



HAL
open science

Etude par spectroscopie d'impédance du processus de passivation du lithium dans les électrolytes organiques

Barthélémy Milandou

► **To cite this version:**

Barthélémy Milandou. Etude par spectroscopie d'impédance du processus de passivation du lithium dans les électrolytes organiques. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1985. Français. NNT : . tel-04577423

HAL Id: tel-04577423

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04577423>

Submitted on 16 May 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

Thèse présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité : Electrochimie

par Barthélémy MILANDOU

Sujet de la thèse : Etude par spectroscopie d'impédance du processus de passivation du lithium dans les électrolytes organiques.

soutenue le : 25 Nov 1985 devant la Commission

composée de MM.

M. CHEMLA	Président
M. BALKANSKI	examinateur
J.P. GABANO	"
M. FROMENT	"
M. GARREAU	"

A ma mère, mes frères et soeurs
et à Glenn

Témoignage d'affection et de
reconnaissance

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué dans le laboratoire Propre n°15 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI).

Je tiens d'abord à exprimer, à Monsieur M. FROMENT qui dirige ce laboratoire, ma très profonde gratitude de m'avoir accueilli et mes plus sincères remerciements de m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je suis heureux de témoigner ici ma très respectueuse gratitude à Monsieur M. CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier, Monsieur M. BALKANSKI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et Monsieur J.P. GABANO, Directeur scientifique à la société SAFT, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury.

Il m'est profondément agréable d'assurer de ma très sincère reconnaissance Monsieur M. GARREAU, Professeur à l'Université PARIS X et Monsieur J. THEVENIN, Maître de Conférences à l'Université PARIS VII, à qui je dois mon initiation aux méthodes d'études des systèmes électrochimiques. Ils ont su, tout au long de ce travail, me faire profiter de leur grande compétence et de leur amical dynamisme.

Je suis heureux de remercier l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires, et en particulier Madame J. SAUVINET et Monsieur M. MAURO pour leur amical concours.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>Introduction</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	3
Examen de la littérature.	
<u>CHAPITRE II</u>	8
Modélisation de la couche passivante. L'interphase électrolyte polymère.	
<u>CHAPITRE III</u>	15
Conditions expérimentales. Méthodes d'études.	
<u>CHAPITRE IV</u>	20
Résultats expérimentaux A) Validation du modèle. B) Application du modèle.	
<u>CHAPITRE V</u>	42
Discussion des résultats.	
<u>Conclusion</u>	45
<u>Annexes</u>	47
<u>Bibliographie</u>	55

I N T R O D U C T I O N

Le lithium, du fait de sa faible densité massique et de sa forte électronégativité peut constituer l'électrode négative d'accumulateurs à capacité et énergie massiques particulièrement élevées. En effet les énergies théoriques calculées à partir des données thermodynamiques de la plupart des systèmes faisant intervenir le lithium sont toujours supérieures à celles des accumulateurs utilisés actuellement. Par exemple pour le système Li/S la densité d'énergie est de l'ordre de 2800 Wh/Kg alors qu'elle n'est que de 170 Wh/Kg pour la batterie au plomb. Toutefois la mise au point de tels accumulateurs se heurte à des obstacles technologiques importants liés à la grande réactivité chimique de l'électrode de lithium vis-à-vis de la plupart des électrolytes. Cette réactivité donne lieu en effet à la formation d'une couche passivante à l'interface métal/électrolyte qui, lors des phases de charge et décharge, provoque la dissolution par piqûres ou des croissances dendritiques qui sont incompatibles avec une efficacité de cyclage satisfaisante. En ce qui concerne les recherches effectuées en utilisant le carbonate de propylène comme solvant électrolytique le nombre de cycle ne peut dépasser la centaine qu'à condition de réduire les densités de charge et de courant à des valeurs trop modestes pour présenter un intérêt pratique ($i_c = 1 \text{ mA/cm}^2$, $Q_c = 1 \text{ C/cm}^2$).

La passivation de l'électrode se trouvant à l'origine des limitations des performances de l'électrode de lithium, nous nous sommes proposés dans ce travail de présenter un modèle de couche passivante et de vérifier sa validité à partir d'une étude systématique des propriétés cinétiques et morphologiques de couches formées dans différents électrolytes organiques.

Le premier chapitre est consacré à un examen des modèles de couche passivante proposés antérieurement dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons notre modèle de couche passivante et son application à l'étude par spectroscopie d'impédance de la passivation du lithium dans les milieux organiques.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales et en particulier les conditions d'utilisation de la spectroscopie d'impédance d'électrode.

Dans les quatrième et cinquième chapitres, nous analysons les résultats expérimentaux et discutons de la validité du modèle et de ses applications à l'étude de l'anode de lithium dans différents électrolytes.

CHAPITRE I

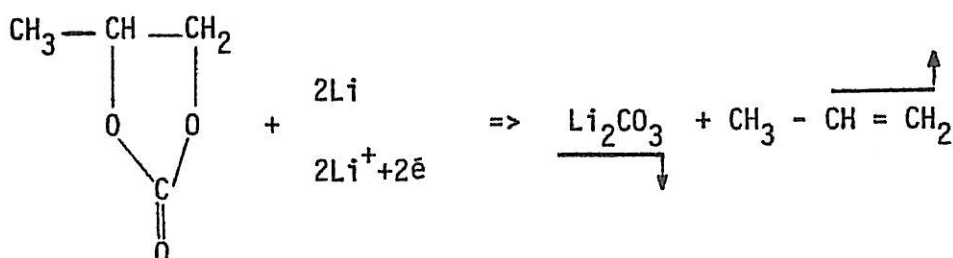
EXAMEN DE LA LITTERATURE

La passivation de l'électrode de lithium en présence d'un électrolyte organique aprotique se manifeste généralement par la formation d'une couche de structure complexe qui contribue à l'isolement plus ou moins important et définitif de ce métal alcalin vis à vis de l'électrolyte [1], [2], [3]. Différents auteurs ont tenté de déterminer la composition des couches formées dans la plupart des électrolytes, mais les difficultés expérimentales ont conduit à des résultats souvent contradictoires. Le cas le plus représentatif est certainement celui de la couche formée dans l'électrolyte classique constitué par la solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène. L'analyse sommaire de la couche passivante à partir d'hypothèses simplificatrices a conduit à l'élaboration de deux modèles d'interphase qui rendent compte dans certains cas, d'une façon plus ou moins satisfaisante des propriétés de la couche passivante. Ces modèles sont appelés respectivement l'un modèle de l'interphase électrolyte solide, l'autre modèle de l'interphase électrolyte polymère.

I - Modèle de l'interphase électrolyte solide

I - a) Observation

A la suite d'une étude en microscopie électronique à balayage de la surface externe de la couche passivante, Dey [4] a observé l'existence sur cette surface de micro-cristaux qu'il a attribués à une précipitation de Li_2CO_3 . Selon cet auteur, la formation du carbonate de lithium résulterait d'une décomposition du solvant suivant l'une ou l'autre des réactions chimique ou électrochimique présentées ci-dessous [6]:



Ces réactions font intervenir par ailleurs la formation du propylène qui a été effectivement détecté par Dousek [8]. De ces premières observations la plupart des auteurs [4] , [9] ont conclu que la couche passivante formée dans cet électrolyte classique était constituée uniquement par un film polycristallin de carbonate de lithium, le propylène étant éliminé de l'électrode sous forme d'un dégagement gazeux. En conséquence une telle couche passivante constituerait un interphase entre l'électrode et l'électrolyte, qui présenterait les propriétés générales d'un électrolyte solide.

I - b) Premier modèle : Peled [9] admet que l'interphase électrolyte solide (S.E.I.) contient une concentration de défauts lacunaires ou interstitiels suffisamment élevée pour donner lieu à un processus de conduction régi par les lois de SCHOTTKY et FRENKEL. En admettant que les propriétés électriques de la couche sont déterminées essentiellement par ses caractéristiques résistives et diélectriques, le modèle S.E.I. conduit à la détermination de deux paramètres de la couche passivante, son épaisseur L et sa résistivité ρ . Le modèle se trouve décrit de façon détaillée dans l'annexe I.

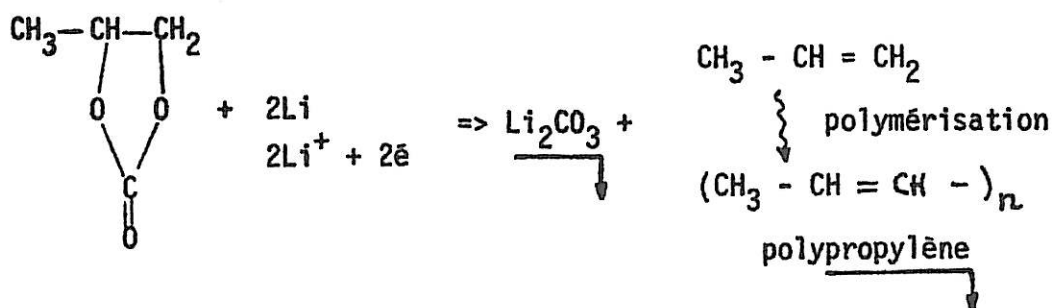
A l'aide des techniques des impulsions galvanostatique et potentiostatique Géronov et Coll [10] ont montré que le modèle S.E.I. conduit à la détermination pour une couche supposée formée de carbonate de lithium, des valeurs d'épaisseur et de résistivité respectivement de l'ordre de $25 \cdot 10^{-8}$ cm et de $2,5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

A l'aide de la technique des impédances d'électrode, Peled [11] a tenté de confirmer les valeurs précédentes. Le diagramme d'impédance obtenu, limité à sa partie hautes fréquences, a permis de retrouver des valeurs d'épaisseur de couches compatibles avec celles mesurées par micropolarisation. Cependant ces valeurs sont sans aucune relation avec celles réellement observées à l'aide de la microscopie électronique à balayage. En effet, les épaisseurs peuvent

atteindre des valeurs comprises entre 10^{-6} cm et 10^{-4} cm. Ce désaccord entre les résultats obtenus par impédance et par observation serait expliqué par l'existence d'une couche passivante comportant deux parties, l'une compacte jouant un rôle déterminant dans le caractère passivant de l'ensemble, l'autre poreuse superposée à la précédente jouerait un rôle secondaire.

II - Modèle de l'interphase électrolyte polymère

II - a) Observation : à la suite d'une étude effectuée en microscopie électronique à transmission, FROMENT et Coll [16] ont montré que la couche passivante formée en présence de carbonate de propylène est principalement constituée par une membrane organique de structure polymère. Des microcristaux de Li_2CO_3 qui ont été mis en évidence par leurs diagrammes de diffraction caractéristiques s'incorporent dans cette membrane. Il s'avère donc que la couche passivante est formée à partir de deux produits de décomposition de carbonate de propylène, c'est-à-dire le carbonate de lithium et le polymère associé au propylène suivant le schéma de passivation suivant :



Cette polymérisation du propylène peut être catalysée par des impuretés du carbonate de propylène ou encore initiée par une décomposition du perchlorate de lithium en présence du métal alcalin.

Par ailleurs, la présence du perchlorate de lithium dans la couche a été également mise en évidence en microdiffraction électronique et confirmée par spectroscopie de photoélectrons. Compte tenu de ces observations, la couche passivante apparaît comme une membrane poreuse imprégnée par l'électrolyte. En conséquence une telle couche passivante constitue un interphase qui présente les propriétés générales d'un électrolyte polymère.

II - b) Deuxième modèle : J. THEVENIN [19] admet que les propriétés de l'interphase électrolyte polymère déterminent deux processus classiques l'un de diffusion ionique soumis à la loi de diffusion de NERNST et l'autre de transfert de charge régi par l'équation de VOLMER-BUTLER. Ce modèle décrit de façon détaillée dans le chapitre suivant permet de prévoir l'évolution de la courbe de polarisation ainsi que celle des diagrammes d'impédance d'électrode en fonction de la passivation de l'électrode. L'analyse des résultats à partir de ce modèle de l'interphase conduit à la détermination de deux paramètres caractéristiques de la couche passivante : son épaisseur et le coefficient de diffusion de l'ion Li^+ dans ce milieu polymère. Les travaux présentés dans la thèse de D. WARIN [18] montrent que les hypothèses essentielles du modèle sont vérifiées expérimentalement. En particulier l'impédance mesurée dans un très large domaine de fréquences fait intervenir deux boucles capacitives qui peuvent être associées l'une au processus de transfert de charge, l'autre à la diffusion ionique. Par ailleurs les valeurs des épaisseurs de couche qui peuvent être déduites des diagrammes d'impédance [18] , [19] sont en bon accord avec les observations directes en microscopie électronique à balayage [4] . De même les valeurs des coefficients de diffusion sont en accord avec celles attendues dans les électrolytes polymères [36] .

BUT DE L'ETUDE

Compte tenu de cette analyse des travaux de la littérature, nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude menée au laboratoire sur les couches passivantes formées sur l'électrode de lithium dans différents électrolytes. Cette étude est réalisée par la confrontation des résultats obtenus par deux techniques complémentaires :

- En premier lieu, par la méthode d'analyse des impédances d'électrode dans un large domaine de fréquences.
- En second lieu, par l'observation en microscopie électronique à balayage, qui permet, de par sa grande profondeur de champ, un examen de la structure de la couche passivante et une détermination directe de son épaisseur.

En conséquence la validité du modèle proposé sera discutée sur la base de la compatibilité entre les informations obtenues à partir de ces deux types de mesures. Enfin pour une généralisation du domaine d'application du modèle

de l'interphase électrolyte polymère, on considèrera différents électrolytes à base de carbonate de propylène, de dioxolanne et de tétrahydrofurane pour lesquels les résultats de la littérature permettent de supposer que les couches passivantes ont des constitutions comparables [20] à [32] .

CHAPITRE II

MODELE DE LA COUCHE PASSIVANTE INTERPHASE ELECTROLYTE POLYMERE

I - Les hypothèses de base

Le modèle proposé pour représenter le comportement électrochimique de l'électrode de lithium en présence d'une couche passivante est basé sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices concernant d'une part la structure de la couche passivante, d'autre part les processus réactionnels mis en jeu aux interfaces électrode/couche et couche/électrolyte.

Ces hypothèses peuvent être détaillées de la manière suivante :

I - 1) la couche est constituée uniquement par une membrane organique du type polyéther provenant de la décomposition du solvant. On suppose que la membrane est particulièrement poreuse et donc complètement imprégnée par l'électrolyte comme le montre la figure II 1 a. On ne tient pas compte de la présence éventuelle de microcristaux qui peuvent être incorporés dans la membrane polymère.

I - 2) la surface géométrique S_g de l'électrode de lithium comporte deux composantes: la surface passive S_p qui correspond à la surface de contact du polymère avec l'électrode ; la surface active S_a qui correspond à la surface des pores en relation avec l'électrolyte. Le rapport $(1-\theta) = \frac{S_g - S_p}{S_g} = \frac{S_a}{S_g}$ rend alors compte de l'activité réelle de l'électrode de lithium recouverte par une couche passivante.

I - 3) la cinétique sur la partie active de l'interface électrode/couche est régie par l'équation de VOLMER-BUTLER caractéristique d'un processus de transfert de charge limité partiellement par la diffusion des ions lithium dans la couche passivante.

[1]

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \frac{C}{C^*} \exp\left[-(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta\right] \right\}$$

dans laquelle C représente la concentration ionique à l'interface électrode/couche et C* la concentration ionique à l'interface couche/électrolyte. Par ailleurs on admet que le coefficient de transfert de charge α est égal à 0,5 comme ceci a pu être démontré dans le cas où l'électrode a subi une prépolariation anodique.

I - 4) Dans l'épaisseur de la couche passivante, c'est-à-dire sur la longueur de chacun des pores s'établit un gradient linéaire de concentration de l'ion Li^+ conformément aux hypothèses du modèle de diffusion de NERNST. Compte tenu des conditions d'électroneutralité en milieu concentré d'ions monovalents valables en l'absence d'électrolyte-support, la contribution à la densité de courant i du terme de migration est égale à celle du terme de diffusion. Le flux de matière sur la surface active de l'électrode obéit donc à la relation suivante :

$$\frac{i}{F} = \frac{2D(C - C^*)}{\delta} \quad [2]$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion de l'ion Li^+ le long des pores de la couche passivante, et δ représente la longueur moyenne des pores qui doivent être assimilée à l'épaisseur de la couche passivante.

