l'acide de Lewis SbCl_5 est celui qui relève de façon notable le potentiel de palier (700 mV) , d'autre part , SiCl_4 , PCl_5 , BCl_3 éliminent l'apparition du " delay - effect " . Par conséquent , à la vue de ces résultats obtenus dans le cas du chlorure de thionyle, les composés étudiés ont été : AlCl_3 (courbe (a)) , SbCl_5 (courbe (b)) , SiCl_4 (courbe (c)) et PCl_5 (courbe (d))

.../...

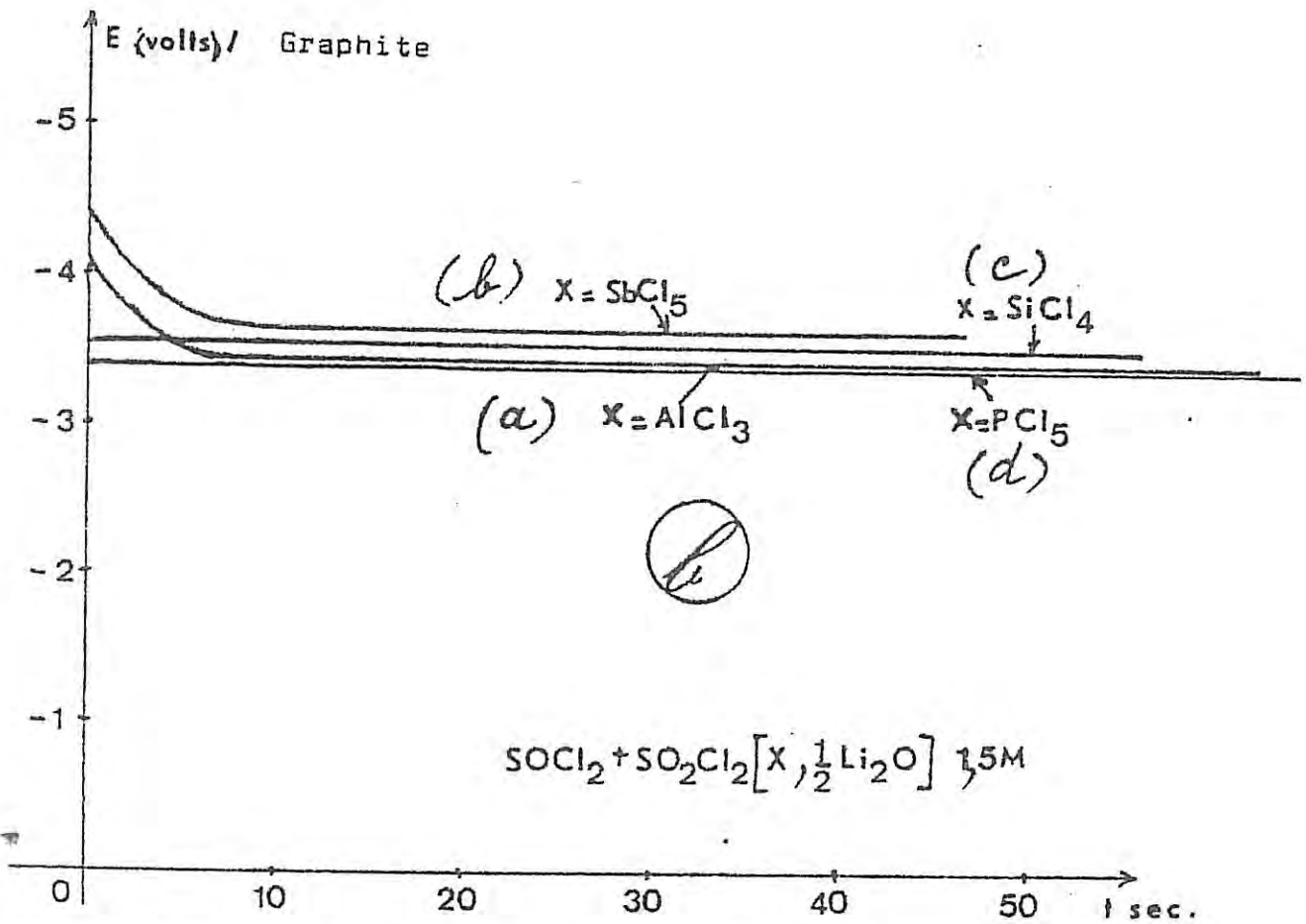
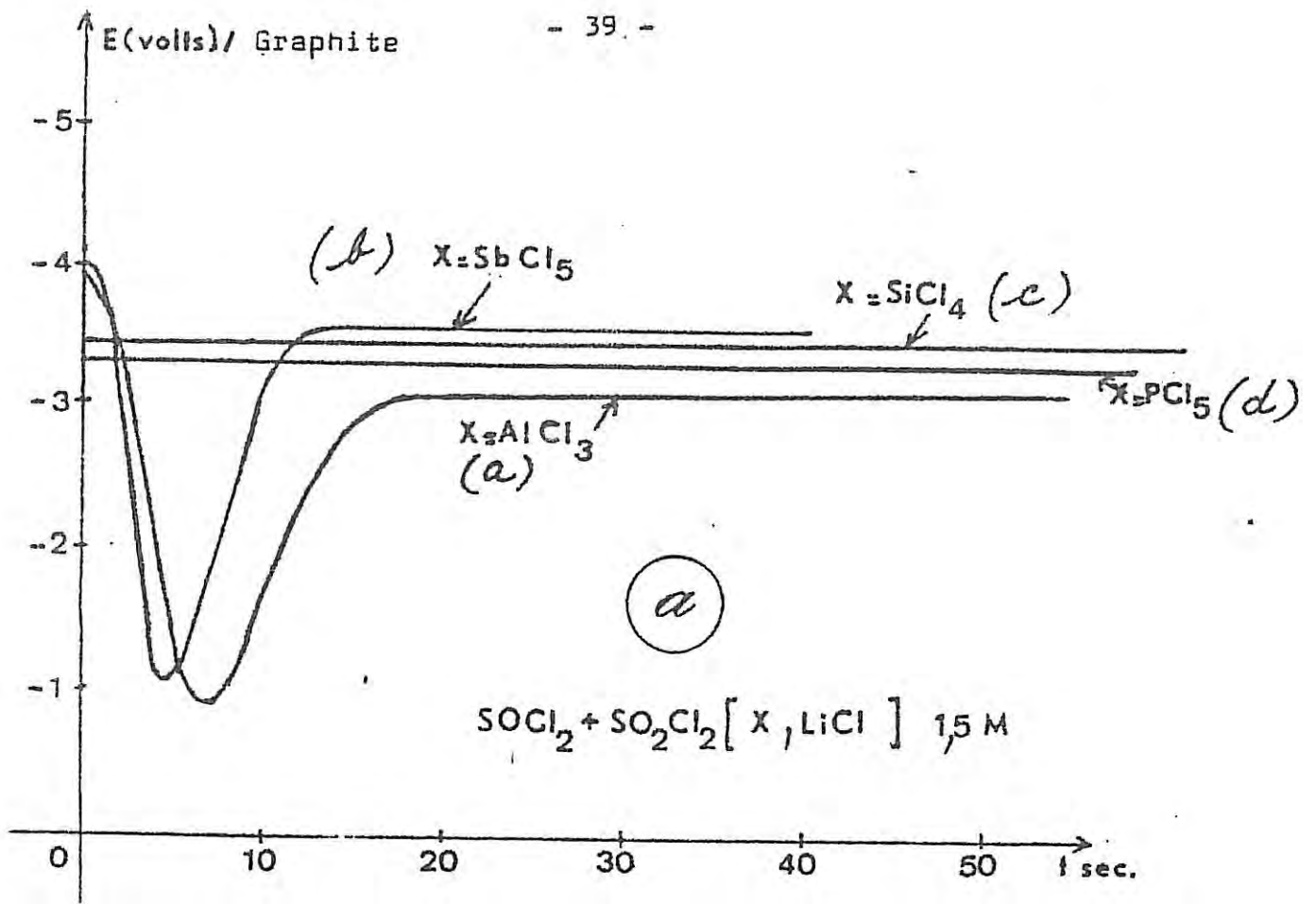


FIGURE III.4

INFLUENCE DU MELANGE DE SOLVANTS

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Décharge galvanostatique : échelon $6,4 \text{ mA / cm}^2$

Durée de stockage : 7 jours à 70°C , 15 jours à 25°C ,
27 jours à -40°C

associés à LiCl (figure II.4 (a)) ou Li₂O (figure II.4 (b))
L'influence d'un chlorure et d'un oxyde peut être comparée sur les
figures II.4 (a) et II.4 (b) où sont représentées les courbes
de décharge relatives à ces différents systèmes . On constate que
quel que soit le système , dans le mélange SOCl₂ + SO₂Cl₂ , les
potentiels sont plus élevés (en valeur absolue) après décharge
que dans SOCl₂ seul .

II.4 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

Sur la figure II.5 sont représentées les
courbes de décharge effectuées à une densité de courant de 6,4mA/cm²,
dans le cas du système SOCl₂ [AlCl₃ , LiCl] 1,5 M susceptible de
donner un puits de potentiel pour différentes durées de stockage :
deux jours (courbe (a)) , neuf jours (courbe (b)) et quinze
jours (courbe (c)) à 25°C .

Comme nous pouvons le constater , après deux
jours de stockage , le " delay - effect " n'apparaît pas . Ce n'est
qu'après un stockage de neuf jours que celui - ci est observé . La
profondeur du puits de potentiel s'accroît en fonction de la durée
de stockage , ce n'est qu'après quinze jours que la réponse après
décharge du système est inchangée quelle que soit la durée de
stockage , jusqu'à trois mois dans le cadre de notre étude .

Par ailleurs , un abaissement du potentiel de

.../....

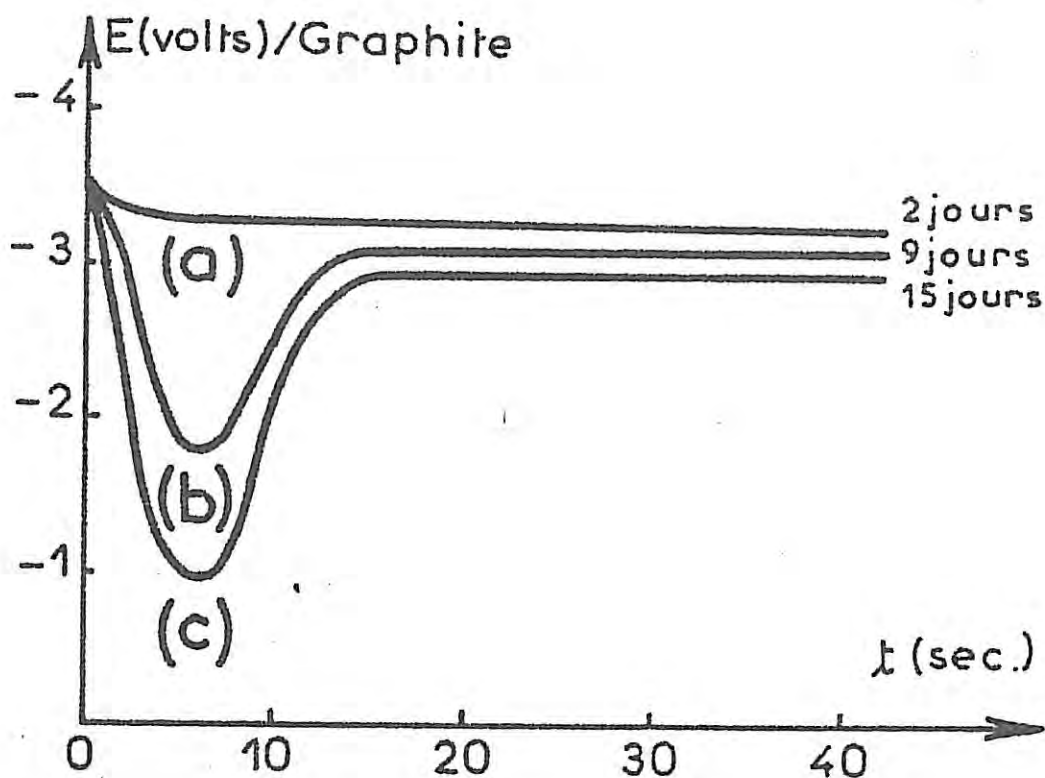


FIGURE II.5

INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE : Système SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] 1,5 M
Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$
Décharge galvanostatique à 25°C : échelon $6,4 \text{ mA/cm}^2$

palier stationnaire est observé en fonction du temps de stockage , et il en est de même dans le cas des systèmes qui ne présentent pas de " delay - effect " .

II.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE

Les températures de stockage choisies dans le cadre de cette étude sont : -40°C , 25°C , 70°C .

Les éléments ont été stockés pendant sept jours à ces différentes températures . Sur la figure II.6 , on constate que les éléments ne présentent pas de " delay - effect " à -40°C et 25°C (courbe (a) et (b)) , alors que celui - ci est déjà apparent à 70°C (courbe (c)) , et cette courbe de dé - charge est inchangée pour des temps de stockage plus longs .

Après différents essais à ces diverses températures de stockage , il a été conclu que la durée minimale de stockage nécessaire à l'apparition du puits de potentiel est de sept jours à 70°C , quinze jours à 25°C et vingt - sept jours à -40°C . Pour des temps de stockage plus longs , la réponse des éléments sous impulsion galvanostatique est stabilisée . Une stabilisation analogue a été observée dans le cas d'éléments ne présentant pas de puits de potentiel .

La formation du film passif sur le lithium

.../...

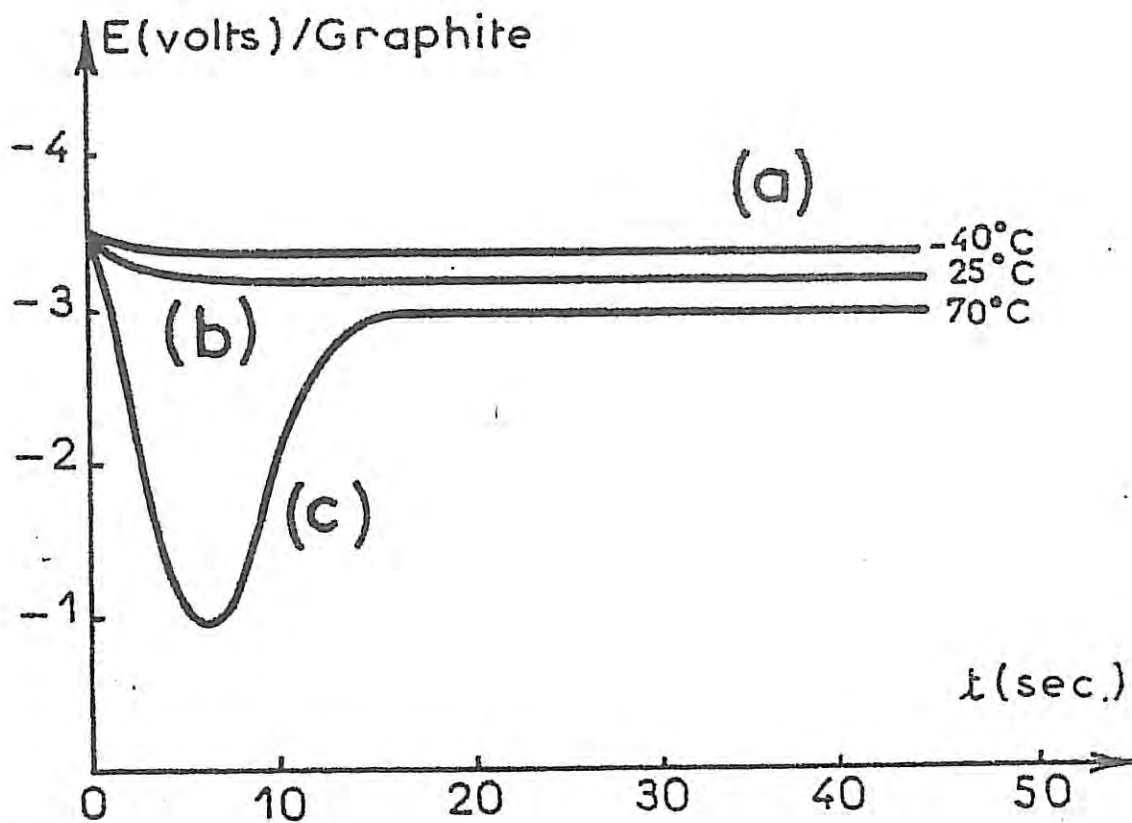


FIGURE II.6

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE : Système $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}]_{1,5}$
Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$
Décharge galvanostatique à 25°C : échelon $6,4 \text{ mA/cm}^2$

est accélérée par une élévation de la température de stockage .
Par conséquent , les tests de fiabilité , de comparaison d'éléments
industriels peuvent être effectués après un stockage de sept jours
à 70°C .

II.6 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECHARGE

Le comportement de ces systèmes est qualitativement le même si la température à laquelle la décharge est effectuée est égale à 70°C ou 25°C . Si la mesure est effectuée à -40°C , le puits de potentiel , lorsqu'il existe , est plus profond. Dans tous les cas , le potentiel sur le palier après décharge est plus bas (en valeur absolue) . A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure II.7, les courbes de décharge obtenues sous une densité de courant égale à 6,4 mA / cm² , dans le cas des systèmes SOCl₂ [AlCl₃ , X] 1,5 M avec X = LiCl (a) ou Li₂O (b).

II.7 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

II.7.1 SOLUTIONS NON NEUTRALISEES

Considérons les systèmes SOCl₂ [Acide de Lewis , Soluté ionique] : la concentration en soluté ionique varie entre 0,25 M et 1 M dans la solution de base (SOCl₂ , Acide de Lewis) 1,5M

.../...

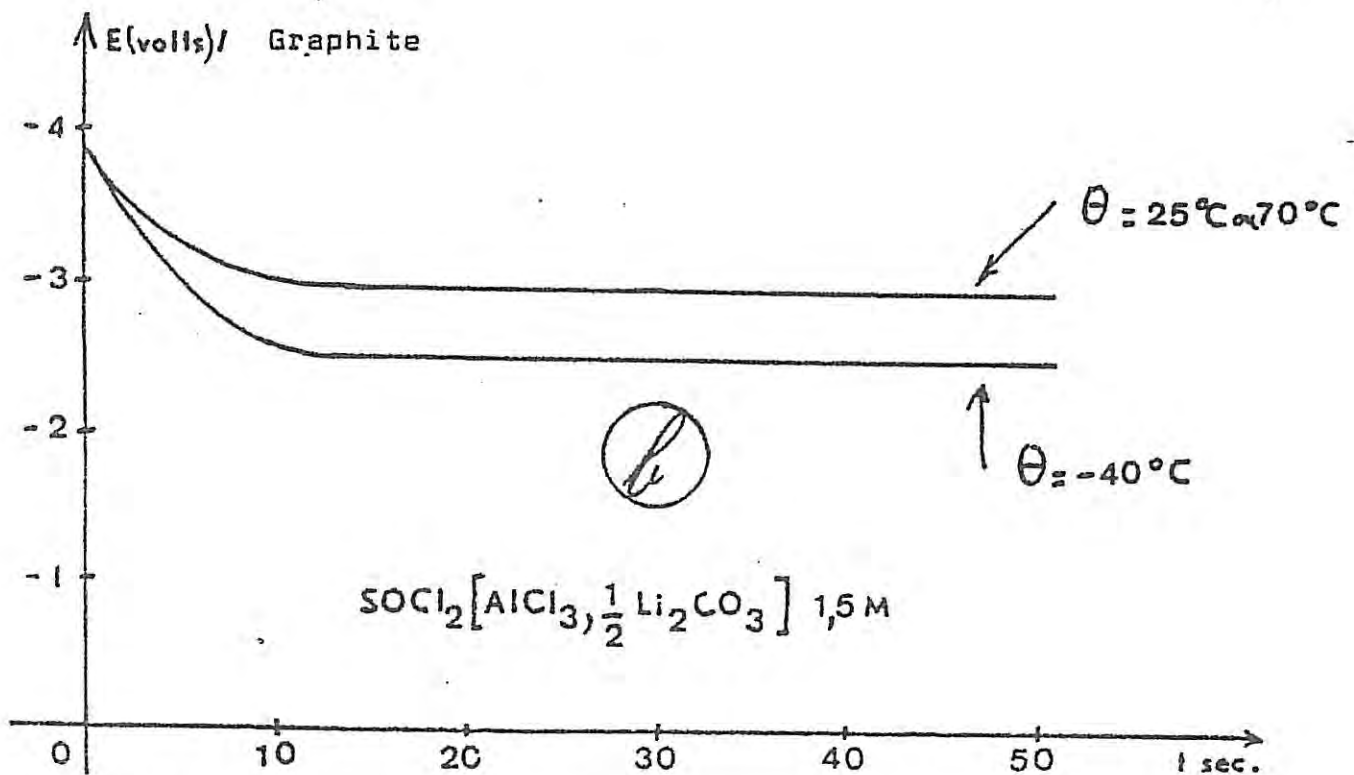
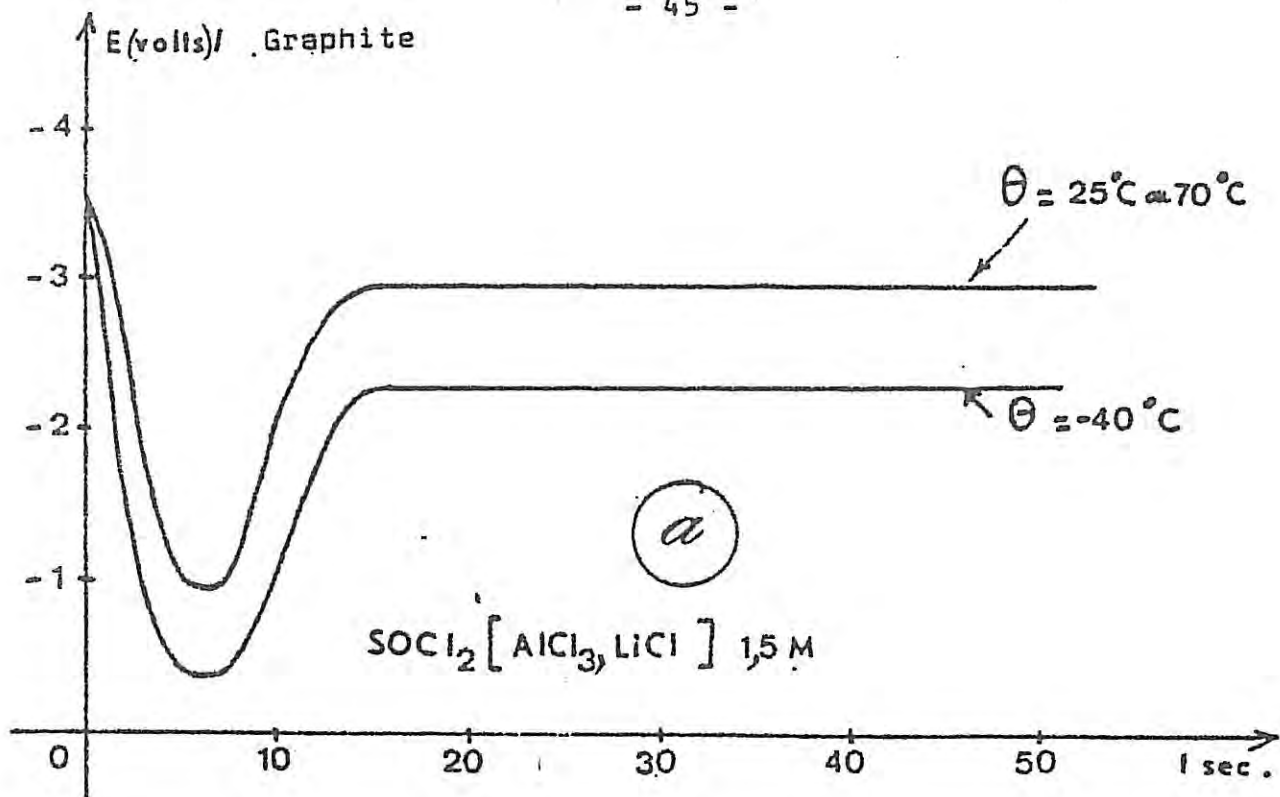


FIGURE II.7

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECHARGE

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Décharge galvanostatique : échelon $6,4 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Stockage : $\nearrow 7$ jours à 70°C , $\nearrow 15$ jours à 25°C , $\nearrow 27$ jours à -40°C

Dans tous les cas , c'est à dire avec tous les systèmes et quel que soit le soluté ionique associé , le potentiel d'équilibre (circuit - ouvert) diminue brutalement en vingt-quatre heures , après vingt à vingt-six jours de stockage selon les systèmes . Une solution non neutralisée est beaucoup plus corrosive . En effet , la quantité de lithium en cellule expérimentale est faible par rapport au volume d'électrolyte et le lithium est corrodé . Aussi l'étude de l'influence de la concentration en cellule expérimentale a - t - elle été poursuivie avec des électrolytes totalement neutralisés au sens de l'acido - basicité .

II.7.2 SOLUTIONS NEUTRALISEES

Le potentiel en circuit - ouvert devient plus négatif . Lorsque la concentration diminue . Dans la gamme des concentrations étudiées (0,25 M , 0,5 M , 1 M , 1,5 M , 2 M) la variation du potentiel d'équilibre ($E_{\text{éq.}}$) peut atteindre jusqu'à 50 mV . Lorsqu'un échelon de densité de courant de $6,4 \text{ mA/cm}^2$ est imposé dans le cas où l'on observe un puits de potentiel, celui - ci est moins profond à faible concentration , comme on peut le voir par exemple sur la figure II.8 (a) dans le cas du système $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3 , \text{LiCl}]$ et pour les autres systèmes dans les tableaux II et II_{bis} . On constate que le $E_{\text{éq.}}$ observé ne suit pas la loi de NERNST , ce qui est cohérent avec l'existence de phénomènes autres que la dissolution $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+$ à l'électrode (réduction de $\text{SOCl}_2 \dots$)

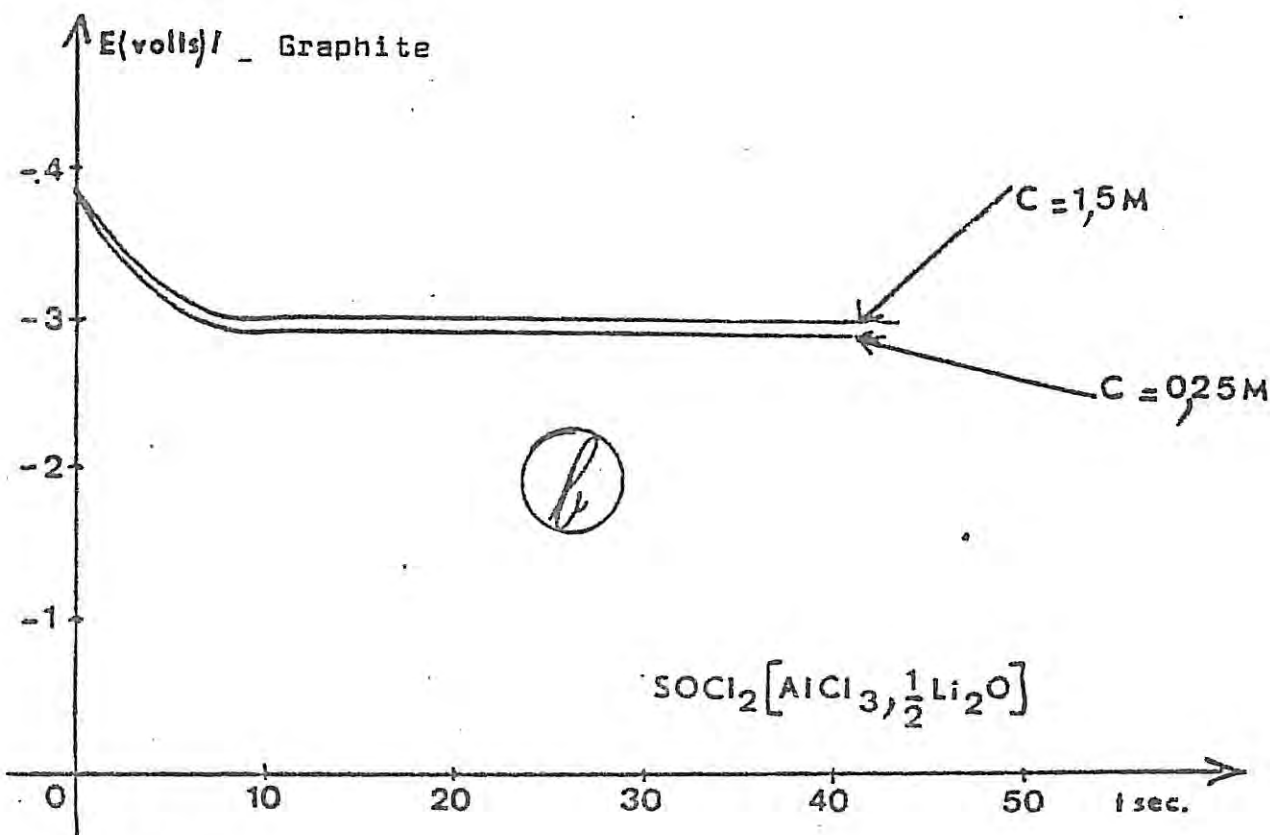
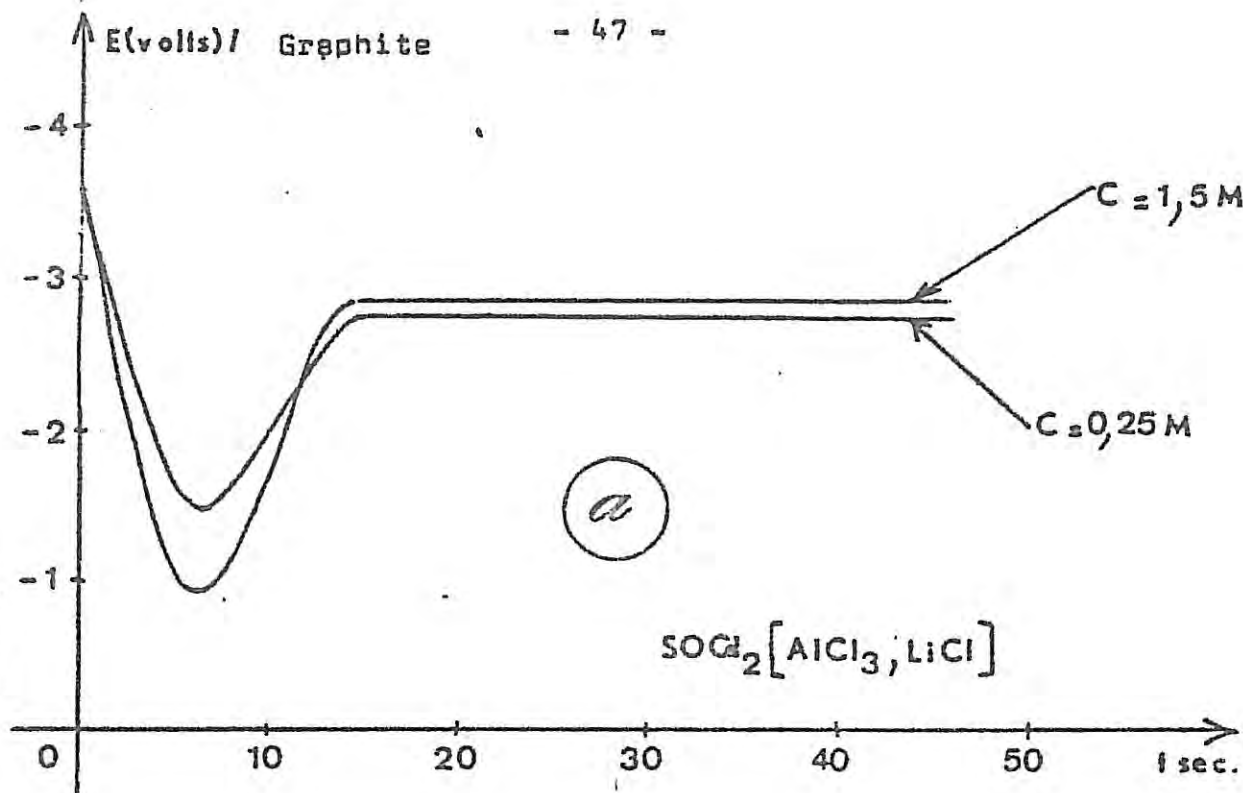


FIGURE II.8

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Décharge galvanostatique ; échelon $6,4 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Stockage : ≥ 7 jours à 70°C , ≥ 15 jours à 25°C ≥ 27 jours à -40°C

Par ailleurs, dans tous les cas, c'est à dire qu'il y ait un puits de potentiel ou non (par exemple le système SOCl_2 [AlCl_3 , $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$] figure II.8 (b)) le potentiel sur le palier après décharge est plus faible (en valeur absolue) lorsque la concentration diminue .

II.8 INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT DE DECHARGE

Les échelons de densité de courant imposés varient de $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ à $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

L'échelon de densité de courant imposé provoque des modifications du comportement des éléments . En effet, dans le cas où il apparaît un puits de potentiel, celui - ci est plus profond lorsque la densité de courant imposée est plus élevée, et le potentiel de palier après décharge (en valeur absolue) est plus bas comme on peut le voir sur la figure II.9 (a) courbes 1 et 2 dans le cas du système SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] $1,5 \text{ M}$. Pour les systèmes où il n'y a pas de " delay - effect ", on observe un abaissement du potentiel de palier (en valeur absolue) uniquement : exemple SOCl_2 [AlCl_3 , $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$] $1,5 \text{ M}$, figure II.9 (b) courbes 1' et 2' .

Parmi les acides de Lewis étudiés, à faible régime, $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$, l'acide NbCl_5 ne présente pas de " delay - effect " .

Dans le cas de SiCl_4 , PCl_5 et BCl_3 dans toute

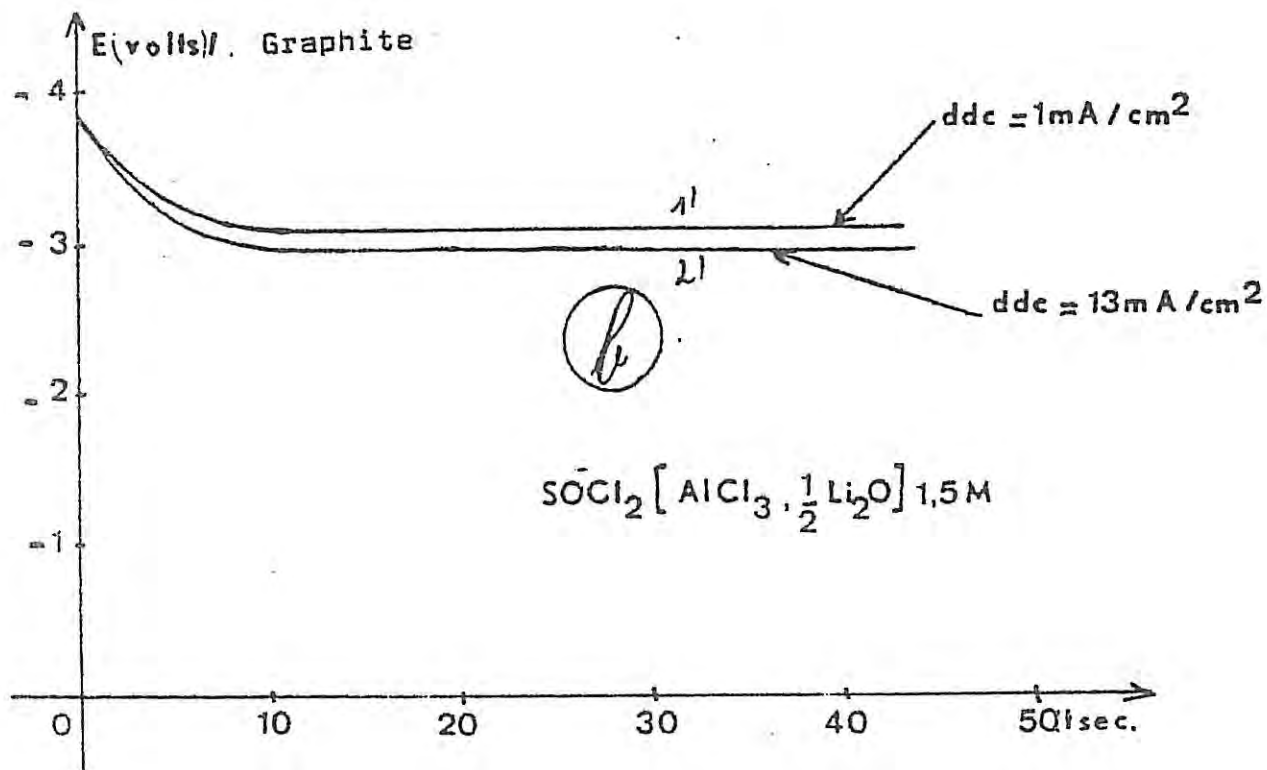
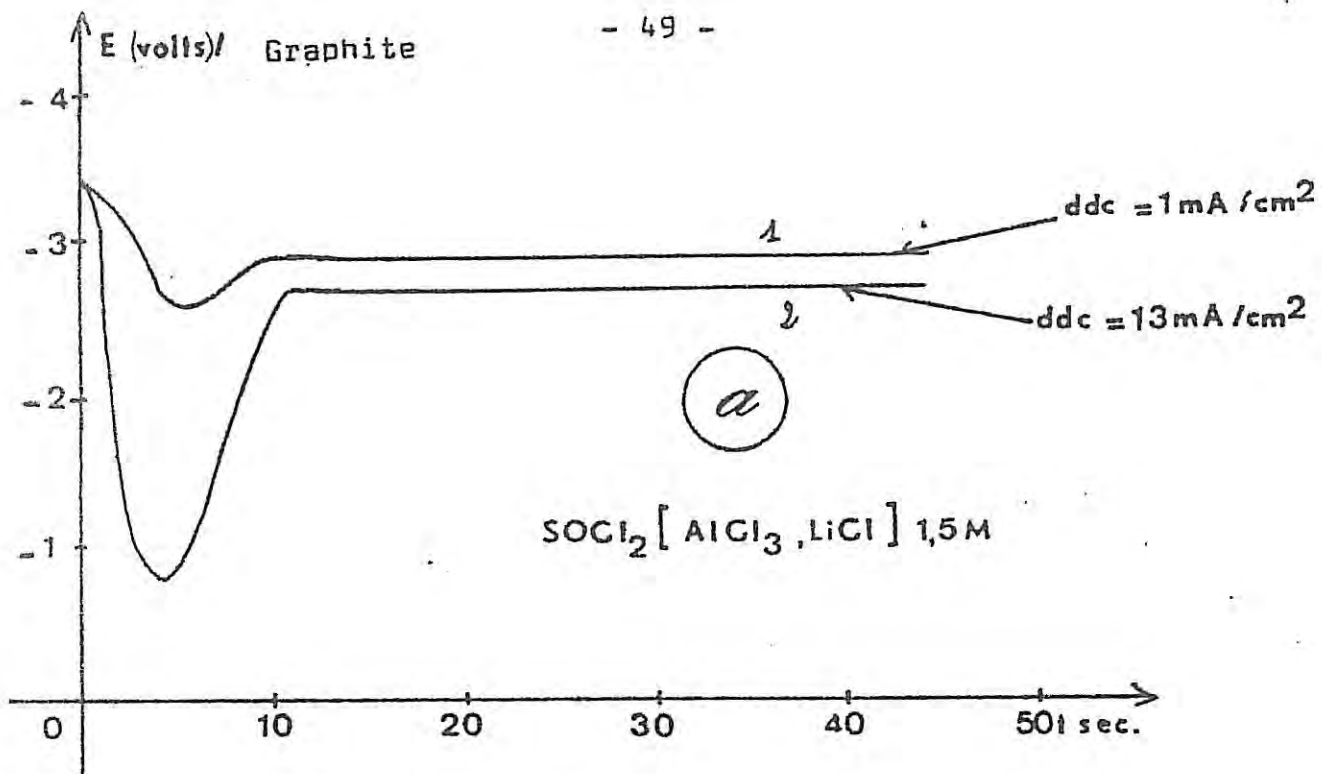


FIGURE II.9

INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT DE DECHARGE

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Décharge galvanostatique

Stockage : ≈ 7 jours à 70°C , ≈ 15 jours à 25°C , ≈ 27 jours à -40°C

la gamme de densités de courant imposées (i.e. jusqu'à $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$), on n'observe jamais le phénomène du " delay - effect " .

Les résultats de cette étude concernant tous les électrolytes sont consignés dans les tableaux I et I_{bis} .

Dans les mélanges de solvants du type $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$, les différents systèmes conservent leurs propriétés , les potentiels sur le palier après décharge étant toujours en valeur absolue plus élevés que dans le cas de SOCl_2 seul .

II.9 MELANGE D'ACIDES

II.9.1 TYPE SbCl_5

Dans le cas des systèmes où l'acide de Lewis de base est AlCl_3 par exemple , une addition de SbCl_5 augmente le potentiel de palier après décharge , comme on peut le remarquer sur la figure II.10 (a) en comparant les courbes (a) et (a') (soluté ionique LiCl) entre elles et en comparant les courbes (b) et (b') (soluté ionique Li_2CO_3) entre elles .

II.9.2 TYPE SiCl_4 , BCl_3 , PCl_5

Si l'on ajoute SiCl_4 , PCl_5 ou BCl_3 (10% à 50% molaire) aux systèmes qui présentent un " delay - effect " ,

.../...

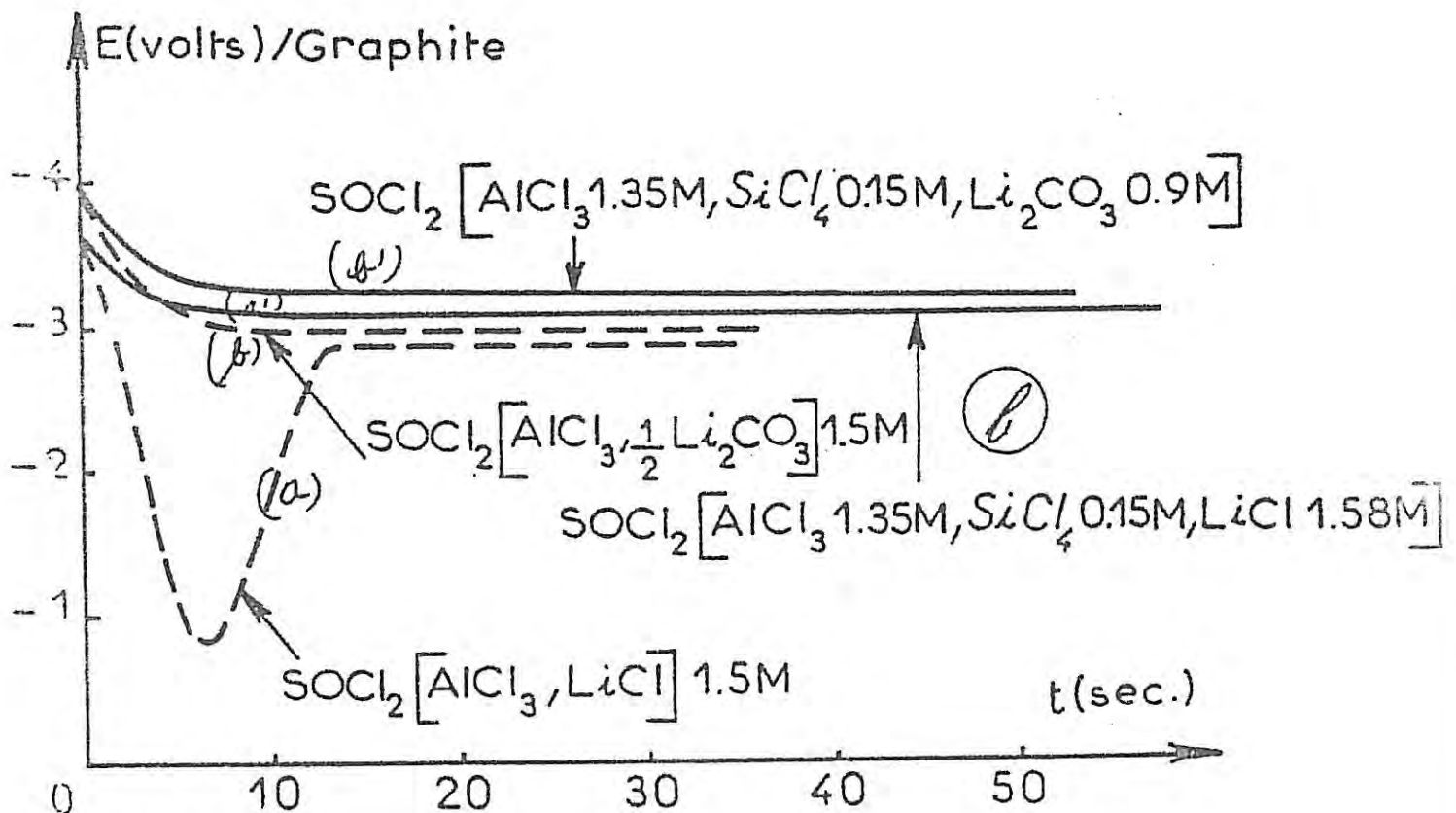
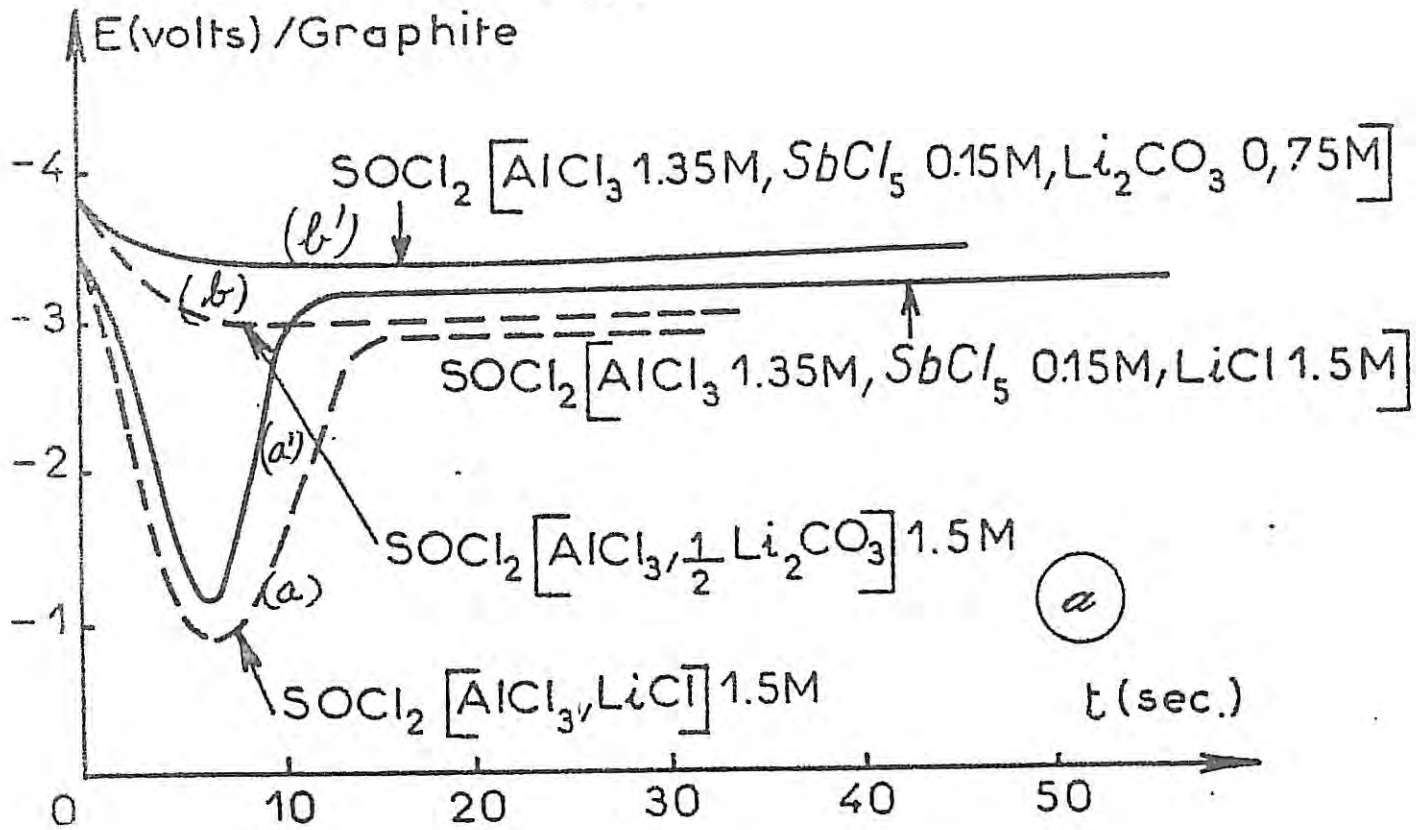


FIGURE II.10

INFLUENCE DU MELANGE D'ACIDES

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Décharge galvanostatique : échelon $6,4 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Stockage : ≈ 7 jours à 70°C , ≈ 15 jours à 25°C , ≈ 27 jours

(a) Addition de SbCl_5

(b) Addition de SiCl_4

c'est à dire lorsque le soluté ionique associé à l'acide de base est un chlorure , un sulfure ou un fluorure , le phénomène du " delay - effect " est supprimé , comme on peut le constater sur la figure II.10 (b) en comparant les courbes (a) et (a') .

Si, le soluté ionique est un oxyde , une élévation du potentiel après décharge est uniquement observé (comparaison des courbes (b) et (b') figure II.10 (b)) .

II.9.3 CONCLUSIONS

L'acide ajouté à l'acide de base impose le comportement du système . Les composés SiCl_4 , BCl_3 , PCl_5 suppriment systématiquement le phénomène du " delay - effect " .

L'influence de l'addition de SiCl_4 ou PCl_5 aux systèmes [X , Y] avec $X = \text{AlCl}_3$ ou SbCl_5 et $Y = \text{LiCl}$, LiF , Li_2S ou Li_2O tant dans SOCl_2 que dans le mélange $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ sur les différents systèmes est résumée dans le tableau III .

II.10 VIEILLISSEMENT DES SOLUTIONS

Le phénomène du " delay - effect " est éliminé par l'utilisation d'électrolytes vieillis (six mois dans le cas de SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] ou 2 mois dans le cas de système SOCl_2 [AlCl_3 , $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{S}$]) , on aboutit alors à des courbes de

.../...

décharge très peu différentes de celles obtenues avec le système SOCl_2 $[\text{AlCl}_3, \text{SO}_2]$ obtenue en faisant barboter SO_2 gazeux jusqu'à saturation (figure II.11) . Par conséquent , le vieillissement des solutions peut s'expliquer par une dégradation naturelle du solvant et formation de SO_2 dont l'effet bénéfique est d'éliminer le " delay - effect " .

II.11 CONCLUSIONS

Nous avons montré que les conditions de stockage (température , durée) et d'utilisation (température de décharge , densité de courant) modifient la cinétique de décharge des piles . Cette étude nous a permis en particulier de trouver des solutions capables d'éliminer l'apparition du " delay - effect " et d'améliorer les tensions délivrées en régime stationnaire . Ces découvertes ont fait l'objet de deux brevets industriels [116 , 117]

Ces résultats ont été obtenus en cellules expérimentales or en piles industrielles la taille et la configuration des électrodes sont différentes , et il nous est apparu nécessaire de vérifier les conclusions précédentes avec des piles industrielles . Les mêmes améliorations se retrouvent , mais un autre problème apparaît . En effet , on a constaté que sous décharge constante de 5 mA/cm^2 , les composés tels que SbCl_5 et SiCl_4 présentent en piles industrielles une limitation de fonctionnement . Sur la figure II.12 , on voit que les piles ont une durée de décharge complète limitée (8 heures avec SbCl_5 , et 2 heures avec SiCl_4) et inférieure à

.../...

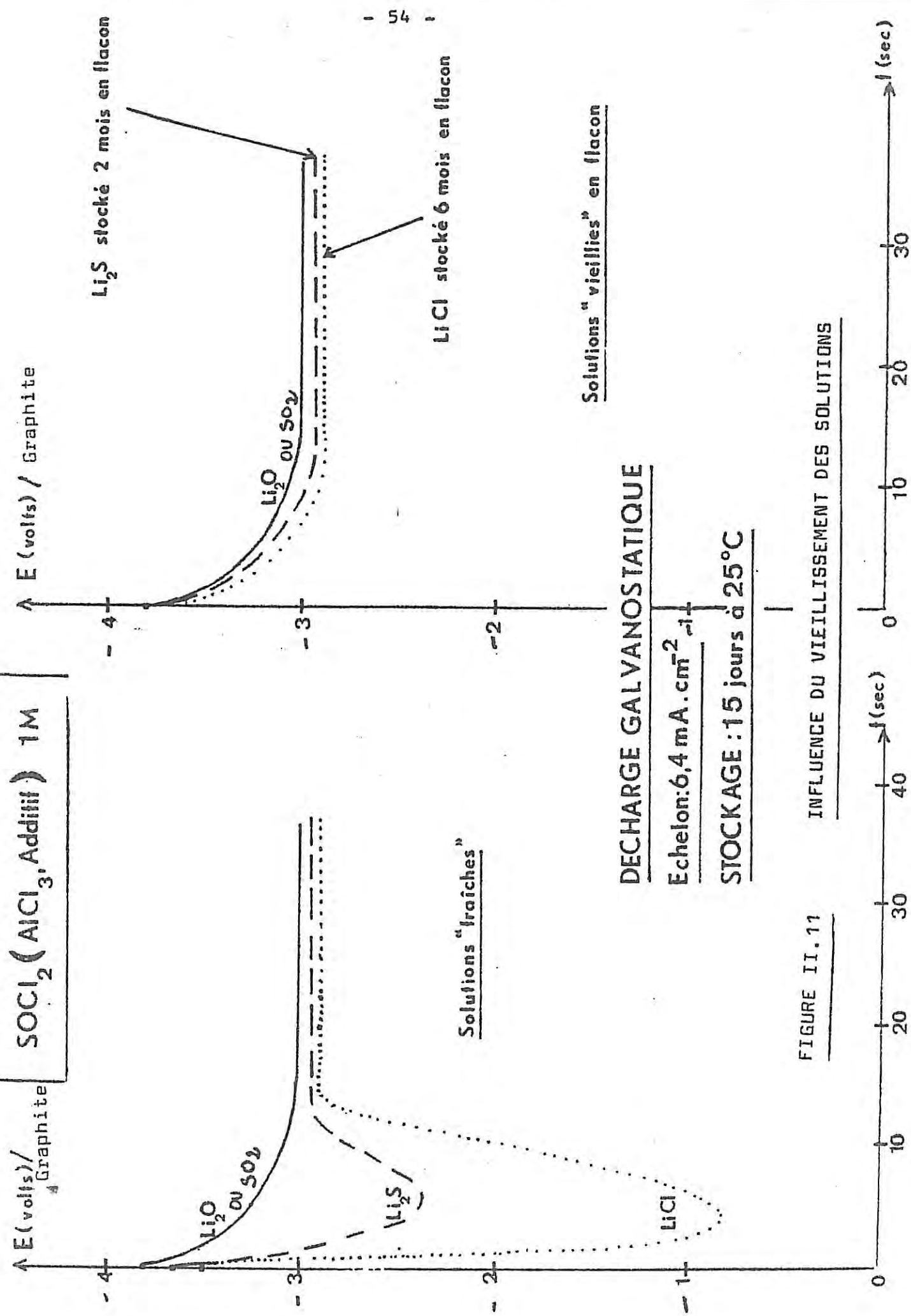


FIGURE II. 11

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DES SOLUTIONS



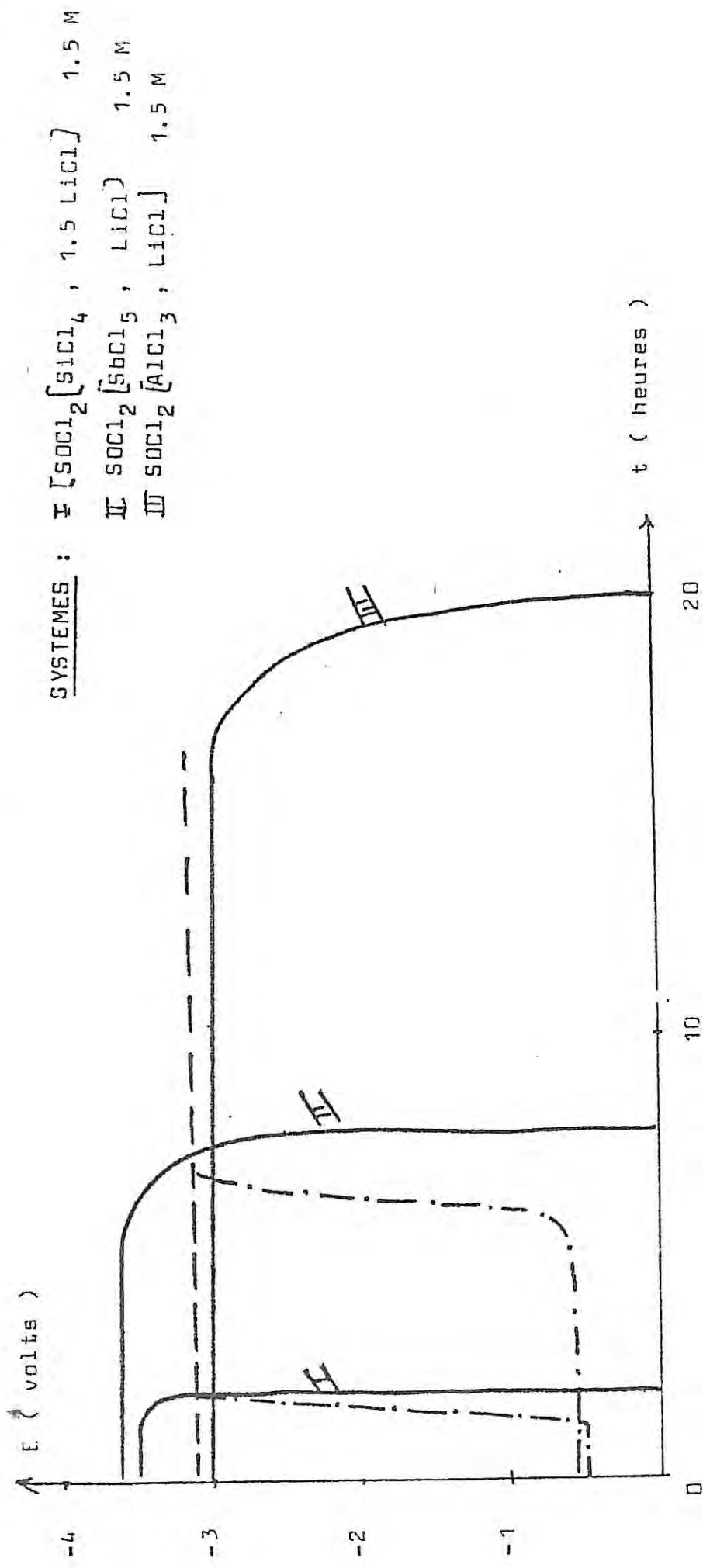


FIGURE III.12

ELEMENTS INDUSTRIELS TYPE "RG"

Décharge sous une densité de courant constante : $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$
 Stockage des éléments : 1 mois à 70°C . Température d'essai : 25°C

- (—) Pile complète
- (- -) Lithium / Référence
- (- . - .) Positive / Référence

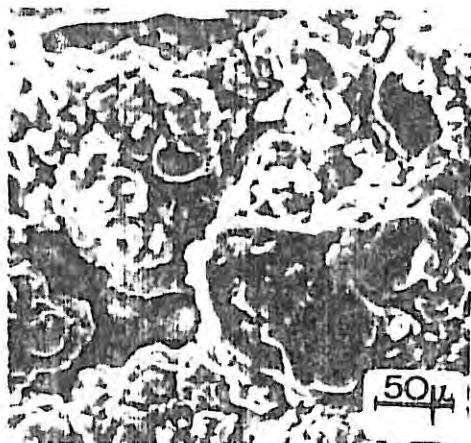
celle obtenue avec AlCl_3 (20 heures) qui correspond à l'épuisement du lithium .

Aussi , l'étude de la décharge de l'anode et de la cathode s'est - elle avérée nécessaire afin de déterminer l'électrode responsable de cette limitation . Cette étude a été effectuée avec une pile comportant une électrode de référence de type Ag/AgCl . Les éléments ont été stockés un mois à 70°C , puis déchargés sous une densité de courant égale à $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

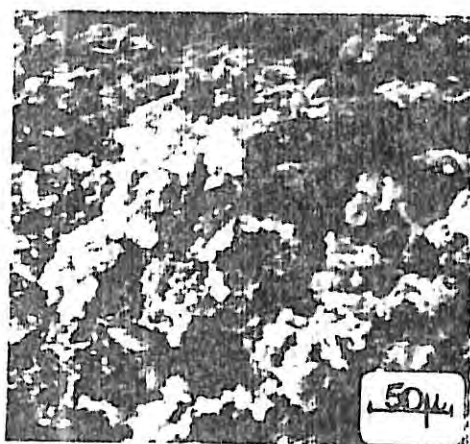
Sur la figure II.12 , sont également représentées les courbes de décharge spécifiques des deux électrodes . On constate que l'électrode de carbone est responsable de l'épuisement de la pile dans le cas de SiCl_4 et SbCl_5 ; il en est de même dans les mélanges $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$. Des observations au microscope électronique à balayage après décharge complète des piles montrent le blocage du collecteur en carbone avec le système SiCl_4 (micrographie (c) figure II.13) comparé au système AlCl_3 (micrographie (a) figure II.13) .

Ces micrographies représentent le collecteur vu en coupe . On constate en effet dans le cas de SiCl_4 (micrographie (c)) , un blocage des pores par colmatation par LiCl limitant le fonctionnement de l'électrode , et l'existence de fissures indiquant un durcissement du matériau . Cette colmatation par LiCl a été également observée par ailleurs [142] . Dans le cas de SbCl_5 , (micrographie (b) figure II.13) l'électrode de carbone s'effrite en fines particules alors que dans le cas de AlCl_3 , elle conserve sa plasticité .

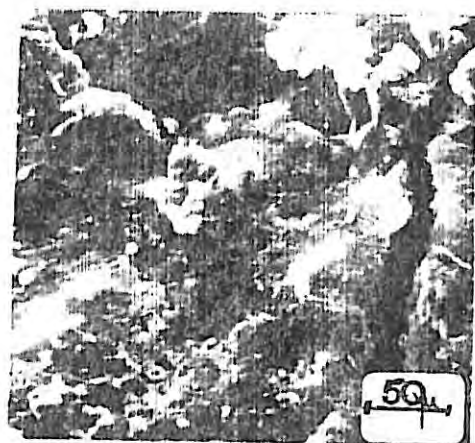
.../...



(a)



(b)



(c)

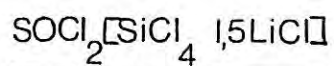


Figure III 13

ASPECTS MICROGRAPHIQUES DU COLLECTEUR CATHODIQUE

Après décharge complète des piles du type R6 sous densité de coura constante , 5 mA/cm² .

Par ailleurs , si SbCl_5 ou SiCl_4 sont ajoutés à AlCl_3 , il n'y a pas de limitation par l'électrode de carbone , et les éléments peuvent encore se décharger pendant vingt heures comme dans le cas de AlCl_3 (voir tableau III) . Le système AlCl_3 , dans le cas où l'on fait de tels ajouts, permet de résoudre le problème du " delay - effect " tout en évitant cette limitation de la durée de fonctionnement .

Par conséquent , nous avons constaté que le collecteur de carbone n'est pas inerte vis à vis de l'électrolyte utilisé dans la pile . Pour pouvoir résoudre le problème de limitation de fonctionnement avec des électrolytes comme SbCl_5 ou SiCl_4 , il paraît intéressant de jouer sur les propriétés du collecteur de carbone , en particulier sa porosité afin d'améliorer la durée des piles constituées de ces nouveaux électrolytes , les collecteurs fabriqués actuellement n'étant semble - t - il utilisables que dans le cas de l'acide de Lewis AlCl_3 .

SOLVANT	COMPOSES associés à LiCl	DENSITE DE COURANT en mA/cm ²			POTENTIEL
		1	6,4	12,8	Feutre de Graphite
SOCl ₂	AlCl ₃	- 3,5 V			E _{éq.}
		-2,65 V	-0,95 V	-0,9 V	E _{puits}
		-2,98 V	-2,9 V	-2,81 V	E _{palier}
	SbCl ₅	- 3,9 V			E _{éq.}
		-3 V	-1,3 V	-1,25 V	E _{puits}
		-3,55 V	-3,5 V	-3,45 V	E _{palier}
	WCl ₆	- 3,6 V			E _{éq.}
		-2,85 V	-1,15 V	-1,1 V	E _{puits}
		-3,13 V	-3,08 V	-3,03 V	E _{palier}
	TaCl ₅	- 3,2 V			E _{éq.}
		-2,7 V	-1 V	-0,95 V	E _{puits}
		-2,96 V	-2,85 V	-2,76 V	E _{palier}
	NbCl ₅	- 3,7 V			E _{éq.}
		Pas de D.E	-1,5 V	-1,45 V	E _{puits}
		-3,03 V	-2,95 V	-2,84 V	E _{palier}
	SiCl ₄	- 3,24 V			E _{éq.}
		-3,24 V	-3,22 V		E _{palier}
	BCl ₃	- 3,4 V			E _{éq.}
		-3,03 V	-3 V		E _{palier}
	PCl ₅	- 2,98 V			E _{éq.}
		-2,98 V	-2,96 V		E _{palier}

TABLEAU I

SOLVANT	COMPOSES essais à Li ⁺ 2O	DENSITE DE COURANT en mA/cm ²			POTENTIEL
		1	6,4	12,8	Feutre de Graphite
SOCl ₂	AlCl ₃	- 3,8 V			E _{éq.}
		-3,05 V	-3 V	-2,95 V	E _{palier}
	SbCl ₅	- 4,2 V			E _{éq.}
		-3,65 V	-3,6 V	-3,55 V	E _{palier}
	WCl ₆	- 3,9 V			E _{éq.}
		-3,25 V	-3,2 V	-3,15 V	E _{palier}
	TaCl ₅	- 3,7 V			E _{éq.}
		-3,05 V	-3 V	-2,95 V	E _{palier}
	NbCl ₅	- 3,76 V			E _{éq.}
		-3,1 V	-3,05 V	-3 V	E _{palier}
	SiCl ₄	- 3,52 V			E _{éq.}
		-3,52 V	-3,51 V		E _{palier}
	BCl ₃	- 3,6 V			E _{éq.}
		-3,04 V	-3,03 V	-3 V	E _{palier}
	PCl ₅	- 3 V			E _{éq.}
		-3 V	-2,97 V		E _{palier}

TABLEAU I_{bis}

SOLVANT	COMPOSES associés à LiCl	CONCENTRATION			POTENTIEL Feutre de Graphite
		0,25 M	0,5 M	1 à 1,5 M	
SOCl ₂	AlCl ₃	-3,7 V	-3,6 V	-3,5 V	E _{éq.}
		-1,5 V	-1,2 V	-0,95 V	E _{puits}
		-2,8 V	-2,85 V	-2,9 V	E _{palier}
	SbCl ₅	-4,1 V	-4 V	-3,9 V	E _{éq.}
		-1,9 V	-1,5 V	-1,3 V	E _{puits}
		-3,4 V	-3,45 V	-3,5 V	E _{palier}
	WCl ₆	-3,8 V	-3,7 V	-3,6 V	E _{éq.}
		-1,75 V	-1,35 V	-1,15 V	E _{puits}
		-2,98 V	-3,03 V	-3,08 V	E _{palier}
	TaCl ₅	-3,4 V	-3,3 V	-3,2 V	E _{éq.}
		-1,6 V	-1,3 V	-1 V	E _{puits}
		-2,75 V	-2,8 V	-2,85 V	E _{palier}
	NbCl ₅	-3,9 V	-3,8 V	-3,7 V	E _{éq.}
		-2,1 V	-1,8 V	-1,5 V	E _{puits}
		-2,85 V	-2,9 V	-2,95 V	E _{palier}
	SiCl ₄	-3,17 V	-3,2 V	-3,22 V	E _{éq.}
		-3,17 V	-3,2 V	-3,22 V	E _{palier}
	BCl ₃	-3,4 V	-3,38 V	-3,35 V	E _{éq.}
		-2,95 V	-2,98 V	-3 V	E _{palier}
	PCl ₅	-2,85 V	-2,88 V	-2,9 V	E _{éq.}
		-2,85 V	-2,88 V	-2,9 V	E _{palier}

TABLEAU II

SOLVANT	COMPOSES associes à Liq. O	CONCENTRATION			POTENTIEL
		0,25 M	0,5 M	1 à 1,5 M	Feutre de Graphite
SOCl ₂	AlCl ₃	-3,9 V	-3,85 V	-3,8 V	E _{éq.}
		-2,95 V	-2,97 V	-3 V	E _{palier}
	SbCl ₅	-4,3 V	-4,25 V	-4,2 V	E _{éq.}
		-3,55 V	-3,57 V	-3,6 V	E _{palier}
	WCl ₆	-4 V	-3,95 V	-3,9 V	E _{éq.}
		-3,15 V	-3,17 V	-3,2 V	E _{palier}
	TaCl ₅	-3,3 V	-3,25 V	-3,2 V	E _{éq.}
		-2,95 V	-2,97 V	-3 V	E _{palier}
	NbCl ₅	-3,8 V	-3,75 V	-3,7 V	E _{éq.}
		-3 V	-3,02 V	-3,05 V	E _{palier}
	SiCl ₄	-3,46 V	-3,48 V	-3,51 V	E _{éq.}
		"	"	"	E _{palier}
	BCl ₃	-3,55 V	-3,57 V	-3,6 V	E _{éq.}
		-2,98 V	-3 V	-3,03 V	E _{palier}
	PCl ₅	-2,95 V	-2,97 V	-3 V	E _{éq.}
		"	"	"	E _{palier}

TABLEAU II_{bis}

SOLVANTS	ACIDES DE LEWIS	COMPOSES D'ADDITION	SOLUTES IONIQUES	Equilibre	Epaisseur	DUREE DE LA DECHARGE SOUS 5mA/cm ²
SOCl ₂	AlCl ₃	PCl ₅	LiCl	-3,5 V	-3,05 V	19 h
			Li ₂ S	-3,65 V	-3,15 V	18 h 30 mn
			Li ₂ CO ₃	-3,8 V	-3,35 V	20 h
			LiF	-4 V	-3,32 V	19 h
		SiCl ₄	LiCl	-3,5 V	-3,1 V	20 h
			Li ₂ S	-3,65 V	-3,2 V	20 h 30 mn
			Li ₂ CO ₃	-3,8 V	-3,3 V	20 h
			LiF	-4 V	-3,4 V	21 h
	SbCl ₅	PCl ₅	LiCl	-3,9 V	-3,5 V	18 h 30 mn
			Li ₂ S	-4 V	-3,55 V	19 h 30 mn
			Li ₂ CO ₃	-4,2 V	-3,6 V	20 h
			LiF	-4,4 V	-3,62 V	20 h
		SiCl ₄	LiCl	-3,9 V	-3,5 V	20 h
			Li ₂ S	-4 V	-3,56 V	20 h
			Li ₂ CO ₃	-4,2 V	-3,6 V	19 h
			LiF	-4,4 V	-3,64 V	19 h 30 mn
SOCl ₂ + SO ₂ Cl ₂	AlCl ₃	PCl ₅	LiCl	-3,9 V	-3,1 V	19 h
			Li ₂ S	-4 V	-3,15 V	19 h 30 mn
			Li ₂ CO ₃	-4,1 V	-3,25 V	19 h 30 mn
			LiF	-4,3 V	-3,35 V	20 h
		SiCl ₄	LiCl	-3,9 V	-3,35 V	19 h 30 mn
			Li ₂ S	-4 V	-3,41 V	20 h
			Li ₂ CO ₃	-4,1 V	-3,47 V	20 h
			LiF	-4,3 V	-3,5 V	20 h
	SbCl ₅	PCl ₅	LiCl	-4,1 V	-3,6 V	19 h 30 mn
			Li ₂ S	-4,25 V	-3,605 V	19 h 30 mn
			Li ₂ CO ₃	-4,4 V	-3,61 V	20 h
			LiF	-4,5 V	-3,615 V	20 h
		SiCl ₄	LiCl	-4,1 V	-3,6 V	20 h
			Li ₂ S	-4,25 V	-3,61 V	19 h
			Li ₂ CO ₃	-4,4 V	-3,62 V	19 h 30 mn
			LiF	-4,5 V	-3,63 V	20 h

TABLEAU III

Chapitre III

« Caractéristique de Polarisation

»
et Impédance»

Les tracés des courbes courant - tension et les relevés des diagrammes d'impédance ont été effectués en utilisant face à l'anode de lithium, soit une contre - électrode en lithium, soit une contre - électrode en graphite. La surface de la contre - électrode est 100 fois plus grande que celle de l'électrode de travail. On peut considérer que cette contre - électrode ou cathode se comporte comme une électrode impolarisable, c'est à dire que la courbe de polarisation ou le diagramme d'impédance révèle bien le comportement de l'électrode de lithium uniquement.