I - 5) Le schéma électrique équivalent du système électrode/couche est représenté sur la figure II 1b par deux circuits placés en parallèle : l'un représente les propriétés résistives et diélectriques de la surface passive θ , l'autre représente les processus de transfert et de diffusion intervenant sur la surface active $(1 - \theta)$. Compte tenu de ce schéma la capacité interfaciale est déterminée par la capacité de la couche passivante C_{PEI} et par la capacité de double C_{dc} en fonction de leurs surfaces respectives.

$$C_i = C_{dc} \cdot (1 - \theta) + C_{PEI} \cdot \theta \quad [3]$$

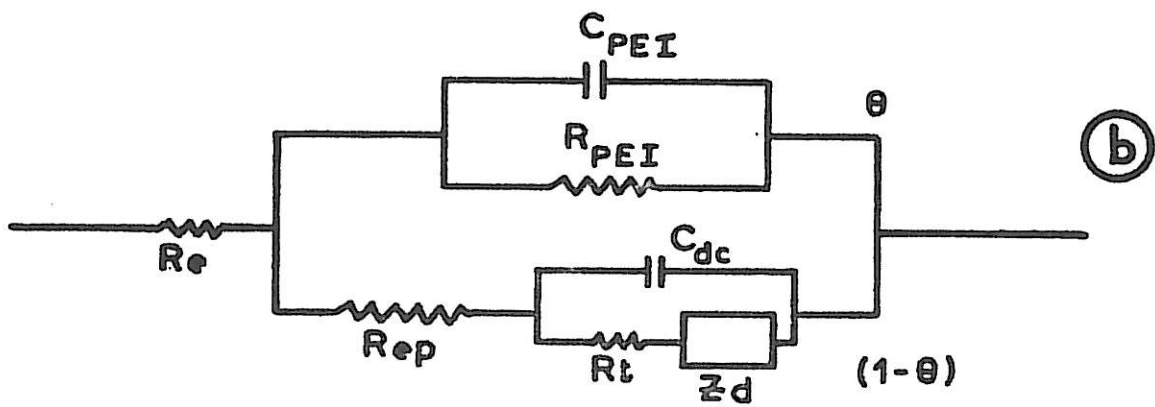
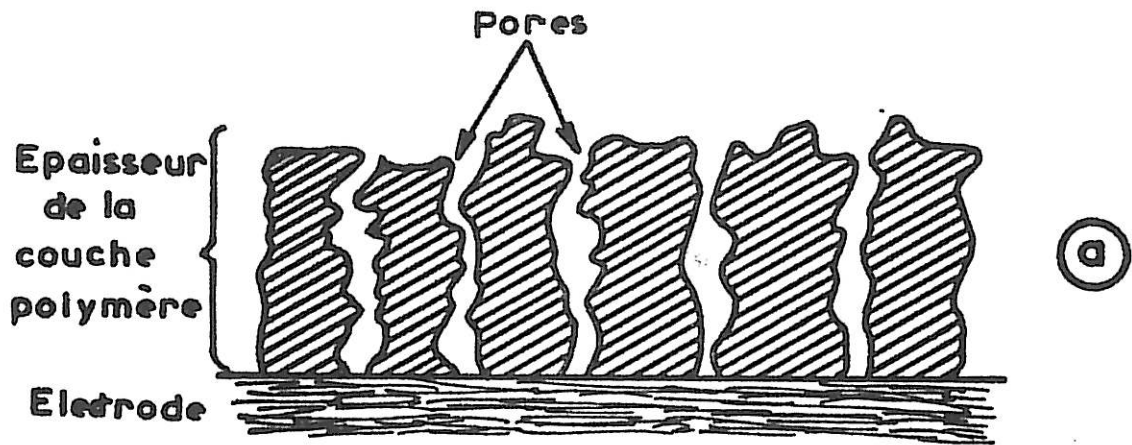


Figure II 1

Dans le cas où l'épaisseur de la couche membrane polymère atteint 10^{-6} cm avec une permittivité diélectrique de l'ordre de 2, la capacité C_{PEI} est pratiquement négligeable (de l'ordre de $0,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) devant la capacité C_{dc} (de l'ordre de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) déterminée dans les électrolytes organiques.

Une valeur approchée de la surface active peut être obtenue par simplification de l'équation [3] qui conduit à la relation suivante :

$$(1 - \theta) \approx \frac{C_i}{C_{dc}} \quad [4]$$

dans laquelle C_{dc} prend une valeur de référence correspondant à celle de la capacité interfaciale de l'électrode de lithium-aluminium mesurée dans les électrolytes organiques étudiés [37] .

I - 6) Compte tenu de ces dernières hypothèses, l'impédance de l'électrode à surtension nulle est représentée dans le cas le plus simple par le diagramme de la figure II-2. Il se compose de deux boucles capacitives.

- la première boucle dans le domaine des hautes fréquences est caractéristique du processus de transfert de charge. Elle est représentée dans le plan complexe par un arc de cercle ayant pour paramètres la résistance de transfert R_t et la fréquence caractéristique f^0 au maximum de la composante imaginaire telle que :

$$2\pi f^0 = (R_t C_i)^{-1} \quad [5]$$

où C_i représente la capacité interfaciale.

- la seconde boucle dans le domaine des basses fréquences est caractéristique du processus de diffusion ionique intervenant dans la couche passive. Cette impédance est définie :

* soit par l'équation de LLOPIS-COLON (cas de la diffusion sur une épaisseur finie) (figure II 2a)

$$Z_d = R_{d0} \frac{\text{th} \sqrt{j \cdot 2\pi f^0 \frac{D^2}{l^2}}}{\sqrt{j \cdot 2\pi f^0 \frac{D^2}{l^2}}} \quad [6]$$

représentée par une résistance R_{do} et caractérisée par une fréquence f^* correspondant au maximum de la composante imaginaire de l'impédance de diffusion. Le rapport δ^2/D est déterminée simplement à l'aide de cette fréquence f^* à partir de la relation suivante (DROSSBACH et SCHULTZ).

$$\frac{\delta^2}{D} \approx \frac{2,5}{2\pi f^*} \quad [7]$$

* soit par l'équation de WARBURG (cas limite de diffusion sur une épaisseur dite infinie) (figure II 2b)

$$Z_d = \frac{R_{do}}{\sqrt{j 2\pi f^* \frac{\delta^2}{D}}} \quad [8]$$

représentée par une droite inclinée à 45° sur les axes réel et imaginaire dont l'échelonnement en fréquence est caractérisé par la constante de WARBURG $K = R_{do} \sqrt{D/\delta^2}$ [9]

II - Détermination théorique des caractéristiques de l'impédance d'électrode

Les hypothèses présentées ci-dessus sont suffisantes pour déterminer complètement l'impédance d'électrode. Cette impédance se compose de deux termes distincts : l'un de transfert de charge, l'autre de diffusion ionique qui peuvent être séparés aisément en fonction du domaine de fréquences étudiées. Cette distinction est rendue possible parce que la modulation sinusoïdale de la surtension entraîne ou non en fonction du domaine étudié, la modulation sinusoïdale de la concentration ionique.

En particulier, le rapport C/C^* est déterminé par identification des équations [1] et [2].

$$\frac{\partial D F}{\delta} (C - C^*) = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) - \frac{C}{C^*} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) \right\}$$

d'où

$$\frac{C}{C^*} = \frac{\frac{\partial D F C^*}{\delta i_0} + \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right)}{\frac{\partial D F C^*}{\delta i_0} + \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right)} \quad [10]$$

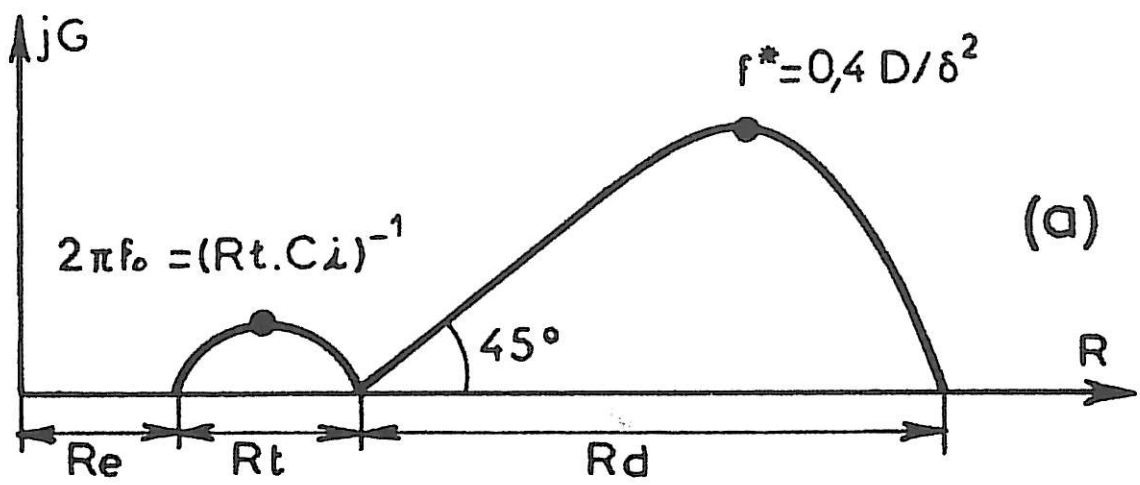
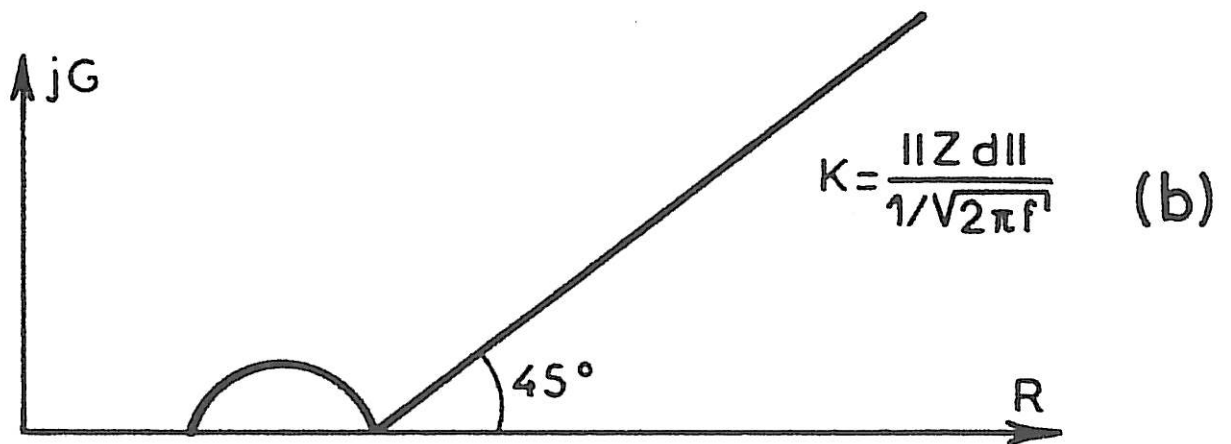


Figure II 2



II - 1 Résistance de transfert

Dans le domaine des hautes fréquences on considère qu'une modulation de surtension n'entraîne pas de modulation sinusoïdale du rapport C/C^* . Dans la suite de ce paragraphe C/C^* est considéré comme constant. La résistance de transfert R_t est alors obtenue à partir de la dérivation de l'équation [1] en fonction de la surtension.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) - \frac{C}{C^*} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta\right) \right\}$$

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{C=\text{cte}} = \frac{1}{R_t}$$

$$\frac{1}{R_t} = i_0 \frac{F}{2RT} \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) + \frac{C}{C^*} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) \right\}$$

compte tenu de l'équation [10] la résistance de transfert définie en fonction de la surtension η est déterminée par l'équation suivante:

$$R_t = \frac{\frac{2DFC^*}{\delta l_0} + \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right)}{\frac{l_0 F}{2RT} \left\{ 2 + \frac{2DFC^*}{\delta i_0} \left(\exp\left(\frac{F}{2RT}\right) + \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \eta\right) \right) \right\}} \quad [11]$$

Dans le cas où la surtension est nulle, il est aisé de vérifier que l'équation de la résistance de transfert R_{t_0} prend la forme classique

$$R_{t_0} = \frac{RT}{i_0 F} \quad [12]$$

fonction de la densité de courant d'échange i_0 .

II - 2 Résistance de diffusion

Dans le domaine des basses fréquences, la modulation de la surtension conduit à une modulation de la concentration. La résistance de polarisation R_p peut alors être obtenue par dérivation en fonction de la surtension de l'équation [1] incluant l'équation [10] où $\frac{C}{C^*}$ est une fonction de la surtension:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT} \eta\right) - \left(\frac{\frac{2DFC^*}{\delta i_0} + \exp\left(\frac{F}{2RT} \eta\right)}{\frac{2DFC^*}{\delta i_0} + \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta\right)} \right) \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta\right) \right\}$$

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{C=f(\eta)} = \frac{1}{R_p}$$

$$R_p = \frac{\left[\frac{2DFC^*}{\delta i_0} + \exp\left(-\frac{F\eta}{2RT}\right) \right]^2}{\frac{i_0 F}{2RT} \left\{ 2 + \frac{2DFC^*}{\delta i_0} \left(\exp\left(\frac{F}{2RT}\eta\right) + \exp\left(-\frac{F}{2RT}\eta\right) \right) \right\}} \quad [13]$$

Sachant que la résistance de polarisation R_p est égale à la somme de la résistance de transfert R_t et de la résistance de diffusion R_d , cette dernière peut être calculée à partir des équations [11] et [13] .

$$R_d = \frac{\frac{\delta i_0}{2DFC^*} \cdot \exp\left(-\frac{F\eta}{2RT}\right) \cdot \left(\frac{2DFC^*}{\delta i_0} + \exp\left(-\frac{F\eta}{2RT}\right) \right)}{\frac{i_0 F}{2RT} \left\{ 2 + \frac{2DFC^*}{\delta i_0} \left(\exp\left(\frac{F}{2RT}\eta\right) + \exp\left(-\frac{F}{2RT}\eta\right) \right) \right\}} \quad [14]$$

Dans le cas où la surtension est nulle, l'expression donnant la résistance de diffusion est réduite à l'équation suivante :

$$R_{d0} = \frac{RT\delta}{2DF^2C^*} \quad [15]$$

fonction de l'épaisseur de la couche δ et du coefficient de diffusion D .

III - Détermination des paramètres de la couche passivante

L'analyse du diagramme d'impédance d'électrode dans le plan complexe permet de déterminer en premier lieu les valeurs de la résistance de transfert rapportée à la surface géométrique $R_t(g)$ et de la fréquence caractéristique f^p qui nous permettent de définir le rapport $(1-\theta)$ à partir des équations [4] et [5] par la relation suivante :

$$(1-\theta) = \frac{1}{C_{dc} 2\pi f^p R_t(g)} \quad [16]$$

Compte tenu de la valeur de $(1 - \theta)$, la résistance de diffusion R_{d_0} définie par rapport à la surface active est calculée à partir de $R_d(g)$ suivant l'équation ci-dessous

$$R_{d_0} = R_d(g) \times (1 - \theta) \quad [17]$$

a) Impédance de diffusion du type LLOPIS-COLON

La connaissance de la fréquence caractéristique f^* et de R_{d_0} permet d'établir un système de deux équations [7] et [15] à deux inconnues δ et D qui conduit à leur détermination

$$S \# \frac{0,2 \cdot R T}{f^* c^* F^2 R_d(g) \cdot (1 - \theta)} \quad [18]$$

$$D \# \frac{0,1 \cdot R^2 T^2}{f^* c^{*2} F^4 R_d(g)^2 \cdot (1 - \theta)^2} \quad [19]$$

b) Impédance de diffusion du type WARBURG

La constante K peut être évaluée à partir de l'étude de l'évolution du module de l'impédance en fonction de $1/\sqrt{2\pi f}$. Les équations [9] et [15] permettent de déterminer sans ambiguïté D . Elles ne permettent par contre de calculer δ que dans le cas où la résistance de diffusion $R_d(g)$ peut encore être évaluée.

$$S \# \frac{R T \cdot R_d(g)}{2 F^2 c^* K^2 (1 - \theta)} \quad [20]$$

$$D \# \frac{R^2 T^2}{4 F^4 c^{*2} K^2 (1 - \theta)^2} \quad [21]$$

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES

METHODES D'ETUDE

A - Dispositif expérimental

Nous nous contenterons de préciser les points essentiels du dispositif expérimental qui a été décrit de façon détaillée dans la thèse de D. WARIN [18] .

L'ensemble de l'étude a été réalisé dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié, dont la teneur en eau résiduelle est inférieure à 5 ppm. Toutes les mesures ont été réalisées à la température de $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

1) Les solutions électrolytiques

* Les solvants

Le carbonate de propylène (CP) (origine MERCK), le dioxolane (DX) (fourni par la SAFT) sont des produits purs pour analyse, déshydratés par deux passages successifs pendant une quinzaine de jours sur du tamis moléculaire 3 Å fortement activé.

* Les solutés

Le perchlorate de lithium (Li Cl O_4) (origine SMITH CHEMICAL COMPAGNY) et l'hexafluoroarséniate de lithium (Li As F_6) (origine ALFA VENTRON) sont déshydratés par un chauffage progressif sous vide primaire.

Après leur préparation, les électrolytes ont une teneur en eau résiduelle de l'ordre de 10 ppm mesurée à l'aide d'un titrimètre coulométrique (AQUAVIT TACUSSEL).

2) La cellule d'électrolyse (figure III 1a)

De forme cylindrique, la cellule de verre d'un diamètre de 8 cm et d'une hauteur de 8 cm, contient environ 250 cm³. Un tel volume permet de limiter toute variation importante de la concentration ionique au cours de l'expérimentation. Un couvercle limite la contamination de la solution par l'atmosphère de la boîte à gants et facilite le positionnement précis des différentes électrodes de lithium. La configuration de la cellule permet d'obtenir des mesures indépendantes de la position des électrodes de référence, la résistance de l'électrolyte étant essentiellement localisée à la surface de l'électrode de travail. Par ailleurs, lors de certaines expériences, l'électrode de travail peut être entraînée à une vitesse de rotation de 2000 t/mn qui permet d'éliminer tout gradient de concentration ionique dans l'électrolyte à l'extérieur de la couche passivante.

3) Les électrodes

Le lithium, d'origine ALFA-VENTRON, de pureté 99,9 % est utilisé sous forme de bâtons ou de plaques.

L'électrode de travail est placée sur l'axe longitudinal de la cellule. Les échantillons de lithium sont coupés avec un emporte-pièce dans des bâtons de lithium. L'électrode cylindrique de 5 mm de diamètre (surface 0,2 cm²) et de 5 mm de hauteur est sertie dans un tube de verre. Le contact électrique est assuré par une vrille en acier. La coupe du cylindre de lithium à l'aide d'un scalpel en acier inoxydable permet d'obtenir une surface de travail lisse et reproductible.

Les électrodes de référence sont placées à quelques centimètres de l'électrode de travail (fig. III 1b). Elles sont constituées par des électrodes de lithium préparées de façon identique à celle de l'électrode de travail. Bien que le potentiel de ces électrodes soit stable au millivolt près, une augmentation de leur impédance au cours du temps contraint à recouper leurs surfaces avant chaque mesure d'impédance.