Dans le cas où l'anode et la cathode sont en lithium, le potentiel d'équilibre : $E_{\text{éq}} = 0$; dans le cas où la cathode est en graphite : $E_{\text{éq}} \neq 0$. Les courbes courant - tension sont identiques et translatées de $E_{\text{éq}}$ si la cathode de lithium est substituée par une cathode en graphite. Les diagrammes d'impédance relevés en un point de la caractéristique courant - tension sont identiques dans toute la gamme de fréquence explorée quelle que soit la cathode. Par conséquent on peut dire que, la contre - électrode est une électrode impolarisable, les courbes courant - tension reflètent le comportement anodique du lithium uniquement.

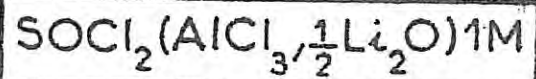
III 1 ETUDE DES SYSTEMES A L'EQUILIBRE

III 1.1 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

Par mesure d'impédance, on suit la formation de la couche passivante de jour en jour, c'est à dire sur un laps de temps beaucoup plus long que celui exploré par MOSHTEV et AL. [126]. Pour des temps de stockage de l'ordre de 2 à 3 jours,

on observe sur les diagrammes d'impédance deux boucles capacitives . Pour des durées de stockage plus importantes , la taille de la boucle capacitive observée aux fréquences les plus basses diminue (comparaison des diagrammes A et B figure III.1). Pour des temps de stockage suffisamment longs , différents selon la température de stockage , une seule boucle capacitive apparaît (diagramme C figure III.1) . Cette évolution des diagrammes d'impédance s'observe quelle que soit la température de stockage pour tous les systèmes étudiés . La boucle capacitive observée en haute fréquence sur les diagrammes d'impédance (figure III.1) représente le transfert à travers la couche tandis que la deuxième boucle dont la taille diminue , en fonction du temps de stockage , rend compte de la formation de la couche .

Examinons les différents paramètres déterminés à partir des diagrammes d'impédance de la figure III.1 : sur la figure III.2 (a) , on constate que la résistance relative à la boucle capacitive haute fréquence augmente en fonction du temps de stockage . Soit "l" et "S" , la longueur et la surface moyenne de la couche , la résistance relative à la boucle capacitive haute fréquence " R_t " est définie par $R_t = \rho \frac{l}{S}$ et la capacité correspondante "C" par $C = \epsilon \frac{S}{l}$, d'où le produit $R_t C = \rho \epsilon = \tau =$ constante de temps , où ρ représente la résistivité et ϵ la permittivité de la couche . La constante de temps τ de la boucle capacitive haute fréquence croît (figure III.2 (b)) . Par conséquent en fonction du temps , les propriétés électriques de la couche passive évoluent : la couche devient plus isolante . Cette évolution s'accompagne d'une modification



TEMPERATURE DE STOCKAGE 25°C

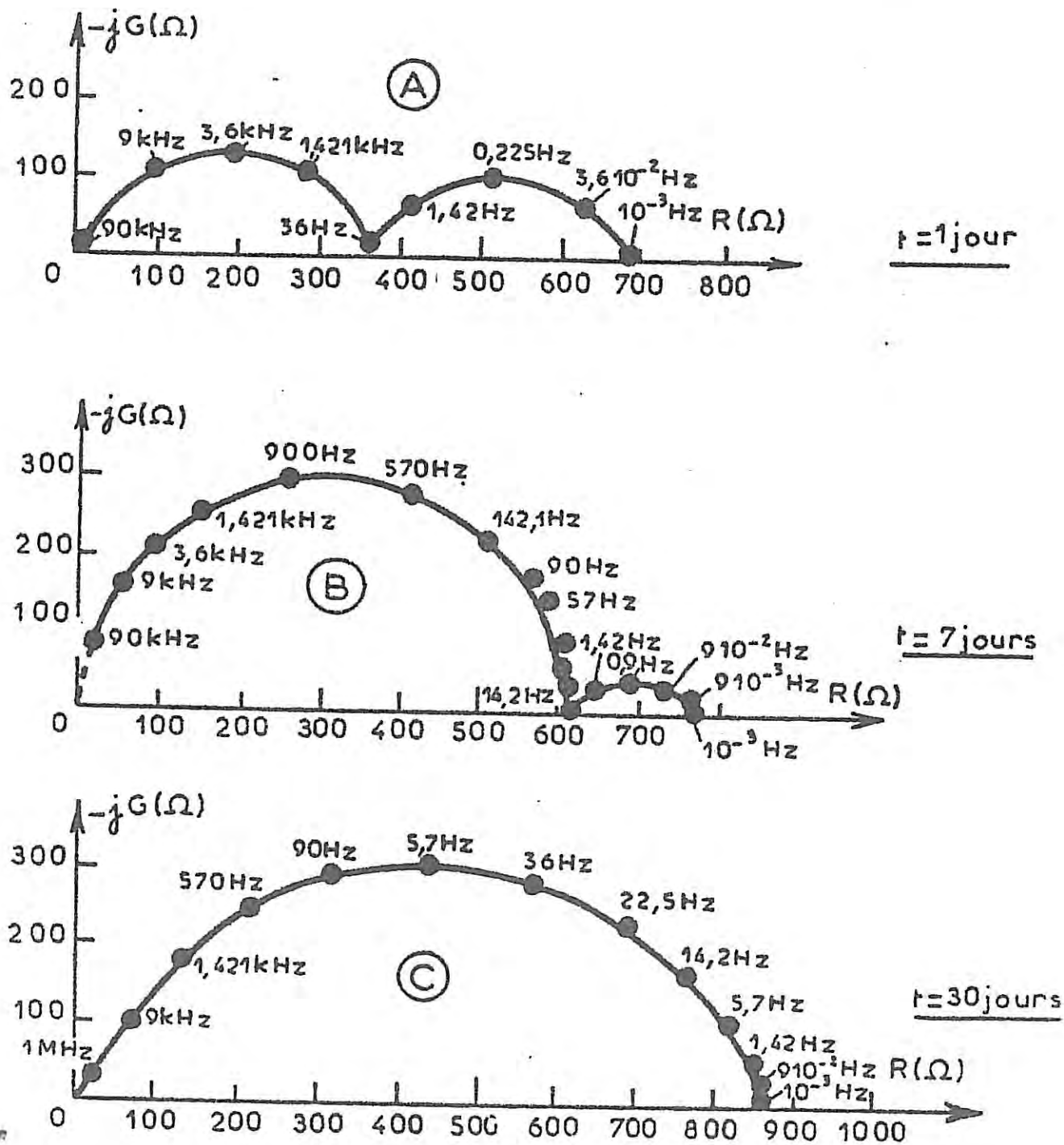


FIGURE III.1

INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

Surface de l'électrode : 0,0314 cm²

Impédances à l'équilibre paramétrées en Herz

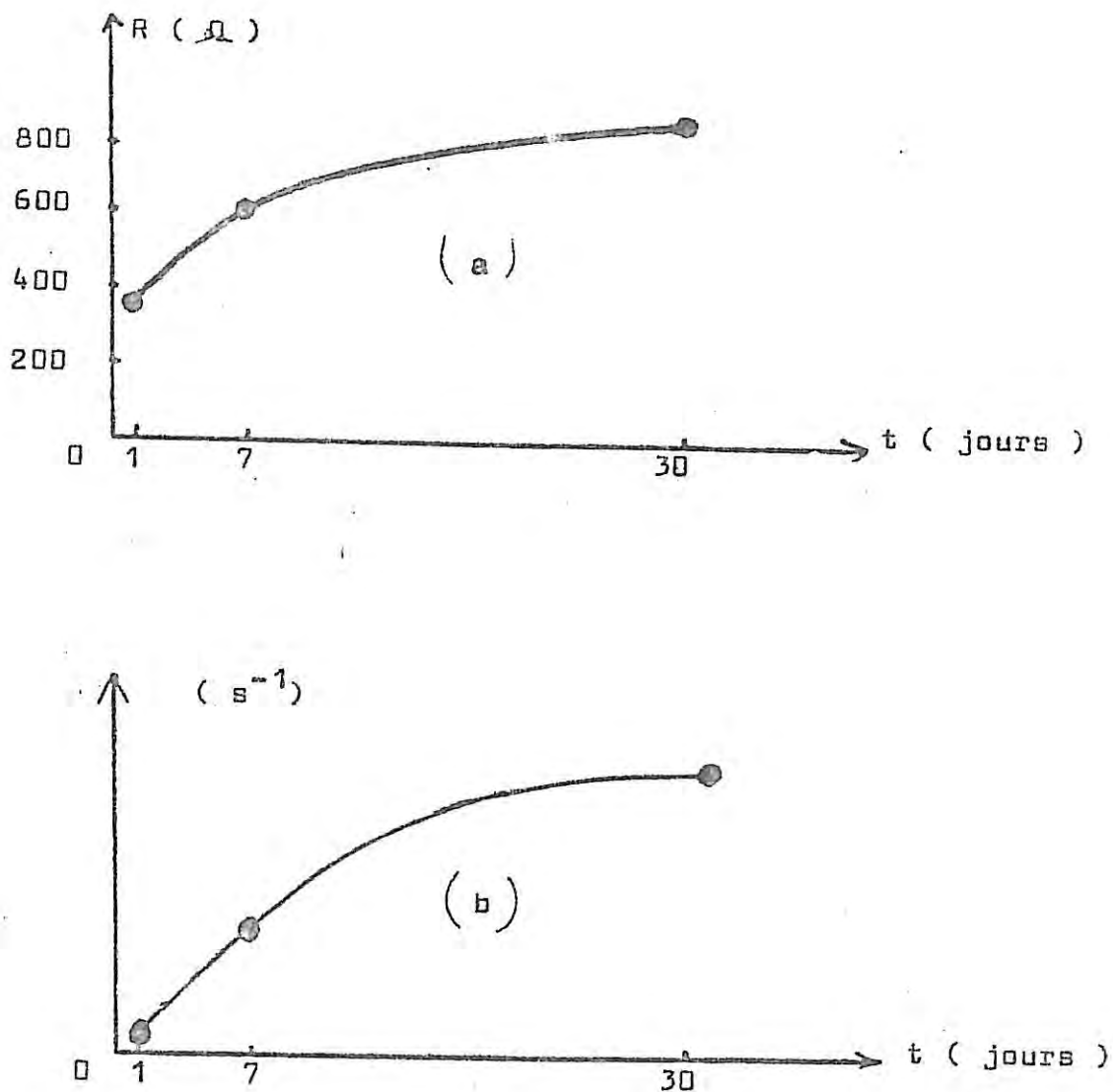


FIGURE III.2

Variation en fonction du temps de :

R_t courbe (a)

$\bar{v} = R_t C$ courbe (b)

(valeurs déduites de la figure III.1)

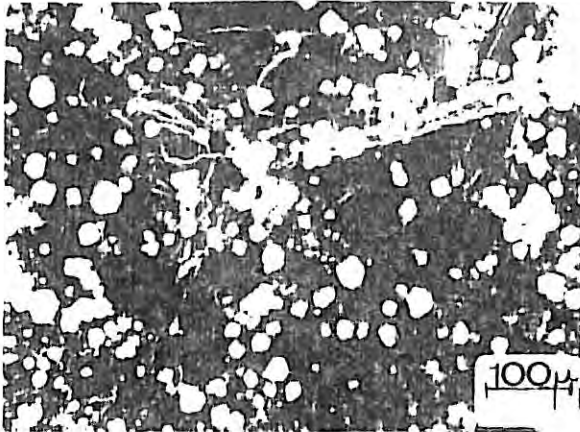
de la morphologie de la couche . On constate aux temps courts de stockage des cristaux de LiCl disséminés sur la surface de l'électrode (micrographie (a) figure III.3) , alors qu'après un mois de stockage la surface est totalement recouverte de cristaux de LiCl (micrographie (b) figure III.3) . En conclusion au cours du temps , la couche recouvre de plus en plus la surface , et devient de plus en plus isolante .

III.1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE

Une élévation de la température de stockage accélère l'édification de la couche passivante de LiCl, comme on peut le constater sur les micrographies (a) , (b) , (c) , (d) de la figure III.4 , qui représentent l'aspect de la surface de lithium pour un temps de stockage constant (sept jours) et des températures différentes (- 40°C , 25°C , 70°C) . A - 40°C , l'aspect de l'électrode est modifié , mais on ne voit pas de cristaux de LiCl (comparaison des micrographies (a) et (d) figure III.4) . A 25°C , on observe des petits cristaux de LiCl disséminés sur la surface de l'électrode (micrographie (b) figure III.4) . A 70°C des cristaux plus gros recouvrent toute la surface de l'électrode (micrographie (c) figure III.4) .

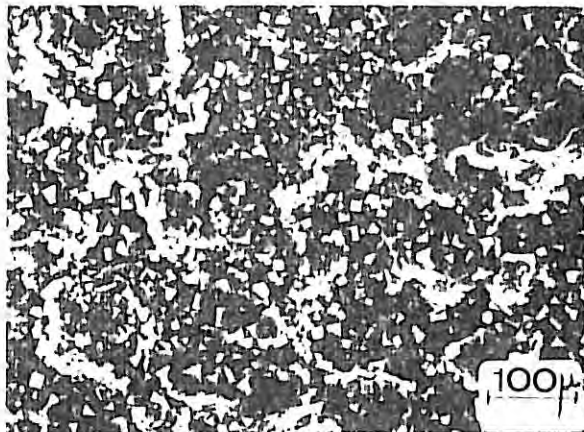
Observons la boucle capacitive aux fréquences

Système $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}] 1,5\text{M}$



(a)

t = 1 jour



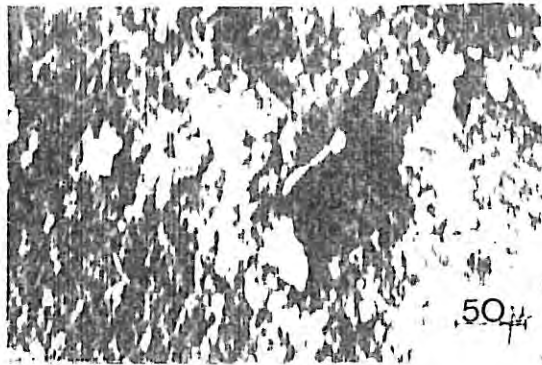
(b)

t = 1 mois

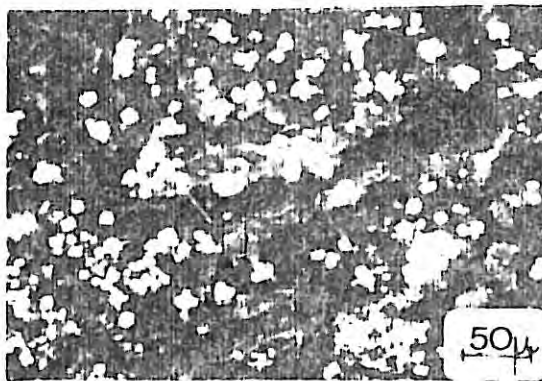
Figure III 3

INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

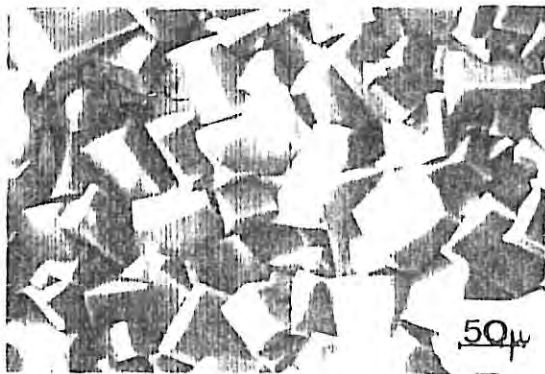
Systeme: SOCl_2 $[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}]$ 1.5 M



(a) $\underline{\Theta = -40^{\circ}\text{C}}$



(b) $\underline{\Theta = 25^{\circ}\text{C}}$



(c) $\underline{\Theta = 70^{\circ}\text{C}}$



(d) $\underline{\text{Aspect initial}}$

Figure III 4

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE
(Durée du stockage : 7 jours)

les plus basses , celle - ci tend à disparaître (comparaison des diagrammes A' , B' , C' , figure III.5) en fonction de la température de stockage . Lorsque l'état stationnaire est atteint , c'est à dire après un temps de stockage suffisamment long , une seule boucle capacitive apparaît .

D'après les diagrammes de la figure III.6 , on a le tableau suivant (où R_t et C sont définis comme au paragraphe III.1.1)

Température	R_t	C
-40°C	1400 Ω	0,45 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
25°C	800 Ω	0,2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
70°C	300 Ω	0,02 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

On constate que l'élévation de température provoque une diminution tant de la résistance R_t que de la capacité C .

En conclusion , une élévation de la température provoque non seulement une accélération du vieillissement de l'électrode , mais aussi une modification des caractéristiques électriques de la couche stationnaire . La couche devient moins isolante en fonction de la température de stockage .

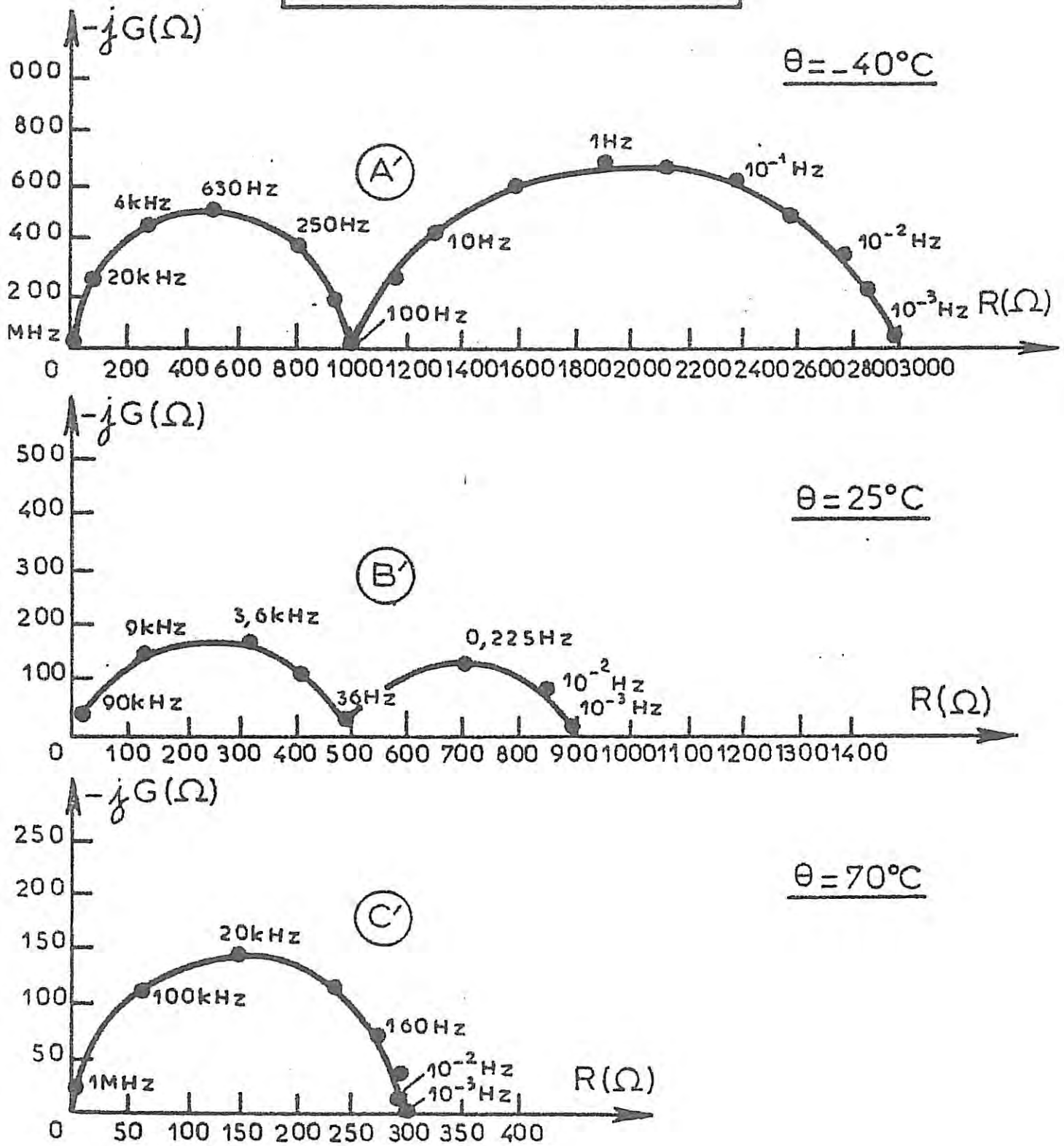
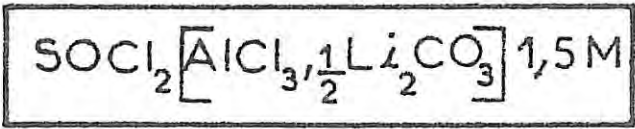


FIGURE III.5

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Impédances à l'équilibre à différentes températures et 7 jours de stockage (paramétrées en Hertz)

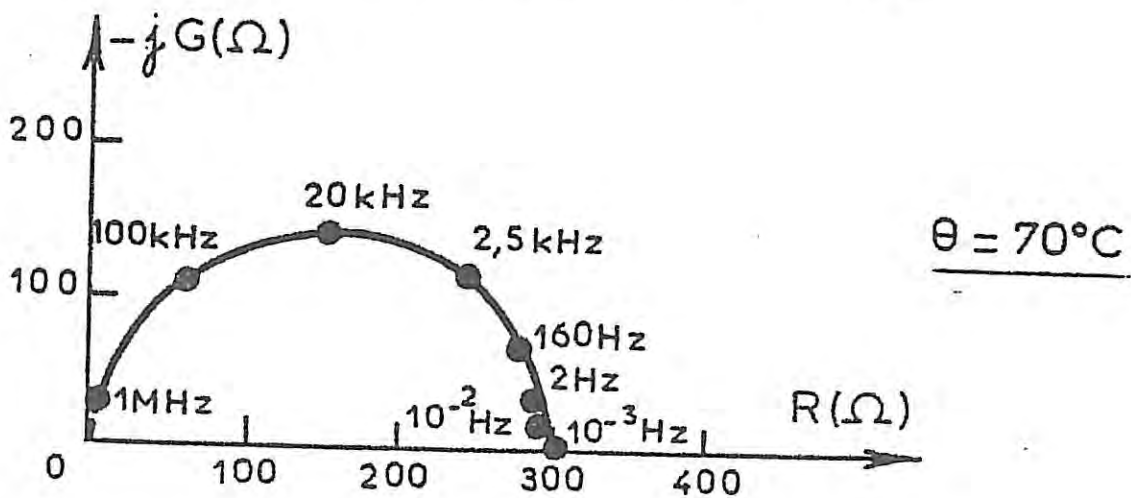
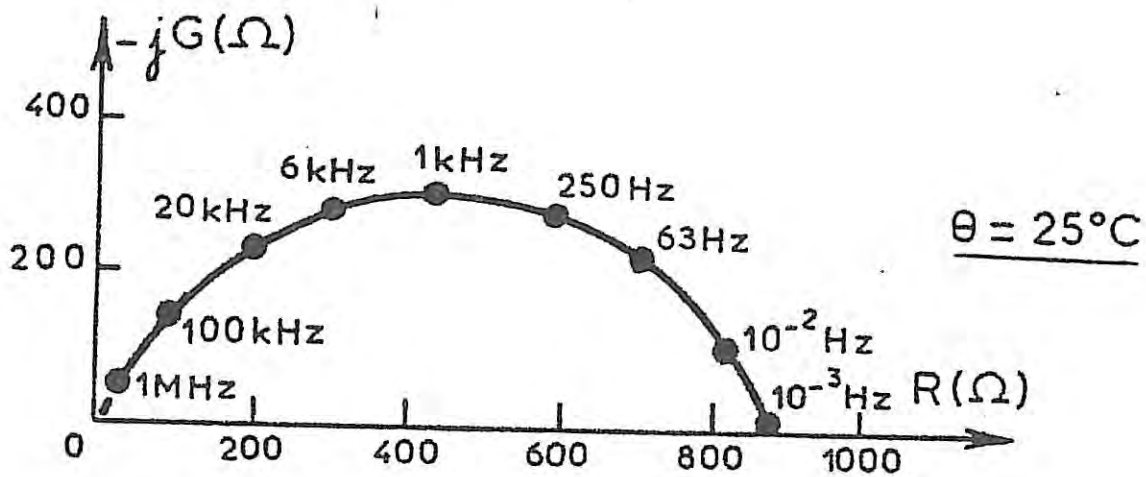
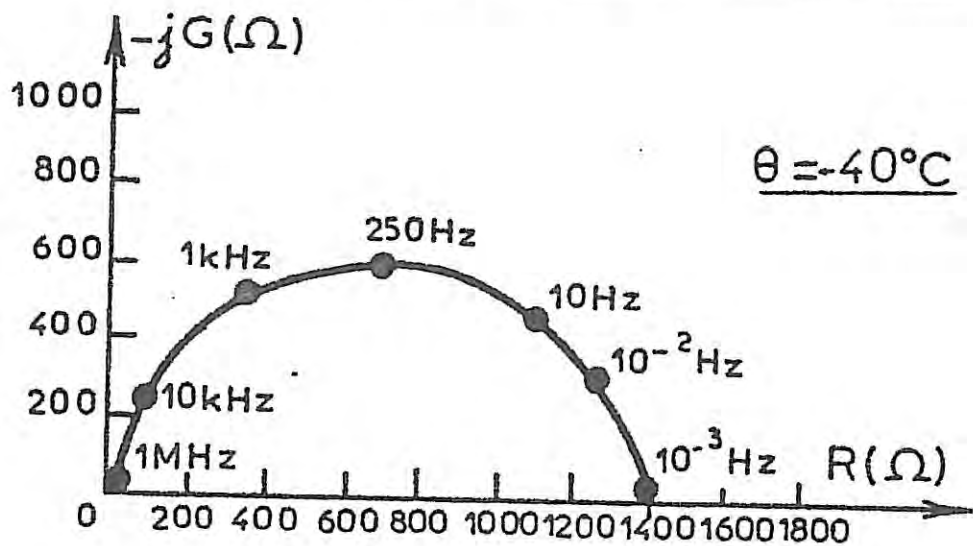
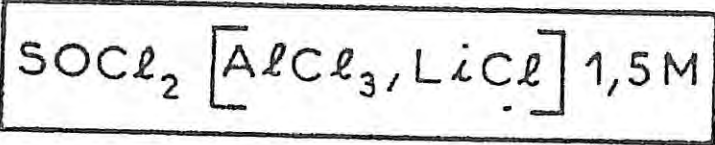


FIGURE III.6

Impédance à l'équilibre (paramétrée en Hertz) .
lorsque l'état stationnaire de l'électrode est atteint
pour différentes températures de stockage
Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

III.2 ETUDE DES SYSTEMES SOUS POLARISATION

III.2.1 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE

En premier lieu , examinons l'influence de la composition de l'électrolyte sur le comportement anodique du lithium lorsque les courbes courant - tension ne sont plus modifiées par le temps de stockage .

En accord avec les observations effectuées dans le chapitre précédent dans le cas des décharges galvanostatiques , ces conditions sont également remplies après que les éléments aient subi une durée de stockage soit de sept jours à 70°C ou quinze jours à 25°C ou vingt-sept jours à -40°C.

Les différents électrolytes , neutralisés au sens de l'acido - basicité , sont composés de solutés ioniques X tels que : Li_2O , Li_2CO_3 , Li_2S , LiCl , LiF , CaO , CaCO_3 , CaS , CaCl_2 , CaF_2 associés à des composés tels que : AlCl_3 , SbCl_5 , TaCl_5 , NbCl_5 , WCl_6 , SiCl_4 , BCl_3 , PCl_5 . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent , le comportement de l'électrode de lithium est indépendant du cation du soluté ionique (Li^+ ou Ca^{++}) .

Quatre types de comportements ont été mis en évidence [121].

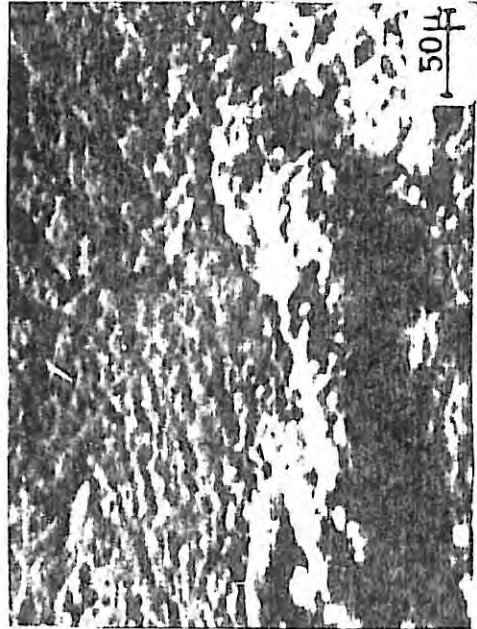
Le type (a) est obtenu avec les systèmes $[\text{AlCl}_3 , \text{X}]$ ($\text{X} = \text{LiCl}$, Li_2S , LiF) , le type (c) avec les

mêmes X associés à $SbCl_5$, $TaCl_5$, $NbCl_5$ ou WCl_6 , le type (b) avec les systèmes $[AlCl_3, X]$ ($X = Li_2O, Li_2CO_3$) et le type (d) avec les mêmes X associés à $SbCl_5$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, WCl_6 et avec tous les solutés ioniques dans le cas des composés tels que : $SiCl_4$, BCl_3 , PCl_5 .

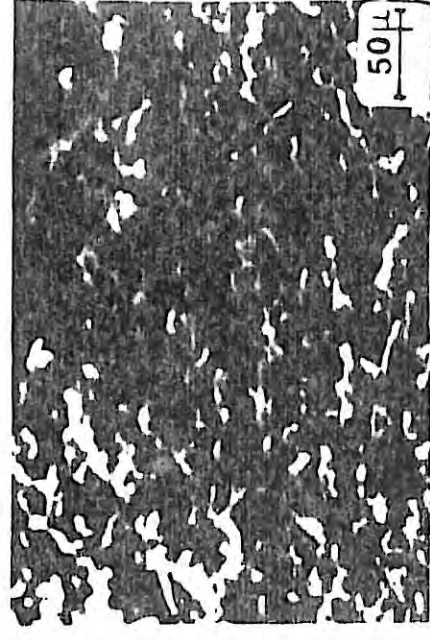
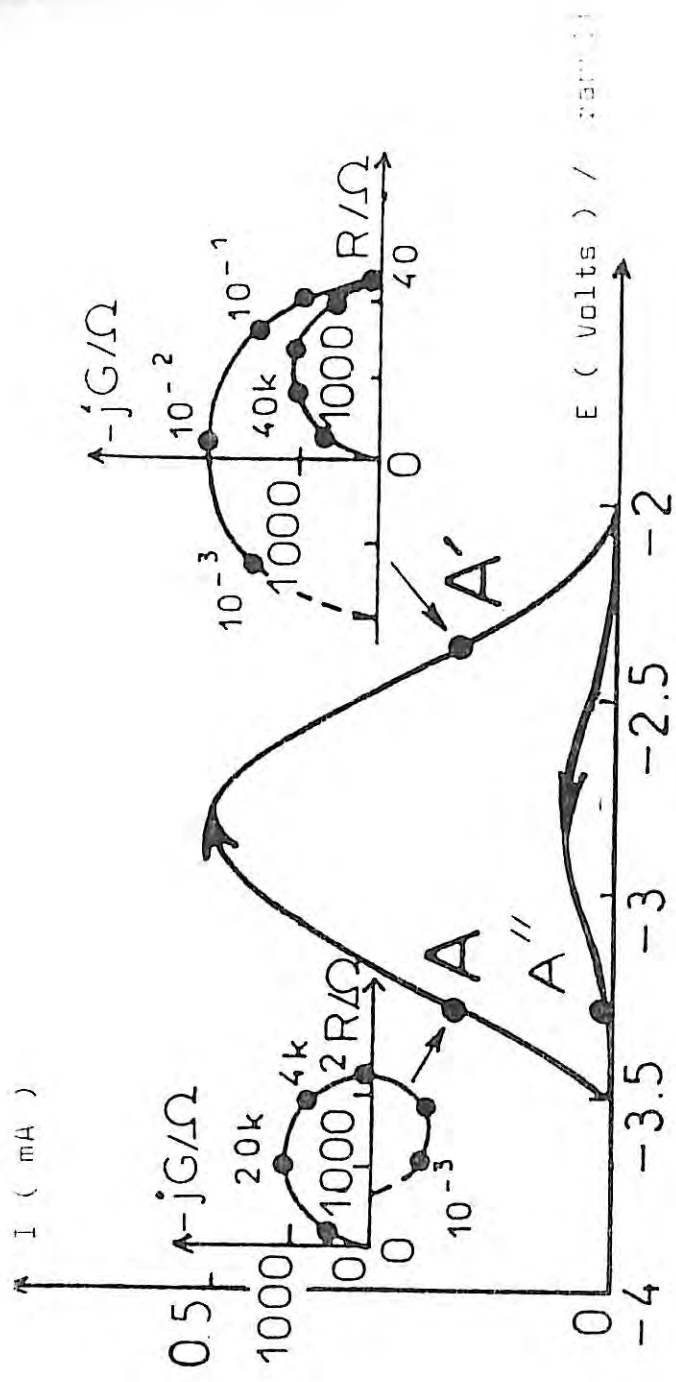
Examinons les systèmes du type (a) dont un exemple est donné sur la figure III.7 . Dans le cas de systèmes du type (a) , soit ici $SOCl_2 [AlCl_3, LiCl] 1,5 M$, l'état stationnaire n'est pas obtenu à tous potentiels , en effet un phénomène d'hystérésis apparaît sur les courbes courant-tension (aller et retour ne coïncident pas) . Ce phénomène montre que la passivation de l'électrode , qui a lieu à des potentiels plus anodiques que $- 2,8 V$, est irréversible et que l'état de l'électrode n'est pas régi uniquement par son potentiel . Des observations de l'électrode de lithium ont été effectuées au microscope électronique à balayage . Des dépôts préparés aux points A et A' de la courbe courant - tension , i.e. même densité de courant mais potentiels différents , montrent une différence structurale . La couche qui se dégrade est composée de petits cristaux de $LiCl$ (point A pente positive de la courbe courant - tension) tandis que celle qui se reforme est de structure compacte (point A' pente négative de la courbe courant - tension) , comme on peut le voir sur les micrographies (a) et (a') de la figure III.7 . Après avoir décrit la courbe dans le sens des potentiels croissants , et si



(a) A : E = -3,3 V - I = 0,2 mA



(a'') A'' : E = -3,3 V - I = 0,02 mA



(a') A' : E = -2,36 V - I = 0,2 mA

FIGURE III.7 SYSTEME TYPE (a) SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] 1,5 M

Courbe courant - tension et diagrammes d'impédance (paramétrés en Herz). Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$. Durée du stockage : ≥ 7 jours à 70°C , ≥ 15 jours à 25°C , ≥ 27 jours à -40°C . Micrographies (a), (a'), (a'') de l'électrode de lithium aux points A , A' , A'' de la courbe courant - tension

l'on revient au potentiel du point A , mais à un courant plus faible , c'est à dire en A'' , la morphologie de l'électrode de lithium (micrographie (a'') figure III.7) est différente de celle observée en A , elle est compacte , et se rapproche de l'état observé en A' (micrographie (a') figure III.7) . Le phénomène de passivation de la couche dans la pente négative de la courbe courant - tension n'est pas réversible .

Si l'on remplace LiCl , par LiF ou Li₂S , les courbes courant - tension sont encore en forme de cloche et présentent un phénomène d'hystérésis . Néanmoins on retrouve une réversibilité partielle dans une zone limitée de potentiel. La repassivation de l'électrode semble donc en partie réversible (figure III.8) .

On constate dans le cas du soluté ionique LiF que le potentiel d'équilibre est plus négatif et les courants maxima atteints plus élevés que dans le cas de LiCl , ceci est également constaté dans le cas du soluté ionique Li₂S .

Dans le cas des systèmes du type (c) , soit par exemple le système SOCl₂ [SbCl₅ , LiCl] 1,5 M qui est représenté sur la figure III.9 , des états stationnaires contrôlés par le potentiel existent : en effet , les courbes courant - tension sont en forme de cloche et ne présentent pas de phénomène d'hystérésis . Les dépôts préparés aux points de polarisation C et C' de la courbe (c) (figure III.9 micrographies

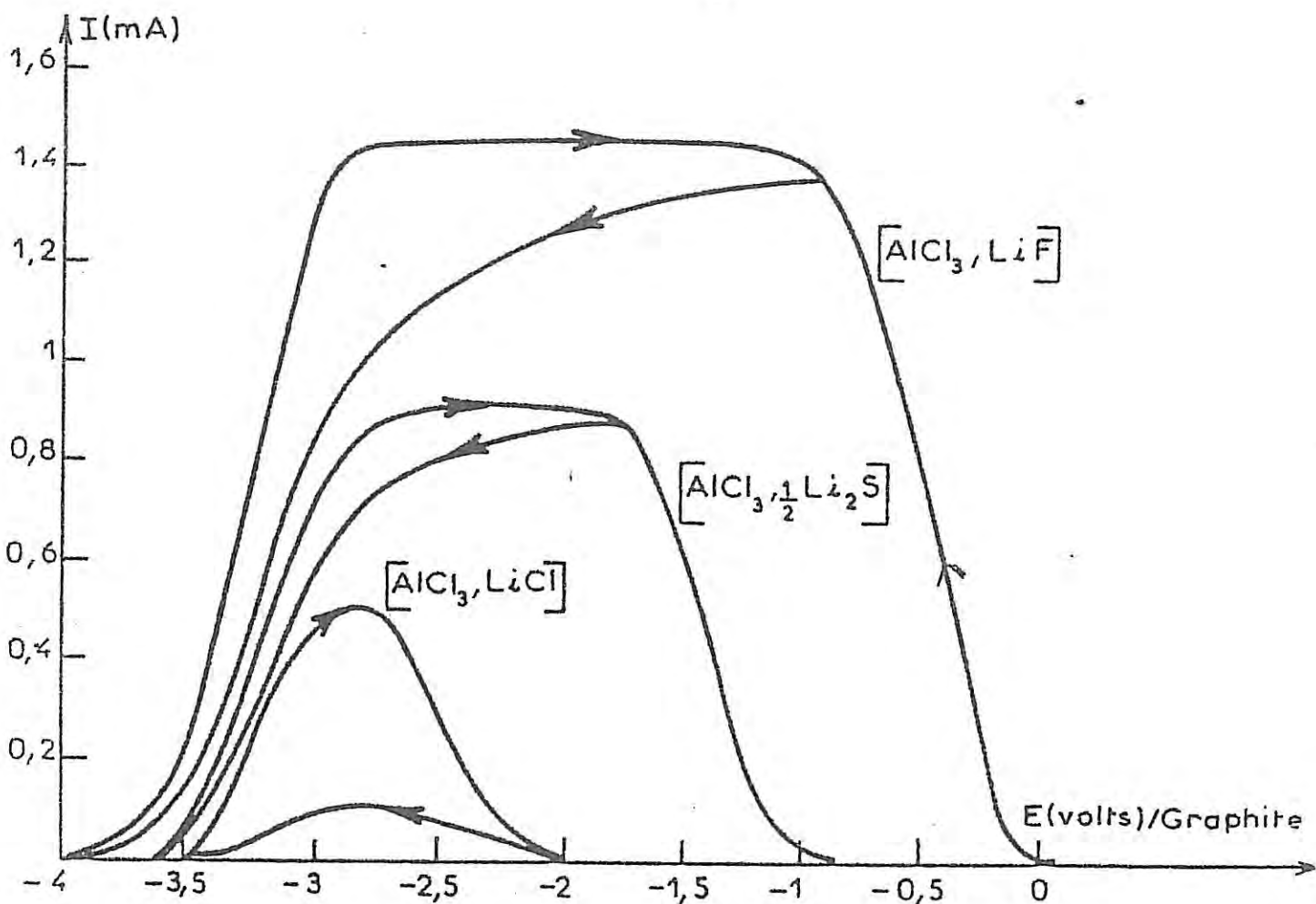
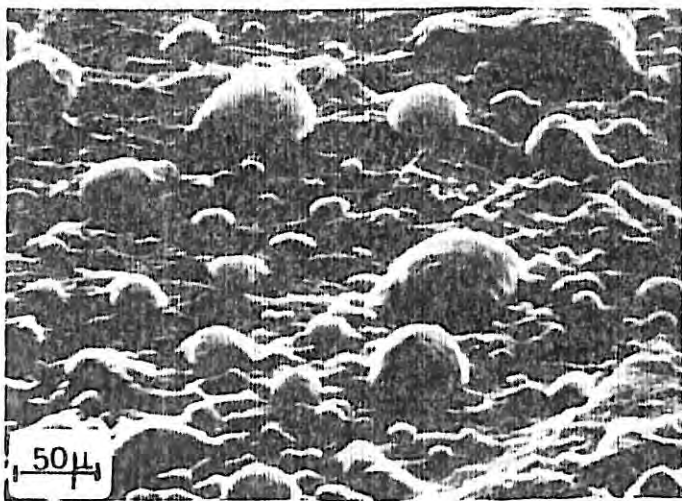
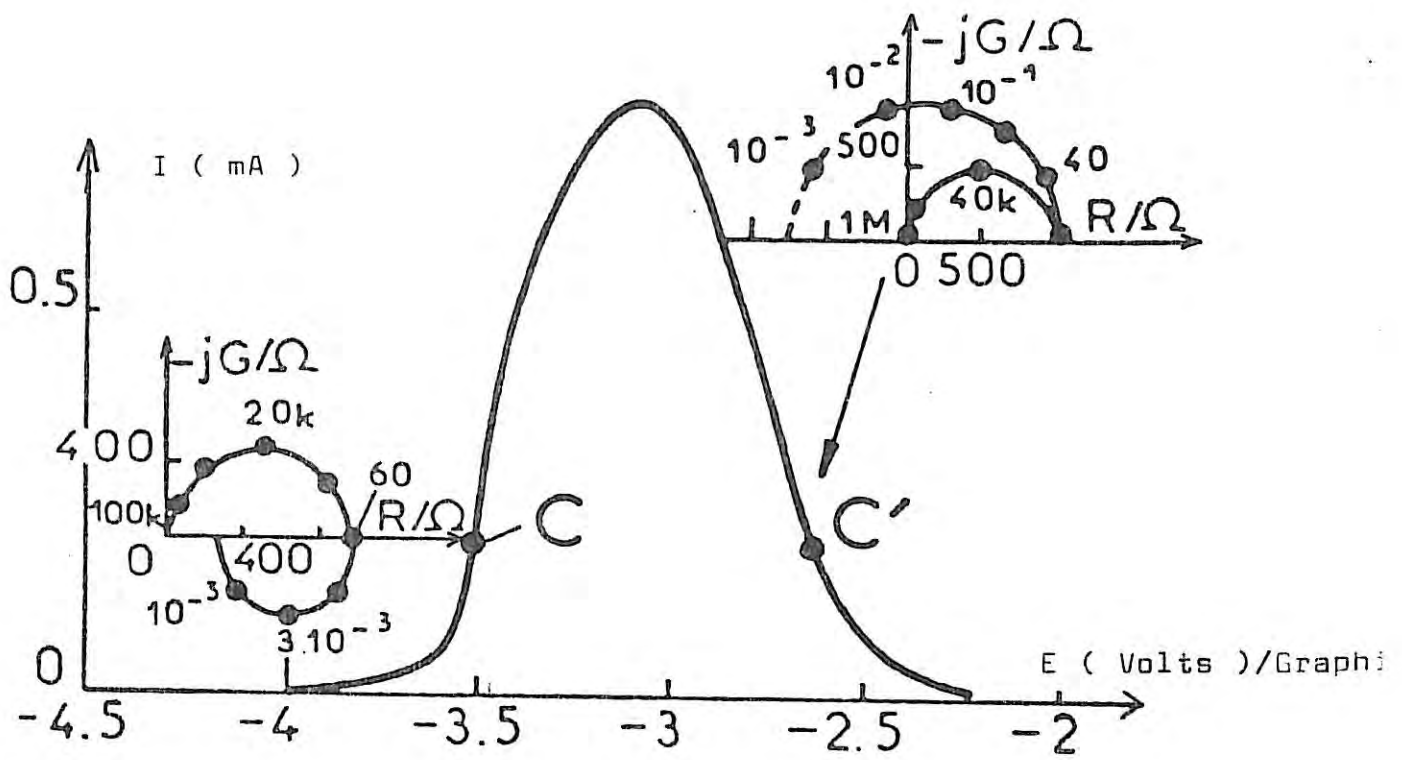


FIGURE III.8.

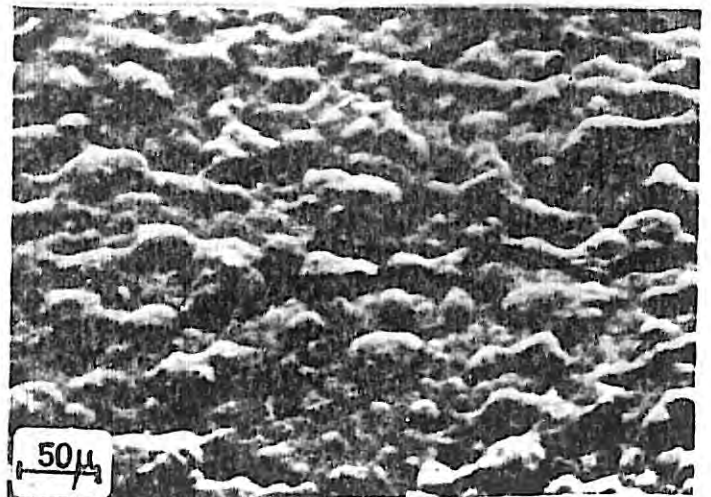
INFLUENCE DU SOLUTE IONIQUE ASSOCIE A L'ACIDE DE LEWIS $AlCl_3$ dans $SOCl_2$

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Durée du stockage : ≥ 7 jours à 70°C , ≥ 15 jours à 25°C , ≥ 27 jours à -40°C



(c) $E = -3,5 \text{ V}$ $I = 0,2 \text{ mA}$



(c') $E = -2,64 \text{ V}$ $I = 0,2 \text{ mA}$

FIGURE III.9

SYSTEME DU TYPE (c) $\text{SOCl}_2[\text{SbCl}_5, \text{LiCl}] 1,5 \text{ M}$

Courbe courant - tension et diagrammes d'impédance (paramétrés en Herz)
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$. Durée du stockage : ≥ 7 jours à 70°C , ≥ 15 jours à 25°C , ≥ 27 jours à -40°C . Micrographies (c) et (c') de l'électrode de lithium aux points C et C' de la courbe courant - tension .

(c) et (c')) ont même morphologie . Si le soluté ionique LiCl est remplacé par LiF ou Li₂S , les courbes courant - tension sont toujours en forme de cloche et réversibles .

Dans le cas des systèmes du type (a) (figure III.7) et du type (c) (figure III.9) , on constate sur les diagrammes d'impédance une boucle capacitive suivie d'une boucle inductive aux fréquences les plus basses (diagrammes A et C relevés aux points A et C des courbes (a) figure III.7 et (c) figure III.9) . Cette boucle inductive rend compte d'une activation lente de l'électrode avec le courant qui peut être due à la création de charges mobiles dans le film de LiCl [143, 144] La fréquence au sommet de la boucle inductive augmente lorsque la densité de courant croît , comme on peut le voir dans le tableau 1 où sont rassemblées les valeurs de f_0 (en Hertz) dans le cas des systèmes du type (a) et du type (c) , ce qui signifie que l'activation de la conductibilité du film s'accélère en fonction du courant [145] .

La capacité C relative à la boucle capacitive haute fréquence est liée au transfert de charges à travers le film . Comme on peut le voir dans le tableau 1 , celle - ci est indépendante du potentiel et de valeur trop faible pour être associée à la double - couche électrochimique à l'interface lithium - électrolyte . Elle caractérise vraisemblablement la couche de LiCl . De plus , le produit de la résistance R_t

Systemes	I/mA	C/ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_c I/\text{mV}$	F_o/Hz
AlCl ₃ , LiCl	0.2	0.12	420	0.05
	0.3	0.12	420	0.1
	0.4	0.11 ₀	425	0.3
SbCl ₅ , LiCl	0.2	0.25	200	0.003
	0.4	0.25	200	0.08
	0.65	0.23	200	1
WCl ₆ , LiCl	0.2	0.23	230	0.004
	0.55	0.24	230	0.5
NbCl ₅ , LiCl	0.2	0.22	250	0.003
	0.4	0.23	250	0.1
TaCl ₅ , LiCl	0.2	0.23	240	0.004
	0.4	0.23	240	0.08

TABLEAU 1

relative à cette boucle capacitive par le courant I reste constant (voir tableau I) , ce qui indique que le transfert de charges à travers le film s'active exponentiellement avec le potentiel d'électrode .

Par ailleurs dans la région à pente négative de la courbe courant -tension , la boucle capacitive observée aux fréquences les plus basses associée à la résistance négative est typique d'un phénomène de passivation de l'électrode par une couche [123] .

On constate , pour les systèmes où apparaît le phénomène de " delay - effect " , que les courbes courant -tension sont en forme de cloche et qu'une boucle inductive basse fréquence apparaît sur les diagrammes d'impédance (figure III.10) . Cet effet inductif caractérise une dépassivation de l'électrode probablement due à la conductivité accrue du film de LiCl en fonction du courant anodique . A tous courants , on constate que le potentiel de palier après décharge (E_{palier}) à courant I , est le même que celui observé sur la courbe courant - tension , de plus la fréquence au sommet de la boucle inductive croît en fonction du courant et la durée du " delay - effect " diminue (comparaison des diagrammes A et B et des courbes de décharge 2 et 3 de la figure III.10) .

Considérons maintenant les systèmes du type (b)

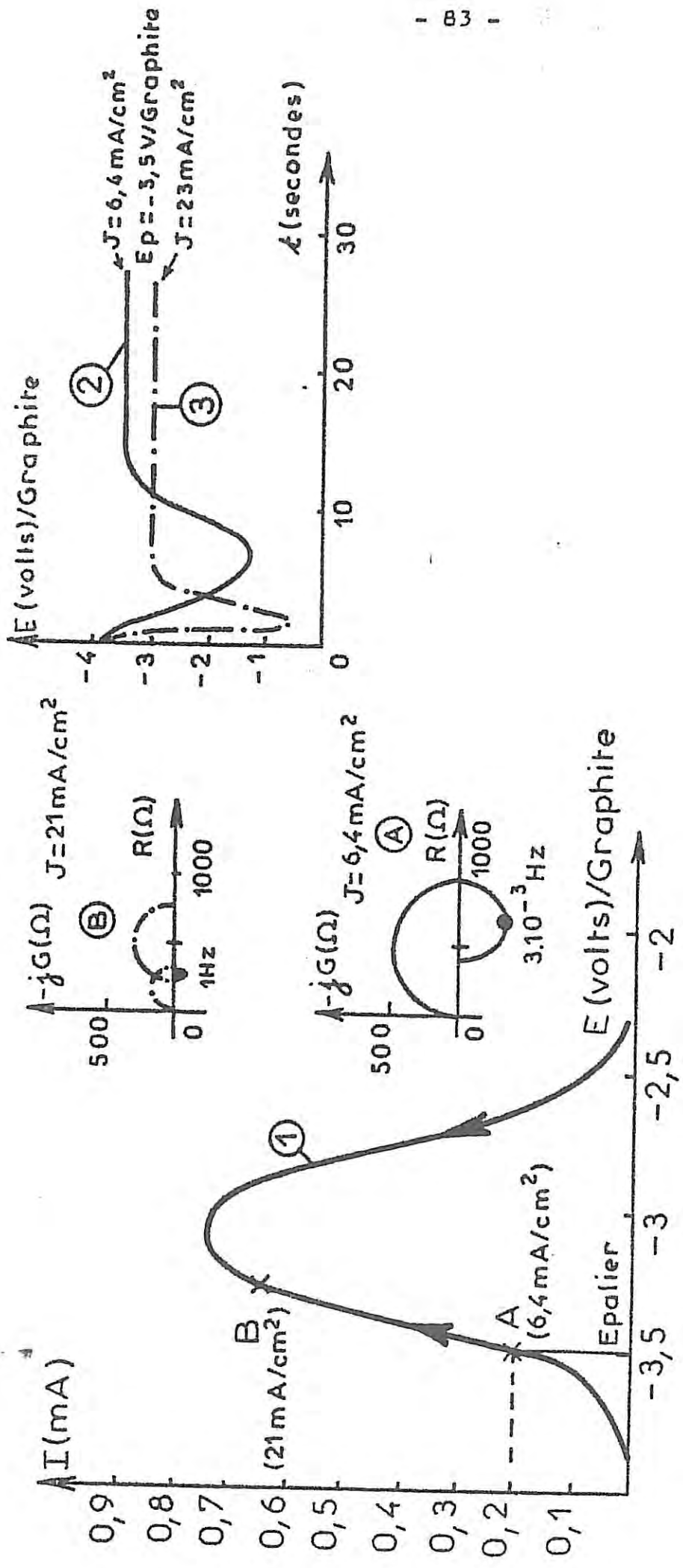


FIGURE III.10 SYSTEME TYPE (c) SOCl_2 SbCl_5 , LiCl 1,5 M

Courbe 1 : courbe courant - tension
 Diagrammes A et B relevés aux points A et B de la courbe 1 (paramétrés en Herz)
 Courbes 2 et 3 : courbes de décharge impulsionnelle galvanostatique
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$
 Durée du stockage : ≥ 7 jours à 70°C , ≥ 15 jours à 25°C , ≥ 27 jours à -40°C

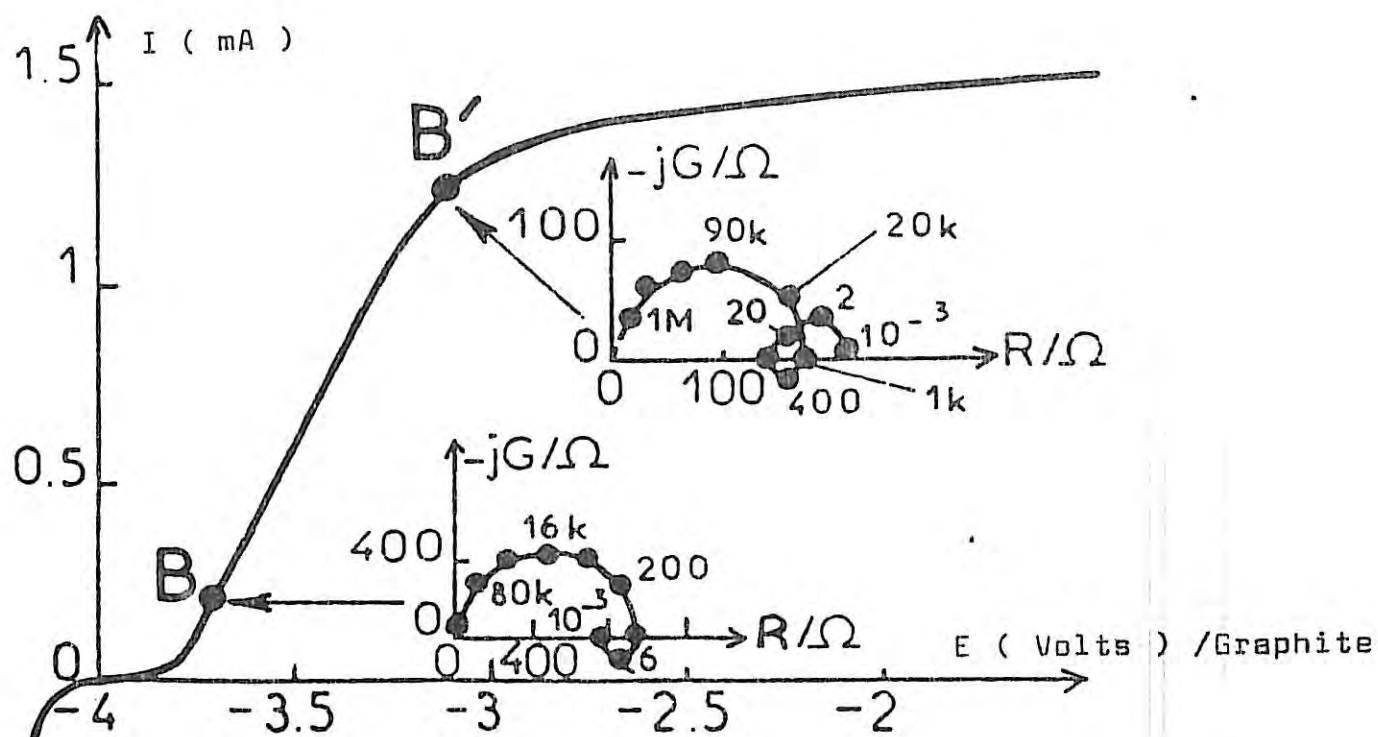
et (d) pour lesquels on n'observe pas de phénomène de " delay - effect " (respectivement figures III.11 et III.12) . Les dépôts préparés aux points B (courbe (b) figure III.11) et D (courbe (d) figure III.12) ont une morphologie particulière différente et distincte des autres types (a) et (c), ceux - ci ont une structure compacte (voir micrographies (b) et (d) figures III.11 et III.12)

Pour ces systèmes aucun phénomène de passivation ne se produit aux potentiels anodiques élevés , un plateau de courant est uniquement observé (courbe (b) figure III.11 et courbe (d) figure III.12) . Ce plateau est vraisemblablement dû à un transfert de charges à travers le film contrôlé par la diffusion , puisque sur les diagrammes d'impédance une boucle de diffusion est observée en basse fréquence (diagramme B' figure III.11 et diagramme D' figure III.12) .

Vérifions que cette boucle est une boucle de diffusion : il est connu [139] que l'impédance de diffusion s'écrit ,

$$Z_{diff} = R_d \frac{\text{th}\sqrt{j\omega z}}{\sqrt{j\omega z}}$$

Si l'on calcule Z_{diff} en prenant les valeurs des paramètres tels que : R_d et z à partir du diagramme B' relevé au point B' de la courbe (b) de la figure III.11 , on simule une boucle telle que celle représentée sur la figure III.13 . L'écart entre les

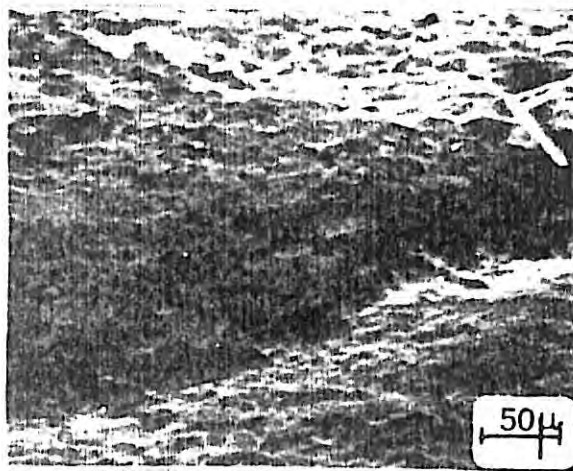
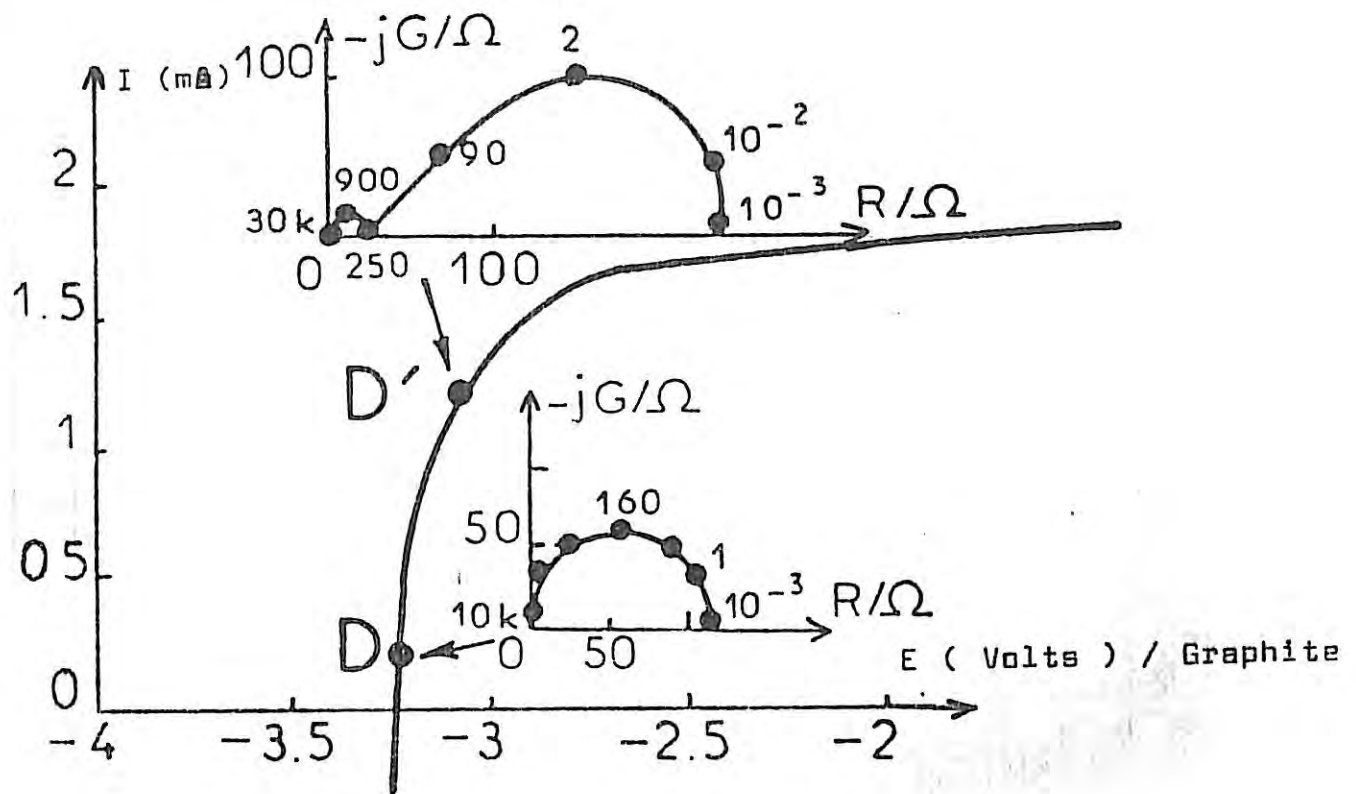


(b) $E = -3,7 \text{ V}$ $I = 0,2 \text{ mA}$

FIGURE III.11

SYSTEME DU TYPE (b) $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]$ 1,5 M

Courbe courant - tension et diagrammes d'impédance (paramétrés en He
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$. Durée du stockage : ≥ 7 jours à
 70°C , ≥ 15 jours à 25°C , ≥ 27 jours à -40°C . Micrographie (b) de
 l'électrode de lithium au point B de la courbe courant - tension .



(d) $E = -3,23$ V $I = 0,2$ mA

FIGURE III.12

SYSTEME DU TYPE (d) $\text{SOCl}_2 [\text{SiCl}_4 , 1.5 \text{LiCl}] 1,5 \text{ M}$

Courbe courant - tension et diagrammes d'impédance (paramétrés en Herz)
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$. Durée du stockage : ≈ 7 jours à 70°C , ≈ 15 jours à 25°C , ≈ 27 jours à -40°C ; Micrographie (d) de l'électrode de lithium au point D de la courbe courant - tension

boucles capacitives calculées et expérimentales ne dépasse pas 2 % , par conséquent nous pouvons dire que la boucle basse fréquence observée dans le cas des types (b) et (d) aux forts courants est une impédance de diffusion [146] .

Aucune distribution de la constante de temps n'apparaît sur la boucle capacitive haute fréquence , aussi l'électrode ne se comporte - t - elle pas comme une électrode métallique poreuse pour laquelle la constante de temps du transfert de charges doit être distribuée [130] . Aussi , de même que MOSHTEV et All. [126] , il est vraisemblable de considérer le film compact comme recouvert d'un film poreux fait d'un isolant à travers lequel la diffusion des espèces réagissantes (éventuellement Cl^- ou O^{2-}) vers la surface de l'électrode peut avoir lieu . En considérant les conditions de NERNST remplies , dans le cas d'un transfert de charges irréversible contrôlé par la diffusion , il est connu [133., 134] que l'impédance de l'électrode s'écrit :

$$Z = R_t + R_d \operatorname{th} \sqrt{j 2 \pi f \delta^2 D^{-1}} / \sqrt{j 2 \pi f \delta^2 D^{-1}} \quad (1)$$

où R_d est la résistance de diffusion , δ l'épaisseur de la couche de diffusion de NERNST et D le coefficient de diffusion des espèces transportées .

La fréquence f_1 au sommet de la boucle de diffusion dans le plan complexe est telle que [129] :

$$2 \pi f_1 \delta^2 D^{-1} = 2,53 \quad (2)$$

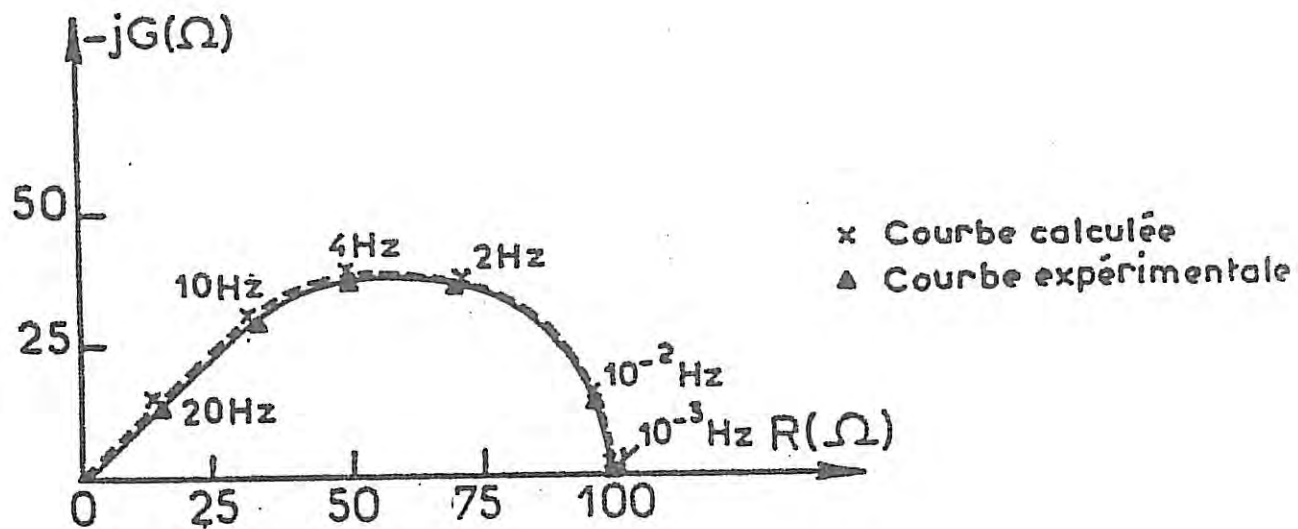


FIGURE III.13

SYSTEME DU TYPE (b) $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3 , \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}] 1,5 \text{ M}$

Boucle de diffusion basse fréquence calculée et expérimentale
relative au diagramme d'impédance B' de la figure III.11

celle - ci est une fonction croissante du courant dans ces systèmes .

La densité de courant " i " est corrélée aux résistances R_t et R_d par :

$$i = F D C_{\infty} \delta^{-1} (1 + R_t / R_d)^{-1} \quad (3)$$

où C_{∞} est la concentration des espèces transportées , et indépendante de la densité de courant .

Les équations (2) et (3) permettent de déterminer les quantités : $C_{\infty} \delta$ et $C_{\infty}^2 D$. La variation de ces quantités en fonction du courant est représentée sur la figure ILL14. La dégradation du film en fonction du courant en fait correspond à une couche de diffusion plus faible . Une telle diminution du coefficient de diffusion D montre que le processus de diffusion devient plus difficile à travers une couche plus dense .

En outre , la boucle capacitive haute fréquence confirme une modification des propriétés électriques du film comme on peut le voir dans le tableau 2 : sauf pour le type (b) $SOCl_2 [AlCl_3 , \frac{1}{2} Li_2O]$ qui se traduit par un produit $R_t I$ plus faible et/ou une capacité plus élevée qu'avec les systèmes des types (a) et (c) .