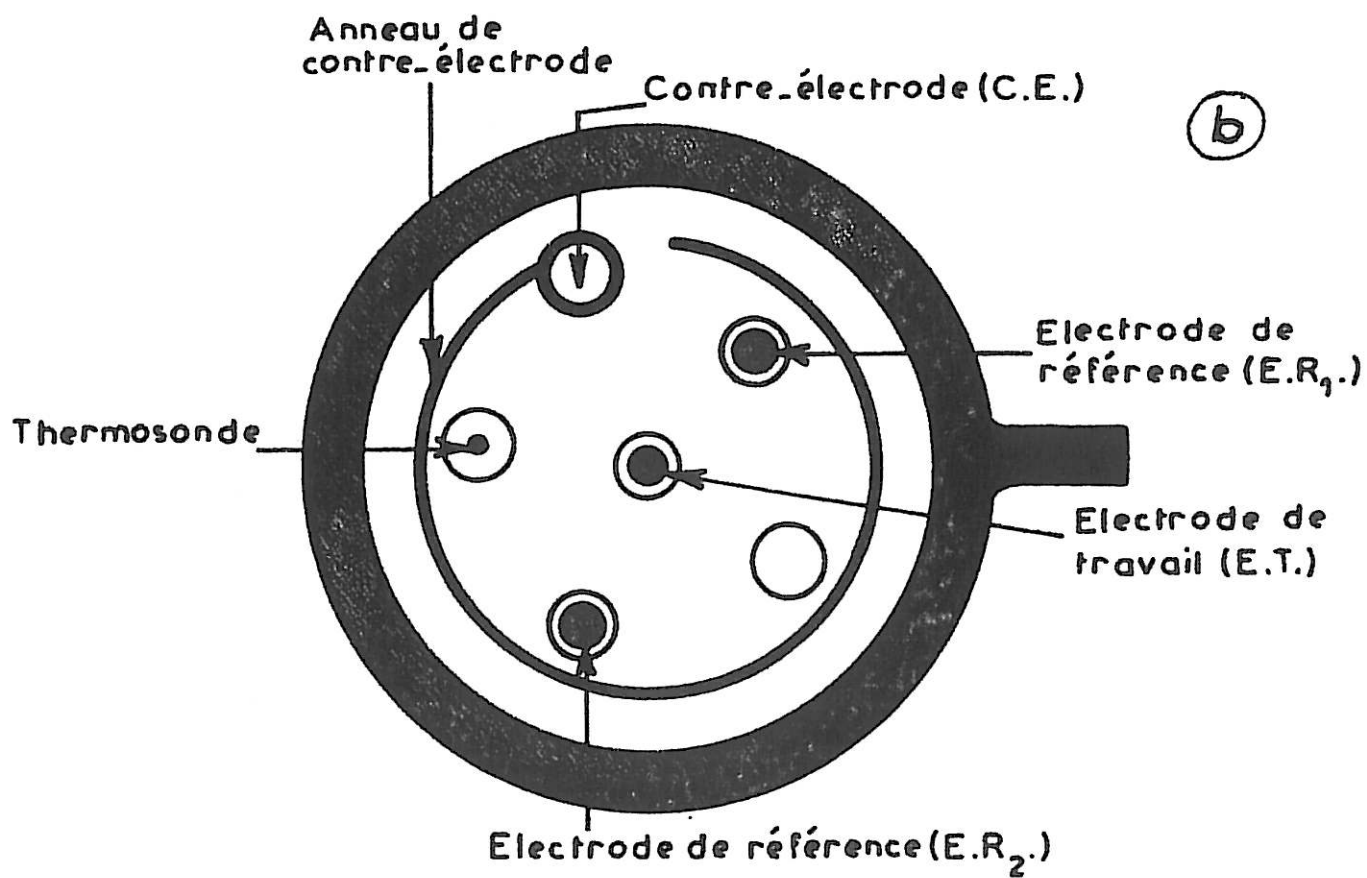
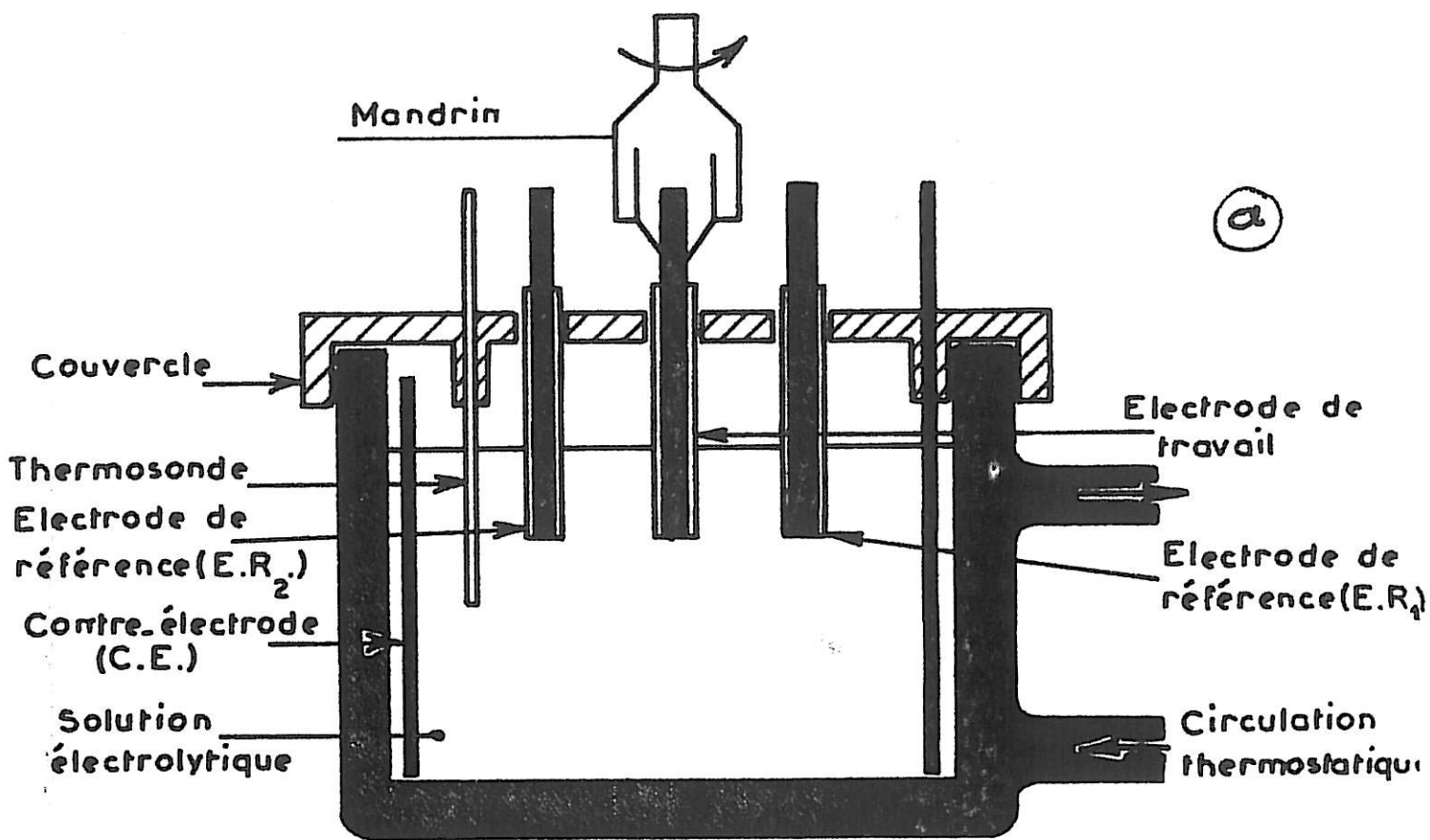
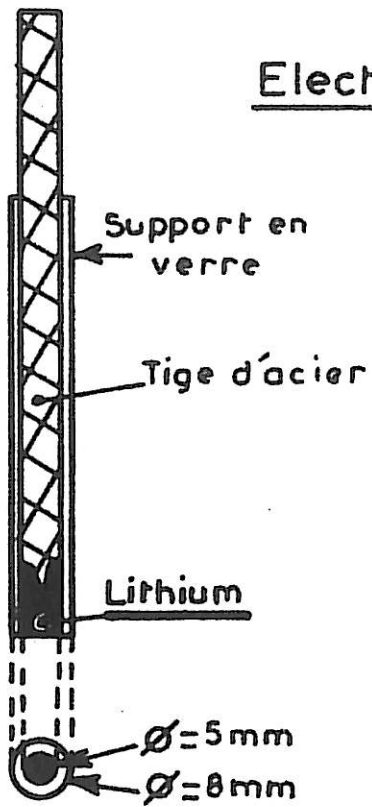


Figure III 1

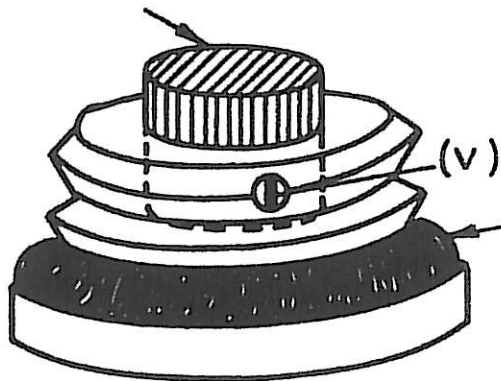
Figure III 2

Electrode de lithium



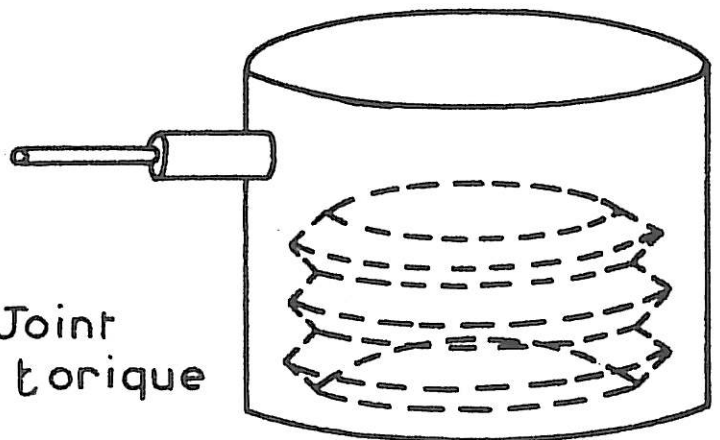
Tube-couvercle

Echantillon



A

Joint torique



B

Tube porte-échantillon

La contre électrode, constituée d'une feuille de lithium de 2 mm d'épaisseur, de surface très grande 25 cm x 4 cm devant celle de l'électrode de travail, est fixée sur le pourtour de la cellule.

4) Dispositif d'observation

La microscopie électronique à balayage, de part sa grande profondeur de champ, est particulièrement bien adaptée à l'observation de l'état de surface de l'électrode de lithium. Après préparation, l'électrode est lavée et rincée dans le solvant pur anhydre, séchée dans le sas de la boîte à gants puis installée dans un dispositif de transfert adapté à la chambre d'observation du microscope électronique (stéréoscan 250 CAMBRIDGE).

Dans cette étude la grande difficulté expérimentale s'avère être le transfert de l'échantillon de lithium de la boîte à gants au microscope sans contamination de la surface à observer. Ce problème a été résolu au laboratoire grâce à un dispositif de transfert décrit succinctement ci-dessous : il est constitué d'un porte échantillon dans un cylindre formé de deux parties A et B vissées l'une sur l'autre de façon étanche grâce à un joint torique (fig III 2b) Le dispositif bloqué sur la platine porte-objet du microscope peut être ouvert sous vide dans la chambre d'observation du microscope par l'intermédiaire des commandes d'orientation de la platine. La cellule de transfert est sous argon l'opération de dévissage n'est effectuée que lorsque le vide secondaire est obtenu. Nous évitons ainsi toute contamination de l'échantillon lors du transfert.

5) Système de mesure

La détermination de la courbe de polarisation et des diagrammes d'impédance associés aux différents points de polarisation est essentielle pour comprendre le comportement électrochimique de l'électrode de lithium recouverte d'une couche passivante. L'ensemble du système de mesure est présenté sur la figure III 3.

a) Courbe de polarisation

L'ensemble de cellule est alimenté par un potentiostat à temps de réponse rapide qui permet d'imposer le potentiel d'électrode par rapport à une électrode

de référence de lithium. Un générateur de coupure associé à l'emploi d'un oscilloscope permet la détermination directe de la surtension à partir de l'évolution transitoire de la tension d'électrode en fonction du temps.

Détermination de la surtension. La tension totale V_T entre l'électrode de travail et l'électrode de référence de lithium comprend deux termes fonction de la densité de courant

$$V_T = \eta(I) + RI$$

où η représente la surtension électrochimique et RI le terme de la chute ohmique lié à la résistance de l'électrolyte.

La surtension est mesurée en utilisant la technique de coupure itérative de courant. Cette technique est basée sur le fait que, lors d'une coupure brusque de circuit, la chute ohmique (AB) s'annule plus rapidement que la surtension électrochimique BC (figure III 4a). La surtension peut ainsi être mesurée avec une précision de 10% en amplifiant au maximum, sur l'écran de l'oscilloscope, la partie utile de la courbe de décroissance de la tension en fonction du temps (BC). La trace de l'oscilloscope pour une tension nulle sert d'origine pour la mesure des tensions sur l'écran, puisque le potentiel de l'électrode de référence de lithium est précisément le potentiel d'origine de la surtension.

b) diagramme d'impédance

L'impédance d'électrode est déterminée à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence SOLARTRON 1174 dans une gamme de fréquence 10^{+6} Hz - 10^{-3} Hz. Compte tenu de la valeur importante de la résistance de l'électrolyte, l'ensemble des mesures a été réalisé avec une compensation analogique partielle. L'analyse des diagrammes d'impédance est obtenue directement par un microordinateur APPLE II suivant un programme spécialement conçu au laboratoire.