Une des différences entre les types (b) et (d) réside dans le fait qu'une boucle inductive dans un domaine de fréquences relativement élevées (≈ 100 Hz) apparaît sur les

Systemes	R_c I/mV	C/ μF cm ⁻²
AlCl ₃ , 0.5 Li ₂ O	200	0.32
SbCl ₅ , 0.5 Li ₂ O	40	0.57
WCl ₆ , Li ₂ O	47	0.59
NbCl ₅ , 0.5 Li ₂ O	51	0.49
TaCl ₅ , 0.5 Li ₂ O	49	0.52
SiCl ₄ , 1.5 LiCl	27	260
SiCl ₄ , 0.75 Li ₂ O	24	450
BCl ₃ , LiCl	28	230
BCl ₃ , 0.5 Li ₂ O	25	330
PCl ₅ , LiCl	30	200
PCl ₅ , 0.5 Li ₂ O	27	280

TABLEAU 2

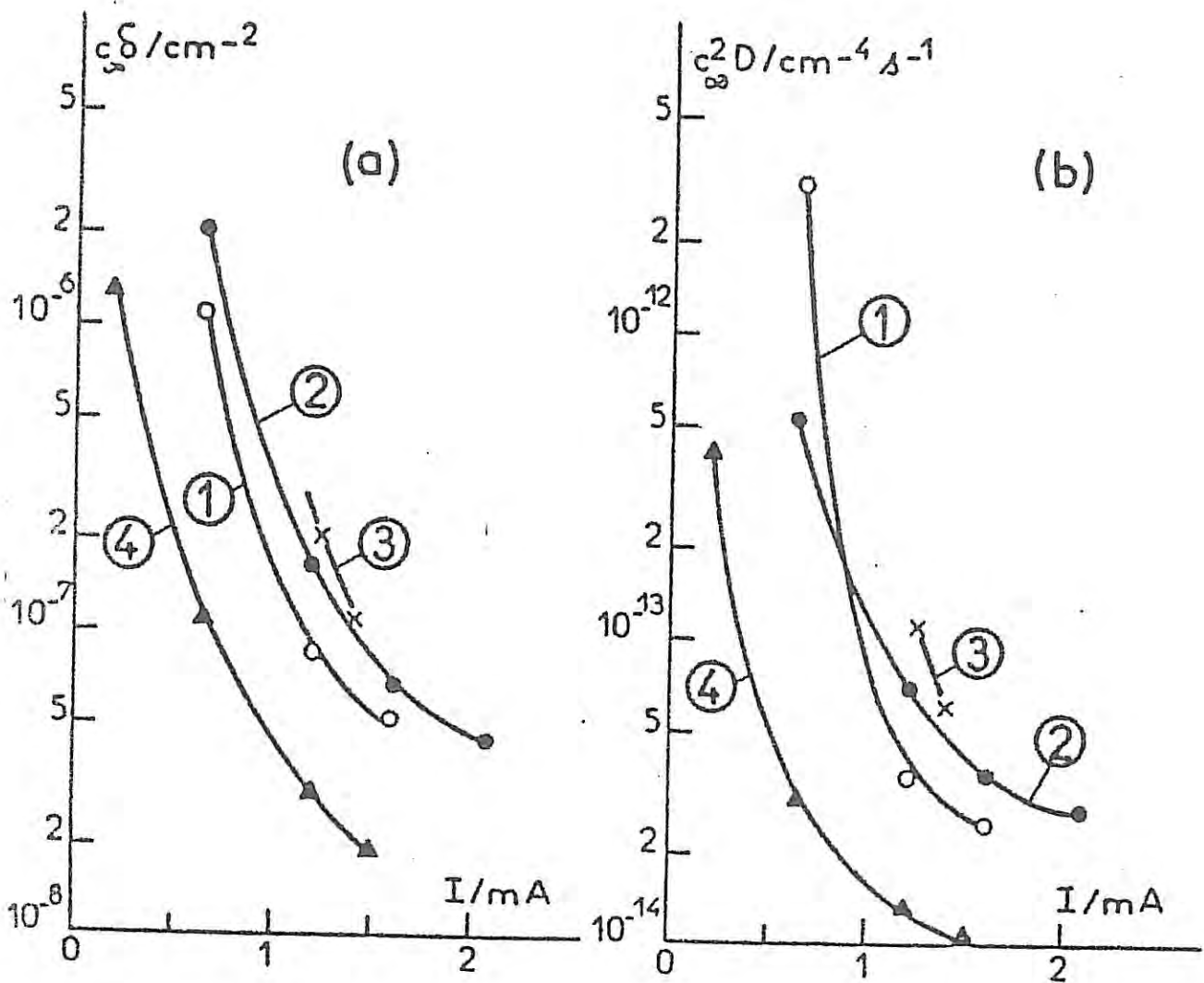


FIGURE III 14

Variation de $c_{\infty} \delta$ et $c_{\infty}^2 D$ en fonction du courant déterminée à partir des équations 2 et 3

diagrammes d'impédance relevés dans le cas du type (b) (voir diagrammes B et B' figure III.11) . Ceci suggère une faible activation de l'électrode quand le potentiel croît , cependant celle - ci est suffisamment rapide pour éliminer pratiquement tout " delay - effect " . Une autre distinction peut être aussi faite en ce qui concerne le comportement de l'électrode au voisinage du potentiel d'équilibre : dans le cas du type (d) un transfert de charges plus rapide et réversible apparaît sur la courbe courant - tension (figure III.12) et ceci est confirmé par le fait que la résistance de transfert de charges " R_t " est indépendante du courant jusqu'à des courants anodiques inférieurs à 0,09 mA [147] .

Dans le mélange de solvants $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$, les types (a) et (c) se retrouvent comme on peut le voir sur la figure III.15 . Par contre les types (b) et (d) se réduisent au type (d) , car sur les diagrammes d'impédance on n'observe plus la boucle inductive qui apparaît dans le cas du type (b) dans SOCl_2 seul .

III.2.2 INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

Les figures III.16 (a) et III.16 (b) montrent

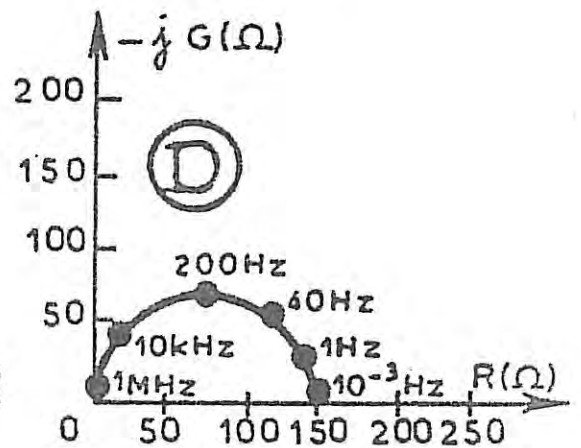
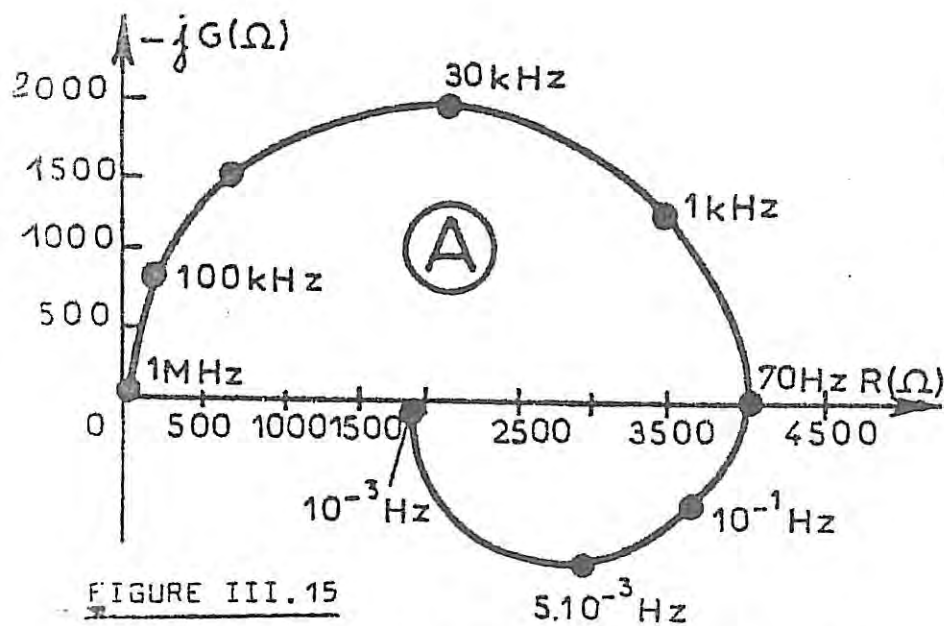
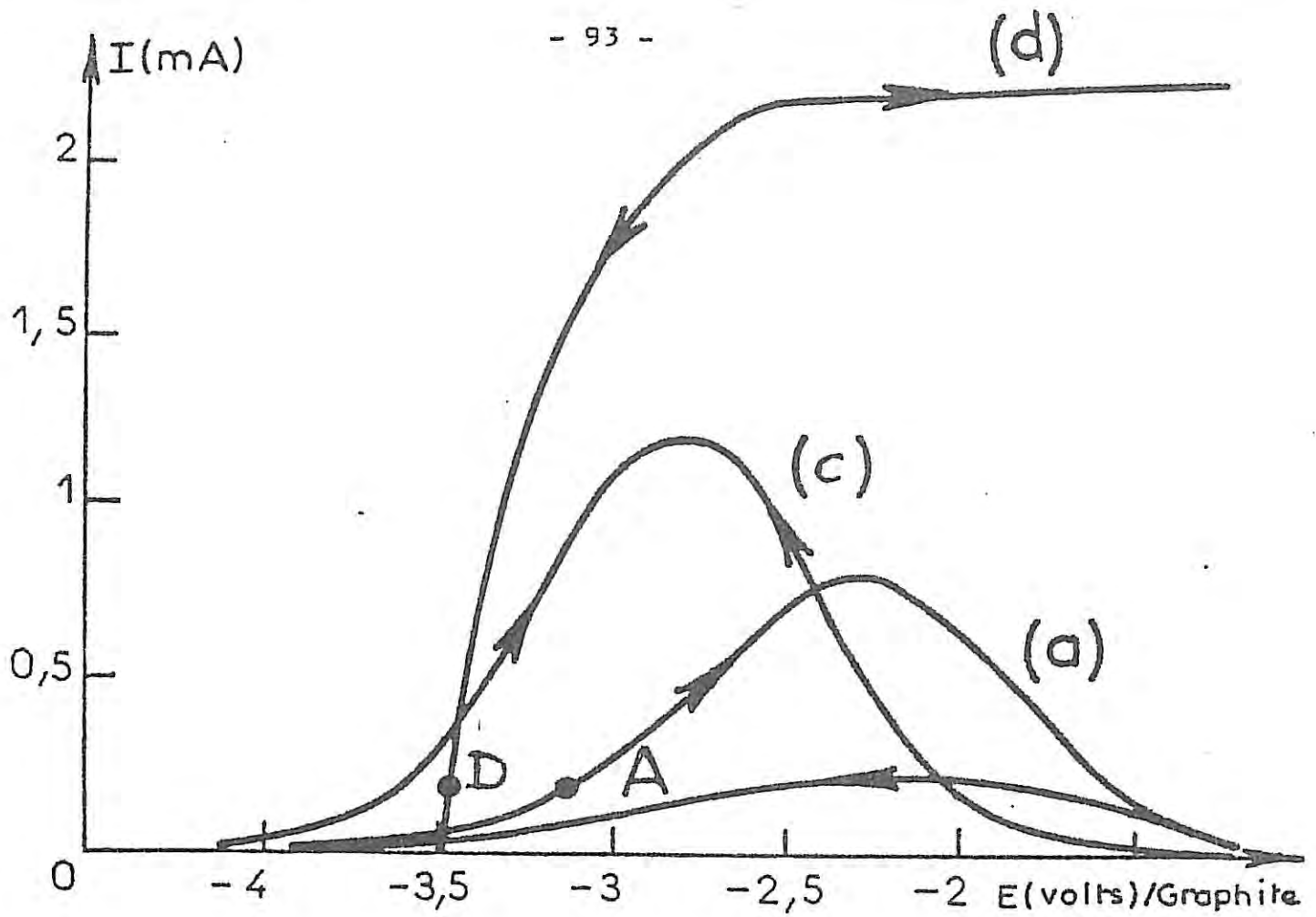


FIGURE III.15

SYSTEMES $SOCl_2 + SO_2Cl_2$ [Y, LiCl] 1,5 M

Courbe (a) : Y = $AlCl_3$ Courbe (c) : Y = $SbCl_5$, Courbe (d) : Y = $SiCl_4$

Diagrammes A , C , D relevés respectivement aux points A , C , D des courbes

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Durée du stockage : ≥ 7 jours à $70^\circ C$, ≥ 15 jours à $25^\circ C$, ≥ 27 jours à $-40^\circ C$

l'influence du temps de stockage dans le cas de deux systèmes de type (c) et (d) , soit respectivement $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5 , \text{LiCl}]_{1,5\text{M}}$ et $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5 , \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]_{1,5\text{M}}$. Les courbes courant - tension et les diagrammes d'impédance sont relevés à 25°C . Pour de faibles durées de stockage , ces deux systèmes ont même comportement (comparaison des courbes 1 et 1' des figures III.16 (a) et III.16 (b)) . Les courbes courant - tension présentent un palier aux forts courants . Lorsque le temps de stockage augmente, comme on peut le voir sur la figure III.16 (a) , la courbe devient en forme de cloche à partir de dix jours de stockage (courbe 2) et ne varie plus pour une durée minimale de quinze jours (courbe 3) .

Par contre dans l'autre cas (Li_2O type (d)) la courbe présente un palier aux forts courants quel que soit le temps de stockage . Les courants atteints diminuent lorsque le temps de stockage augmente (courbes 2 et 2' figure III.16 (b)) et la courbe devient encore indépendante du temps de stockage au bout de quinze jours . Les mesures d'impédance confirment que le transfert de charges aux temps courts de stockage est contrôlé par la diffusion : les diagrammes d'impédance A et A' relevés aux points A et A' des courbes 1 et 1' (figures III.16 (a) et III.16 (b)) présentent une boucle capacitive de diffusion . Puis dans le cas du type (c) , pour des durées de stockage plus longues la boucle de diffusion disparaît (diagramme B relevé au point B de la courbe 3 figure III.16 (a)) . Les modifications de l'impédance en fonction du temps de stockage

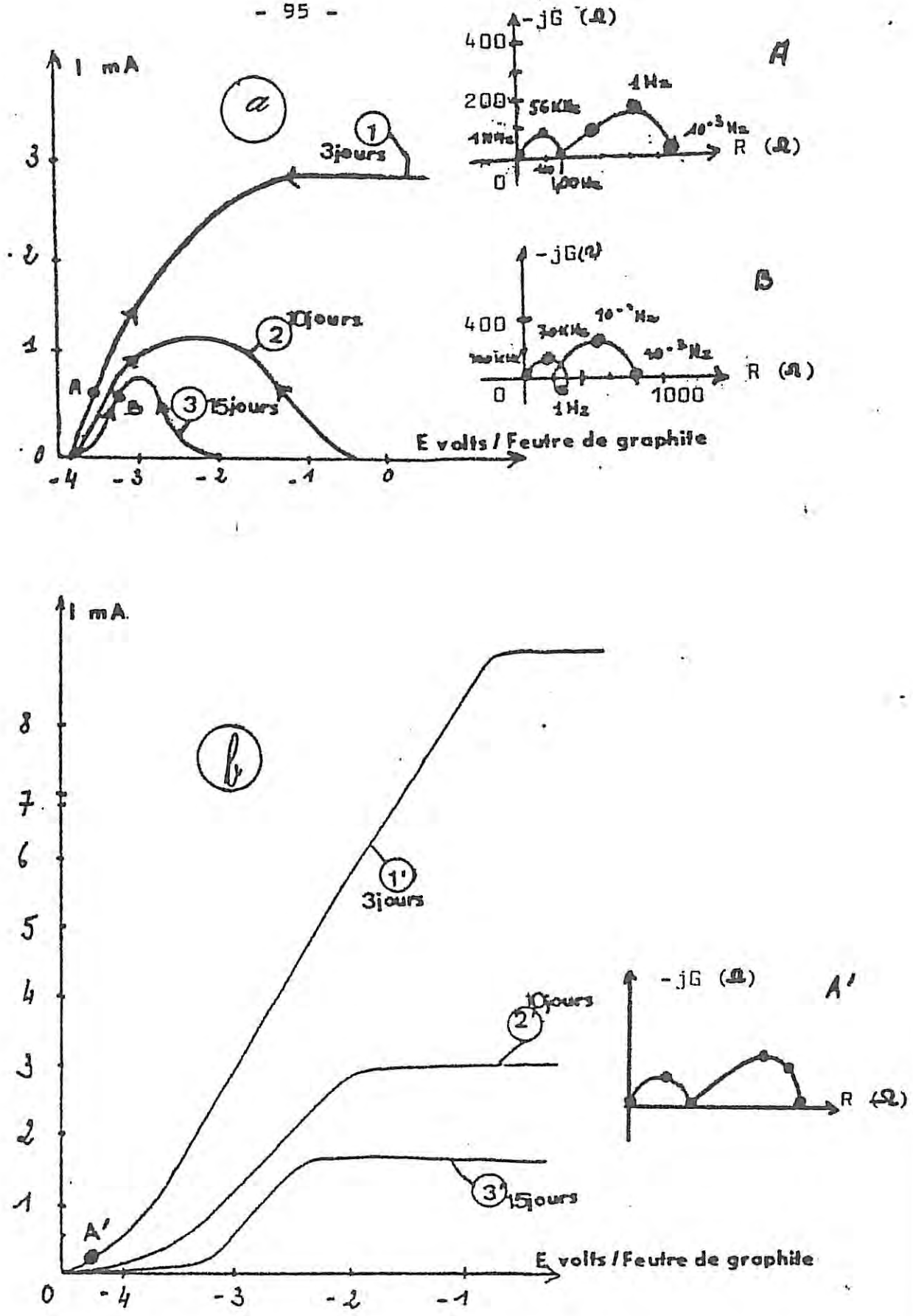


FIGURE III.16

INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

(a) Système type (c) SOCl_2 $[\text{SbCl}_5, \text{LiCl}]$ 1,5 M
 (d) Système type (d) SOCl_2 $[\text{SbCl}_5, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]$ 1,5 M
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

montrent que le produit de la résistance, R_t , relative à la boucle capacitive observée aux fréquences les plus élevées par le courant I augmente ; par ailleurs la capacité, C , diminue comme le montre le tableau 3 dans le ^{cas de} deux électrodes de lithium caractéristiques des types (a) et (c) . Ces deux paramètres traduisent la modification des propriétés électriques du film passif qui se forme sur l'électrode de lithium pendant le stockage. Une influence du temps de stockage ^{de} l'électrode existe également avec le type (d) (figure III.16 (b)) mais le film de LiCl se stabilise à un stade où le transfert de charges reste contrôlé par la diffusion .

Rappelons corrélativement qu'aux temps courts de stockage , les systèmes de type (a) et (c) ne présentent pas encore de phénomène de " delay - effect " .

III.2.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE

A titre d'exemple , sont représentées sur la figure III.17 (a) , les courbes courant - tension relatives au système du type (c) $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5 , \text{LiCl}] 1,5 \text{ M}$, relevées après une durée de stockage égale à sept jours à différentes températures qui sont : -40°C (courbe 1) , 25°C (courbe 2) et 70°C (courbe 3) . On constate qu'une élévation de la température de stockage provoque un déplacement des courbes courant - tension vers des potentiels moins négatifs . Par ailleurs , les courants

Systemes	Durée du stockage/jour	R_t I/mV	C/ μF cm ⁻²
AlCl ₃ , LiCl	3	50	0.55
	15	420	0.12
SbCl ₅ , LiCl	3	100	0.58
	15	200	0.24

TABLEAU 3

maxima atteints sont d'autant plus bas que la température de stockage est plus élevée (comparaison des courbes 1 et 3) . A faibles courants , les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive (diagramme A relevé au point A de la courbe 1) pour des stockages effectués à -40°C et 25°C . Aux courants plus élevés , le diagramme révèle en basse fréquence une boucle capacitive correspondant à un transfert limité par la diffusion . Par contre pour une même durée de stockage à 70°C , où la courbe courant - tension est en forme de cloche , la boucle inductive observée en basse fréquence apparaît sur le diagramme d'impédance (diagramme B relevé au point B de la courbe 3) . Le produit $R_t I$ passe de 50 mV à 200mV , et la capacité C de $10\mu\text{F} / \text{cm}^2$ à $0,25\mu\text{F} / \text{cm}^2$, lorsque la température de stockage croît de -40°C à 70°C .

On peut noter qu'en transitoire (chapitre précédent) à 70°C on observe un " delay - effect " au bout de sept jours de stockage , alors qu'à -40°C et 25°C on observe seulement une réponse capacitive .

Dans le cas des systèmes du type (d) soit SOCl_2 [SbCl_5 , $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$] par exemple , où il n'existe pas de " delay - effect " , les courbes courant - tension (courbes 1' , 2' , 3' figure III.17 (b)) suivent la même évolution avec la température . Elles sont déplacées vers des potentiels moins négatifs par élévation de la température et les courants atteints sur le palier sont d'autant plus faibles .

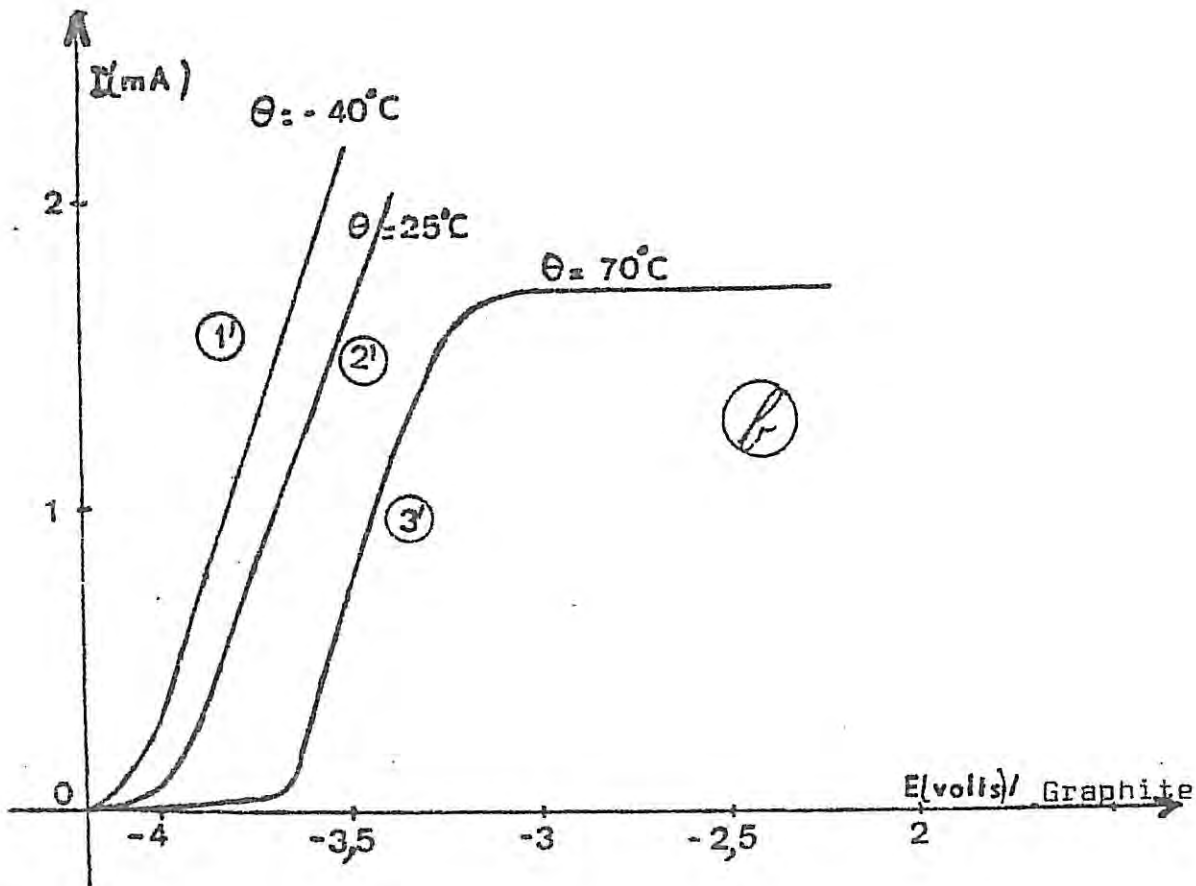
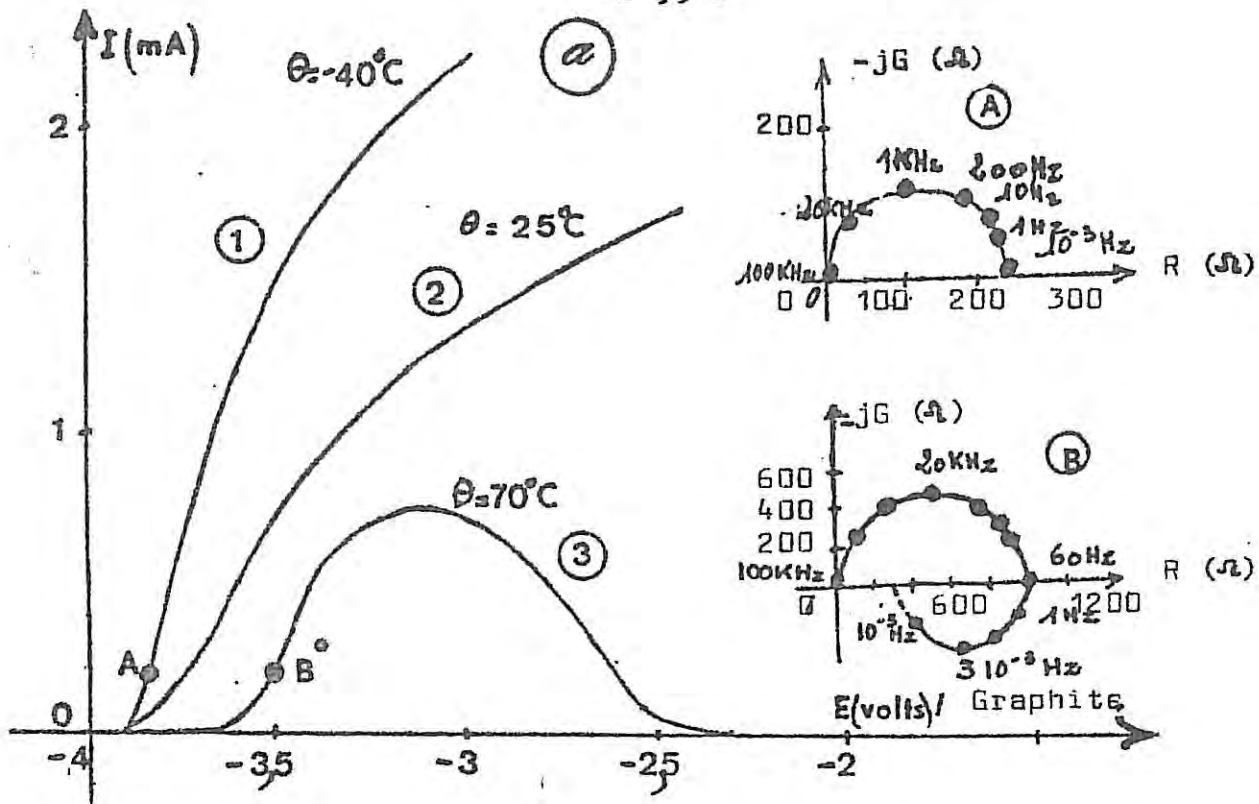


FIGURE III.17

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE STOCKAGE

(a) Système type (a) SOCl_2 $[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}]$ 1,5 M
 (b) Système type (b) SOCl_2 $[\text{AlCl}_3, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]$ 1,5 M
 Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$
 Durée du stockage : 7 jours

Ces observations ont été également effectuées dans le mélange de solvants $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Par conséquent quel que soit le système étudié, on peut dire qu'une élévation de la température de stockage accélère la formation de la couche passivante sur l'électrode de lithium, et avec le type (c) on peut passer d'un transfert limité par la diffusion à une limitation par la conduction dans une couche dense.

III.2.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Les solutions sont totalement neutralisées au sens de l'acido - basicité : les concentrations des électrolytes étudiés sont : 0.25 M, 0.5 M, 1.5 M, 1.8 M et 2 M. Aucune modification du comportement cinétique de l'électrode n'a été observée pour des concentrations supérieures à 1 M. A titre d'exemple sur la figure III.18 sont représentées les courbes courant - tension relevées à la température ambiante après stabilisation (sept jours à 70°C ou quinze jours à 25°C ou vingt-sept jours à -40°C) d'un système de type (c) qui est ici $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5, \text{LiCl}]$. Ces courbes sont déplacées vers des potentiels d'autant plus anodiques que la concentration diminue (courbe 1 : $c = 1$ à 2 M, courbe 2 : $c = 0.5$ M, courbe 3 : $c = 0.25$ M figure III.18). La courbe reste en forme de cloche quelle que soit la concentration de l'électrolyte. Cette évolution des courbes est également observée dans le cas des systèmes du type (a), de même que dans les mélanges $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

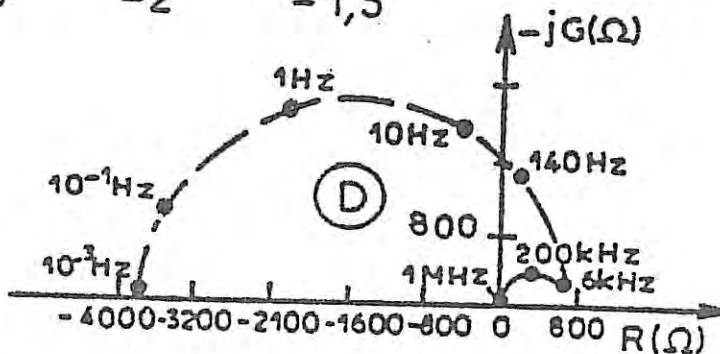
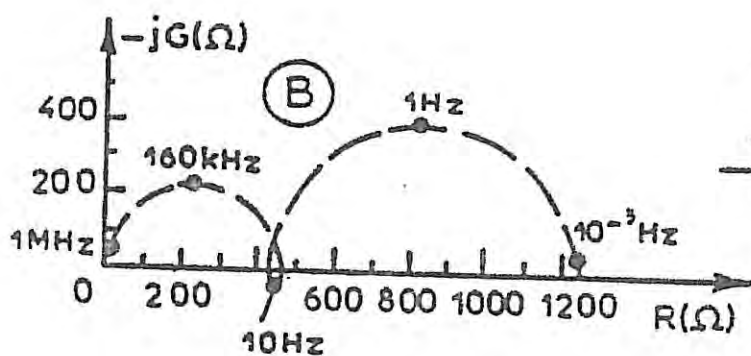
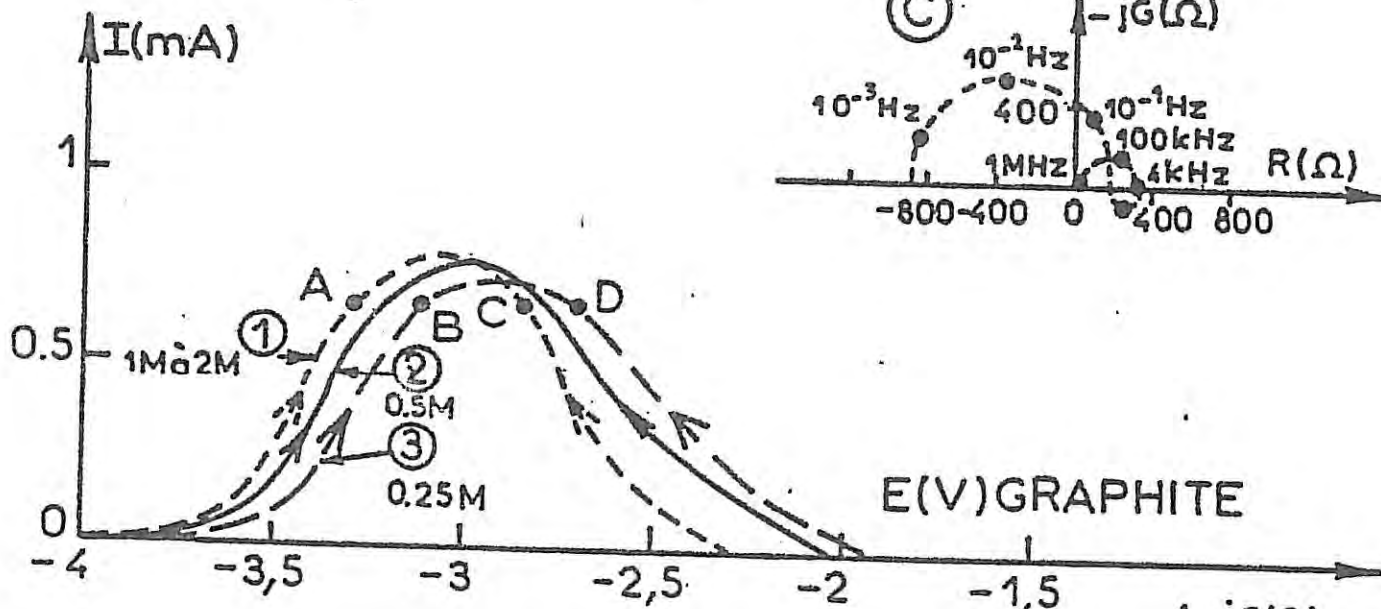
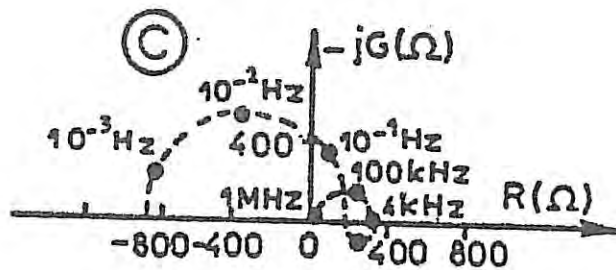
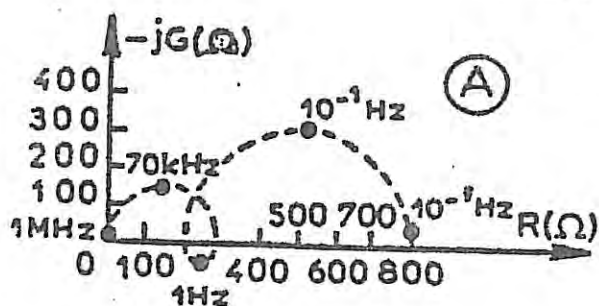


FIGURE III.18

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Système type (c) SOCl_2 [SbCl_5 , LiCl] 1,5 M

Courbe 1 : c = 1 à 2M

Diagrammes A et C relevés aux points A et C de la courbe 1

Courbe 2 : c = 0,5M

Courbe 3 : c = 0,25M

Diagrammes B et D relevés aux points B et D de la courbe 3

Surface de l'électrode : 0,0314 cm^2

Durée du stockage : 77 jours à 70°C, 715 jours à 25°C ,
27 jours à - 40°C

Pour les systèmes (a) et (c) , les réactions de dépassivation et de repassivation de l'électrode sont facilitées par une augmentation de la concentration de l'électrolyte , puisque les courbes courant - tension sont déplacées vers des potentiels moins anodiques et que les courants maxima atteints sont d'autant plus faibles que la concentration est plus basse . Les réactions de destruction et de repassivation de l'électrode sont plus faciles à concentration élevée ,

Analysons l'évolution de l'impédance en fonction de la concentration (soit les diagrammes A et C relevés aux points A et C de la courbe 1 : $c = 1$ à 2 M , et les diagrammes B et D de la courbe 3 ; $c = 0.25$ M) . On constate que l'abaissement de la concentration se traduit par une augmentation des fréquences caractéristiques , ce qui peut s'expliquer par le fait que les réactions d'activation et de repassivation se produisent à des potentiels plus élevés . Sur le diagramme B , on constate que l'activation est plus faible que sur le diagramme A , car l'ampleur de la boucle inductive est diminuée par l'abaissement de la concentration . De plus , la fréquence caractéristique de cette boucle inductive augmente lorsque la concentration diminue ce qui signifie que la vitesse de la réaction est plus rapide . dans la région à pente négative , pour $c = 0.25$ M seules deux boucles capacitives apparaissent (diagramme D relevé au point D courbe 3 figure III.18) quel que soit le courant .

Dans le cas des systèmes (b) et (d) , les courbes courant -tension sont encore déplacées vers des potentiels plus négatifs et les paliers de courant sont plus faibles lorsque la concentration diminue .

Dans le mélange de solvants $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$, le comportement de l'électrode de lithium dans les différents types de systèmes est le même que dans SOCl_2 seul .

III.2.5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECHARGE

Les éléments ont été stockés à -40°C ou 25°C ou 70°C , et les durées de stockage sont supérieures ou égales respectivement à vingt-sept jours ou quinze jours ou sept jours . Les tracés des courbes courant - tension et des diagrammes d'impédance correspondants ont été effectués à -40°C . Le comportement des éléments en décharge ne dépend pas des conditions de stockage . Par ailleurs, il a été constaté que les mesures effectuées à 70°C ou 25°C conduisent à des courbes courant - tension et des diagrammes d'impédance identiques .