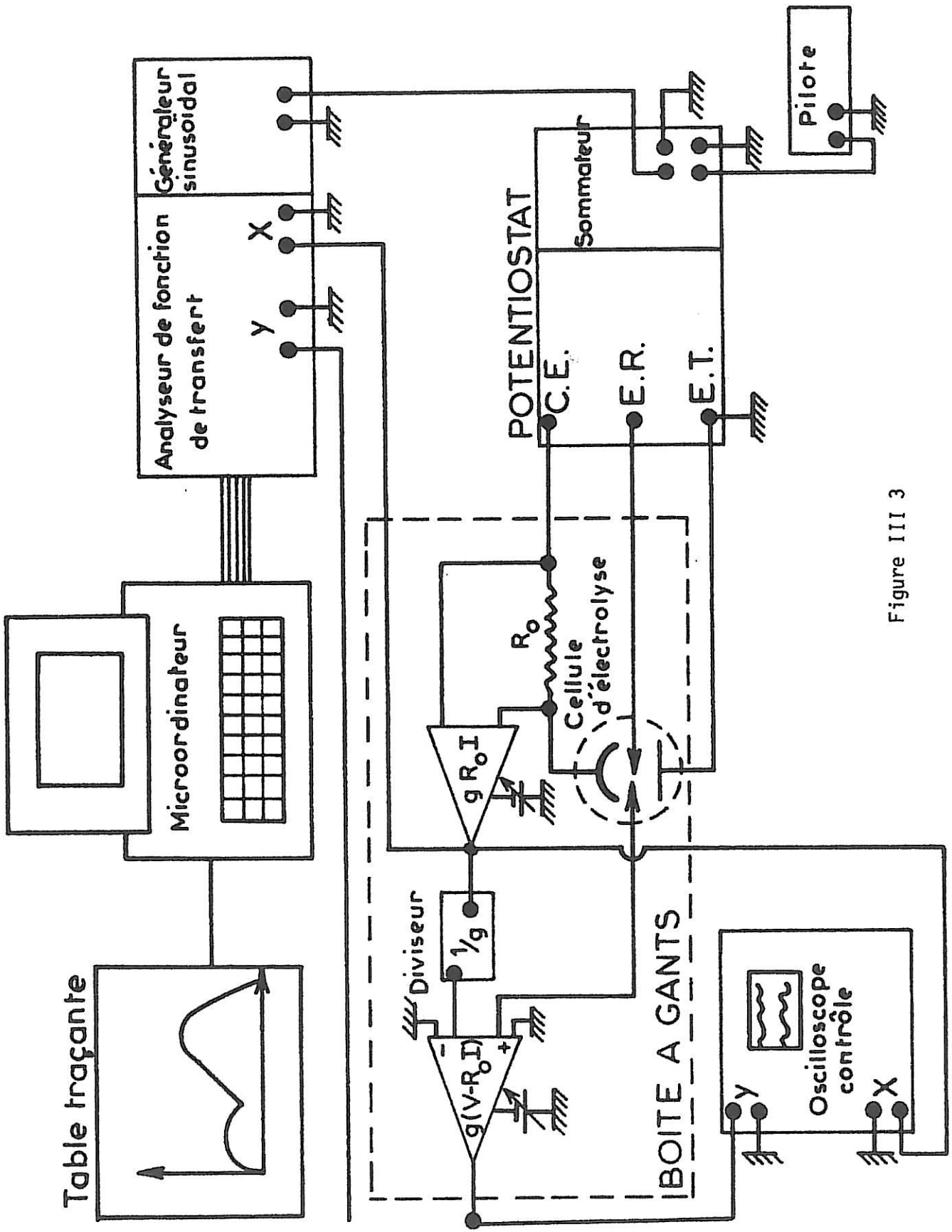


Figure III 3

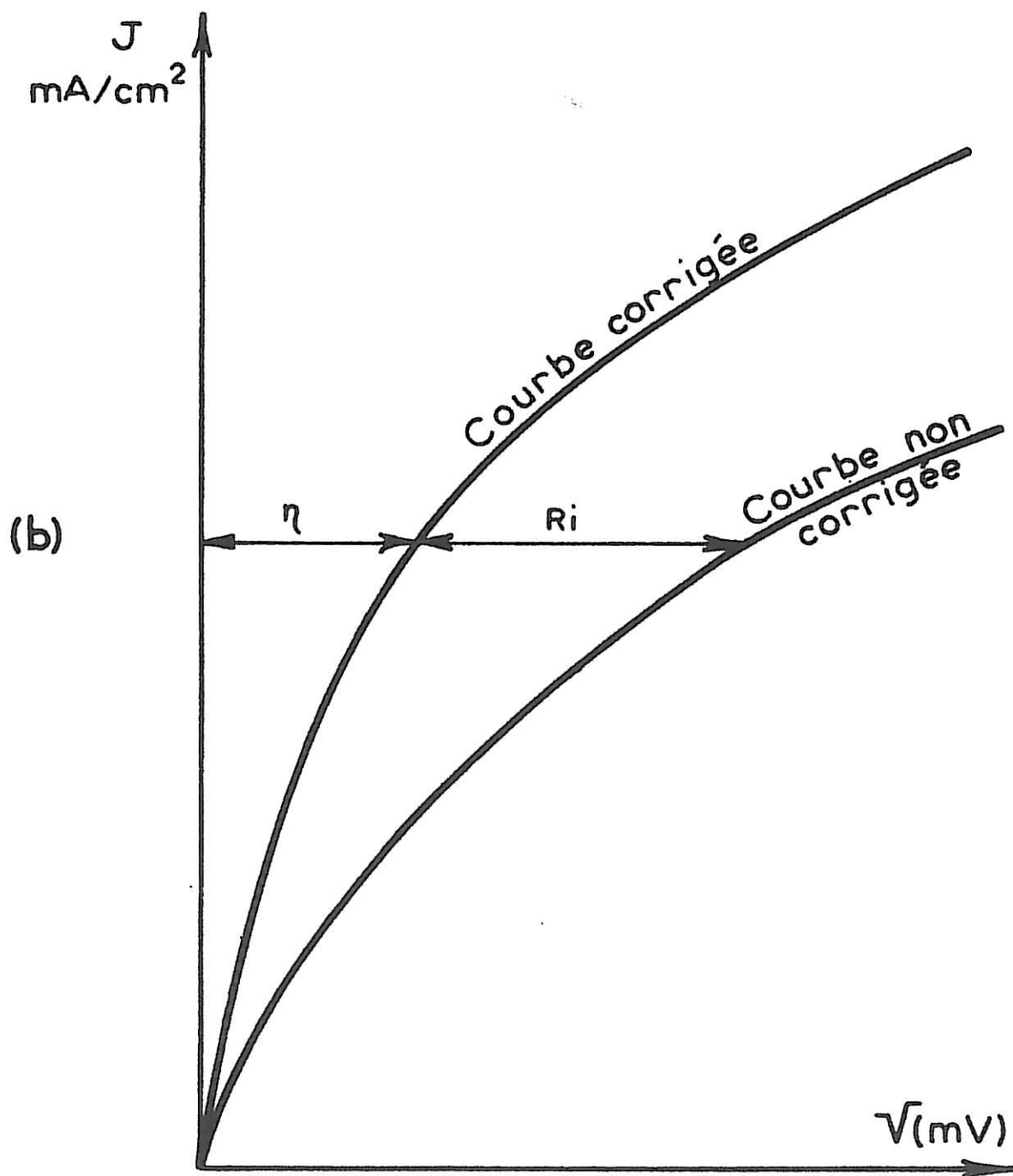
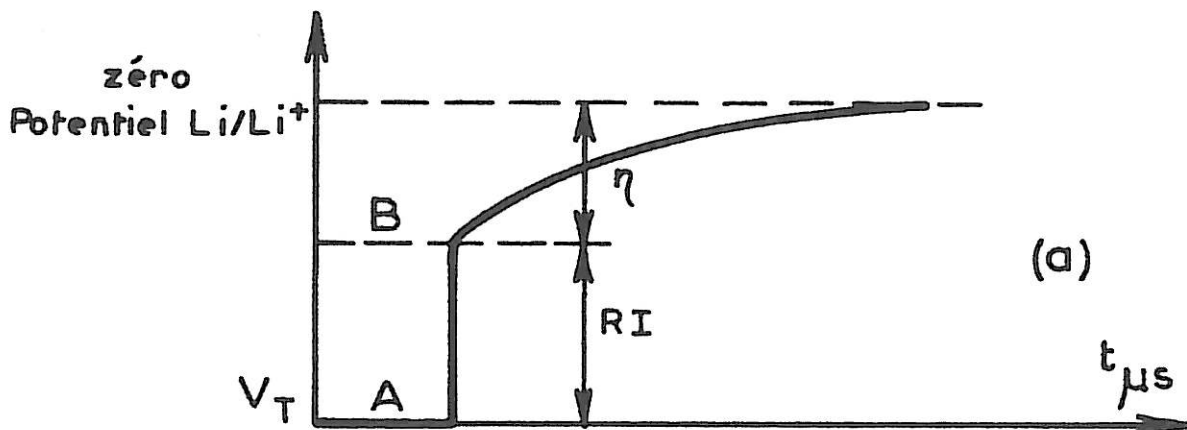


Figure III 4

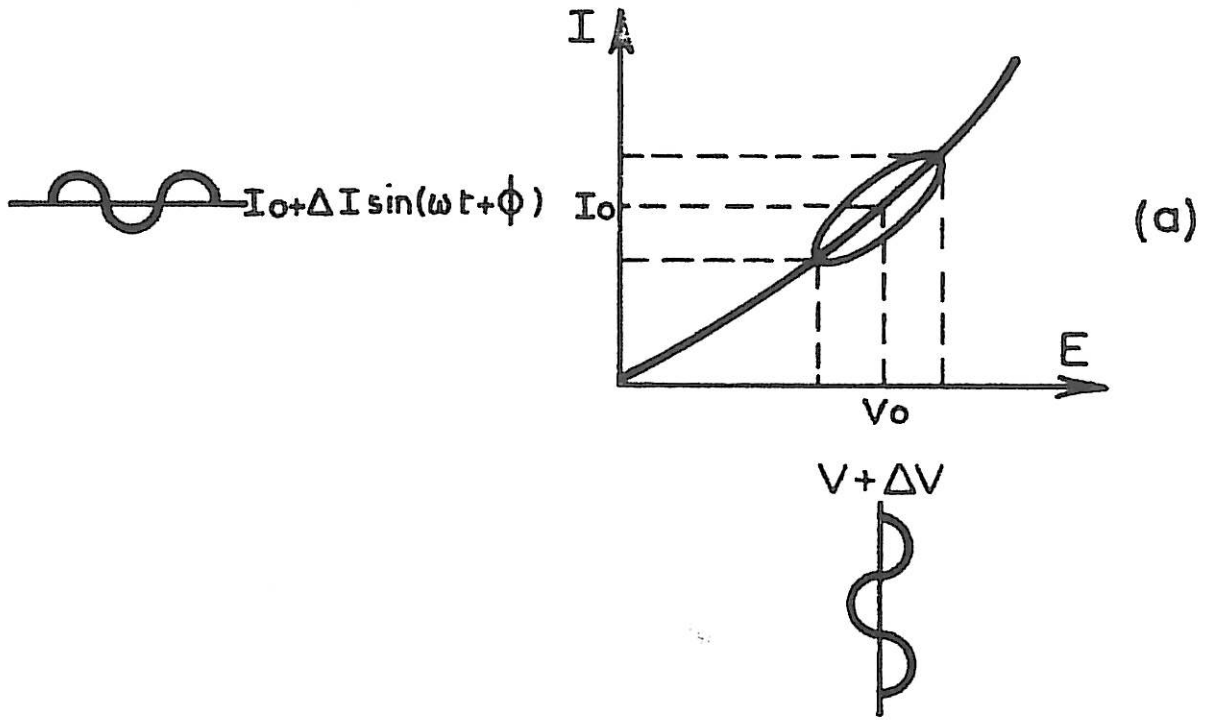
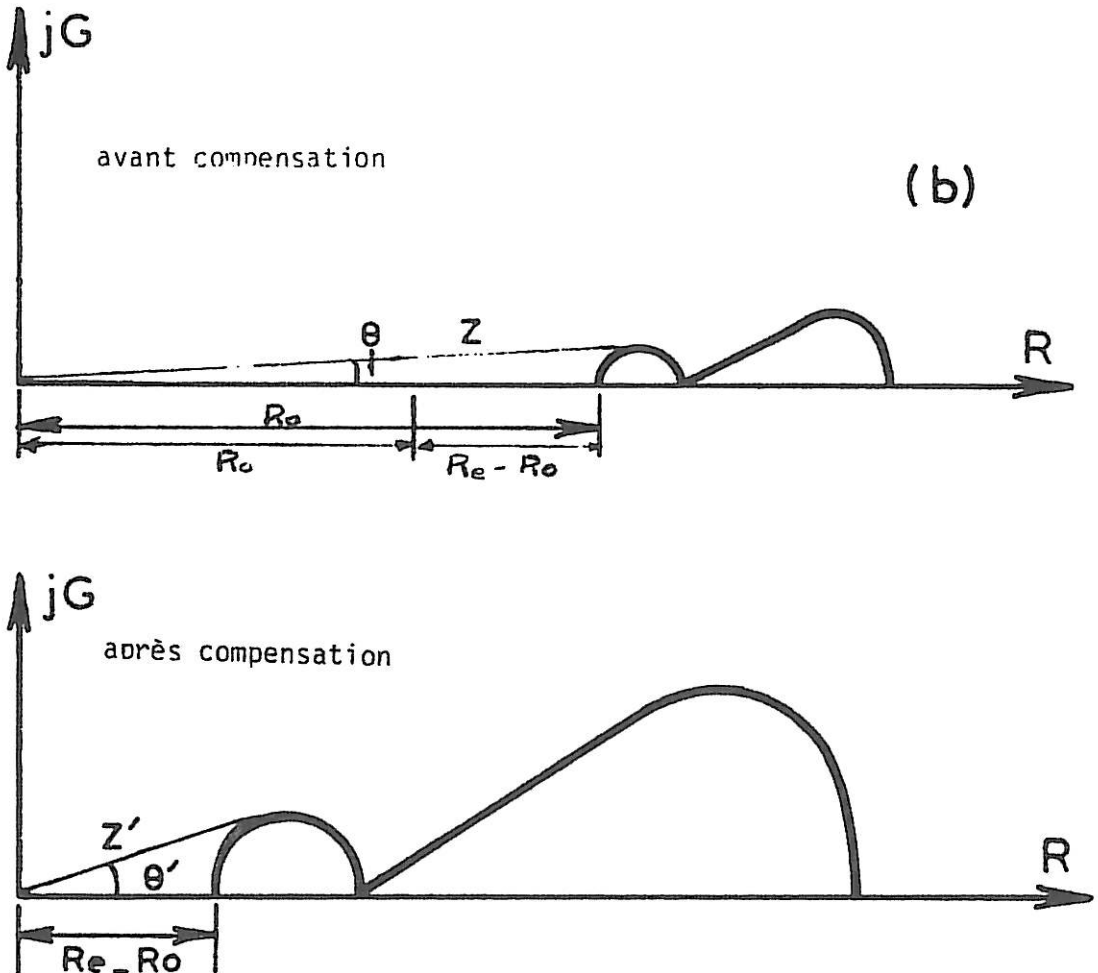


Figure III 5



- principe de mesure . Dans les conditions stationnaires correspondant à un point de la courbe courant tension (figure III 5a), on superpose un signal sinusoïdal à la tension continue imposée par le potentiostat. Si l'amplitude ΔV du signal est suffisamment faible, la variation de la tension provoque une variation du courant également sinusoïdale dont l'amplitude ΔI est directement proportionnelle à ΔV . On définit alors l'impédance électrochimique par le rapport de la perturbation ΔV à la réponse ΔI : $Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$. La représentation dans le plan complexe de cette grandeur $Z = R - jG$ pour différentes valeurs de fréquence constitue le diagramme d'impédance.

- compensation partielle de la chute ohmique. Le montage réalisé permet de soustraire de façon analogique de la modulation en tension ΔV un terme de chute ohmique $R_0 \Delta I$ à partir d'une résistance étalonnée R_0 (résistance de compensation) placée dans le circuit de la contre électrode (figure III 3). L'impédance mesurée $Z' = A' + jB'$ correspond alors à la nouvelle tension obtenue $Y = g(\Delta V - R_0 \Delta I)$ et à la modulation en courant $X = gR_0 \Delta I$

$$Z' = A' + jB' = \frac{Y}{X} = \frac{g(\Delta V - R_0 \Delta I)}{gR_0 \Delta I} = \frac{R + jG - R_0}{R_0}$$

étant donné que $\Delta V = (R + jG) \Delta I$. Les valeurs réelles R et imaginaires G de l'impédance du système sont données par les relations :

$$R = A'R_0 + R_0$$

$$G = B'R_0$$

Le programme conçu pour le microordinateur tient compte automatiquement de cette compensation analogique de la chute ohmique pour parvenir à une meilleure définition des points expérimentaux.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie on s'est attaché à montrer que le modèle de l'interphase électrolyte polymère permettait de rendre compte de façon satisfaisante de la plupart des propriétés morphologiques et cinétiques de la couche passivante formée dans un électrolyte classique à base de perchlorate de lithium et carbonate de propylène. Dans la seconde partie, est développée l'application du modèle P.E.I. à l'étude de l'influence de divers paramètres de l'électrolyte sur le processus de passivation du lithium.

A - VALIDATION DU MODELE P.E.I.

I - Etude morphologique de la couche passivante

Dans ce paragraphe consacré à l'étude de la passivation dans l'électrolyte constitué d'une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène, nous nous proposons de faire le point sur la structure de la couche passivante en incluant à nos propres observations les principaux résultats obtenus par D. WARIN en microscopie électronique à balayage et à transmission [18] et par A.SALESSE en spectroscopie de photoélectrons [38] .

I - a) Préparation initiale de l'électrode de lithium

Après coupure au scalpel de la surface, une polarisation anodique de l'électrode à la surtension de 50 mv correspondant à une densité de charge de 10 c/cm^2 révèle un phénomène de dissolution intergranulaire et de dissolution préférentielle de certains cristallites d'une taille de l'ordre de $150 \mu\text{m}$ comme le montre la figure IV 1a. Cette préparation anodique qui révèle la structure

cristalline du métal permet d'obtenir une surface d'électrode pratiquement dégagée de la couche de contamination qui se forme au contact de l'atmosphère de la boîte à gants.

I - b) Conditions de formation de la couche passivante

L'électrode ayant subi la préparation anodique précédente est ensuite maintenue immobile en circuit ouvert, à son potentiel d'équilibre. L'évolution de l'état de surface en fonction du temps, d'une telle électrode peut être caractérisée de la façon suivante : L'électrode stockée pendant 2 heures dans l'électrolyte est recouverte de petits amas clairs indiquant que, localement, la couche devient suffisamment épaisse pour réduire le pouvoir d'émission électronique secondaire lors de l'observation en microscopie électronique à balayage. L'électrode stockée pendant 18 h dans l'électrolyte est presque entièrement recouverte d'une couche épaisse relativement homogène comme le montre la figure IV 1b. Cette couche passivante se révèle particulièrement adhérente à la surface et pratiquement indestructible. La figure IV 1c montre l'état de surface de l'électrode après une dissolution anodique de plus de 30 C/cm^2 à la surtension de 50 mV. Ce traitement anodique ne permet donc pas d'éliminer la couche passivante une fois formée sur l'électrode.

I - c) Analyse de la couche passivante

Une analyse élémentaire des produits formés sur l'électrode met en évidence deux types de composants. Le premier est soluble dans l'eau et donne lieu à un dégagement gazeux en milieu acide, le second est complètement insoluble même en milieu acide fortement concentré.

La spectroscopie de masse permet de supposer l'existence d'un polymère de type polypropylène par l'identification de certains radicaux caractéristiques. La microscopie électronique à transmission montre sur la figure IV 2a que la couche passivante possède par ailleurs une structure poreuse mise en évidence par la présence de microcristaux de perchlorate de lithium anhydre provenant du dessèchage sous vide de la membrane imbibée par l'électrolyte. La micro-diffraction électronique confirme l'existence de différents composés constitués de micro-cristaux de petites tailles inclus dans la membrane polymère. En pre-

CP/LiClO₄



a

Préparation de l'électrode
par dissolution anodique₂
($\eta = +50\text{mV}$; $Q_a = 10\text{c/cm}^2$)



b

Couche passivante formée
sur l'électrode stockée
pendant 18 heures



c

Dissolution de la couche
passivante
($\eta = 50\text{mV}$; $Q_a = 30\text{c/cm}^2$)

FIG.IV_1

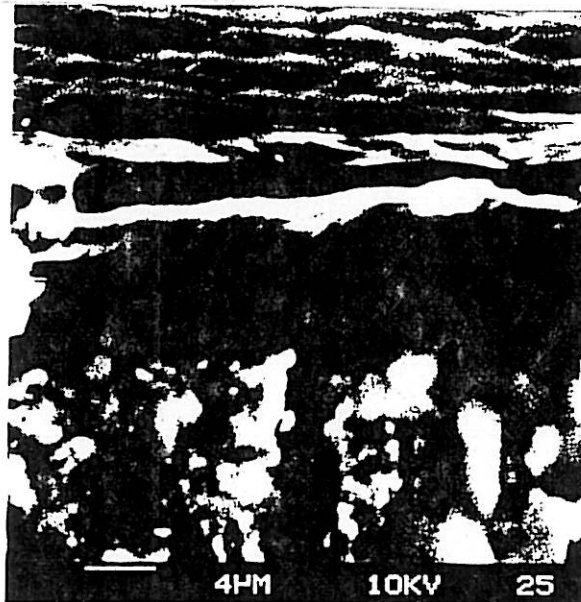
CP/LiClO₄



0,5 μ m

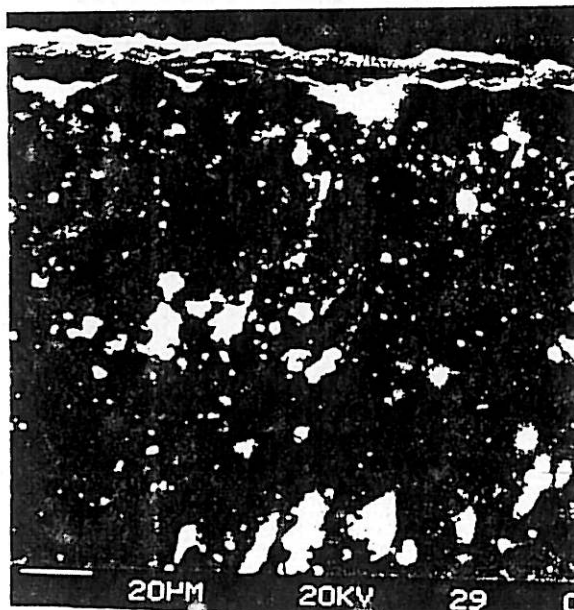
a

Examen en microscopie
électronique à transmission
d'une couche recueillie sur
l'électrode de lithium



b

Coupe longitudinale
c = 1M/l
3 heures de stockage



c

Coupe longitudinale
c = 0,1M/l
30 heures de stockage

FIG.IV_2

mier lieu, le carbonate de lithium Li_2CO_3 . En second lieu, dans les parties épaisses, le perchlorate de lithium LiClO_4 et le chlorure de lithium LiCl .

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X confirme l'existence des espèces chimiques telles que Li^+ , $\text{CO}_3^{=}$, ClO_4^- , Cl^- . La présence du chlorure de lithium dans la couche passivante qui est détectée aussi bien en microscopie électronique à transmission qu'en spectroscopie des photoélectrons, s'explique très probablement par une décomposition du perchlorate de lithium pendant le processus de décomposition chimique du carbonate de propylène.

I - d) Détermination de l'épaisseur de la couche passivante

- Technique de l'érosion adaptée à la spectroscopie de photoélectrons

La technique d'érosion ionique permet de déterminer l'épaisseur de la couche passivante formée au début du stockage après prépolarisation anodique à la surtension de 50 mV. Cette couche est particulièrement mince, de l'ordre de 50 Å pour que le signal caractéristique du lithium métallique puisse être observé en même temps que celui de l'ion lithium [38]. Pour des couches passivantes épaisses formées après plusieurs heures de stockage, le signal du lithium n'apparaît qu'après des temps d'érosion très longs entre 45 et 120 minutes correspondant à des épaisseurs de l'ordre de 10^{-4} cm si l'étalonnage de l'appareil reste valable pour l'érosion de composés organiques.

- Coupe longitudinale

Une technique de coupe longitudinale de l'électrode associée à l'observation en microscopie électronique à balayage a été utilisée pour parvenir à une détermination directe de l'épaisseur de la couche passivante : celle-ci est mise en évidence par son aspect clair par rapport au métal sous-jacent d'aspect sombre. Dans le cas d'une électrode soumise à un stockage pendant 3 h dans une solution molaire LiClO_4/CP , cette technique conduit à déterminer une épaisseur de couche de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$ cm (figure IV 2b). Dans le cas de la solution décimolaire, après un stockage de 30h, l'épaisseur de couche obtenue est de l'ordre de 10^{-5} cm (figure IV 2c).

II - Etude du comportement électrochimique de l'électrode

1) Etude de la courbe de polarisation

La courbe de polarisation réalisée dans le domaine de surtensions inférieures ou égales à 50 mV est présentée sur la figure IV 3. Sa représentation graphique par la méthode d'HALLEN-HICKLING permet d'obtenir une droite dans le domaine des surtensions supérieures à 30 mV. L'extrapolation de cette droite à surtension nulle permet de déterminer une densité de courant d'échange j_0 de l'ordre de $3,3 \text{ mA/cm}^2$. D'autre part, la variation de la densité de courant d'échange en fonction de la concentration suit la loi classique attendue avec une pente de 0,5 égale au coefficient de transfert de charge caractéristique d'un système électrochimique réversible. Ces résultats confirment qu'une grande partie de la surface de l'électrode de lithium est pratiquement dégagée de couche passivante dans un domaine limité de surtension. Par contre, au-dessous de 30 mV, la représentation graphique met en évidence une déviation par rapport à la loi de BUTLER-VOLMER. Les points correspondant aux densités de courant corrigées s'écartent de la droite caractéristique. L'évolution de la cinétique d'électrode ne peut s'expliquer que par la formation d'une couche passivante qui intervient même pendant la polarisation anodique. Cette déviation étant d'autant plus grande que la surtension est plus faible, on est amené à conclure que le caractère passivant de la couche s'accélère dès que la polarisation devient insuffisante pour contrecarrer sa formation.

2) Etude des diagrammes d'impédance

Nous avons déterminé les diagrammes d'impédance en différents points de la courbe de polarisation, afin de confirmer et préciser ainsi les résultats précédents. Aux fortes surtensions, les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive dans tout le domaine disponible de fréquences (figure IV 4). Ils rendent compte du fait que la cinétique d'électrode est essentiellement régie par un processus de transfert de charge. Les faibles valeurs de capacité interfaciale permettent toutefois de remarquer que le transfert se fait sur une surface active très réduite par rapport à la surface géométrique de l'électrode. Conformément aux prévisions théoriques présentées en annexe II, il est possible de confirmer que les valeurs de la résistance de transfert

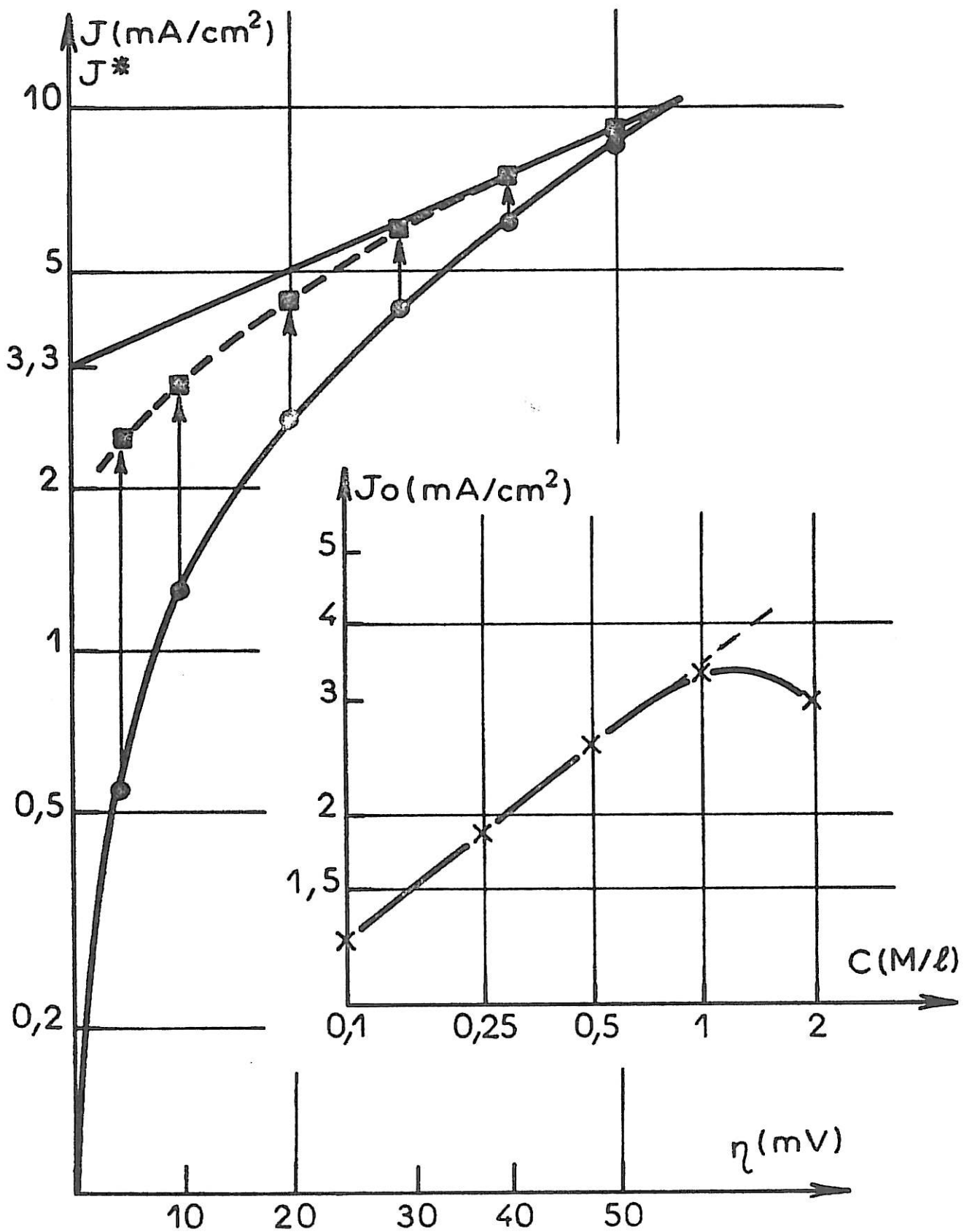


Figure IV 3

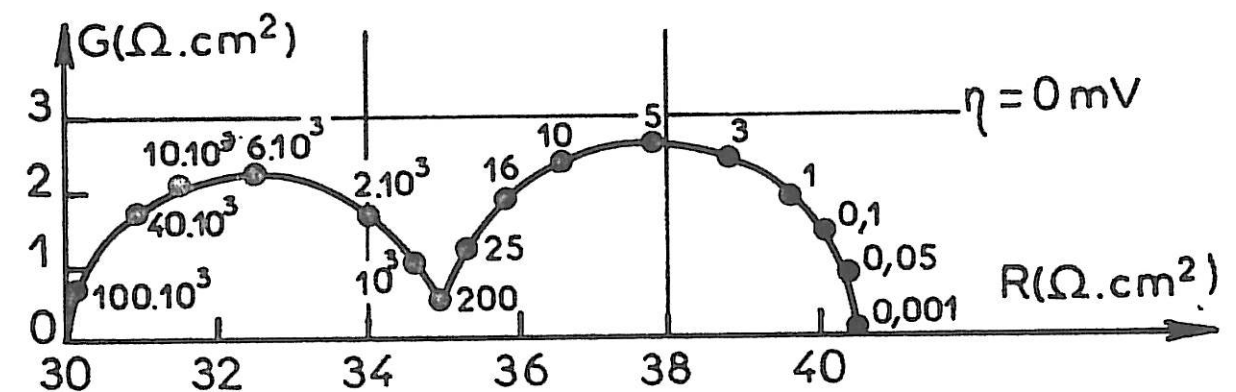
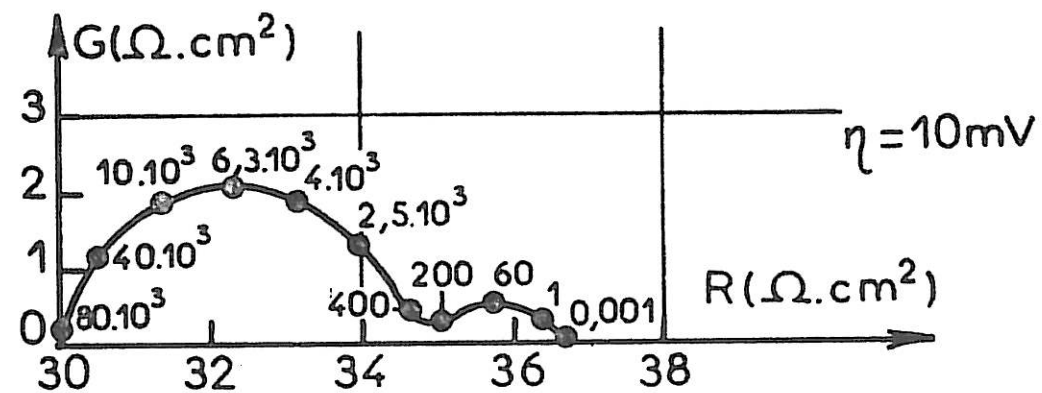
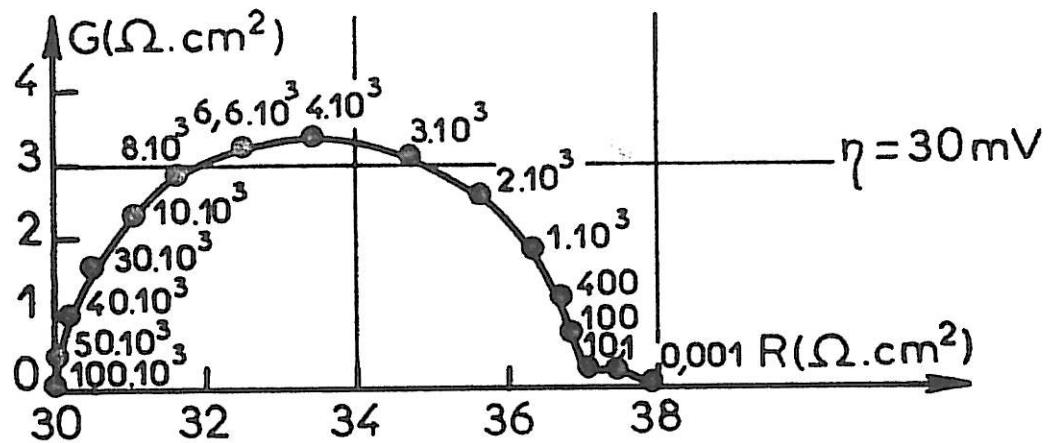
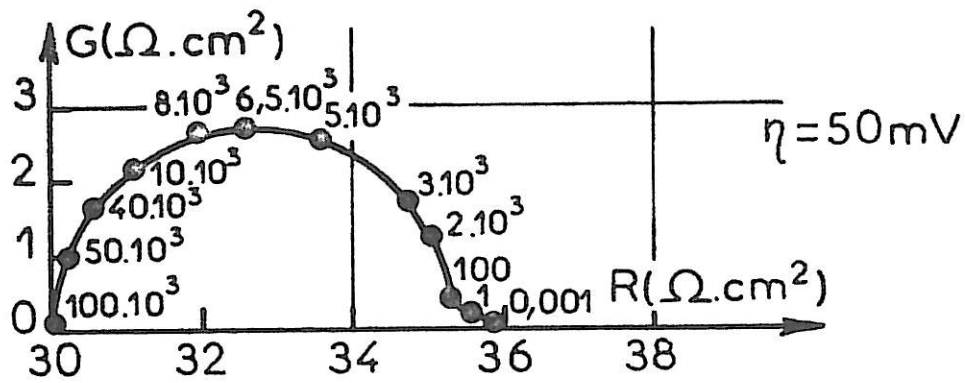


Figure IV 4

obtenues pour différentes surtensions comprises entre 30 et 50 mV conduisent à une densité de courant d'échange j_0 de l'ordre de $3,3 \text{ mA/cm}^2$ confirmant ainsi la valeur précédemment déterminée à partir de la courbe de polarisation. Compte tenu de cette valeur de la densité de courant d'échange et de l'équation permettant d'en déduire la résistance de transfert associée à tout point de polarisation, il est aisé de déterminer le domaine de surtensions pour lequel le comportement de l'électrode s'écarte de celui prévu par la théorie. Dans ce domaine de surtensions inférieures à 30 mV pour lesquelles la résistance de transfert est inférieure à la valeur attendue, on observe l'apparition de plus en plus marquée d'une boucle dans le domaine des basses fréquences. Cette boucle caractérise la modification progressive de la couche passivante et donc rend compte du processus de diffusion de l'ion lithium à travers cette couche. A l'équilibre le diagramme d'impédance d'électrode est constitué par les deux boucles capacitatives prévues par le modèle de l'interphase électrolyte polymère.

III - Détermination des paramètres de la couche passivante

Le modèle présenté dans le second chapitre permet d'expliquer la configuration des diagrammes d'impédance et l'évolution en fonction du temps de stockage d'une électrode immobile dans l'électrolyte. A savoir, d'après la figure IV 5, la première boucle capacitive dans le domaine haute fréquence (10^6 à 10 Hz) est représentative du processus de transfert de charge tandis que la boucle capacitive basse fréquence (10 à 10^{-3} Hz) est représentative du processus de diffusion ionique.

Dans l'analyse de la boucle caractéristique du transfert, il est à remarquer que la résistance de transfert augmente en fonction du temps de stockage et les valeurs de la fréquence caractéristique f^0 sont telles que la capacité interfaciale diminue considérablement. L'évolution de ces paramètres met en évidence une réduction de la surface active au cours de la passivation de l'électrode.

Dans l'analyse de la boucle caractéristique du processus de diffusion ionique, il est à remarquer que la résistance de diffusion R_d augmente continuellement avec le temps de stockage jusqu'à ce que le processus de diffusion soit régi successivement par les équations de LLOPIS-COLON et de WARBURG.