Analysons le comportement de l'électrode de lithium dans un système de type (a) par exemple $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}] 1.5\text{M}$, et dans un système de type (d) soit $\text{SOCl}_2[\text{SbCl}_5, \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O}] 1.5\text{M}$. Comme le montre la figure III.19 pour les types (a) et (d)

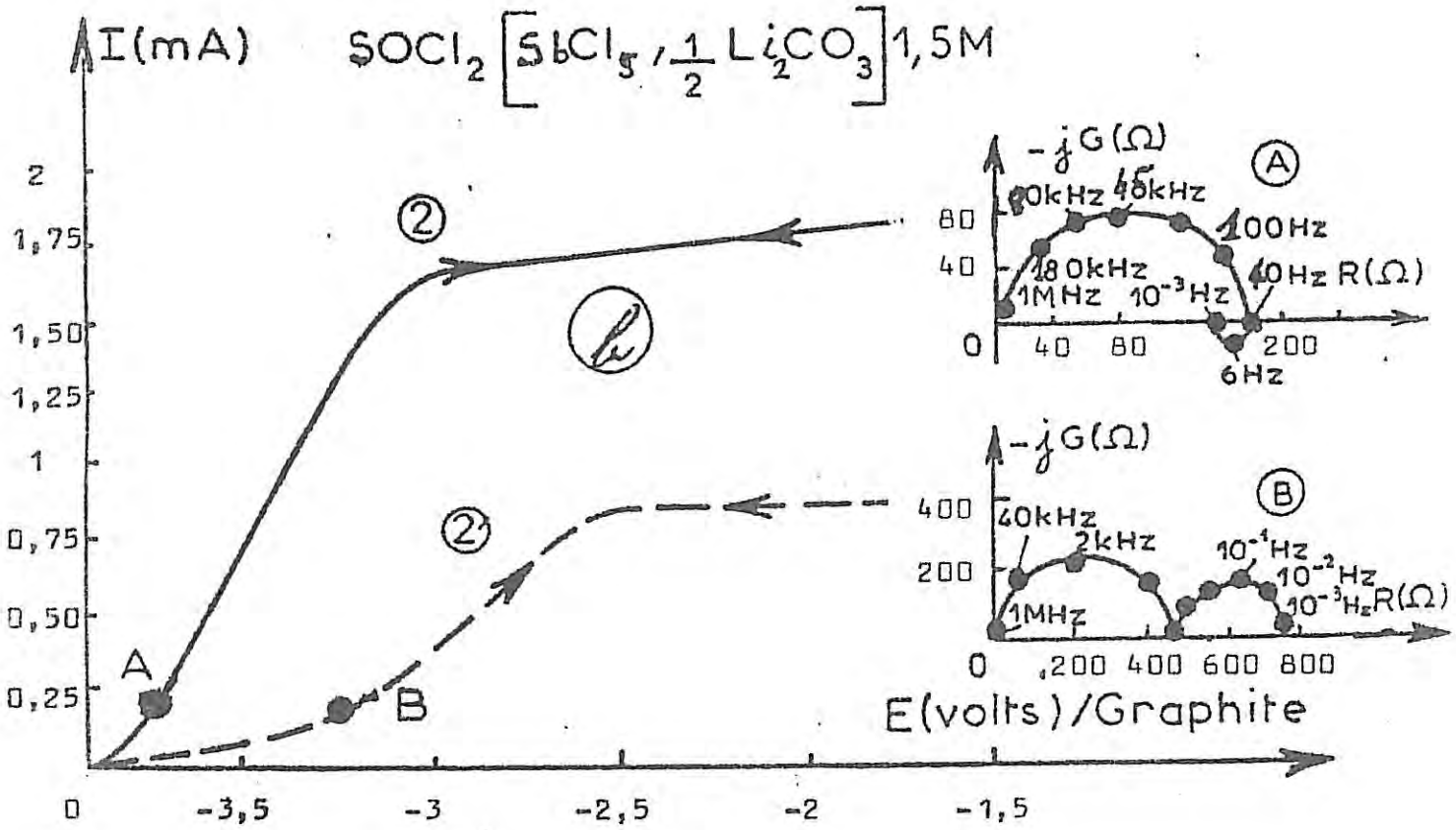
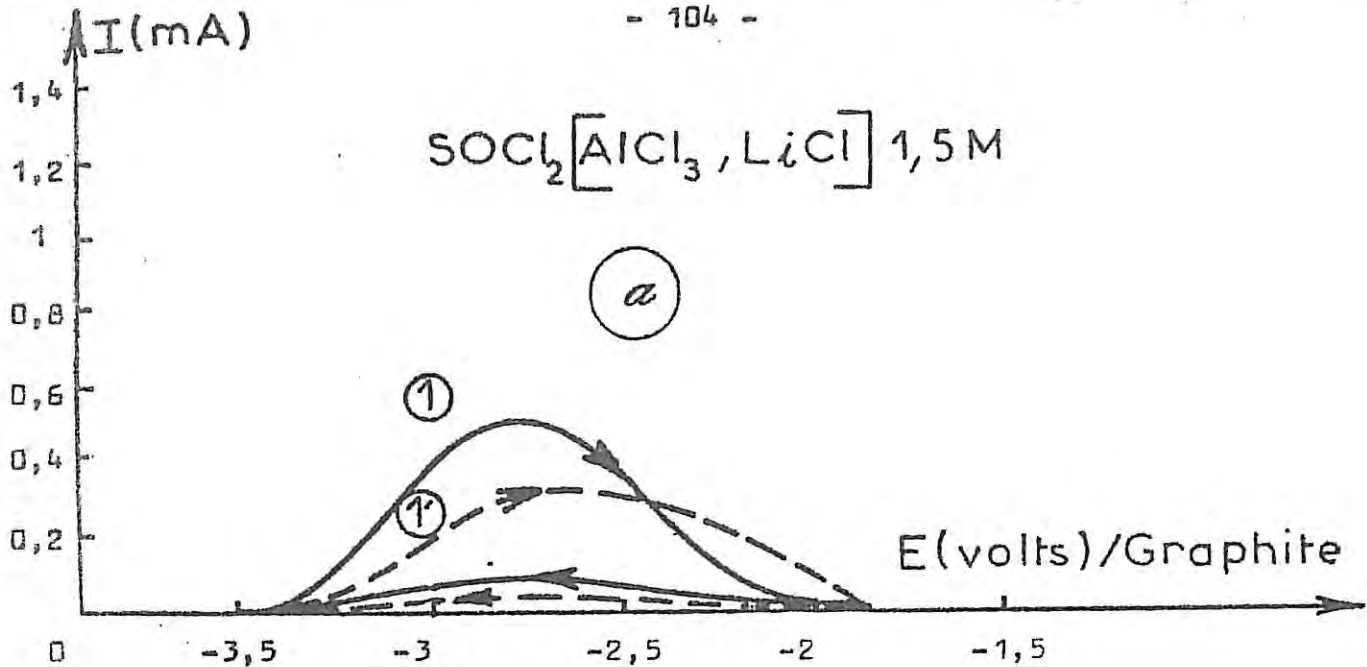


FIGURE III.19

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DECHARGE

(a) Système type (a) $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3, \text{LiCl}] 1,5 \text{ M}$

(d) Système type (d) $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{CO}_3] 1,5 \text{ M}$

Courbes 1 et 2 : température de décharge 25°C ou 70°C

Courbes 1' et 2' ; température de décharge -40°C

Diagrammes A et B relevés aux points A de la courbe 2 et B de la courbe 2'

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Durée du stockage : 77 jours à 70°C , 715 jours à 25°C

727 jours à -40°C

(respectivement figures III.19 (a) et III.19 (b)) , les courants maxima atteints sont plus faibles lorsque la décharge est effectuée à -40°C . En outre la polarisation anodique est plus élevée lorsque la température de décharge est -40°C . Entre -40°C et 25°C , il y a activation thermique des réactions de dépassivation . Le comportement de la couche est différent selon la température de décharge . L'effet inductif correspondant à l'activation de l'électrode avec le potentiel ne se produit pas à basse température .

L'impédance confirme la dépendance en fonction de la température des propriétés du film passif . A chaque température de décharge , le produit $R_t I$ est indépendant du courant . Il décroît quand la température passe de -40°C à 25°C , comme on peut le voir sur la figure III.20 (a) . La capacité du film ne dépend pas non plus du courant et elle diminue en fonction de la température de décharge (figure III.20 (b)) . Cette diminution de la capacité C , et cette diminution de la résistance R_t en fonction de la température indique que le comportement de l'électrode reste déterminé par la structure du film qui semble devenir moins isolant en fonction de la température de décharge .

III.2.6 ELECTROLYTES VIEILLIS

Les systèmes du type (a) SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] ou

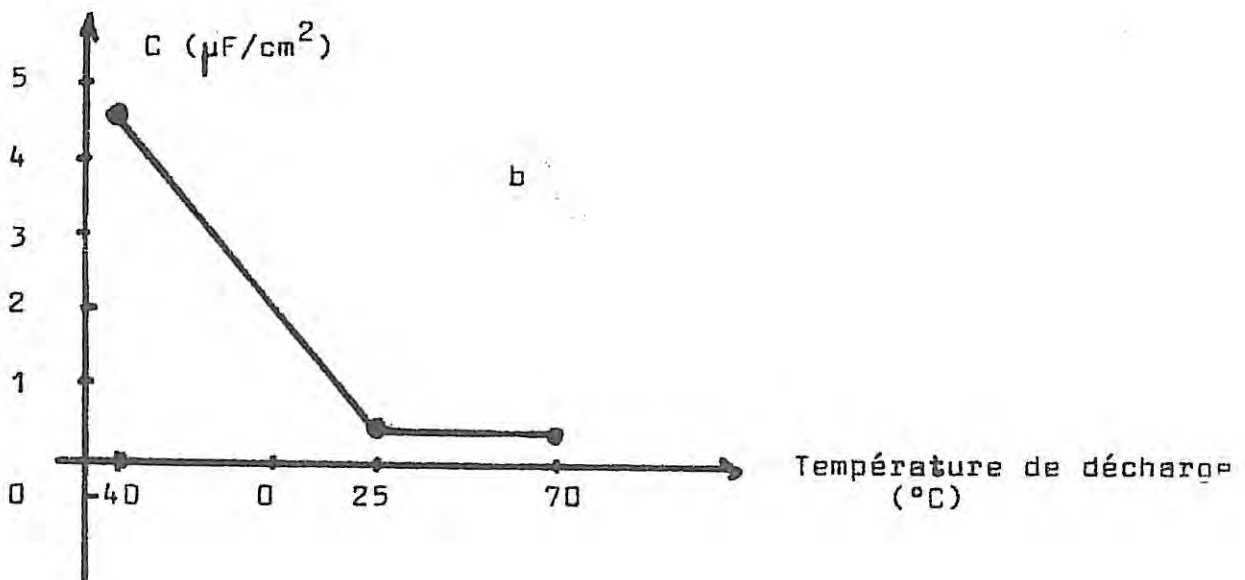
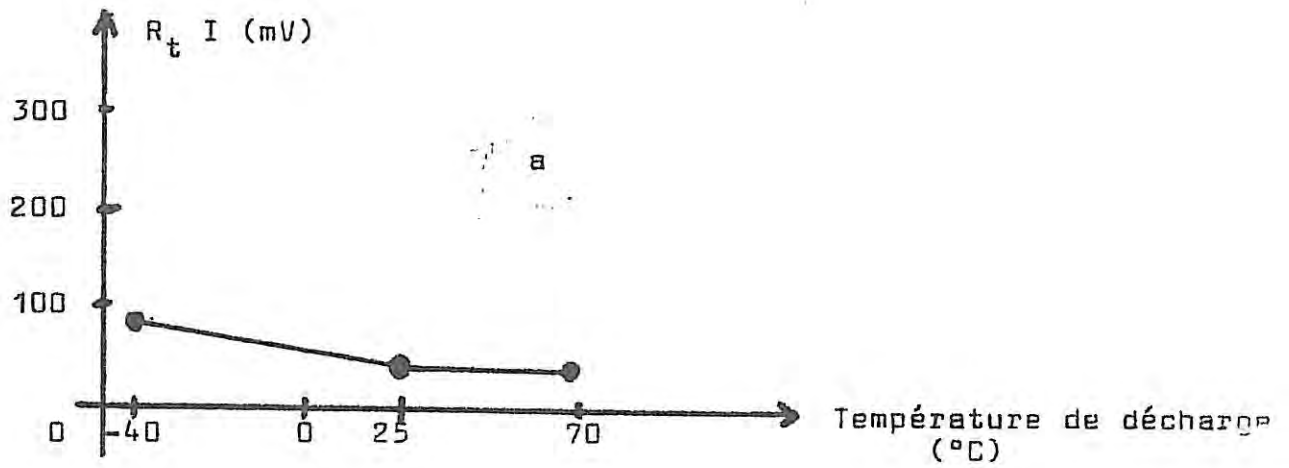


FIGURE III.20

Variation de $R_t I$ et C en fonction de la température de décharge d'après la figure III.19

$\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{S}]$ après vieillissement de la solution en flacon se comportent comme le système du type (b) $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}]^{1,5M}$. Les courbes courant - tension ne sont plus en forme de cloche mais présentent un palier (figure III.21). Néanmoins , on observe un phénomène d'hystérésis aux courants inférieurs à 0,8 mA . Les diagrammes d'impédance ne présentent pas en basse fréquence de phénomène inductif (diagramme A relevé au point A de la courbe figure III.21) . Au contraire pour des courants supérieurs à 0,2 mA , ils présentent une boucle capacitive de diffusion en basse fréquence (diagramme B relevé au point B de la courbe figure III.21) , le transfert reste limité par la diffusion .

III.2.7 MELANGE D'ACIDES

Etudions l'addition de SiCl_4 au système de type (a) soit $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, \text{LiCl}]$ 1.5 M par exemple . En l'absence de SiCl_4 comme nous l'avons vu , la courbe courant - tension est en forme de cloche (courbe 1 figure III.22) . Si SiCl_4 est ajouté, c'est à dire que le système est $\text{SOCl}_2[\text{AlCl}_3, 90\% + \text{SiCl}_4, 10\%, \text{LiCl}]^{1,5M}$, celui - ci est analogue aux systèmes du type (d) , la courbe courant - tension présente un palier (courbe 2 figure III.22) . Le courant atteint sur le palier est plus élevé (comparaison des courbes 1 et 2 figure III.22) . Sur les diagrammes d'impédance la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses (diagramme A relevé au point A de la courbe 1) n'apparaît plus après addition de SiCl_4 . Le diagramme d'impédance (diagramme B

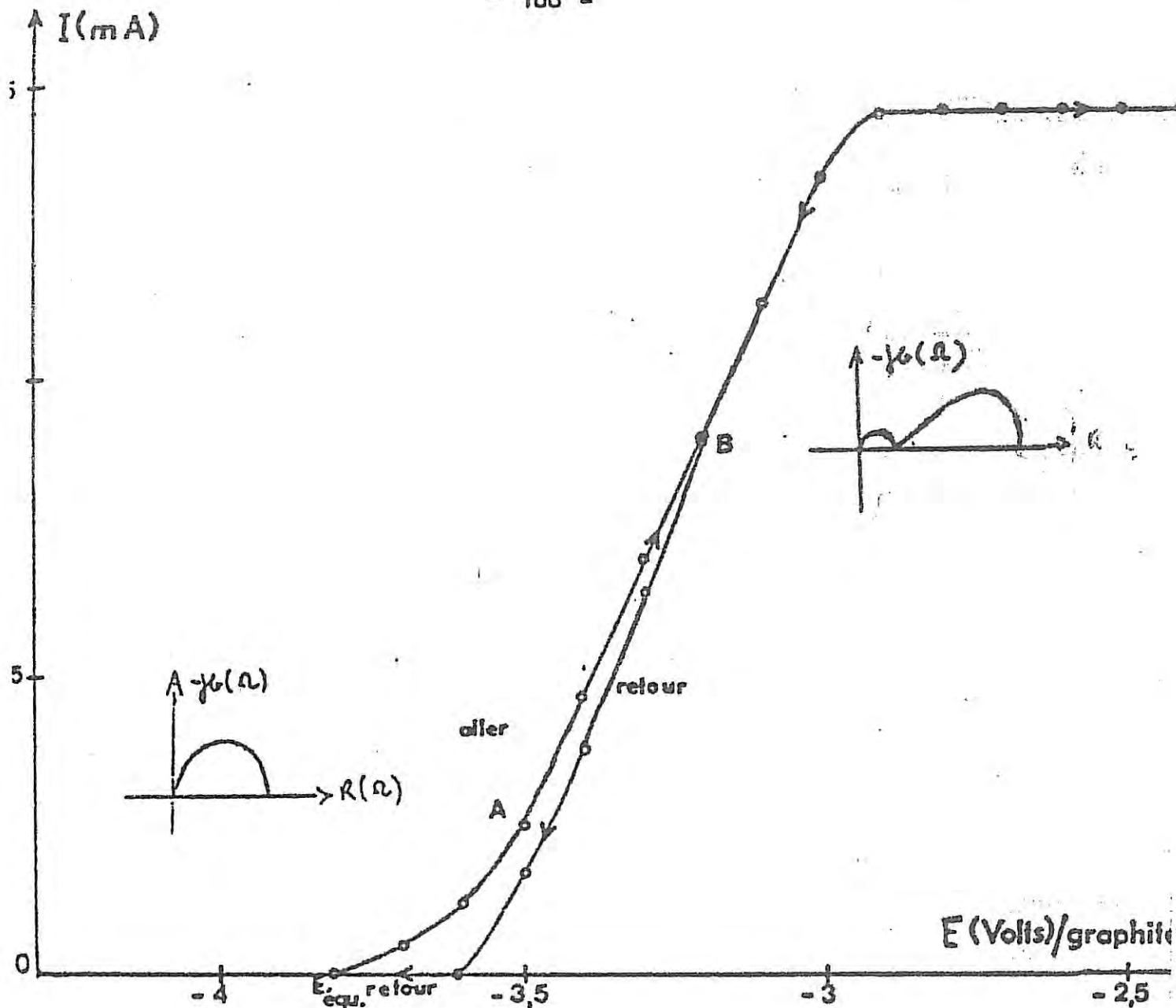


FIGURE III.21

Systèmes type (a) $\text{SOCl}_2 [\text{AlCl}_3, \text{X}] 1,5 \text{ M}$

X = LiCl vieillissement 6 mois

X = Li_2S vieillissement 2 mois

Courbe courant - tension et diagrammes d'impédance A et B relevés aux points A et B de cette courbe (paramétrés en Herz)

Surface de l'électrode : $0,0314 \text{ cm}^2$

Durée du stockage : 77 jours à 70°C , 715 jours à 25°C
 ≙ 27 jours à -40°C

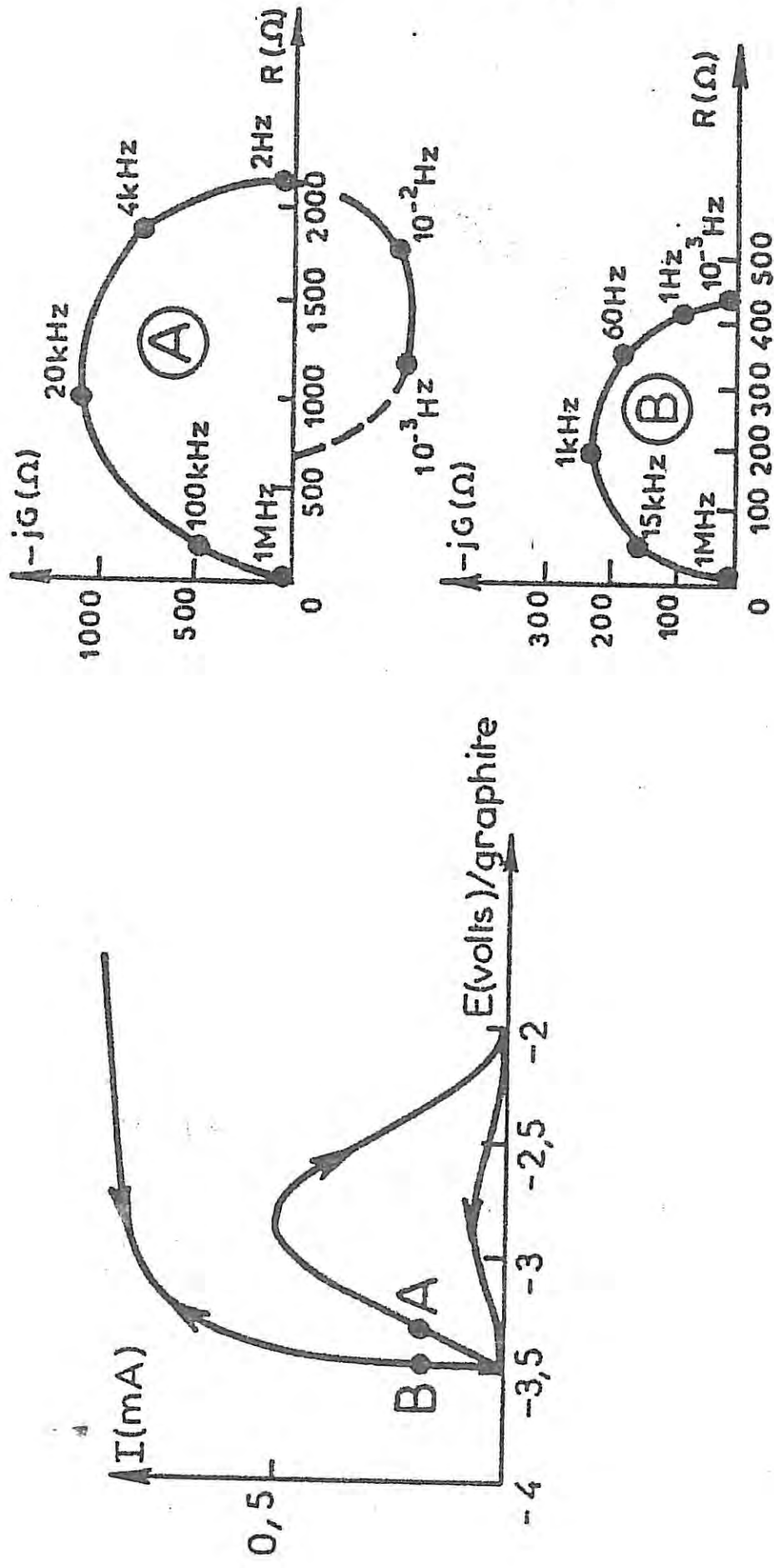


FIGURE III.22 SYSTEME TYPE (a) SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] 1,5 M : courbe 1 et diagramme A relevé au point A de la courbe 1 (paramétré en Herz)
 SYSTEME TYPE SOCl_2 [AlCl_3 1.35 M , SiCl_4 0.15 M , LiCl 1.58 M] : courbe 2 et diagramme B relevé au point B de la courbe 2 (paramétré en Herz)
 Surface de l'électrode : 0,0314 cm²
 Durée du stockage : 7 jours à 70°C , 15 jours à 25°C , 27 jours à -40°C

relevé au point 8 de la courbe 2) a même allure que celui observé dans le cas de système du type (d) tel que SOCl_2 [SiCl_4 , 1.5 LiCl] 1.5 M . Dans le domaine des fréquences les plus basses , une boucle capacitive apparaît pour des courants plus élevés .

C'est donc SiCl_4 qui impose le comportement de l'électrode .

III.3 CONCLUSIONS

Le tracé des courbes courant - tension et le relevé des diagrammes d'impédance effectués dans cette étude nous ont permis de distinguer quatre comportements différents de l'électrode de lithium [132]. Les systèmes étudiés sont soit du type (a) SOCl_2 [AlCl_3 , LiCl] , soit du type (b) SOCl_2 [AlCl_3 , $\frac{1}{2} \text{ Li}_2\text{O}$] , soit du type (c) SOCl_2 [SbCl_5 , LiCl] ou soit du type (d) SOCl_2 SiCl_4 , 1.5 LiCl .

Dans le cas des systèmes (a) et (c) , pour lesquels en décharge on observe un phénomène de " delay - effect " pour des durées de stockage suffisamment longues pour qu' un état stationnaire soit atteint , les courbes courant - tension sont en forme de cloche et un phénomène inductif apparaît en basse fréquence sur les diagrammes d'impédance . De plus , pour les systèmes du type (a) , le phénomène de repassivation observé , lors du tracé aller et retour des courbes courant -

tension , est irréversible et à l'origine de l'hystérésis . Le transfert de charges pour ces deux types de systèmes (a) et (c) semble déterminé par la conduction dans le film de LiCl . Tandis que dans le cas des systèmes de type (b) et (d) où le phénomène du " delay - effect " n'est pas observé le transfert devient limité par la diffusion aux forts courants , les courbes courant - tension présentent un palier et une boucle capacitive de diffusion apparaît sur les diagrammes d'impédance aux fréquences les plus basses .

Si l'on diminue la concentration de l'électrolyte utilisé , on constate un déplacement des courbes courant - tension vers des polarisations plus anodiques et un abaissement des courants maxima atteints . Par ailleurs , les fréquences caractéristiques des différentes boucles des diagrammes d'impédance sont plus élevées lorsque la concentration est plus faible . Une augmentation de la concentration accélère l'activation et la repassivation de l'électrode .

Pour des durées de stockage inférieures aux durées nécessaires pour que l'état stationnaire soit atteint , on observe une évolution de tous les systèmes . En particulier on constate pour les systèmes des types (a) et (c) , que la repassivation anodique de l'électrode aux fortes polarisations anodiques n'a pas lieu , le transfert de charges est limité par la diffusion comme pour les systèmes des types (b) et (d) ayant atteints leur état stationnaire . Avec les systèmes des types (b) et (d)

(où l'on n'observe pas de " delay - effect ") quel que soit leur vieillissement , le transfert de charges reste limité par la diffusion .

Dans tous les cas , l'élévation de la température de stockage accélère le vieillissement de l'électrode .

La décomposition spontanée de l'électrolyte au bout d'un temps assez long (6 mois avec LiCl , 2 mois avec Li₂S) provoque la formation de SO₂ dont l'influence bénéfique est d'éliminer le " delay - effect " et de permettre d'atteindre des courants plus élevés , le transfert de charges restant limité par la diffusion .

Chapitre IV

« Modélisation du Comportement Anodique

du Lithium en Régime Stationnaire »

L'objet de ce chapitre est la présentation de modèles visant à rendre compte des divers comportements de l'électrode de lithium observés lors de la décharge de la pile $\text{Li} / \text{SOCl}_2$, selon la composition de l'électrolyte .

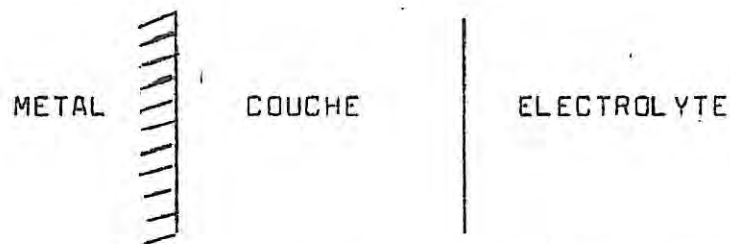
IV.1 SYSTEMES DU TYPE (c')

Dans le cas de ces systèmes , les courbes courant - tension sont en forme de cloche , indiquant une activation puis une passivation de l'anode de lithium quand la polarisation augmente . De plus , les états stationnaires sont entièrement contrôlés par le potentiel et la courbe courant - tension ne présente pas de phénomène d'hysérésis . En tout point de la courbe courant - tension , le diagramme d'impédance présente une boucle capacitive en haute fréquence : la capacité déduite de cette boucle est de faible valeur et caractérise la couche passivante de LiCl . En outre, aux faibles polarisations où le courant s'active , on observe une boucle inductive en basse fréquence .

Dans ce problème qui traite de couche passivante à la surface d'un métal , nous allons tenter d'appliquer des modèles décrits dans la littérature [140 , 141] pour expliquer les réponses transitoires observées pendant la croissance de couche d'oxyde .

IV.1.1 RELAXATION DE CONDUCTIBILITE IONIQUE DANS
UNE COUCHE : HYPOTHESE DE DIGNAM 1980 [140]

DIGNAM considère que le transport de matière et / ou de charge se fait dans trois phases selon le schéma :



De nombreux matériaux présentent un comportement cinétique caractéristique des métaux "valves" sous polarisation anodique, aussi le comportement de ce type de métaux est défini par un courant proportionnel au champ électrique.

En tenant compte de la densité volumique des porteurs de charges "n", le courant s'écrit :

$$I = A n \exp(\beta \mathcal{E})$$

où A et β sont des constantes qui dépendent de la température, et \mathcal{E} le champ électrique dans le film, ordinairement on admet que \mathcal{E} est égal soit au champ moyen $\bar{\mathcal{E}} = (E - E_0) / X$ soit au champ différentiel $\tilde{\mathcal{E}} = (\partial E / \partial X)$ où E représente la surtension du processus d'oxydation du métal et X l'épaisseur du film à la surface du métal.

Si l'on suppose que X l'épaisseur du film, est indépendante du potentiel, nous avons la relation :

$$I = A n \exp (bE) \quad [IV1]$$

Une activation exponentielle du courant en fonction du potentiel est en conformité avec le fait que le produit $R_t I$ est constant en fonction du courant .

L'injection des porteurs de charge se fait soit par des espèces venant de l'électrolyte, soit à partir de défauts (défaut de FRENKEL) : la loi est alors de type exponentielle .

Le passage du courant diminue le nombre de porteurs de charge . Par suite le bilan $\frac{dn}{dt}$ s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = A_1 \exp (a_1 E) - A_2 n I \quad [IV2]$$

où A_2 représente la section efficace de capture des porteurs de charges .

Les différents paramètres à déterminer sont donc d'après les équations [IV1] et [IV2] qui posent le problème : A_1 , A_2 , A , b , a_1

Dans les conditions stationnaires : $\frac{dn}{dt} = 0$
 d'où l'expression $n(E)$ est d'après [IV2]

$$n = \frac{A_1}{A_2} \frac{1}{I} \exp(a_1 E) \quad [IV3]$$

Si l'on introduit l'expression [IV3] de n dans l'expression [IV1], le courant s'écrit :

$$I = \sqrt{\frac{A A_1}{A_2}} \exp\left[\left(\frac{a_1 + b}{2}\right) E\right] \quad [IV4]$$

Sur la figure IV,1, sont représentées les courbes $\text{Log } I = f(E - E_{\text{éq.}})$ relatives aux différents systèmes du type (c), l'ordonnée à l'origine détermine le terme $\frac{A A_1}{A_2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mA}^2$ et la pente de ces droites le terme $\frac{a_1 + b}{2} = 2 \cdot 11,5 \text{ V}^{-1}$.

Calcul de l'impédance en linéarisant l'expression [IV1]

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_n + \left(\frac{\partial I}{\partial n}\right)_E \frac{\Delta n}{\Delta E} \quad [IV5]$$

D'après l'équation IV1 nous avons :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right) = I b \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial n}\right) = \frac{I}{n}$$

Le terme $\frac{\Delta n}{\Delta E}$ est déterminé en différenciant l'expression [IV2] soit :

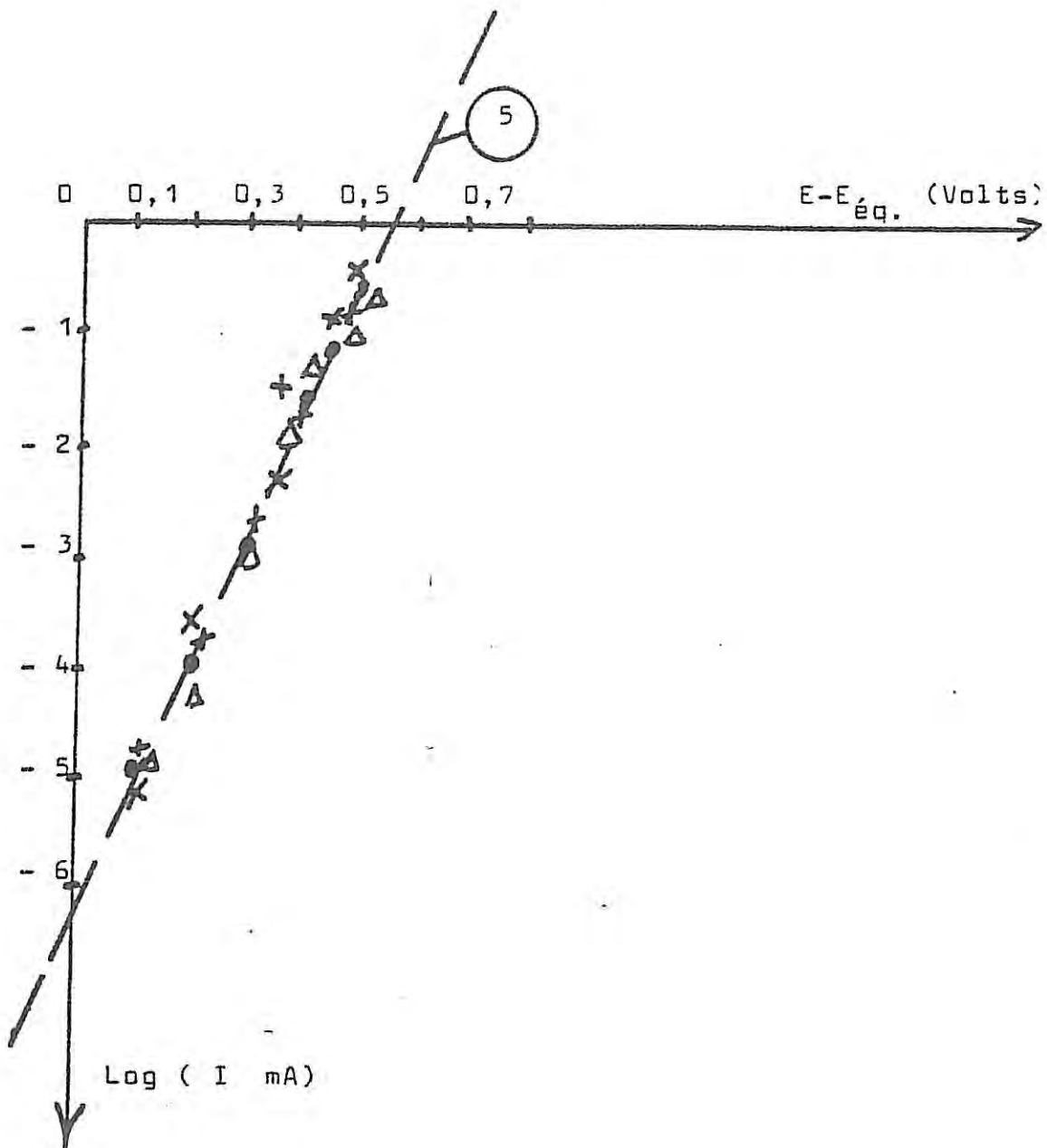


FIGURE IV.1

COURBE $\text{Log} (I) = f (E - E_{eq.})$

(TaCl_5 , LiCl) : x

(SbCl_5 , LiCl) : o

(WCl_6 , 2 LiCl) : +

(NbCl_5 , LiCl) : Δ

Courbe 5 ; Droite moyenne utilisée pour les simulations

$$\frac{\Delta n}{\Delta E} = \frac{a_1 A \exp(a_1 E) - A_2 n / Z_F}{j\omega + A_2 I} \quad [IV6]$$

Tous les termes de l'équation [IV6] étant déterminés, l'expression de Z_F est la suivante :

$$Z_F = \frac{1 + (1 / 1 + j\omega\tau)}{I (b + a_1 / 1 + j\omega\tau)} \quad [IV7]$$

avec $\tau = \frac{1}{A_2 I}$ [IV8]

Examinons les conditions aux limites

a $\omega \rightarrow \infty \quad Z_F \rightarrow R_t = 1 / I b$

Pour les différents systèmes du type (c) dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs des produits $R_t I$, $R_p I$ et du rapport R_t / R_p :

Systèmes	I (mA)	$R_t I$ (mV)	$R_p I$ (mV)	R_t / R_p
SbCl ₅ , LiCl	0,2	200	60	3,3
	0,4	200	60	3,3
	0,6	200	60	3,3
WCl ₆ , 2LiCl	0,2	230	64	3,6
	0,55	230	64	3,6
NbCl ₅ , LiCl	0,2	250	75	3,33
	0,4	250	75	3,33
TaCl ₅ , LiCl	0,2	240	70	3,42
	0,4	240	70	3,42

Les valeurs diffèrent peu d'un système à l'autre , à titre d'exemple on prend une valeur de $b = 5 \text{ V}^{-1}$ correspondant au système $[\text{SbCl}_5 , \text{LiCl}]$.

$$\underline{b} \quad \omega \rightarrow 0 \quad Z_F \rightarrow R_p = 2 / I (a_1 + b)$$

Par ailleurs , d'après les diagrammes d'impédance expérimentaux , on constate que la résistance de polarisation est inférieure à la résistance de transfert , par conséquent la condition suivante doit être remplie : $a_1 > b$. Comme les valeurs du produit $R_p I$ diffèrent peu d'un système à l'autre , nous prenons $a_1 = 18 \text{ V}^{-1}$ correspondant au système $[\text{SbCl}_5 , \text{LiCl}]$.

Examinons la variation de la constante de temps τ de la boucle inductive en fonction du courant . D'après l'expression [IV8], le produit τI doit être constant en fonction du courant . Sur la figure IV.2 sont tracées les courbes $1 / \tau = f (I)$ pour les différents systèmes du type (c) : on constate que ce ne sont pas des droites , et que , ce modèle ne permet pas de simuler convenablement l'évolution de la valeur de la constante de temps en fonction du courant . Dans le cadre de notre modèle , nous procédons à l'approximation suivante : on linéarise la variation de la constante de temps τ dans le domaine des courants moyens entre $0,3 \text{ mA}$ et $0,55 \text{ mA}$, ce qui nous conduit à une valeur de $A_2 = 10 \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (figure IV.2) .

Avec le jeu de paramètres donnés dans la figure IV.3 , on simule la courbe 1 et les diagrammes d'impédance

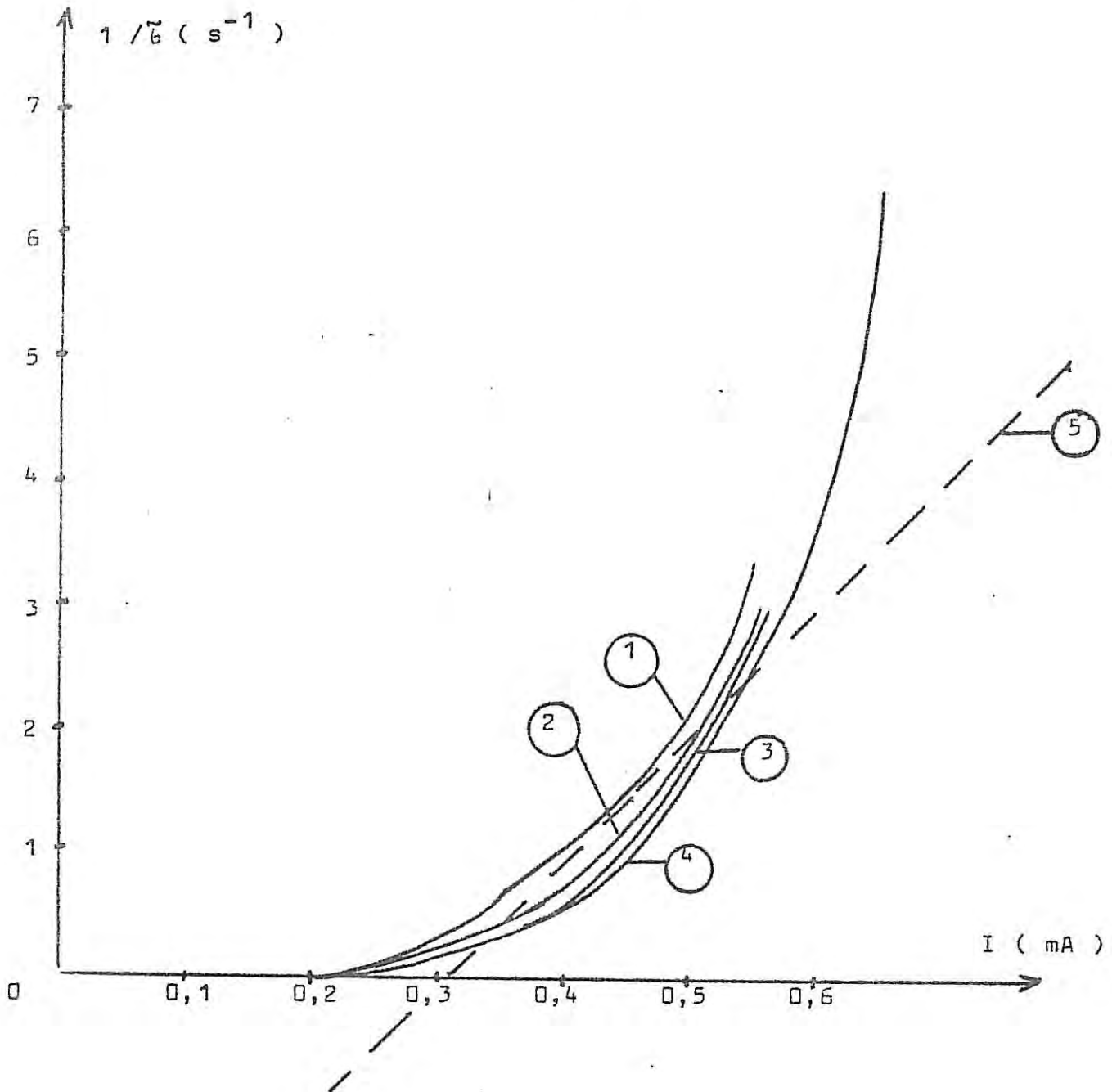


FIGURE IV.2 COURBE $1/\tilde{\gamma} = f(I)$ Cas des systemes du type (c)

Courbe 1 : (WCl_6 , $2LiCl$)

Courbe 2 : ($TaCl_5$, $LiCl$)

Courbe 3 : ($NbCl_5$, $LiCl$)

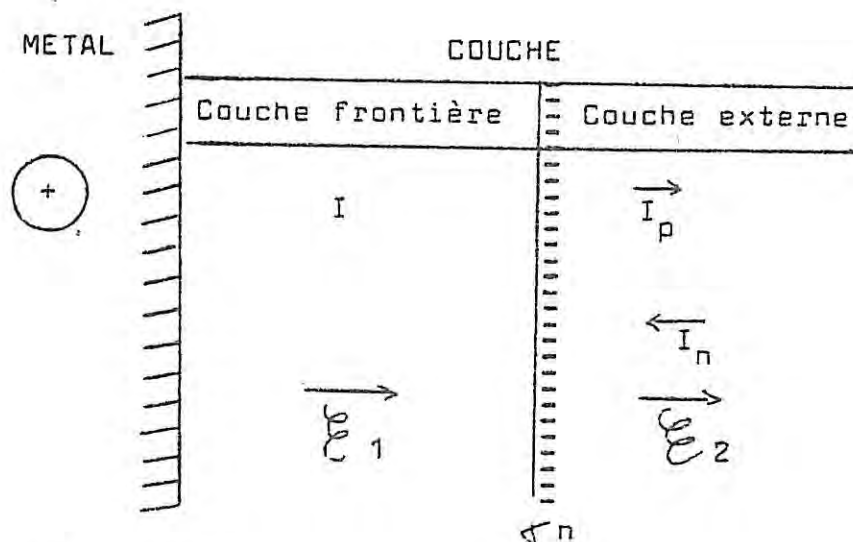
Courbe 4 : ($SbCl_5$, $LiCl$)

Courbe 5 : Droite utilisée pour les simulations

A et B . La figure montre que la courbe expérimentale est simulée jusqu'à une surtension de 0,5 V . A quelques pourcents près on retrouve le comportement du système de type (c) $\text{SOCl}_2[\text{SbCl}_5, \text{LiCl}]$ (comparaison des courbes 1 et 2) . Avec les autres systèmes du type (c) , le comportement est simulé à dix pourcents près .

IV.1.2 RELAXATION DE CHARGE D'ESPACE : MODELE DE
H. J. DE WIT et Coll. 1979 [141]

Ces auteurs considèrent l'interface métal - oxyde plutôt que l'interface électrolyte - oxyde . Ils adoptent le schéma suivant :



- I_p : courant positif
- I_n : courant négatif
- I ; courant total

Ces auteurs admettent l'hypothèse suivante: au sein de l'oxyde les charges positives et négatives se déplacent mais la couche est imperméable aux charges négatives. Le courant I sera de la forme $I = I_0 \exp(\theta_1 \mathcal{E}_1)$, où θ_1 est une constante et \mathcal{E}_1 le champ local. Comme la couche frontière ne laisse pas passer les charges négatives, il se crée une charge d'espace négative σ_n à l'interface couche frontière - sein de l'oxyde. D'où \mathcal{E}_1 est égal à \mathcal{E} champ au sein de l'oxyde (loin du métal) plus $\sigma_n / \epsilon_0 \epsilon_r$ ($\epsilon_0 \epsilon_r$ permittivité) d'où

$$I = I_0 \exp(b E + a \sigma_n) \quad [IV9]$$

Reprenons les hypothèses de DE WIT afin d'écrire le bilan des charges. σ_n augmente en fonction du courant de charges négatives I_n . Il pose l'hypothèse "ad-hoc" suivante: $I_n \ll I$ pour simplifier les calculs, et les courants positifs et négatifs sont couplés par un processus à l'interface oxyde - électrolyte, d'où, $I_n / I_p = \alpha E$, où α est une constante, σ_n diminue si les charges positives qui ont franchi la couche frontière sont capturées par les charges négatives, d'où la consommation sera proportionnelle à σ_n et à une constante A_2 qui représente la section efficace de capture des charges. Le bilan s'écrit :

$$\frac{d\sigma_n}{dt} = I (\alpha E - A_2 \sigma_n) \quad [IV10]$$

Les différents paramètres qui doivent être déterminés sont : I_0 , b , a , α et A_2 .

Dans les conditions stationnaires : $\frac{d\sigma_n}{dt} = 0$,
d'où la valeur de σ_n stationnaire est :

$$\sigma_n = \frac{\alpha E}{A_2} \quad [IV11]$$

L'expression du courant stationnaire dans ces conditions est la suivante :

$$I = I_0 \exp \left(b E + \frac{a\alpha E}{A_2} \right) \quad [IV12]$$

$\text{Log } I = \text{Log } I_0 + (b + a\alpha/A_2) E$. L'ordonnée à l'origine de cette droite nous donne $I_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$ et la pente $b + \frac{a\alpha}{A_2} = 11,5 \text{ V}^{-1}$

Calcul de l'impédance :

Comme dans le modèle précédent :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{\sigma_n} + \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma_n} \right) \frac{\Delta \sigma_n}{A E} \quad [IV13]$$

expression analogue à l'expression [IV5].

D'après l'équation [IV9]

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) = I b \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma_n} \right) = a I$$

Par différenciation de l'expression [IV10]:

$$\frac{\Delta \sigma_n}{\Delta E} = \frac{I \alpha}{j\omega + A_2 I}$$

.../...

D'où l'expression de Z_F :

$$\frac{1}{Z_F} = I b + a I \left(I \alpha / j\omega + A_2 I \right)$$

Par conséquent ,

$$Z_F = \frac{1}{I \left(b + \frac{a \alpha}{A_2} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right)}$$

[IV14]

avec $\tau = 1 / A_2 I$ [IV8]

Examinons les conditions aux limites

$$a \quad \omega \rightarrow \infty \quad Z_F \rightarrow R_t = 1 / I b$$

$$b \quad \omega \rightarrow 0 \quad Z_F \rightarrow R_p = 1 / I \left(b + \frac{a \alpha}{A_2} \right)$$

D'après le tableau donné dans le cas précédent nous prendrons $b = 5 \text{ V}^{-1}$ et $\frac{a \alpha}{A_2} = 6,5 \text{ V}^{-1}$.

Avec le jeu de paramètres donné dans la figure IV.3 , on obtient à nouveau la courbe 1 simulée avec le précédent modèle .

CONCLUSIONS

Ces deux modèles bien qu'imparfaits expliquent la forme de la courbe courant - tension et la variation

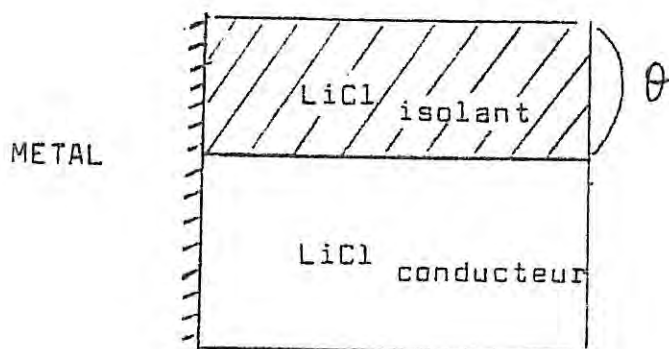
des diagrammes d'impédance pour une surtension inférieure à 500 mV (figure IV.3) . Néanmoins l'évolution de la constante de temps τ du processus inductif n'est pas convenablement simulée . En réalité , τ est proportionnel à I^p avec $p = 5$ pour les systèmes du type (c) . Il faudrait que le flux de destruction des charges soit proportionnel à I^p pour simuler la variation de la constante de temps avec le courant . Ceci suggère un effet d'avalanche dans le processus de destruction des charges . Ces deux modèles sont équivalents et il est difficile de faire un choix .

IV.1.3 AUX COURANTS PLUS ÉLEVÉS

Aux courants plus élevés , on s'écarte de la loi exponentielle du fait de la passivation anodique . La boucle capacitive observée en basse fréquence sur les diagrammes d'impédance est typique d'un phénomène de passivation de l'électrode .

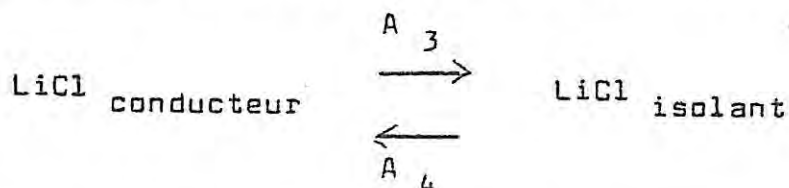
Les deux cas que nous avons traités précédemment conduisent à un formalisme analogue et nous allons par exemple reprendre la première hypothèse considérée .

L'interface peut se représenter selon le schéma :



.../...

où θ est le taux de recouvrement d'une couche isolante formée anodiquement, par exemple selon l'équilibre :



A_3 et A_4 représentent les vitesses de passivation et de dépassivation. Prenons A_3 de la forme $A_3 = A_3^0 \exp(b_3 E)$ et pour simplifier supposons la réaction A_4 inverse indépendante du potentiel.

Le bilan de matière correspondant à la formation de cette couche isolante et à sa destruction s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = A_3 (1 - \theta) - A_4 \quad [IV15]$$

Dans les conditions stationnaires : $\frac{d\theta}{dt} = 0$,
d'où la valeur de θ stationnaire est :

$$\theta_{\text{stat}} = \frac{A_3}{A_3 + A_4} \quad [IV16]$$

Le courant I ne traverse l'électrode que la fraction conductrice $(1 - \theta)$ de l'électrode et devient :

$$I = A n (1 - \theta) \exp(b E) \quad [IV17]$$

Si l'on introduit l'expression [IV3] de n dans l'équation ci-dessus, ainsi que celle de θ [IV16], alors l'expression du courant est telle que :

$$I = \sqrt{\frac{A A_1}{A_2}} \exp\left(\frac{a_1 + b}{2} E\right) \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{A_3^0}{A_4} \exp(b_3 E)}} \quad [IV18]$$

D'après cette expression, il faut choisir: $b_3 > \frac{a_1 + b}{2}$, car lorsque le potentiel E augmente il faut que le courant diminue, c'est à dire que $\exp b_3 E$ doit croître plus vite que $\exp \frac{a_1 + b}{2} E$.

D'après le tracé des courbes $\text{Log } I = f(E)$, on a déterminé le terme $\frac{a_1 + b}{2} = 11,5 \text{ V}^{-1}$, par conséquent b_3 doit être choisi supérieur à $11,5 \text{ V}^{-1}$.

Les différents paramètres sont: $\frac{A A_1}{R_2}$, a_1 , b , qui ont été déjà déterminés dans le cas des faibles surtensions; et A_3^0 , A_4 , b_3 .

Calcul de l'impédance :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{n,\theta} + \left(\frac{\partial I}{\partial n}\right) \frac{\Delta n}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right)_{n,E} \frac{\Delta \theta}{\Delta E} \quad [IV19]$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right) = I b \quad ; \quad \left(\frac{\partial I}{\partial n}\right) = \frac{I}{n} \quad ; \quad \left(\frac{\partial I}{\partial \theta}\right) = \frac{-I}{(1-\theta)}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta E} \text{ est donné par l'expression [IV6]}$$

Le terme $\frac{\Delta \theta}{\Delta E}$ reste à déterminer, pour ce faire on différencie l'équation IV15. Il vient :

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta E} = \frac{(1 - \theta) b_3}{1 + j\omega \tau^*}$$

avec $\tau^* = \frac{1}{A_3 + A_4}$ [IV20]

D'où l'expression de Z_F :

$$Z_F = \frac{1 + 1 / (1 + j\omega \tau)}{I \left(b + \frac{a_1}{1 + j\omega \tau} - \frac{b_3}{1 + j\omega \tau^*} \right)}$$
 [IV21]

avec $\tau = 1 / A_2 I$ et $\tau^* = 1 / (A_3 + A_4)$

D'après la variation de τ^* , déterminons : A_3^0 , A_4 et b_3 ,

$$\tau^* = \frac{1}{A_3 + A_4} = \frac{1}{A_4 + A_3^0 \exp(b_3 E)}$$

d'où $\frac{1}{\tau^*} = A_4 + A_3^0 \exp(b_3 E)$

La courbe $1 / \tau^* = f(E)$ est approximativement une droite

(figure IV.4) dont l'ordonnée à l'origine est $A_4 + A_3^0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et la pente $b_3 = 30 \text{ V}^{-1}$.

Examinons les conditions aux limites de l'expression [IV21] :

 $\underline{a} \quad \omega \rightarrow \quad Z_F \rightarrow R_t = 1 / I b$

D'après les diagrammes d'impédance expérimentaux relatifs aux différents systèmes du type (c), nous prendrons $b = 5 \text{ V}^{-1}$.

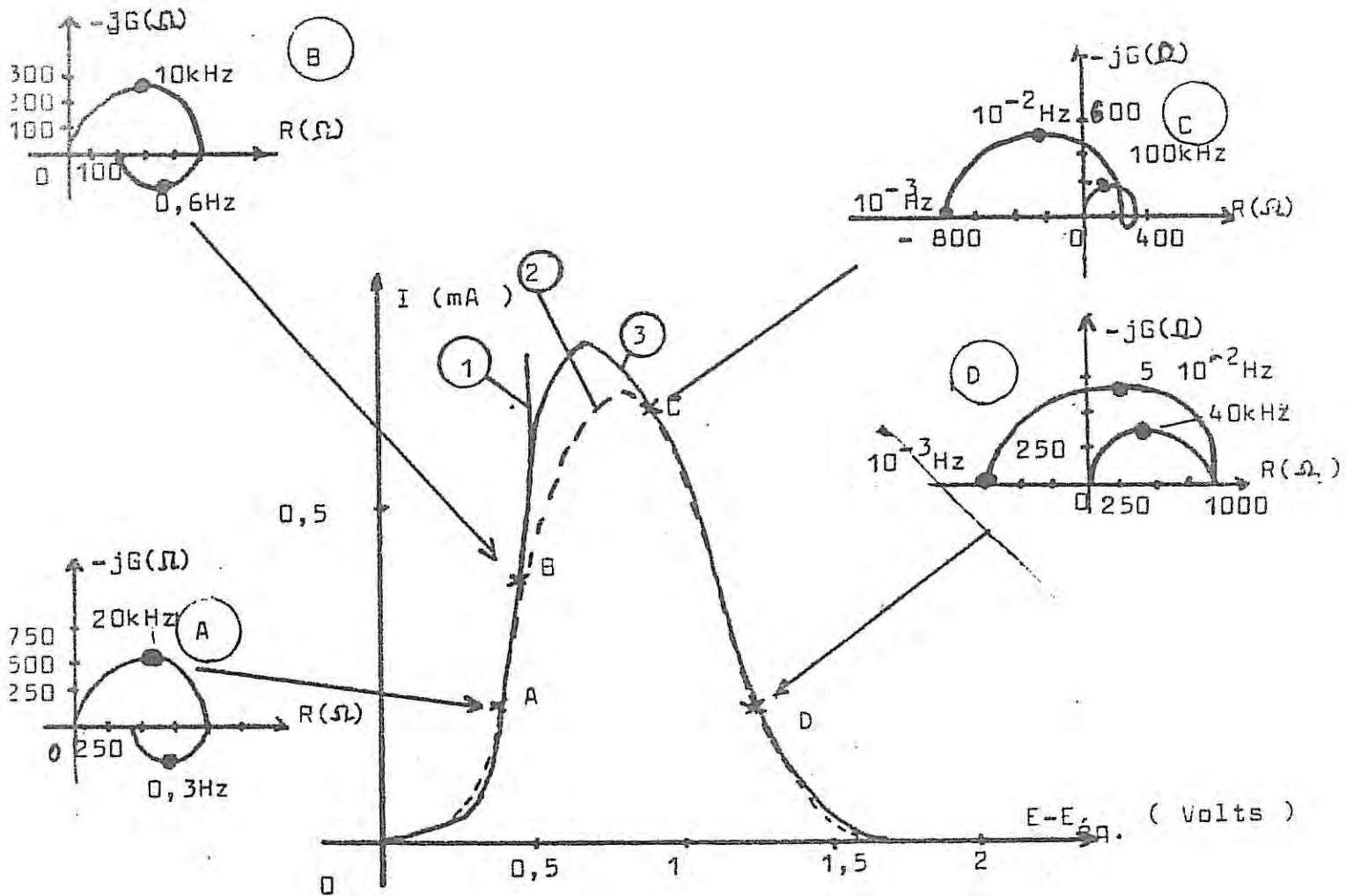


FIGURE IV.3

SYSTEMES TYPE (c)

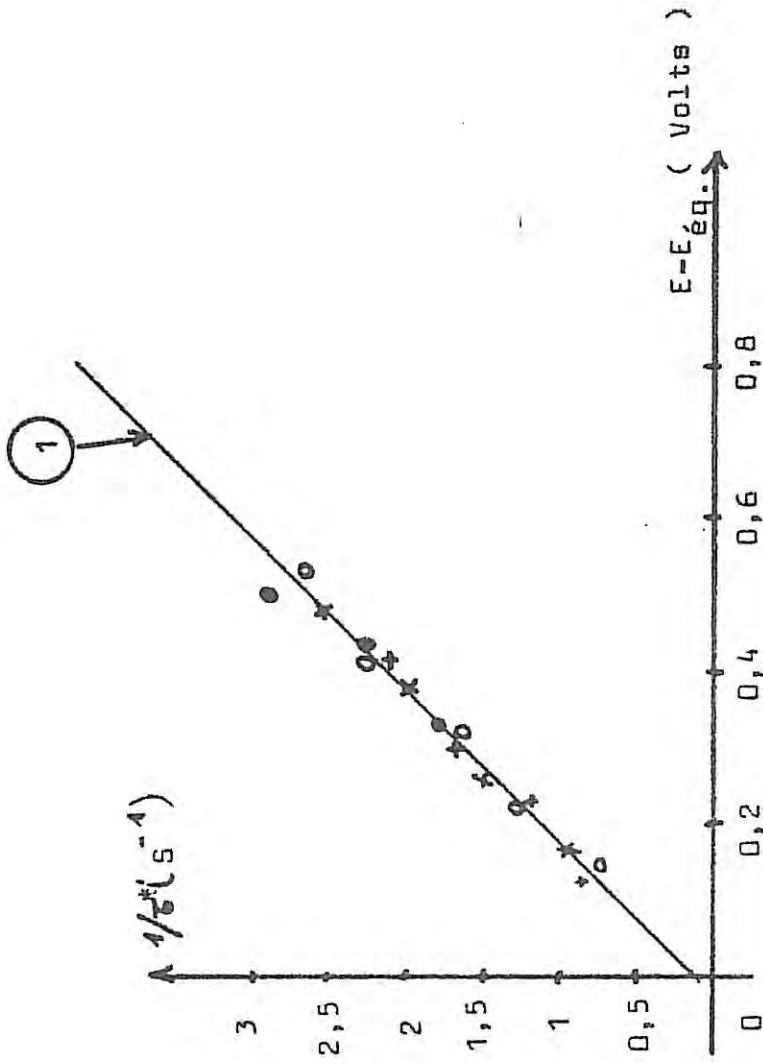
Courbe 1 : courbe simulée avec $b = 5 \text{ V}^{-1}$, $a_1 = 18 \text{ V}^{-1}$
 $\frac{AA_1}{A_2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mA}^2$ d'après le modèle DIGNAM ou $b = 5 \text{ V}^{-1}$
 $\frac{a_1}{A_2} = 6,5 \text{ V}^{-1}$, $I_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$ d'après le modèle DE WIT

Courbe 2 : courbe expérimentale (en pointillé) repré -
 - sentative du système $\text{SOCl}_2 [\text{SbCl}_5, \text{LiCl}]$

Courbe 3 : simulée avec $b = 5 \text{ V}^{-1}$, $a_1 = 18 \text{ V}^{-1}$, $b = 30 \text{ V}^{-1}$
 $\frac{AA_1}{A_2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mA}^2$, $A_3 + A_4 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Diagrammes A et B simulés avec le même jeu de paramètres
 que la courbe 1 et $A_2 = 10 \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $C = 0,25 \text{ } \mu\text{F} / \text{cm}^2$

Diagrammes C et D simulés avec le même jeu de paramètres
 que la courbe 3 et $A_2 = 10 \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $C = 0,25 \text{ } \mu\text{F} / \text{cm}^2$



- + (WCl₆, 2LiCl)
- (SbCl₅, LiCl)
- x (TaCl₅, LiCl)
- (NbCl₅, LiCl)

FIGURE IV.4

$$1 / k = f (E - E')$$

E' = potentiel de changement de pente de la courbe courant - tension pour les différents systèmes du type (c)

Courbe 1 utilisée pour les simulations

$$\underline{b} \quad \omega \rightarrow 0 \quad Z_F \rightarrow R_p = \frac{2}{I (b + a_1 - b_3)}$$

c A la fréquence angulaire " ω_0 " telle que :

$$\begin{aligned} \omega_0 \tau &\ll 1 \\ \omega_0 \tau^* &\gg 1 \end{aligned} \quad Z_F = R_0 = \frac{2}{I (b + a_1)}$$

Tous les paramètres étant identifiés , on obtient la courbe 3 et les diagrammes C et D de la figure IV.3 .

Pour des surtensions inférieures à 0,5 V , on constate un accord quantitatif . Aux courants élevés , entre 0,5 V et 0,8 V , on ne simule pas parfaitement l'évolution de la courbe . Par contre , aux surtensions supérieures à 0,8 V , un bon accord entre courbe expérimentale et simulée est observé .

L'évolution en fonction du potentiel de la constante τ de la boucle basse fréquence est semblable à celle observée expérimentalement , et il en est de même pour les valeurs des résistances de transfert et de polarisation (sauf entre 0,5 V et 0,8 V) .

IV.2 SYSTEMES DU TYPE (d)

Dans le cas de ces systèmes , les courbes courant - tension sont univoques , aux potentiels anodiques élevés , un plateau apparaît . Sur les diagrammes d'impédance ,

une boucle capacitive de diffusion est observée en basse fréquence (chapitre III) . Toutefois dans le cas de systèmes du type (b) , une boucle supplémentaire apparaît entre les deux boucles capacitatives hautes fréquences et basses fréquences . Par ailleurs, dans le cas de système du type (d) , au voisinage du potentiel d'équilibre , on observe une réversibilité du système confirmée par une résistance de transfert constante jusqu'à 0,09 mA . On peut considérer comme MOSHTEV et All. [126] , le film compact recouvert d'un film isolant, et poreux à travers lequel il y a diffusion des espèces réagissantes vers la surface de l'électrode .

IV.2.1 FAIBLES SURTENSIONS

Dans le précédent chapitre , nous avons constater que la résistance de transfert est constante aux courants inférieurs à 0,09 mA (2,88 mA.cm⁻²) . Cette réversibilité du système sur quelques millivolts de surtension peut s'expliquer en considérant que dans cette région , le transfert de charge est réversible . Dans ce cas le courant s'exprime par :

$$I = A n [\exp (a E) - \exp (- a' E)]$$

[IV22]

Aux faibles surtensions , les approximations suivantes peuvent être faites : $a E \ll 1$ et $a' E \ll 1$, et l'expression du courant devient :

.../...

$$I = A n (a + a') E$$

[IV23]

Si le nombre " n " des porteurs de charges dans la couche conductrice est indépendant du potentiel , l'impédance se réduit à la résistance de transfert $\frac{dE}{dI}$ qui est constante :

$$R_t = 1 / (A n (a + a'))$$

[IV24]

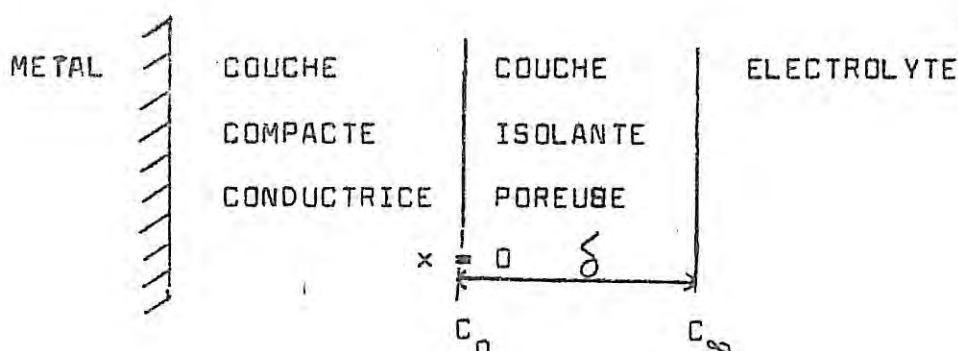
D'après les diagrammes expérimentaux , R_t est de l'ordre de 100Ω , par conséquent $A n (a + a') = 1 / R_t = 10^{-2} \Omega^{-1}$. Si on introduit cette valeur dans l'expression du courant [IV23], on simule la courbe 1 de la figure IV.6 et le diagramme A qui représente le comportement du système $SOCl_2$ [$SiCl_4$, 1.5 LiCl] et celui des autres systèmes du type (d) à dix pourcents près .

IV.2.2 SURTENSIONS ELEVEES

Aux potentiels anodiques élevés , le transport de charge devient irréversible et limité par la diffusion . Dans la couche de diffusion , il s'établit un gradient de concentration de l'espèce à partir de laquelle se crée les porteurs de charge dans la couche compacte .

.../...

L'interface peut être décrite par le schéma suivant :



La présence de cette couche isolante et poreuse limite le nombre des porteurs de charge dans la couche conductrice du fait du gradient de concentration. Alors le nombre de ces porteurs de charge devient $n \frac{C_0}{C_\infty}$, où n reste indépendant du potentiel, où C_0 et C_∞ sont les concentrations aux limites de la couche, supposée suivre le modèle de NERNST, d'épaisseur δ .

L'expression du courant utilisée est celle couramment adoptée dans le cas d'une cinétique mixte pour un transfert plus ou moins limité par la diffusion :

$$I = A n \frac{C_0}{C_\infty} \exp (b E) \quad [IV25]$$

La concentration est définie par l'équation de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [IV26]$$

D étant indépendant de x .

On considère le modèle de NERNST avec les conditions aux limites :

$$\begin{array}{l} x = \delta \quad C = C_{\infty} \\ x = 0 \quad \boxed{I = F D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0} \end{array} \quad [IV27]$$

La figure III.14 (chapitre III) montre que le coefficient de diffusion D et l'épaisseur de la couche δ diminuent en fonction du courant. La constante de temps relative à la boucle de diffusion, i.e. δ^2 / D , diminue en fonction du courant (voir chapitre III). Aussi, pour simplifier la résolution mathématique de notre modèle, allons nous éviter une variation des conditions aux limites avec le potentiel en posant l'hypothèse suivante : δ est constante et D croît en fonction du courant. Par exemple, prenons D de la forme :

$$\boxed{D = D_0 (1 + \alpha I)} \quad [IV28]$$

ce qui correspond aussi à une certaine dégradation de la couche isolante par le courant.

Solution stationnaire

$$C_{\infty} - C_0 = \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta} x$$

$$I = F D \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta} \quad \text{d'où} \quad C_0 = C_{\infty} - I \frac{\delta}{F D}$$

Selon l'usage habituel en cinétique mixte, en

appelant :

$$I_d = F D \frac{C_{\infty}}{\delta} \quad [IV29]$$

$$\text{et } I_k = A n \exp(b E) \quad [IV30]$$

le courant est :

$$I = \left(\frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_k} \right)^{-1} = \frac{I_d I_k}{I_d + I_k} \quad [IV31]$$

D'après l'expression [IV28], nous pouvons écrire :

$$I_d = \frac{F D_0}{\delta} C_{\infty} (1 + \alpha I) = I_{do} (1 + \alpha I)$$

$$\text{avec } I_{do} = \frac{F D_0 C_{\infty}}{\delta}$$

Alors l'équation [IV31] devient :

$$\alpha I_{do} I^2 + I (I_{do} + I_k - \alpha I_{do} I_k) - I_{do} I_k = 0 \quad [IV32]$$

L'équation [IV32] admet deux racines, une positive, et une négative, et I est la racine positive :

$$I = \frac{(\alpha I_{do} I_k - I_{do} - I_k) + \sqrt{(I_{do} + I_k - \alpha I_{do} I_k)^2 + 4 I_{do}^2 I_k \alpha}}{2 \alpha I_{do}} \quad [IV33]$$

Les différents paramètres à déterminer pour résoudre cette équation sont : A n, b; C, D₀, δ, et α; A n et b définissent I_k à tout potentiel E, D₀ C_∞/δ définit I_{do}

.../...

Calcul de l'impédance

L'impédance faradique s'exprime selon :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{n, C_0} + \left(\frac{\partial I}{\partial C_0} \right)_{E, n} \frac{\Delta C_0}{\Delta E} \quad [IV34]$$

$$\frac{1}{Z_F} = I_b + \frac{I}{C_0} \frac{\Delta C_0}{\Delta I} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad [IV35]$$

$$\frac{1}{Z_F} \left(1 - \frac{I}{C_0} \frac{\Delta C_0}{\Delta I} \right) = I_b = \frac{1}{R_t} \quad [IV36]$$

Différencions l'expression [IV27] sachant que le coefficient de diffusion D est une fonction de I ([IV28])

$$\Delta I = F D \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)_0 + F \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0 \Delta D \quad \text{où } \Delta D = \alpha D_0 \Delta I$$

L'expression [IV26] où D est indépendant de x nous permet d'obtenir le terme $\left(\frac{\partial \Delta C}{\partial x} \right)_0$ par différenciation

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}$$

Cette équation admet pour solution [139]

$$\frac{\Delta C_0}{\left(\frac{\partial \Delta C_0}{\partial x}\right)_0} = - \int_0^x \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}{\sqrt{j\omega \delta^2 / D}}$$

Par conséquent ΔI s'écrit :

$$\Delta I = - F D \frac{\Delta C_0 \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}{\int_0^x \text{th} \sqrt{j\omega \delta^2 / D}} + \frac{I}{D} D_0 \alpha \Delta I$$

d'où ,

$$\frac{\Delta C_0}{\Delta I} = \frac{-(1 + \alpha I)^{-1} \int_0^x \text{th} \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}{F D \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}$$

Tous les paramètres de l'équation étant alors connus :

$$Z_F = R_t \left(1 + \frac{I (1 + \alpha I)^{-1} \int_0^x \text{th} \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}{C_0 F D_0 \sqrt{j\omega \delta^2 / D}} \right) \quad [IV37]$$

En introduisant $I_d = I_{d0} (1 + \alpha I)$ et $I_k = A n \exp(b E)$

l'équation devient :

$$Z_F = R_t \left(1 + \frac{1}{1 + \alpha I} \frac{I_k}{I_d} \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \delta^2 / D}}{\sqrt{j\omega \delta^2 / D}} \right) \quad [IV38]$$

$$\text{avec } \tau_D = \frac{\delta^2}{D} = \frac{\tau_{DD}}{1 + \alpha I} \quad \text{avec } \tau_{DD} = \frac{\delta^2}{D_0}$$

Examinons les conditions aux limites de cette expression :

 a) $w \rightarrow \infty \quad Z_F \rightarrow R_t = 1 / I_b$

b) $w \rightarrow 0 \quad Z_F \rightarrow R_p = R_t \frac{1}{1 + \alpha I} \frac{I_k}{I_d}$

Détermination des différents paramètres :

 Ce sont : A_n , b , α , I_{do} et τ_{DD} d'après les équations IV33 et IV38 .