Les valeurs des paramètres δ et D respectivement l'épaisseur de la couche passivante et le coefficient de diffusion ionique dans ce milieu sont présentées dans le tableau 1 et la figure IV 6.

temps	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^0 (Hz)	C_i ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$(1-\theta)$	$R_d(g)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^* (Hz)	δ (cm)	D (cm^2/s)
$t=t_i$	32	13	397	28	0,8	8	0,4	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-10}$
3h	32	25	250	24	0,7	13,5	0,02	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$
18h	32	19	1580	5,4	0,1	$\gg 20$	$K=8$	$\gg 4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$

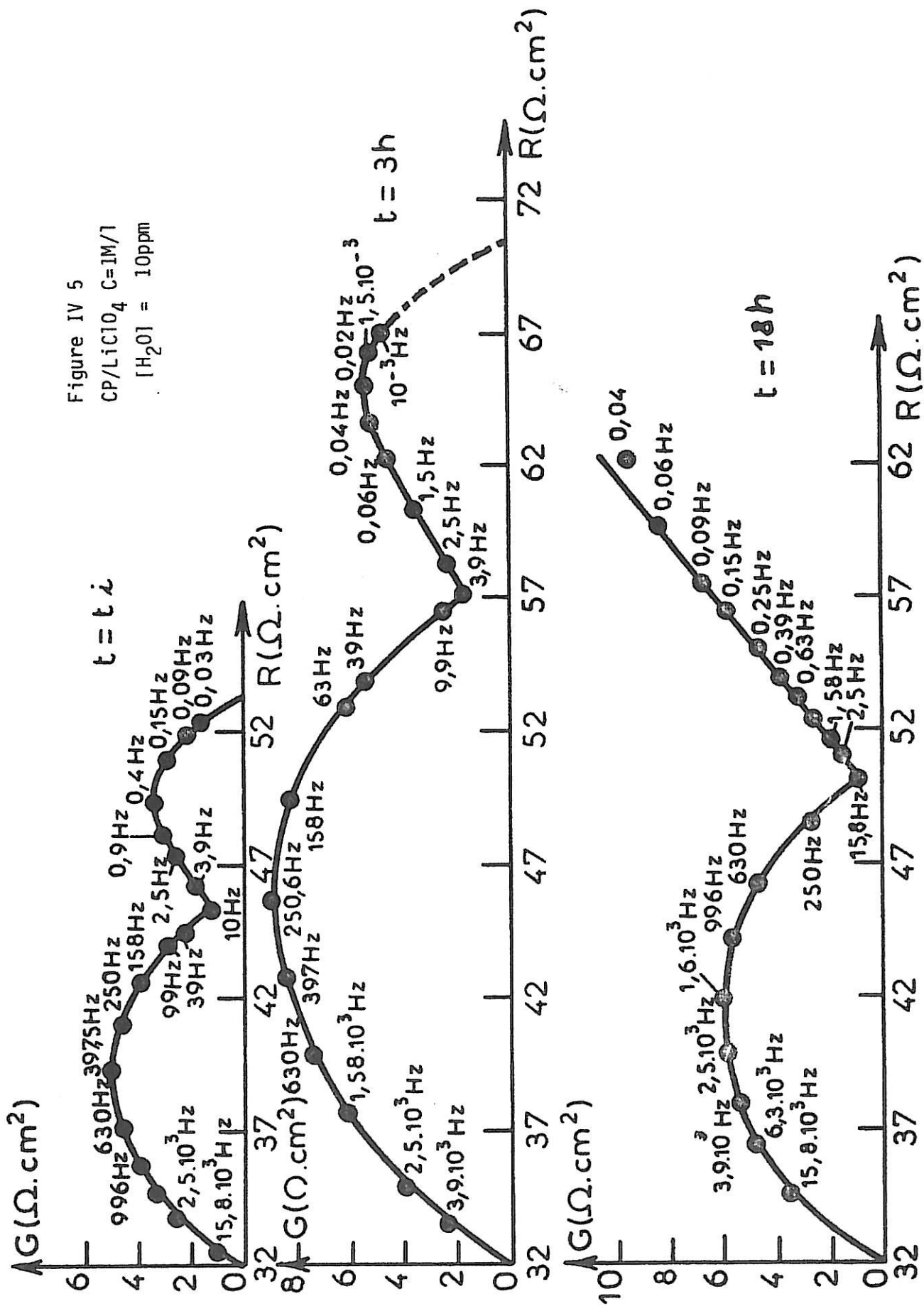
Tableau 1

En particulier, l'épaisseur suit sensiblement une loi exponentielle en fonction du temps dans les trois premières heures de la formation de la couche passivante. Les valeurs obtenues par la technique d'impédance sont du même ordre de grandeur que celles obtenues directement par l'observation en microscopie électronique à balayage. Dans le cas de la solution molaire LiClO_4/CP la valeur du coefficient de diffusion ionique dans la couche passivante qui est de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ est en bon accord avec celui attendu dans un électrolyte polymère [36]. Les valeurs suivantes de l'épaisseur

- observation $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
- impédance $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ avec $\Delta\delta = \pm 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

démontrent que le modèle de l'interphase électrode polymère permet d'effectuer une estimation in situ de l'épaisseur de la couche passivante.

Figure IV 5
 CP/LiClO₄ C=1M/1
 [H₂O] = 10ppm



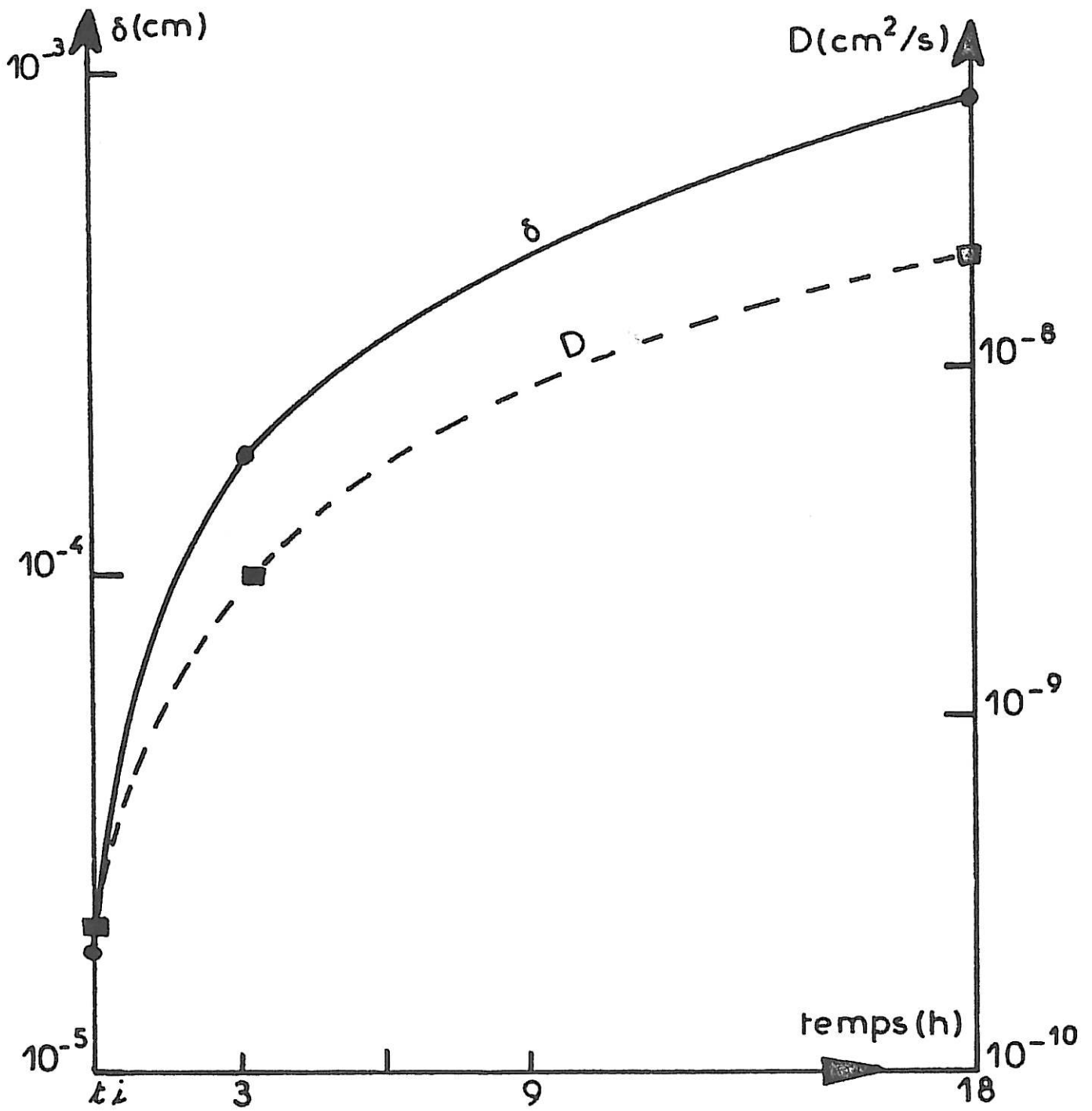


Figure IV 6

Compte tenu du modèle P.E.I., l'existence du processus de diffusion ionique peut être confirmée par une étude de l'influence de la concentration en ion lithium sur les paramètres de la couche passivante. Cette démonstration est simplifiée si l'on admet que la couche passivante formée au temps initial de stockage est indépendante de la concentration ionique, dans la mesure où seul le solvant est en cause dans la formation de la couche polymère. En conséquence le produit $c^* \cdot f^* \cdot R_d(g)(1-\theta)$ déduit de la formule [18] du modèle théorique doit rester invariant pour toute valeur de la concentration. Les résultats présentés dans le tableau 2 et la figure IV 7 montrent que l'hypothèse de l'invariance du produit $c^* \cdot f^* \cdot R_d(g)(1-\theta)$ est vérifiée avec une épaisseur constante de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ cm.

Concentration (M/l)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(1- θ)	$R_d(g)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^* (Hz)	$c^* \cdot f^* \cdot R_d(g) \cdot (1-\theta)$	δ (cm)
1	13	0,80	8	0,4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
0,5	15	0,31	8,5	2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
0,25	22	0,15	9	7	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
0,1	26	0,15	13,5	12	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Tableau 2

Le modèle de l'interphase électrolyte polymère est donc parfaitement compatible avec les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance d'électrode et vérifiés par ceux obtenus par la microscopie électronique à balayage.

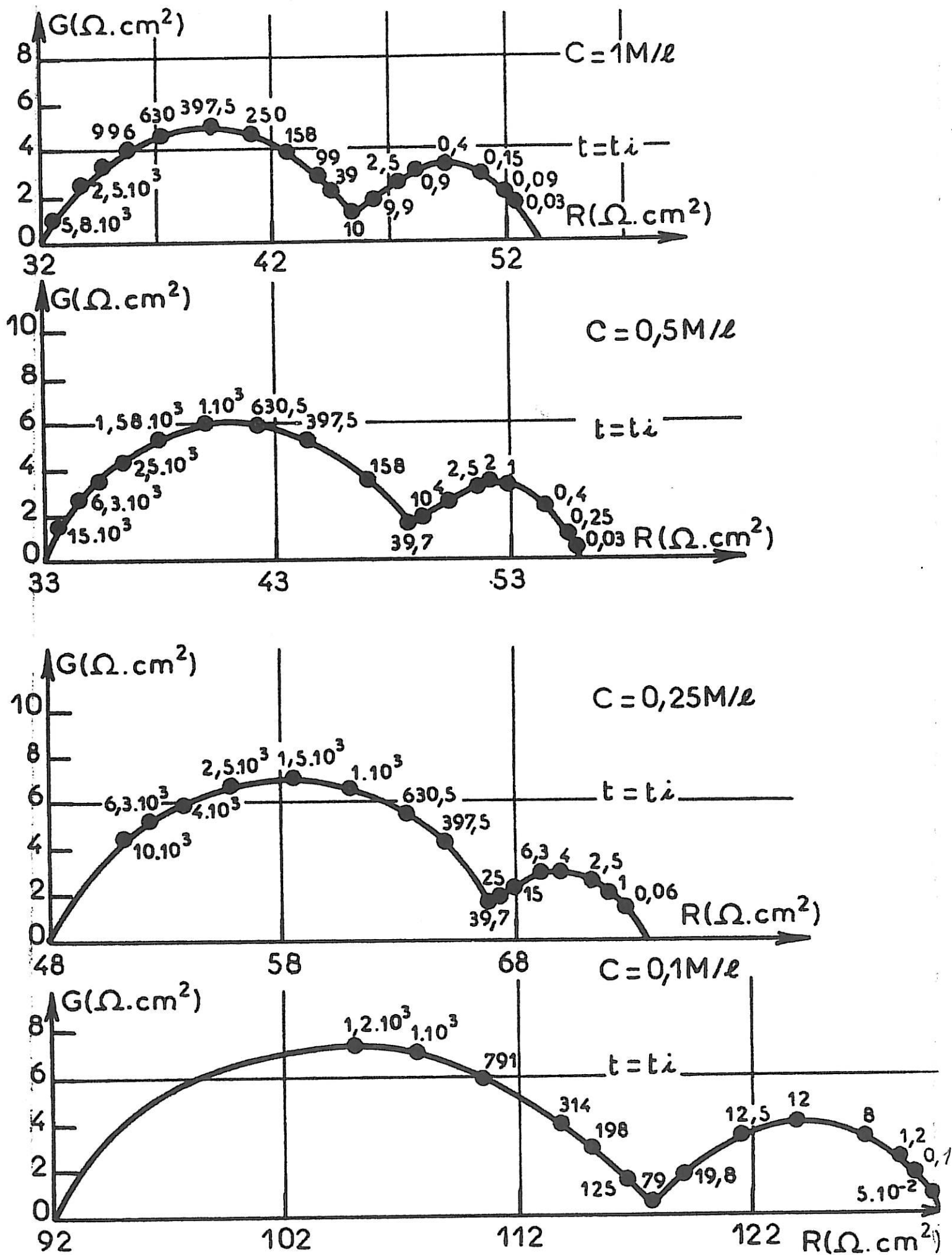


Figure IV 7

IV - Confrontation des modèles PEI et SEI

Par une récente étude en spectroscopie d'impédance Peled [12] continue à maintenir le modèle de l'interphase électrolyte solide et à définir les pseudo-caractéristiques du S.E.I. En fait, la faiblesse du modèle tient dans l'interprétation des diagrammes d'impédance et à leurs conditions de réalisation. En ce qui concerne le domaine de fréquences, il est facile de remarquer que seules les fréquences comprises entre 10^5 Hz et 10^2 Hz ont été utilisées par Peled. En conséquence, il n'apparaît bien sûr qu'une seule boucle capacitive. Sachant que l'auteur l'a attribuée au phénomène de conduction ionique dans un hypothétique S.E.I., on comprend mieux l'erreur intervenue dans la validation du modèle. En fait, le domaine de fréquence utilisé ne permet de mettre en évidence que le processus de transfert de charge. Il est à rappeler que le processus de diffusion ionique ne peut être détecté que dans le domaine des basses fréquences [15] , [19] , [34] .

La différence du comportement des S.E.I. et P.E.I. peut être aisément mise en évidence en réalisant délibérément une couche de contamination sur la surface de l'électrode de lithium avant son immersion dans l'électrolyte. Une telle couche formée par exposition de l'électrode dans l'atmosphère est certainement, comme le suggère Peled, constituée par des oxydes hydratés. Les diagrammes d'impédance (figure IV 8) déterminés avec de telles électrodes ne présentent qu'une seule boucle capacitive dans le domaine de fréquences de 10^6 Hz à 10^{-3} Hz. La boucle capacitive est caractérisée par une très grande résistance R_r de l'ordre de $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et une capacité interfaciale extrêmement faible de l'ordre de $0,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Une telle couche relève d'une façon évidente du modèle S.E.I. En utilisant ce modèle, nous parvenons à une détermination d'une épaisseur faible, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ cm, et une résistivité de $17 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ pour une permittivité diélectrique ϵ égale à 5. L'étude de l'évolution en fonction du temps des diagrammes d'impédance révèle que l'interphase S.E.I. peut se détruire au cours d'un stockage prolongé de l'électrode dans l'électrolyte. On voit apparaître au cours du temps sur la figure IV 8, la réduction considérable de la boucle haute fréquence et la formation progressive d'une seconde boucle capacitive qui montre l'évolution progressive de la couche en un interphase relevant du modèle P.E.I. Cette évolution de la structure de la couche formée sur la surface de l'électrode semble être attribuée au fait que la couche de contamination est poreuse et donc permet une réactivité chimique du lithium avec l'électrolyte. Les produits de réaction formés dans les pores sont alors suffisants pour casser sa structure initiale et permettre l'élaboration de la couche de structure polymère.

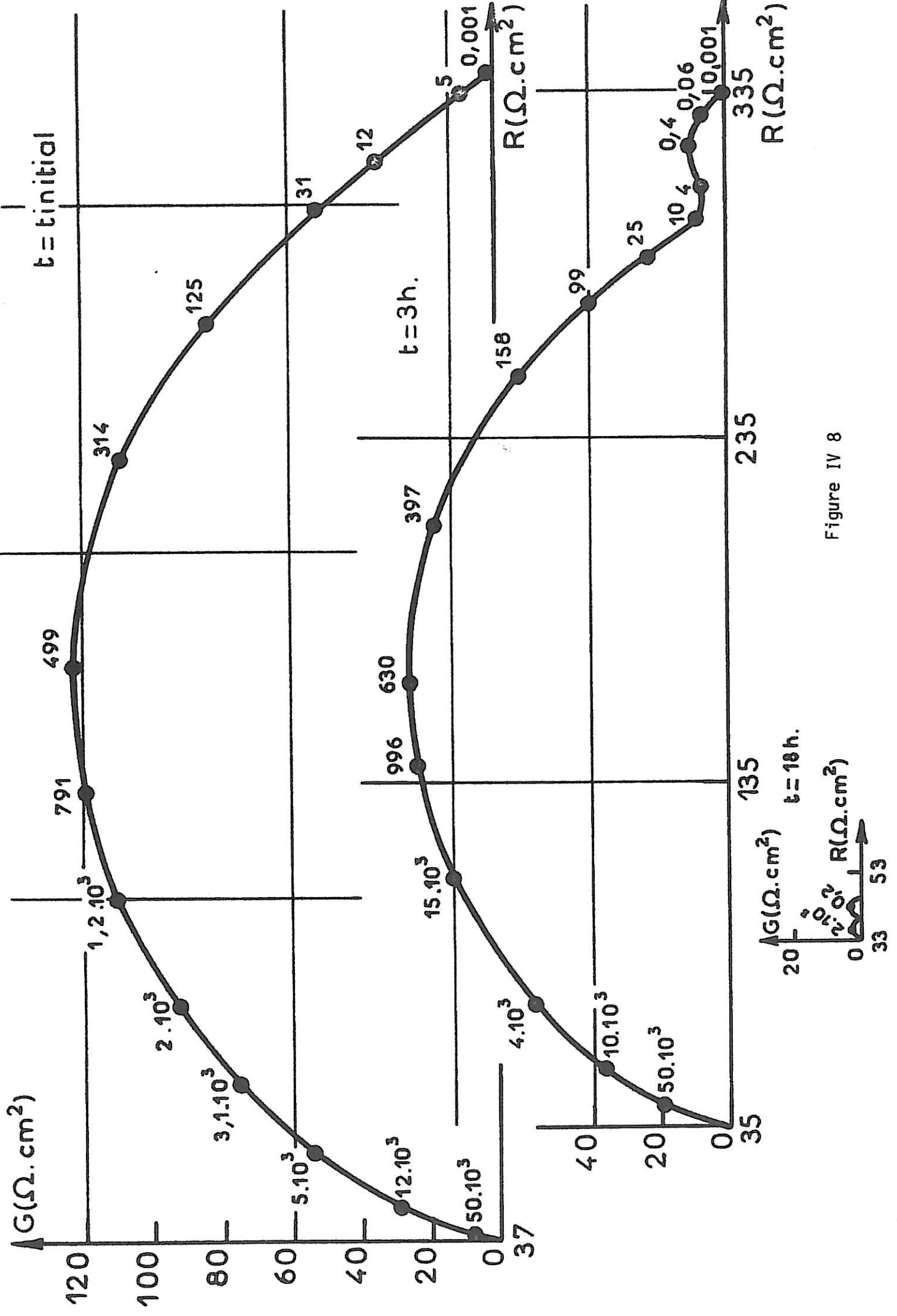


Figure IV 8

B - APPLICATION DU MODELE P.E.I. A L'ETUDE DES PROPRIETES DE LA COUCHE
PASSIVANTE

1) Etude de l'influence de la concentration ionique de l'électrolyte
 (exemple CP/LiClO₄)

Nous savons par une étude précédente que les paramètres déterminant les propriétés de la couche passivante évoluent en fonction du temps de stockage. Nous nous proposons d'étudier cette évolution pour un temps de stockage donné (18h par exemple) en fonction de la concentration en ion lithium dans l'électrolyte. Les diagrammes d'impédance obtenus sont présentés sur la figure IV 9. Les résultats regroupés dans le tableau 3 et la figure IV 10 montrent que les épaisseurs des couches obtenues sont différentes pour chaque concentration.