Dans le domaine , où la cinétique est réaction -
 -nelle , le courant $I = I_k = A_n \exp (bE)$, $\text{Log} I = f(E - E_{\text{éq.}})$
 est une droite , dont l'ordonnée à l'origine conduit au terme :
 $A_n = 0,09 \text{ mA}$ et la pente à $b = 37 \text{ V}^{-1}$.

Déterminons I_{do} : soit $I_0 = 0,21 \text{ mA}$, le cou -
 -rant pour lequel la diffusion apparaît sur l'impédance . D'après
 la figure III.14 (, chapitre III) nous en déduisons :

$$I_{do} = (D C_{\infty}^2)_{I=I_0} / (\delta C_{\infty})_{I=I_0} = D C_{\infty} / \delta , \quad \underline{I_{do} = 0,083 \text{ mA}}$$

D'après l'équation [IV39] , on doit avoir

.../...

$$\frac{I_1}{\delta_D} = \frac{1 + \alpha I}{\tau_{00}} \quad , \quad \tau_{00} \text{ étant défini comme la constante de temps}$$

de la boucle de diffusion au courant $I = I_0$. On vérifie (figure IV.5) que $1 / \delta_D = f(I)$ est une droite , on en déduit $\alpha = 11,5 \text{ mA}^{-1}$, et par ailleurs sur le plateau le courant limite tel que $I_1 = I_{do} (1 + \alpha I_1)$, limite de l'expression [IV33] lorsque $E \rightarrow \infty$.

Bien que l'on ait posé l'hypothèse simpliste , $\delta = \text{constante}$, qui ne correspond pas à la réalité , on simule la forme de la courbe courant - tension d'après l'expression [IV38] (courbe 3 figure IV.6) et l'évolution des différentes caractéristiques relatives aux diagrammes d'impédance : R_t et C à deux pourcents près , seule la valeur, de R_p n'est simulée qu'à vingt pourcents près .

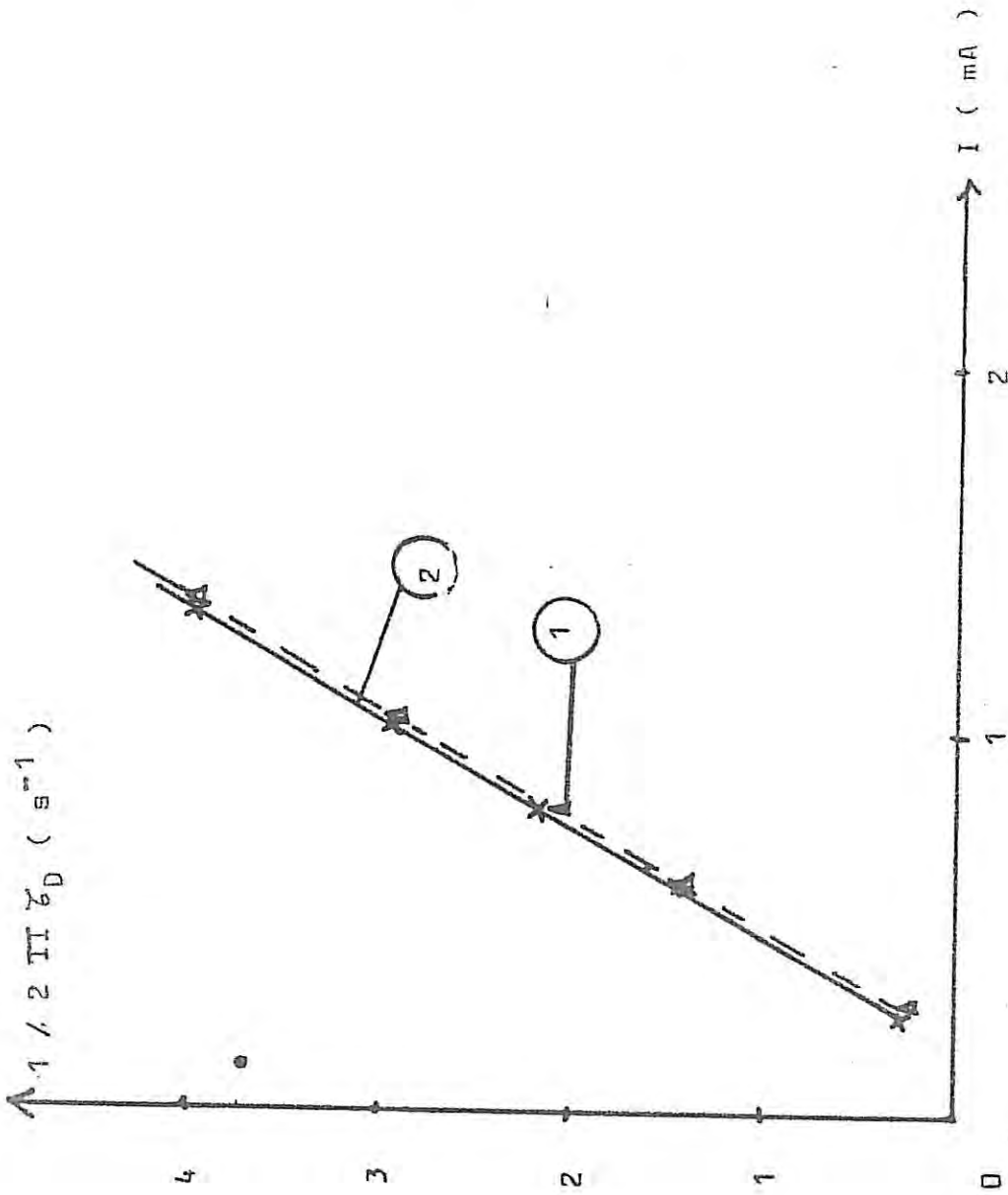


FIGURE IV.5

SYSTEME $SOCl_2$ ($SiCl_4$, 1.5 LiCl) 1,5 M

$$1/2 II z_D = f(I)$$

Courbe 1 : courbe expérimentale

Courbe 2 : courbe calculée

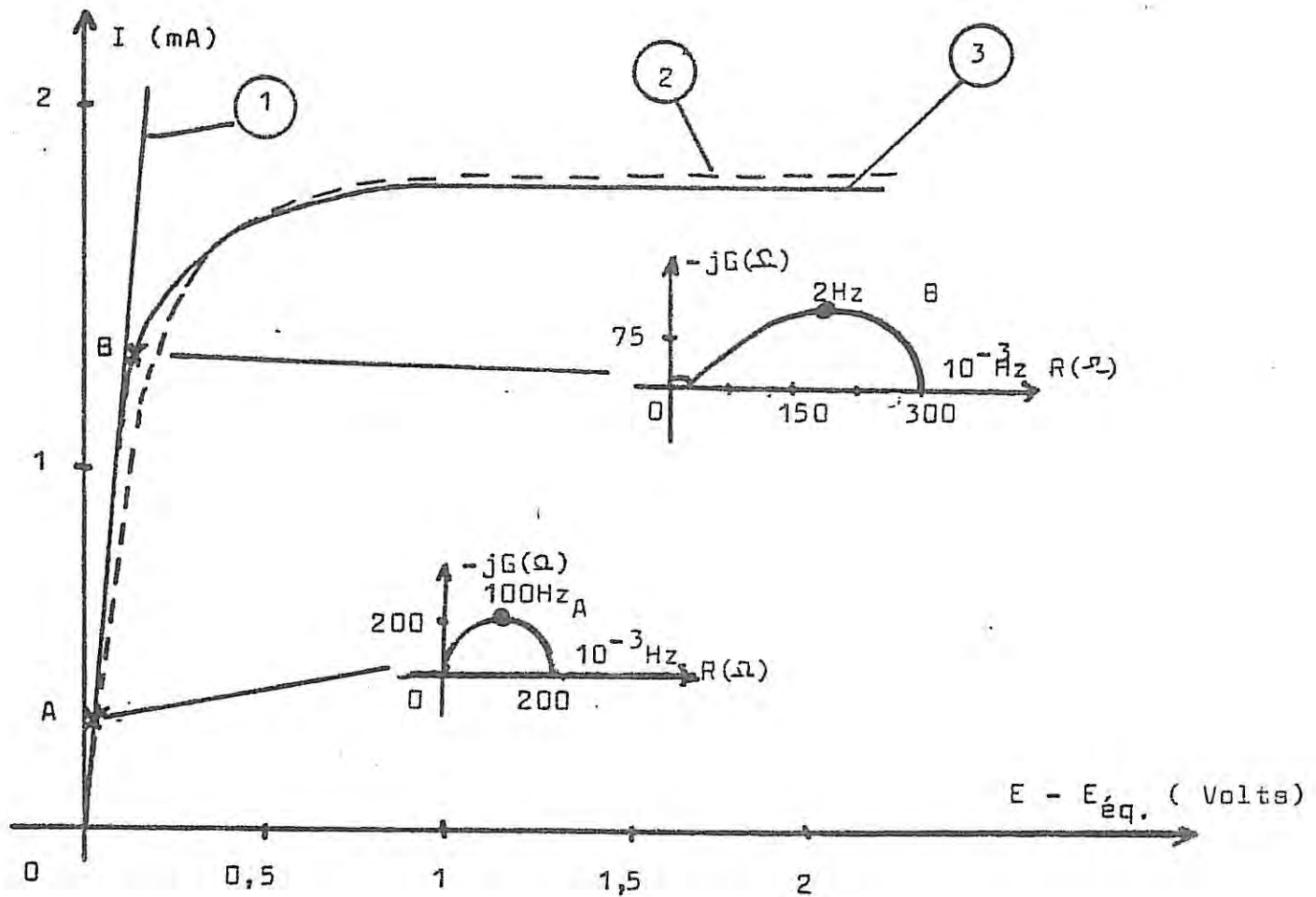


FIGURE IV.6 **SYSTEME DU TYPE (d)**

Courbe 1 : simulée d'après l'expression [IV23] avec

$$A n (a + a') = 10^{-2} \Omega^{-1}$$

Diagramme A simulé avec $R_t = 100 \Omega$ et $C = 250 \mu F/cm^2$

Courbe 2 : courbe expérimentale (en pointillé) représentative du système $SOCl_2 [SiCl_4, 1.5 LiCl]$

Courbe 3 : simulée d'après l'expression [IV33]

Diagramme B simulé d'après l'expression [IV38] avec $b = 37 V^{-1}$

$$I_{do} = 8,3 \cdot 10^{-2} mA^{-1}, \alpha = 11,5 mA^{-1}, An = 0,09 mA,$$

$$C = 260 \mu F/cm^2, \tau_{OD} = 0,2 s^{-1}$$

Conclusion



Ce travail a été consacré à l'étude cinétique du comportement anodique du lithium dans les piles à cathode li-
-quide du type $\text{Li} - \text{LiAlCl}_4 / \text{SOCl}_2 - \text{C}$. Nous avons porté notre attention en particulier sur le phénomène de " delay - effect " observé en début de décharge et qui se traduit par une chute temporaire de tension suivie d'une remontée vers la tension stationnaire. La durée et l'amplitude de ce phénomène dépendent de la composition de l'électrolyte qui conditionne les propriétés du film protecteur de LiCl recouvrant l'électrode de lithium.

Un des objectifs de notre travail a été de chercher à éliminer le " delay - effect " et à réduire la polarisation de l'électrode en débit stationnaire. A cette fin une cellule expérimentale étanche a été mise au point dans laquelle la contre - électrode de graphite peut être considérée comme impolarisable. Au moyen de décharges impulsionnelles galvanostatiques, nous avons testé des électrolytes constitués de mélanges neutralisés d'un acide de Lewis X (AlCl_3 , SbCl_5 , WCl_6 , TaCl_5 , NbCl_5 , SiCl_4 , BCl_3 ou PCl_5) et d'un soluté ionique Y (chlorure fluorure, sulfure, oxyde ou carbonate de lithium ou de calcium) sélectionnés après avoir satisfait un test préliminaire de corrosion du lithium. Dans le second chapitre, nous avons présenté les résultats d'une étude systématique en fonction de nombreux paramètres qui paraissent conditionner le comportement de l'électrode de lithium : durée et température de stockage, régime et température de décharge, concentration et vieillissement de l'électrolyte.

L'électrode de lithium évolue lors du stockage de la cellule et ce vieillissement s'accélère avec la température de stockage . Pour un stockage suffisant (vingt-sept jours à -40°C ou quinze jours à 25°C ou sept jours à 70°C) le comportement de l'électrode en décharge galvanostatique finit par se stabiliser . Avec les divers électrolytes neutralisés , ce comportement est indépendant de la concentration de l'électrolyte entre 1M et 2M et les conclusions peuvent se résumer ainsi :

- Par rapport à l'électrolyte LiAlCl_4 , les tensions stationnaires en décharge sont toujours plus élevées .
- Si le soluté ionique est un oxyde ou un carbonate , le " delay - effect " est supprimé quel que soit l'acide de Lewis .
- Quel que soit le soluté ionique , il n'apparaît pas non plus quand l'acide de Lewis est SiCl_4 , BCl_3 ou PCl_5 ou bien encore un mélange contenant l'un de ces acides .
- Le cation du soluté ionique (Ca^{++} ou Li^+) n'a aucune influence sur le comportement cinétique de l'électrode
- Un électrolyte préalablement vieilli se décompose avec formation de SO_2 qui élimine le " delay - effect " .
- Une augmentation de la température de décharge augmente la conductibilité du film et accélère la décharge de l'électrode .

Si le problème du " delay - effect " apparaît comme résolu en jouant sur la composition de l'électrolyte , l'emploi de certains des acides préconisés reste encore délicat en raison d'une attaque de la contre - électrode de graphite . Par conséquent la maîtrise de ces nouveaux systèmes nécessite également une analyse des processus se déroulant sur l'électrode .

Le chapitre III a été consacré à une étude plus fondamentale du mécanisme des processus qui se déroulent lors de la dissolution de l'électrode de lithium en régime stationnaire. L'étude des caractéristiques courant - tension et de l'impédance électrochimique nous a permis de mettre en évidence quatre types de comportement de l'électrode de lithium qui se distinguent selon la nature de l'électrolyte $SOCl_2 [X , Y]$ où X est l'acide de Lewis et Y le soluté ionique :

- (a) $X = AlCl_3$ et $Y = LiCl , LiF , Li_2S , CaCl_2 , CaS$
ou CaF
- (b) $X = AlCl_3$ et $Y = Li_2O , Li_2CO_3 , CaO$ ou $CaCO_3$
- (c) $X = SbCl_5 , WCl_6 , TaCl_5$ ou $NbCl_5$ et les mêmes Y que pour (a)
- (d) $X = SbCl_5 , WCl_6 , TaCl_5$ ou $NbCl_5$ et les Y du type (b) , ainsi que $X = SiCl_4 , BCl_3$ ou PCl_5 quel que soit Y

Nous avons établi des corrélations entre l'existence du " delay - effect " et les mécanismes par lesquels

s'effectue la dissolution du lithium , corrélations qui s'observent aussi bien pour les systèmes stabilisés qu'au cours de leur évolution pendant le stockage .

Avec les systèmes (a) et (c) pour lesquels le " delay γ effect " existe , les courbes courant - tension sont en forme de cloche et l'impédance révèle un effet inductif en basse fréquence qui indique une activation lente de l'électrode avec la polarisation anodique du lithium . De plus , quand celle - ci dépasse environ 1 Volt , l'électrode se repassive lentement , d'une manière réversible et entièrement régie par le potentiel pour le type (c) , tandis qu'elle est irréversible pour le type (a) .

Avec les systèmes (b) et (d) qui ne présentent pas de " delay - effect " , le courant tend vers une limite quand la polarisation croît et l'impédance révèle un transfert de charges limité par la diffusion des porteurs de charges à travers la couche de LiCl . Quand le courant augmente , on observe une diminution du temps de diffusion qui indique une dégradation du film . En outre , on constate qu'avec les systèmes (d) le transfert de charges s'active instantanément avec le potentiel et plus fortement qu'avec les systèmes (b) où un temps d'activation subsiste , mais qui reste suffisamment court pour être sans conséquence sur l'apparition du " delay - effect " .

Au cours du stockage tous les systèmes évoluent . Au début leur comportement est du type (d) et le transfert est

limité par la diffusion à travers la couche de LiCl . Il se stabilise à ce niveau pour les systèmes (b) et (d) , tandis qu'avec les systèmes (a) et (c) le transfert devient plus difficile car la conductibilité du film continue à décroître : alors le transfert de charges s'active moins fortement , et plus lentement avec la polarisation anodique qui finit par repasser complètement l'électrode quand elle devient suffisante .

Le chapitre IV est consacré à l'interprétation des résultats basée sur une modélisation du comportement en régime stationnaire des systèmes étudiés . D'une manière générale , le transfert de charges s'active exponentiellement avec la polarisation de l'électrode , et il est limité par le transport des charges dans la couche de LiCl . La modélisation porte sur deux comportements typiquement différents observés avec les différents systèmes étudiés expérimentalement .

Un modèle de conduction ionique dans la couche de LiCl , inspiré des modèles de transport activé dans les couches d'oxyde , constitue une première approche intéressante pour décrire le comportement des systèmes (a) et (c) : alors l'effet inductif exprimant l'activation de l'électrode correspondrait à la relaxation , soit de la densité volumique des porteurs de charge dans la couche , soit d'une charge d'espace localisée dans une zone semi - conductrice à l'interface métal - couche conductrice .

Avec les systèmes (b) et (d) , les propriétés électriques de la couche sont très différentes et la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion des porteurs de charge à travers les pores d'une couche isolante . On peut alors décrire approximativement la dégradation de la couche sous l'effet du flux de matière en la supposant équivalente à une augmentation du coefficient de diffusion avec le courant de dissolution .

La description des processus se déroulant à l'électrode n'est encore que simpliste . D'une part le modèle de conduction ionique n'est pas entièrement satisfaisant car il n'explique pas pourquoi le temps de relaxation diminue beaucoup plus fortement que le courant croît . D'autre part en ce qui concerne le modèle de transfert limité par la diffusion , les mesures d'impédance indiquent que la dégradation du film quand le courant croît serait en réalité plus complexe , car elle correspondrait plutôt à une diminution du coefficient de diffusion et à une diminution encore plus intense de l'épaisseur de la couche de diffusion .

Bibliographie

- [1] J.J. AUBORN, US Patent N° 3926 669 (1975)
- [2] G.E. BLOMGREN et M.L. KRUNBERG, German Patent N° 226 2256 (1973)
- [3] E.L. LITTAUER et K.C. TSAI, Power Sources Symp., 26, (1974), p. 67
- [4] M. EISENBERG, US Patent N° 3891468 (1975)
- [5] J.J. AUBORN, US Patent N° 3897264 (1975)
- [6] N. MARINCIC, US Patent N° 3907593 (1975)
- [7] R. HUL, Pop. Sci., 202, (1973), p. 18
- [8] N. MARINCIC et J. EPSTEIN, Electrochem. Soc., Extended Abstract 76, (1976), p. 127
- [9] B.R. OWENS, Electrochem. Soc., Extended Abstract 76, (1976), p. 9
- [10] N. MARINCIC, J. EPSTEIN et F. GOEBEL, Power Sources Symp., Proc. 26, (1974), p. 163
- [11] J.P. GABANO, P. LENFANT, Rapport interne (1978)
- [12] A.N. DEY, J. of. Electrochim. Acta, 21, (1976), p. 855
- [13] J.J. AUBORN, R.D. BEZMANN, K.W. FRENCH, A. HELLER et S.I. LIEBERMAN, Proceed. of the 26th Power Sources Symp. Atlantic City, (1974), p. 45.
- [14] D.L. WARBURTON, Proceed. of the 26th Power Sources Symp., Atlantic City, (1974), p. 34



- [15] M. LANG, J.R. BACKLUND et E.C. WEIDNER, Proceed. of the 26th Power Sources Symp., Atlantic City, (1974), p37
- [16] W.S. BISHOP, Proceed. of the 26th Power Sources Symp., Atlantic City, (1974), p. 39
- [17] W.J. EPPLEY et R.J. HORNING, Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 27
- [18] M.J. DOMENICONI et K.A. KLINEDINST, Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 262
- [19] J.J. AUBORN, K.W. FRENCH, S.I. LIEBERMAN, V.K. SHAH et A. HELLER, J. of Electrochem. Soc., 120, (1973), p.1613
- [20] D. MORLEY et R.J. SOLAR, Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 232
- [21] D. SOULAS, J.P. GABANO et P. LENFANT, Rapport interne Contr. SEFT N° 505/339/50 Lot N°6, (1978)
- [22] N. MARINCIC et F. GOEBEL, Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 244
- [23] N. MARINCIC , A. LOMBARDI et C.R. SCHLAIKJER Proceed. of the 28th Power Sources Symp. , (1978) , p.37
- [24] SAFT. Departement Piles Contr. SEFT N° 505/339/50 Lot N°3, (1978)
- [25] N. MARINCIC et A. LOMBARDI, ECOM Rapport A.D. A039336/3GA, (1977), G.T.E. Laboratoires

- [26] K.A. KLINEDINST, M.J. DOMENICONI, J. of Electrochem. Soc., 127, (1980), p. 539
- [27] E.S. BROOKS, Proceed. of the 26th Power Sources Symp., Atlantic City, (1974), p. 31 et p. 42
- [28] A.N. DEY et P. BRO Power Sources 6. Proceed. of the 10th Symp, Brighyon, (1976), p. 493
- [29] J.J. AUBORN et N. MARINCIC, in D.H. Collins (ed.) Power Sources 5, Acad. Press London and New-York, (1975), p. 683
- [30] A.N. DEY et C.R. SCHLAIKJER, Power Sources Symp. Proc., 26, (1974), p. 47
- [31] N. MARINCIC, J. EPSTEIN et F. GOEBEL, Power Sources Symp. Proc., 26, (1974), p. 51
- [32] H.R. GRADY, Foote Prints, 21, (1974), p.9
- [33] A.N. DEY et P. BRO, in D.H. Collins (ed.), Power Sources 6, Acad. Press London and New-York, (1977), p. 493
- [34] K.A. KLINEDINST J. of Electrochem. Soc. , 128 , (1981) , p.250
- [35] W.A. BEHL, J.A. CHRISTOPOULOS, M. RAMIREZ et S. GILMAN J. of. Electrochem. Soc., 120, (1973), p. 1619

- [36] W.A. BEHL, J.A. CHRISTOPOULOS, M. RAMIREZ et S. GILMAN
Tech. Rap. ECOM 4101, (Ap. 1973)
- [37] A.N. DEY, J. of Electrochem. Soc., 126, (1979), p. 2052
- [38] V.O. CATANZARIDE, US Patent N°4 170 693, (1979)
- [39] A.N. DEY, J. of Electrochem. Soc., 123, (1976), p. 1262
- [40] M. MARINCIC, J. Appl. Electrochem., 6, (1976), p. 64
- [41] L. KENDALL, E.D. CRITTENDER et H.K. MILLER, J. Am.
Chem. Soc., 45, (1923), p. 963
- [42] W. WEPPNER et R.A. HUGGINS, J. of Electrochem. Soc., 124
(1977), p. 35
- [43] B. DIPIETRO, B. SCROSATI, J. of Electrochem. Soc., 124
(1977), p. 161
- [44] M.L.B. RAO, J. of Electrochem. Soc., 114, (1967), p. 13
- [45] V.N. STOROZHENKO, Zh. Fiz. Khim., 48, (1974), p. 1709
- [46] Y. GERONOV, B. PURESHEVA, R. MOSHTEV et B. IORDANOV
J. of Appl. Electrochem., 9, (1979), p. 641
- [47] C.R. SCHLAIKJER Proceed. of the 28th Power Sources
Symp, (1978), p 241

- [48] A.N. DEY, U.S. Patent N° 4071664, (1978)
- [49] L.R. GIATTINO, U.S. Patent Applic. G.B. 2003651 A (1979)
- [50] W.K. BEHL, Fall Meet. Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N° 57, (1980), p. 152
- [51] J.P. GABANO et G. GELIN, Proceed. of the 29th Power Sources Symp., Brighton, (1981), p.1
- [52] G.L. HOLLECK, J.R. DRISCOLL et D.E. TOLAND Rapport ECOM 74-0030-6, AD A0 13420, (1975)
- [53] A.N. DEY, Rapport ECOM 74-0109-9, (1976), Mallory Laboratoires
- [54] A.N. DEY Rapport ECOM 74-0109-10, (1976), Mallory Laboratoires
- [55] A.N. DEY et J. MILLER J. of Electrochem. Soc., 126, (1978), p. 1445
- [56] C.H. CHANG et J.M. LONGO 156th Meet. of the Electrochem. Soc., Los Angeles, Abstract N° 36, (1979), p. 98
- [57] M.V. VENKATASETTY Fall. Meet. of the Electrochem Soc., Hollywood, Abstract N° 64, (1980), p. 118
- [58] K.M. ABRAHAM et R. M. MANK J. of Electrochem. Soc., 127, (1980), p. 2091



- [59] S. SANDHU, B.S. CHAKKAL et G.S. SANDHU
J. Indian Chem Soc., 37, (1960), p. 329
- [60] A.N. DEY Fall Meet. Electrochem. Soc., Pittsburg,
Abstract N° 23, (1978), p.67
- [61] D.I. CHUA, J.O. CRABB et S.L. DESHPANDE
Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978),
p. 247
- [62] S. KAVETZ et N. RAMAN Rapport ECOM 72-0238 F,
(Juin 1977)
- [63] E.S. BROOKS Proceed. of the 26th Power Sources
Symp., Atlantic City, (1974), p. 42
- [64] H. MARINCIC J. of Appl. Electrochem., 5, (1975),
p. 313.
- [65] D.L. CHUA, W.C. MERZ et W.S. BISHOP Power Sources
Symp. Proceed., 27, (1975), p. 3
- [66] K.A. KLINEDINST et M.A. Mc. LAUGHLIN J. Chem.
Eng. Data, 24, (1979), P. 203
- [67] D.L. CHUA et C.R. WALK Rapport ECOM AD-AO
43364, AFAPL-TR-77-21, (1977)
- [68] G.L. HOLLECK et M.J. TURCHAN 10th Intersoc. Eng.
Conv. Engin. Conf., Newark, (1975), p. 449
- [69] A.N. DEY J. of Electrochem. Soc., 123, (1976), p. 1262



- [70] K.A. KLINEDINST Fall Meet. Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N° 55, (1980), p. 145
- [71] J.P. GABANO et P. LENFANT Fall Meet. Electrochem. Soc., Pittsburg, Abstract N° 27, (1978), p. 79
- [72] H. MARINCIC et Al. Rapport ECOM 74-018 F, (1977) S.T.E. Laboratoires
- [73] J.P. GABANO, J.Y. GRASSIEN et R. TOUCHAR Rapport interne SAFT, (1977)
- [74] G.R. RAMSAY et L.W. WIECHMANN 156th Meeting Electrochem. Soc., Los Angelès, Abstract N°40 (1979), p. 108
- [75] W.K. ABRAHAM, P.G. GUDRAIS, G.L. HOLLECK et S.B. BRUMMER Proceed. Of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 255
- [76] A.N. DEY Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 251
- [77] P. BRO, Power Sources 7. Proceed. of the 11th Int. Symp., Brighton, (1978), p. 571
- [78] A.N. DEY Proceed. of the 27th Power Sources Symp., (1976), p. 42
- [79] K.M. ABRAHAM, G.L. HOLLECK et S.C. BRUMMER Fall Meet. Electrochem. Soc., Pittsburg, Abstract N° 28, (1978), p. 81

- [80] J.C. HALL, H.F. GIBBARD et L.W. WIECHMANN
Fall Meet. Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract
N° 54, (1980), p.142
- [81] K.M. ABRAHM, R.M. MANK et G.L. HOLLECK
156th Meet. of the Electrochem. Soc., Los Angeles
Abstract N° 38, (1979), p. 103
- [82] H.F. GIBBARD 156th Meet. of the Electrochem. Soc.,
N° 37, (1979), p.101
- [83] S. DALLEK, S.D. JAMES et W.P. KILROY Fall Meet.
of the Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N° 56
(1980), p. 149
- [84] P. BRO J. of Electrochem. Soc., 125, (1978), p. 674
- [85] W.K. BEHL J. of Electroanalyt. Chem., 101, (1979),
p. 367
- [86] W.L. BOWDEN et A.N. DEY J. of Electrochem. Soc.,
Acc. Brief Com., 126, (1979), p. 2035
- [87] W.L. BOWDEN et A.N. DEY 156th Meet. of the Electro-
chem Soc., Los Angeles, Abstract N° 34, (1979),
p. 93
- [88] R.M. SAGINASHVILI, V.N. YURKOV et A.V. KADOMTSEYA
Soviet Electrochem., 15, (1979), p. 158
- [89] A.N. DEY et P. BRO J. of Electrochem. Soc., 123,
(1978), p. 1574

- [90] H.A. FRANK Fall Meet. of the Electrochem. Soc.
Pittsburg, Abstract N° 58, (1978), p. 161
- [91] W.K. BEHL Proceed. of the 27th Power Sources Symp.,
(1976), p. 30
- [92] C.R. SCHLAIKJER, F. GOEBEL et N. MARINCIC
J. of the Electrochem. Soc., 126, (1979), p.513
- [93] W.K. BEHL J. of the Electrochem. Soc., 101, (1979),
p. 367
- [94] W.L. BOWDEN et A.N. DEY J. of the Electrochem.
Soc., 127, (1980), p. 1419
- [95] Yv. M. POVAROV, T.D. NIKOLAEVA et V.S. BAGOTSKII
Elektrokhimiya, 14, (1978), p. 851
- [96] A.N. DEY et C.R. SCHLAIKJER Proceed. of the 26th
Power Sources Symp., Atlantic City, (1974), p. 47
- [97] D.R. COGLEY Rapport ECOM AD 786 673, (1974),
E.I.C. Incorp.
- [98] J.P. GABANO Rapport Interne (1978)
- [99] R. MOSHTEV, Y. GERONOV et B. PURESHEVA
29th Meet. of ISE, Budapest, Extended Abstracts,
(1978), p. 818
- [100] E. PELED, C.R. SCHLAIKJER et N. MARINCIC
J. of the Electrochem. Soc., 125, (1978), p. 175 C

- [101] M. BABAI et Y. GAL 156th Meet. of the Electrochem. Soc., Los Angeles, Abstract N° 39, (1979), p. 106
- [102] E. PELED et M. YAMIN 156th Meet. of the Electrochem. Soc., Los Angeles, Abstract N° 32, (1979), p. 88
- [103] J.P. GABANO Session of the Electrochem. Soc., Cleveland, (1980)
- [104] R.G. KEIL, P.S. ZAIDAN, T.N. WITTBERG, J.R. HOENIGHAN et R.C. Mc DONALD Fall Meet. of the Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N° 60, (1980), p.159
- [105] A.N. DEY Rapport ERADCOM. DELET-TR 74 0-109-F , A D A 056 370, (1978), Mallory Laboratoires
- [106] A.M. HERMANN Fall Meet. of the Electrochem. Soc. Hollywood, Abstract N° 61, (1980), p. 161
- [107] D.R. COGLEY et All. Rapport A D - 775420, (1974), E.I.C. Incorp.
- [108] E. PELED et H. YAMIN Proceed. of the 28th Power Sources Symp., (1978), p. 237
- [109] A.N. DEY Rapport ECOM AD-A039884/2GA, (1977), Mallory Laboratoires
- [110] R.V. MOSHTEV, Y. GERONOV, B. PURESHEVA et A. NASALEVSKA 28th ISE Meeting, Ext. Abst. N°1 (1977), p.655

- [111] A.N. DEY Rapport ECOM 74-0-109-11, (1977),
Mallory Laboratoires
- [112] A.N. DEY Rapport ECOM 74-0109-7, (1976), Mallory
Laboratoires
- [113] A.N. DEY Rapport ECOM 74-109-8, (1976), Mallory
Laboratoires
- [114] J.R. DRISCOLL, G.L. HOLLECK et D.E. TOLAND
Proceed. of the 27th Power Sources Symp., (1976)
p. 28
- [115] J. BRESSAN, A. de GUIBERT et G. FEUILLADE 31th ISE
Meeting, Venise, Abstract F 3, (1980) p. 735
- [116] J. BRESSAN et G. FEUILLADE Brevet Français N° 80 10 168 ,
(7 Mai 1980)
- [117] J. BRESSAN et G. FEUILLADE Brevet Français N° 81 00 209 ,
(8 Janvier 1981)
- [118] J. PHILLIPS, J.C. HALL et H.F. GIBBARD Fall Meet. of
the Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N°65
(1980), p.169
- [119] J. PHILLIPS et H.F. GIBBARD Fall Meet. of the
Electrochem. Soc., Hollywood, Abstract N° 63, (1980),
p.165

- [120] I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN et D. WARIN J. of Electrochem. Soc., 127, (1980), p.2100
- [121] J. BRESSAN, G. FEUILLADE et R. WIART 32th ISE Meeting Dubrovnik, Extended Abstr. Vol. 1, (1981), p. 67
- [122] M. GARREAU et J. THEVENIN J. of Micros. Spectros. Electr., 3, (1978), p. 27
- [123] M. L. BOYER, I. EPELBOIN, M. KEDDAM J. of Electrochim. Acta, 11, (1965), p. 221
- [124] C. GABRIELLI et M. KEDDAM J. of Electrochim. Acta 19, (1974), p.355
- [125] I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et M. TAKENOUTI Soumis à "Comprehensive treatrise on electrochemistry" (1980)
- [126] R.V. MOSHTEV, Y. GERONOV et B. PURESHEVA J. of Electrochem. Soc., 128, (1981) p. 1851
- [127] J.P. GABANO F. Patent N° 2079744, (1971)
- [128] A.N. DEY Thin Solid Film, 43, (1977), p.131
- [129] C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J.C. LESTRADE J. of Electroanal. Chem., 28, (1970), p.57

- [130] R. DE LEVIE Adv. in Electrochem. and Electrochem. Engineering
(Ed. P. DELAHAY) , Vol. VI , (Inter. Scienc. 1967) , p.329
- [131] M. GARREAU et J. THEVENIN Compte Rendu Acad. des Sciences ,
Paris , sous presse
- [132] J. BRESSAN , G. FEUILLADE et R. WIART J. of Electrochem. Soc. ,
129 n°12 , (1982) , p.2649
- [133] J. LLOPIS et F. COLOM Proceed. of the 8th CITCE Meeting , (1956
Butterworth , London , (1958) , p.414
- [134] K.S. COLE Membranes , Ions and Impulses , University of California
(1968) , p.183
- [135] B. SCROSATI Electrochim. Acta , 26 , (1981) , p.1559
- [136] A.N. DEY et N.H. HAMILTON J.Appl. Electrochem. , 12 , (1982) ,
p.53
- [137] G.E. BOMGREN , U.Z. LEGER , M.L.V. RONENBERG , T. KALNOKI-KIS et
R.J. BRODD 11th Intern. Power Sources Symp. , (1978) , Brighton
- [138] L.A. BEKETAEVA , Yu.M. VOL'FKOVICH , Yu. POVAROV , V.S. BAĖOTSKII
Soviet Electrochem. , 13 , (1977) , p.1563
- [139] M. KEDDAM Thèse d' Etat , Paris , (1968)

- [140] H.J. DIGNAM " Comprehensive Treatrise of Electrochemistry " ,
Vol. 4 , (1980) , p.247
- [141] H. J. DE WIT , C. WIJENBERG et C. CREVECOEUR J. of Electrochem.
Soc. , 126 n°5 , (1979) , p.779
- [142] A. PETIT Thèse de 3^e Cycle , Paris , (1983)
- [143] C. CACHET et R. WIART J. of Electroanalyt. Chem. Int. Elect. ,
129 , (1981) , p.103
- [144] C. CACHET , I. EPELBOIN et R. WIART J. of Electroanalyt. Chem.
Int. Elect. , 100 , (1979) , p.745
- [145] I. EPELBOIN et M. KEDDAM J. of Electrochem. Soc. , 117 , (1980) ,
p.1052
- [146] D.D. MAC DONALD " Transient Technics in Electrochemistry " ,
Plenum Press , New-York , (1977) , p.265
- [147] K.J. VETTER " Electrochemistry , Kinetics " , Acad. Press ,
New-York , (1967) , p.154
- [148] J. BRESSAN Thèse de 3^e Cycle , Paris , (1978)