Concentration (M/l)	R _t (Ω.cm ²)	(1-θ)	R _d (g) (Ω.cm ²)	f* (Hz)	δ (cm)	D (cm ² /s)
1	18,7	0,15	~ 25	K=8	~ 4,2.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁸
0,5	23	0,12	13	0,6	1,1.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁸
0,25	25	0,11	8,3	3	7,7.10 ⁻⁵	5,4.10 ⁻⁸
0,1	25	0,10	14	6	6,5.10 ⁻⁵	5,9.10 ⁻⁸

Tableau 3

L'évolution de la couche est de plus en plus lente quand on passe de la solution molaire à la solution décimolaire. En conséquence, il apparait que la concentration ionique est un facteur déterminant dans la croissance de la couche passivante en accord avec l'observation que le perchlorate de lithium peut être décomposé au cours des réactions de polymérisation du propylène.

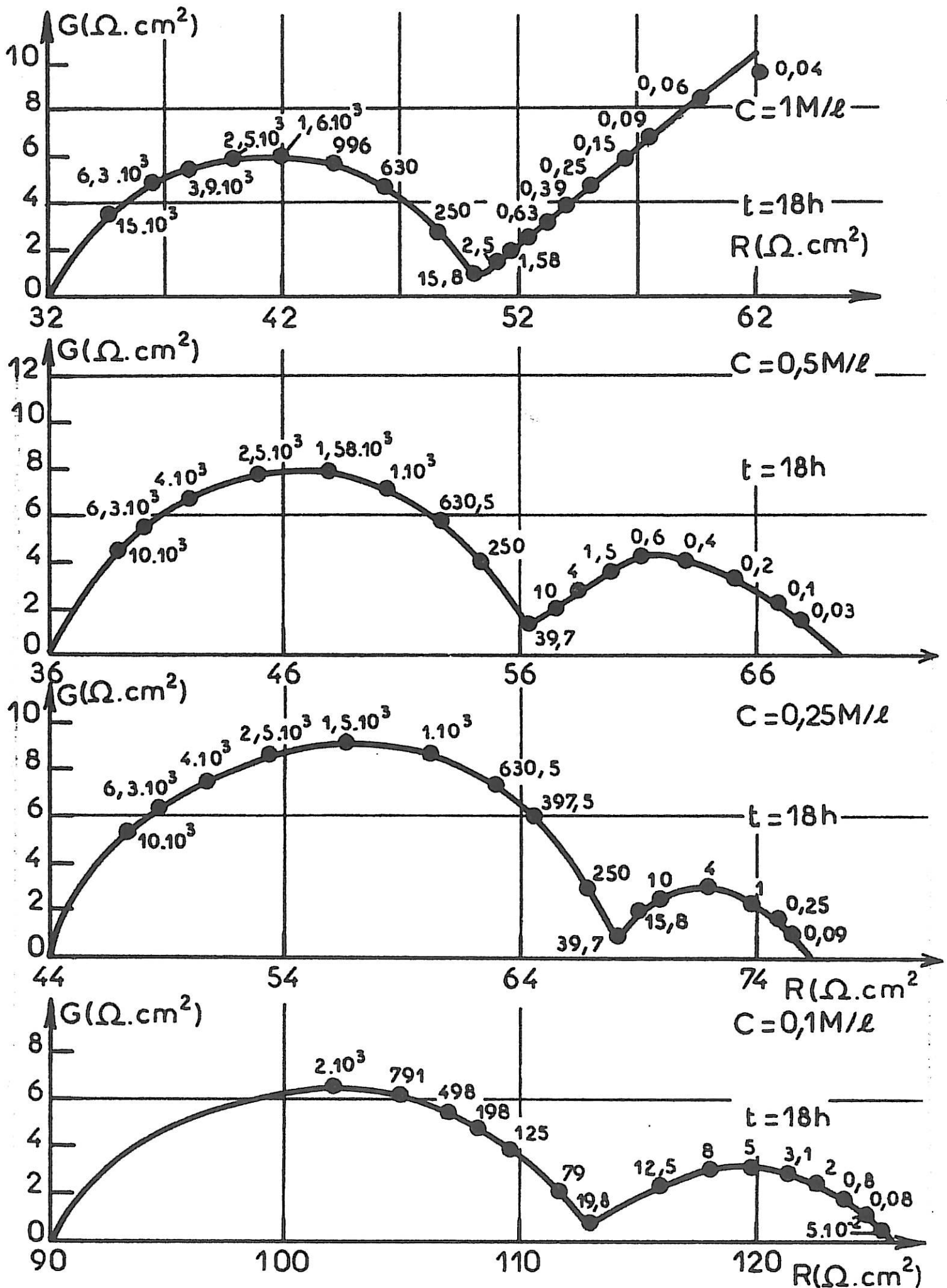


Figure IV 9

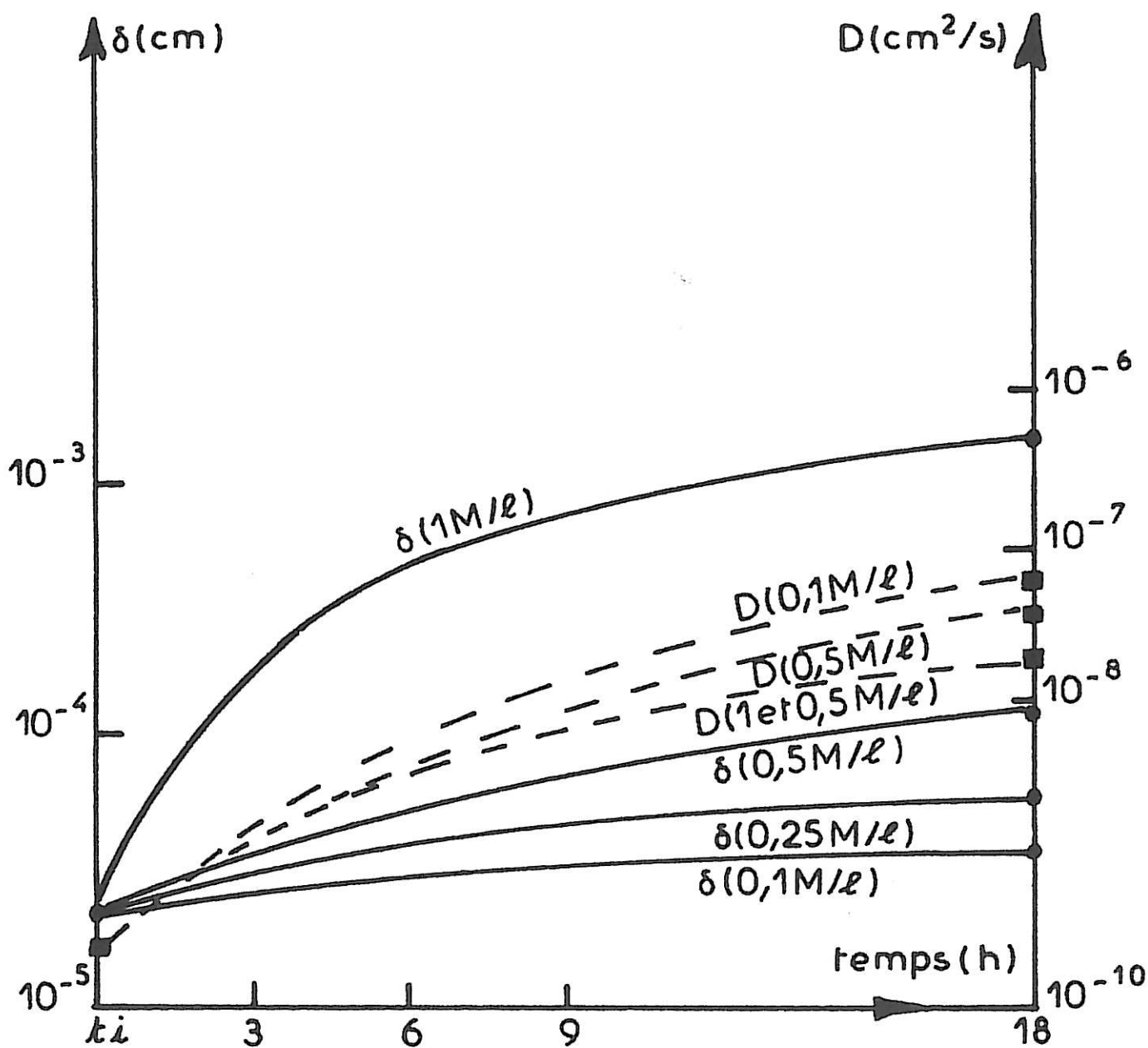


Figure IV 10

2) Etude de l'influence de la teneur en eau résiduelle

(exemple CP/LiClO₄)

L'étude a été faite dans deux solutions, l'une à 10 ppm d'eau et l'autre à 25 ppm. Les diagrammes d'impédance de cette étude sont représentés sur la figure IV 11 et les résultats regroupés dans le tableau 4 et la figure IV 12.

temps	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^0 (Hz)	C_i ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	(1- θ)	R_d (g) ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^* (Hz)	δ (cm)	D (cm^2/s)
$t=t_i$	28 (32)	2,2 (13)	2500 (397)	28 (28)	0,8 (0,8)	8,5 (8)	0,1 (0,4)	$0,7 \cdot 10^{-4}$ ($0,2 \cdot 10^{-4}$)	$15 \cdot 10^{-10}$ ($4 \cdot 10^{-10}$)
3h	28 (32)	2,4 (25)	2500 (250)	24 (24)	0,7 (0,7)	8,1 (13,5)	0,02 (0,02)	$3,7 \cdot 10^{-4}$ ($2,8 \cdot 10^{-4}$)	$87 \cdot 10^{-10}$ ($38 \cdot 10^{-10}$)
18h	28 (32)	4,2 (19)	2500 (1580)	15 (5,4)	0,4 (0,1)	$\gg 15$ ($\gg 20$)	K=2 (K=8)	$\gg 1,2 \cdot 10^{-3}$ ($\gg 4,2 \cdot 10^{-4}$)	$2,7 \cdot 10^{-8}$ ($2,8 \cdot 10^{-8}$)

Tableau 4

(.) valeur de la solution à 10 ppm

Nous constatons les phénomènes suivants :

- la résistance de transfert a été considérablement réduite par l'augmentation de la teneur en eau résiduelle de la solution électrolytique, tandis que la fréquence caractéristique de la boucle de transfert a été augmentée simultanément dans un rapport tel que la capacité interfaciale est restée pratiquement constante.

Au cours du stockage de l'électrode la résistance de diffusion diminue lorsque la teneur en eau résiduelle est élevée alors que le phénomène est inversé lorsque la teneur en eau est faible. Dans les deux cas la fréquence caractéristique f^* diminue avec le temps. Le calcul de l'épaisseur et du

coefficient de diffusion montre que l'augmentation de la teneur en eau conduit à une augmentation importante de l'épaisseur ainsi que du coefficient de diffusion. Au temps initial, l'épaisseur de la couche dans la solution à 25 ppm d'eau est près de 4 fois plus grande que celle de la solution à 10 ppm; les coefficients de diffusion sont dans le même rapport. Après 18h, l'impédance de diffusion est représentée par une droite de WARBURG de pente K égale à 2 au lieu de 8 dans la solution à 10 ppm. La teneur en eau résiduelle de l'électrolyte semble avoir une influence considérable sur le processus de formation de la couche passivante. En effet l'eau peut réagir préférentiellement avec le lithium pour former des composés tels que Li_2O ou LiOH qui peuvent ou non s'incorporer dans la membrane polymère principal constituant de la couche passivante.

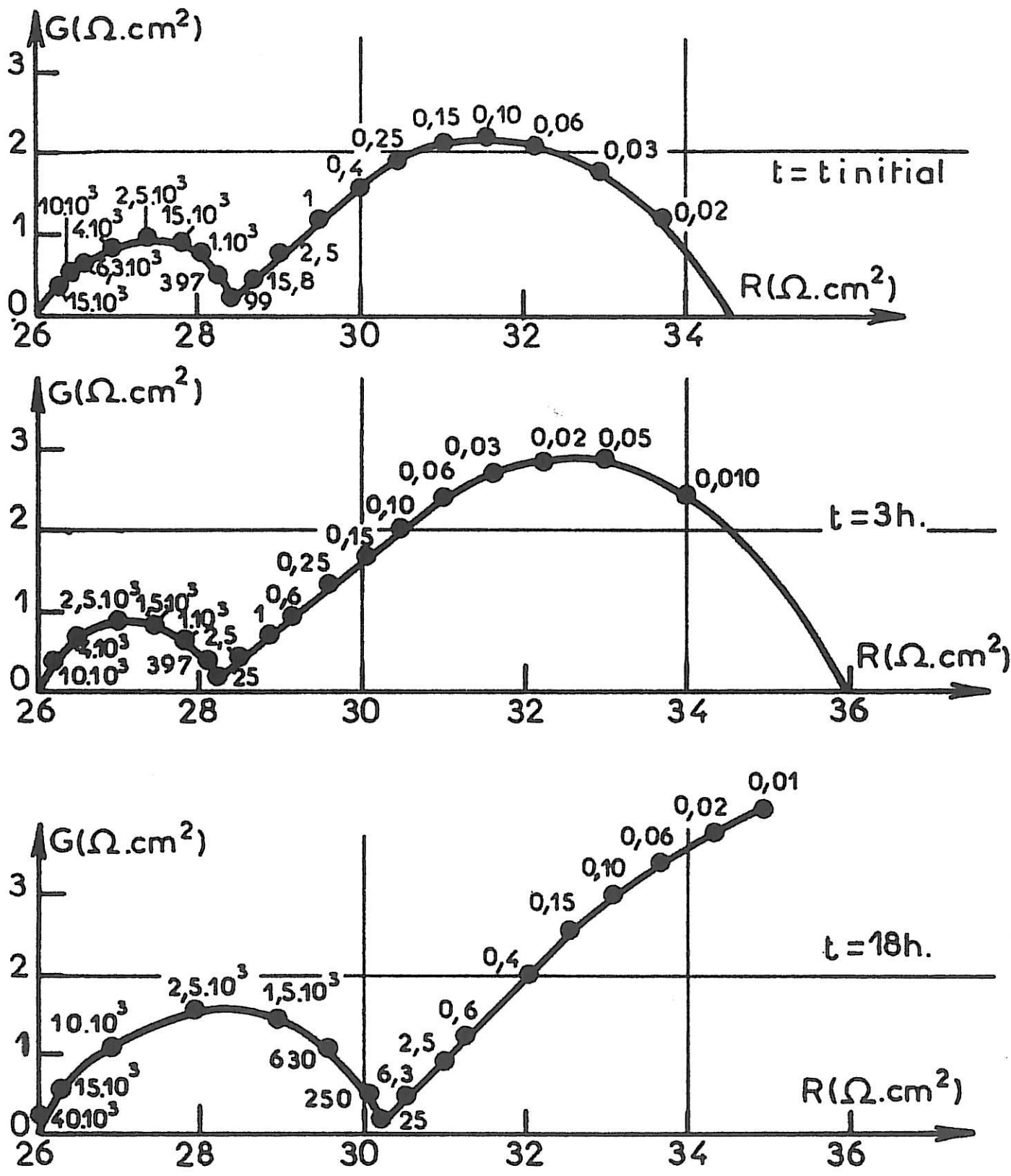


Figure IV 11
 CP/LiClO₄ C=1M/1
 [H₂O] = 25ppm

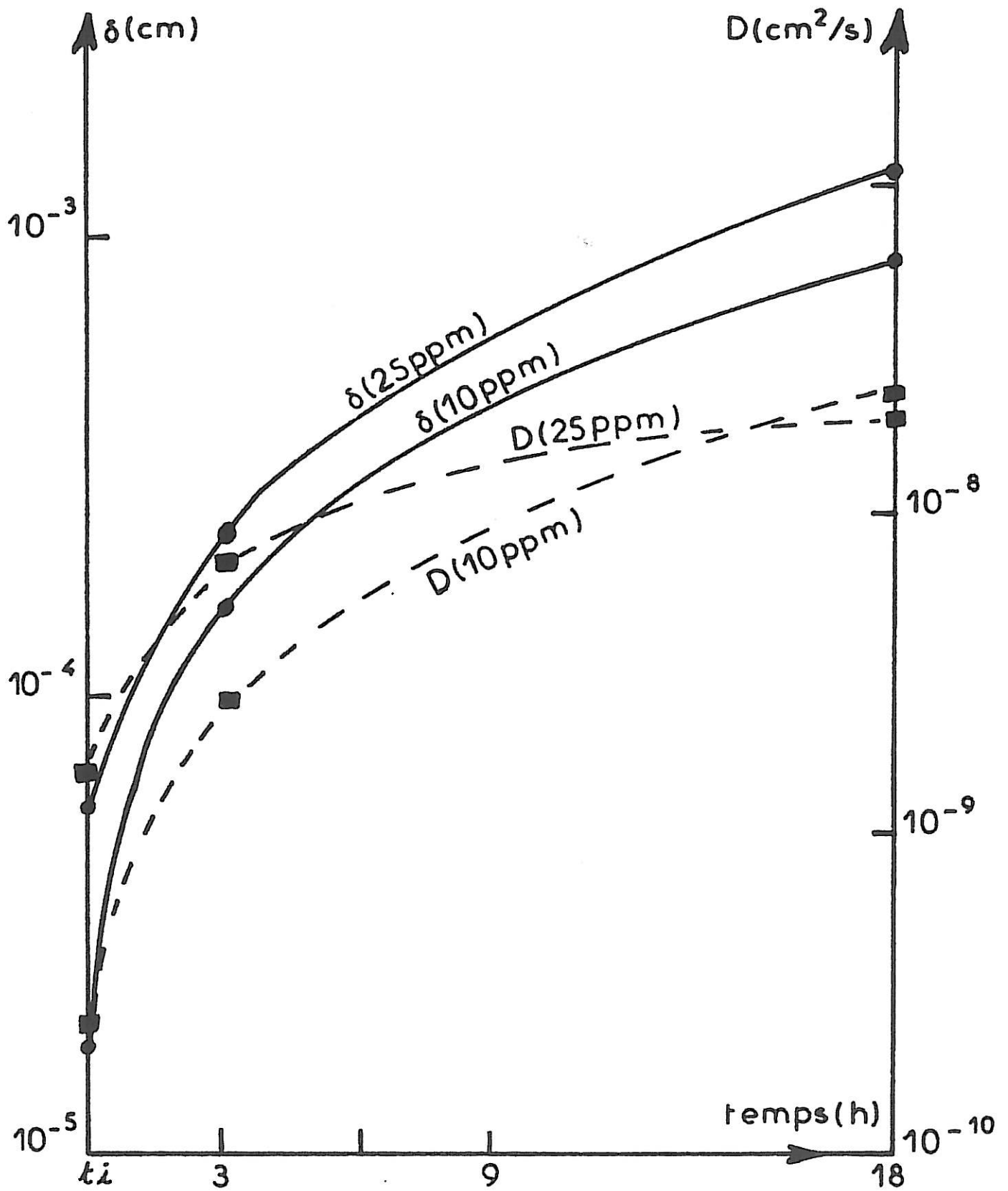


Figure IV 12

3) Etude de l'influence d'un additif

(exemple CP/LiClO₄)

Un additif tel que le diéthyl-glycol-diméthyl-éther est quelquefois employé pour améliorer les possibilités de cyclage du lithium. Nous nous proposons d'utiliser une solution molaire de LiClO₄/CP contenant 3% de diglyme pour tester l'influence de cet additif sur les paramètres essentiels de la couche passivante.

Les diagrammes sont présentés sur la figure IV 13 et les résultats regroupés dans le tableau 5 et la figure IV 14.

temps	R _e (Ω.cm ²)	R _t (Ω.cm ²)	f ⁰ (Hz)	C _i (μF/cm ²)	(1-θ)	R _d (g) (Ω.cm ²)	f* (Hz)	δ (cm)	D(cm ² /s)
t=t _i	28 (32)	4 (13)	2500 (397)	16 (28)	0,46 (0,80)	7,5 (8)	4 (0,4)	0,04.10 ⁻⁴ (0,20.10 ⁻⁴)	0,02.10 ⁻¹⁰ (4.10 ⁻¹⁰)
3h	28 (32)	6 (25)	1500 (250)	17 (24)	0,49 (0,70)	9 (13,5)	0,1 (0,02)	1,20.10 ⁻⁴ (2,80.10 ⁻⁴)	0,36.10 ⁻¹⁰ (38.10 ⁻¹⁰)
18h	28 (32)	16,5 (19)	1600 (1580)	6 (5,4)	0,17 (0,10)	>>12 (>>20)	K=3 (K=8)	>> 10 ⁻³ (>>4,2.10 ⁻⁴)	5.10 ⁻⁸ (2,8.10 ⁻⁸)

Tableau 5

(.) valeurs de la solution sans adjuvant

On constate une diminution notable de la résistance d'électrolyte qui passe de 32 à 28 Ω.cm². La résistance de transfert diminue considérablement tandis que la fréquence caractéristique f⁰ augmente de telle sorte que les capacités interfaciales sont plus faibles par rapport à celles obtenues dans la solution classique. En conséquence la couche formée dans cet électrolyte semble être moins poreuse. La résistance de diffusion est légèrement inférieure par rapport à celle obtenue dans la solution de référence pour les mêmes temps d'immersion dans l'électrolyte. La fréquence caractéristique f* est par contre très supérieure. Au temps initial l'épaisseur de la couche formée dans l'électrolyte contenant l'adjuvant est 5 fois moins épaisse que celle formée dans la solution classique, de l'ordre de 4.10⁻⁵ cm. La diminution du coeffi-

cient de diffusion est encore plus marquée. Après 3h l'épaisseur et le coefficient de diffusion restent toujours plus faibles. En conséquence, de l'analyse de ces résultats nous pouvons conclure que l'addition d'un adjuvant permet d'obtenir des couches moins épaisses et moins poreuse après 3h (figure IV 14). Au bout de 18h, la diffusion est représentée par une droite de pente plus faible que celle obtenue dans la solution de référence.

Figure IV.13
 CP/LiClO₄ C=1M/l
 + 3% diglyme

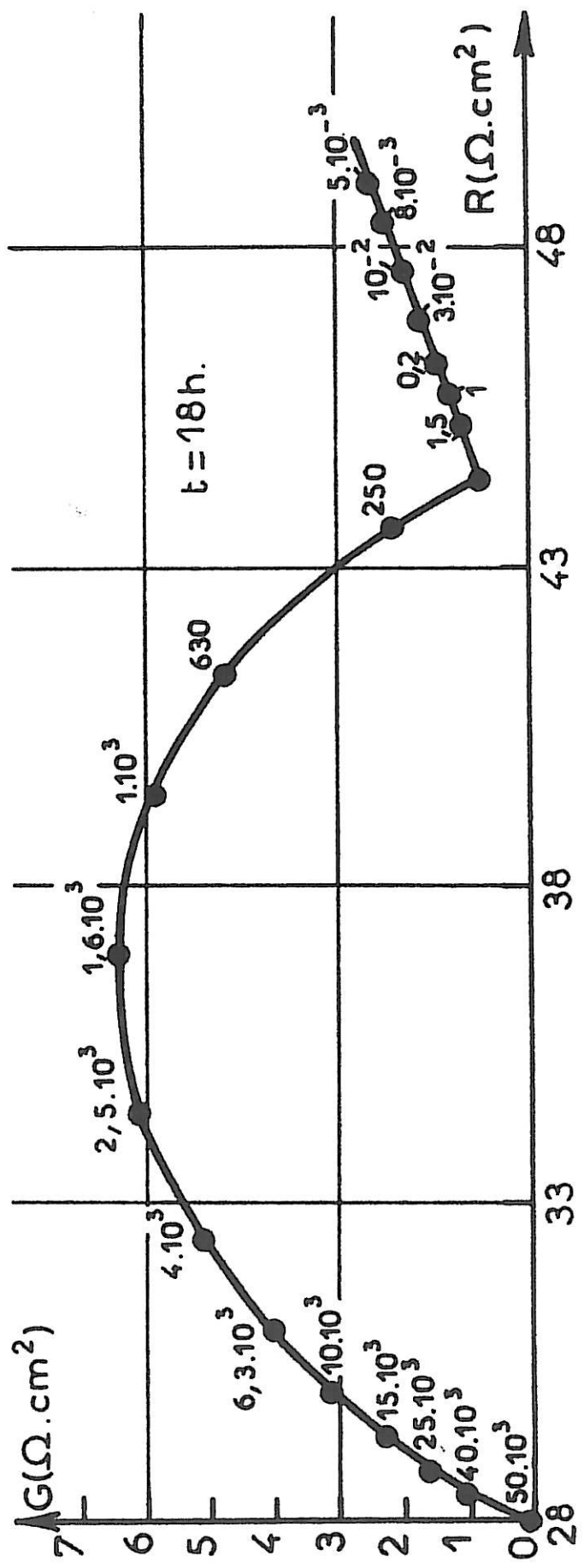
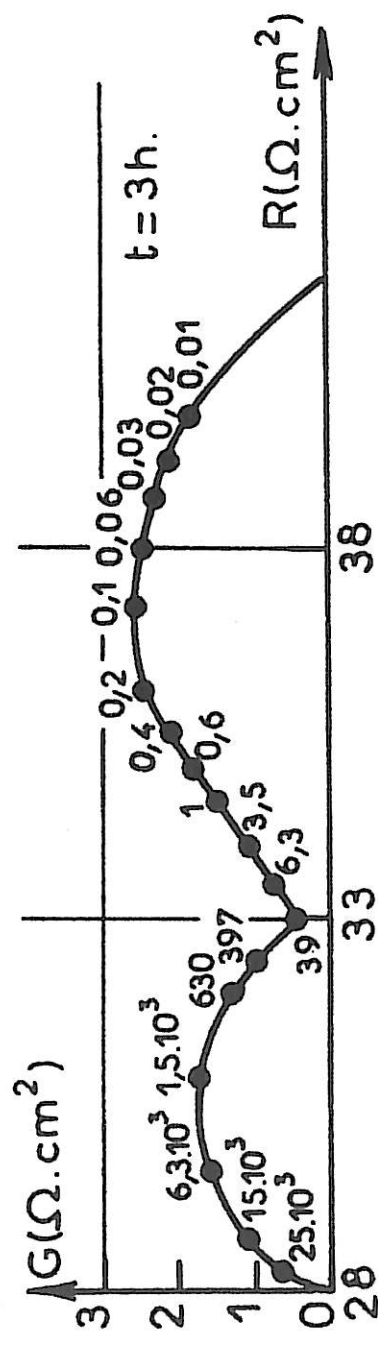
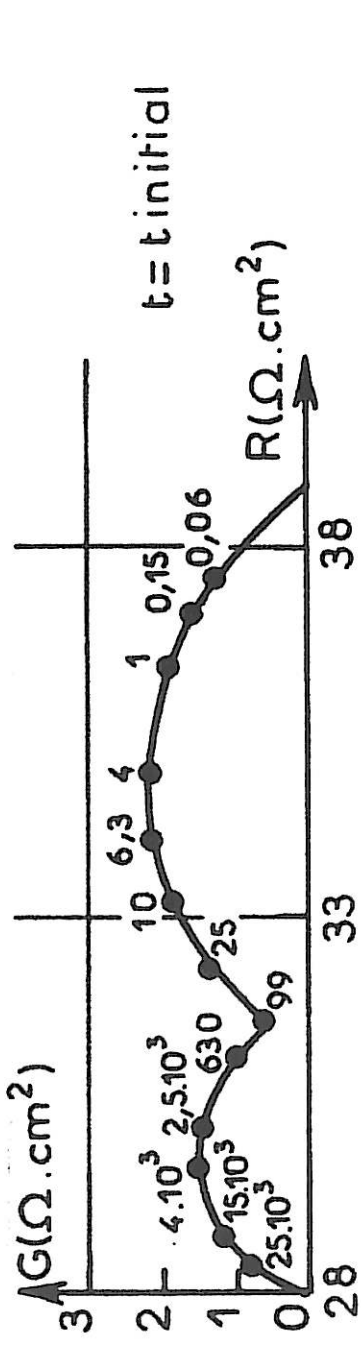
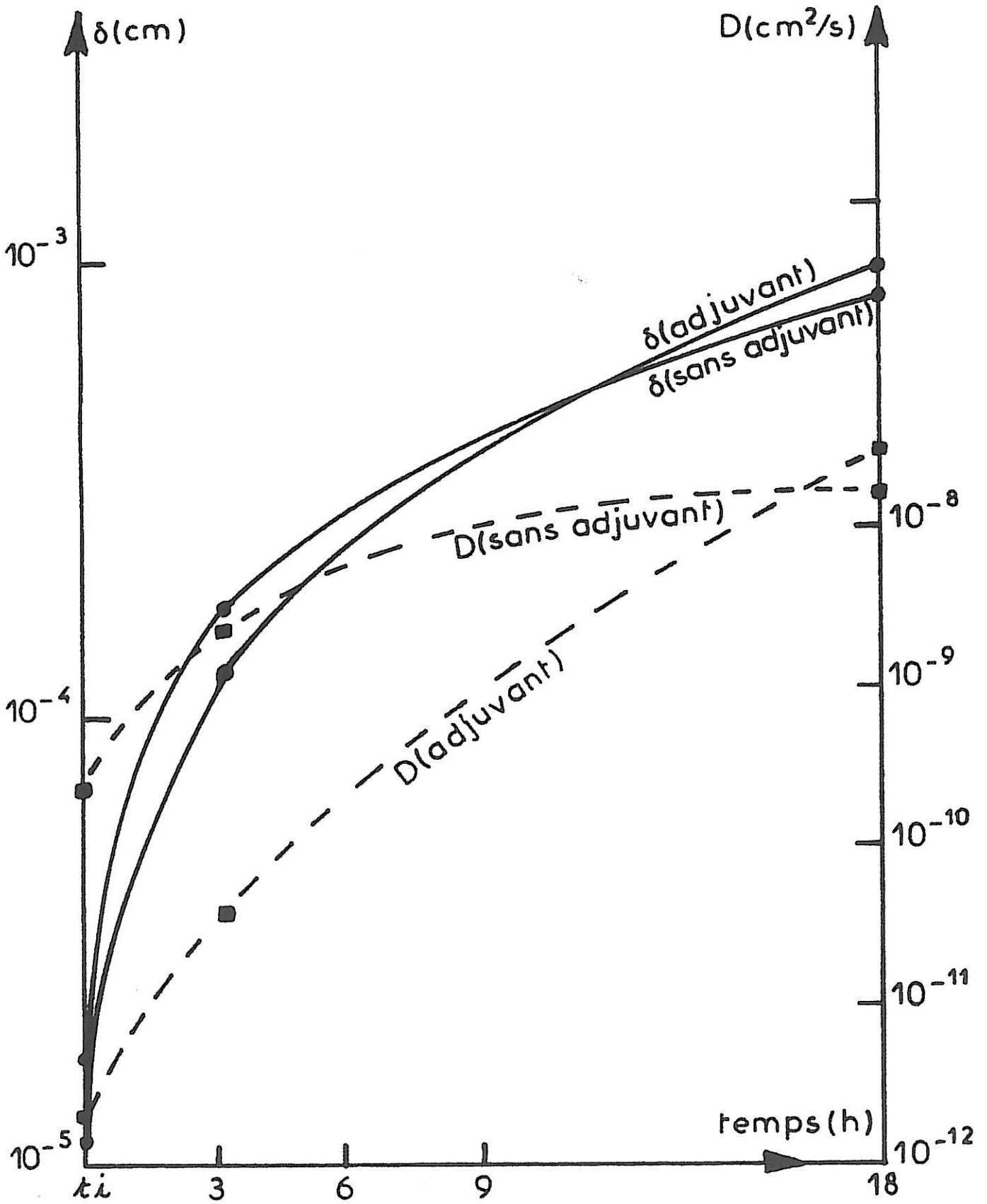


Figure IV 14



4) Etude de l'influence de la nature du soluté

(exemple CP/LiAsF₆)

Afin de mettre en évidence une influence éventuelle du soluté sur les propriétés de la couche passivante, nous avons utilisé des solutions molaires de LiClO₄/CP et de LiAsF₆.

Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure IV 15 et groupés dans le tableau 6 et la figure IV 16. Nous constatons les phénomènes suivants:

La résistance d'électrolyte a diminué, elle passe de 32Ω.cm² dans la solution contenant LiClO₄ à 28Ω.cm² avec celle à base de LiAsF₆.

L'utilisation du LiAsF₆ améliore le processus de transfert de charge. La résistance de transfert a diminué au temps initial et après 3h. Elle est respectivement égale à 3,1Ω.cm² au lieu de 13Ω.cm² et à 2,1Ω.cm² au lieu de 25Ω.cm². La fréquence caractéristique de la boucle de transfert est également plus faibles de telle sorte que les capacités interfaciales obtenues sont plus élevées. En conséquence, la couche passivante devrait être plus poreuse par rapport à celle qui se forme dans les mêmes conditions dans la solution de référence.

temps	R _e (Ω.cm ²)	R _t (Ω.cm ²)	f ⁰ (Hz)	C _i (μF/cm ²)	(1-θ)	R _d (g) (Ω.cm ²)	f* (Hz)	δ(cm)	D(cm ² /s)
t=t _i	28 (32)	3,1 (13)	1000 (397)	32 (28)	0,9 (0,8)	9,5 (8)	0,25 (0,4)	0,25.10 ⁻⁴ (0,21.10 ⁻⁴)	3,8.10 ⁻¹⁰ (4.10 ⁻¹⁰)
3h	28 (32)	41 (25)	1580 (250)	30 (24)	0,8 (0,7)	12 (13,5)	0,1 (0,02)	0,5.10 ⁻⁴ (2,8.10 ⁻⁴)	7,8.10 ⁻¹⁰ (38.10 ⁻¹⁰)
18h	28 (32)	11 (19)	1000 (1580)	15 (5,4)	0,4 (0,1)	>>15 (>>20)	K=6,5 (K=8)	>>10 ⁻⁴ (>>4,2.10 ⁻⁴)	2,6.10 ⁻⁸ (2,8.10 ⁻⁸)

Tableau 6

(.) valeurs de la solution avec le LiClO₄)

La résistance de diffusion est pratiquement la même, elle augmente en fonction du temps de stockage comme dans l'électrolyte LiClO_4/CP mais la fréquence caractéristique f^* qui est plus faible au temps initial évolue par contre plus lentement. Les paramètres δ et D sont pratiquement du même ordre de grandeur au temps initial. On constate cependant que l'épaisseur tout comme le coefficient de diffusion varient moins vite avec une solution contenant du LiAsF_6 . Leurs valeurs après 3h sont respectivement égales à $0,5 \cdot 10^{-4}$ cm au lieu de $2,8 \cdot 10^{-4}$ cm et à $7,8 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s au lieu de $38 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s (figure IV 16). Après 18h, l'impédance de diffusion reste également régie par une droite de WARBURG de pente plus faible par rapport à celle obtenue avec le perchlorate de lithium.

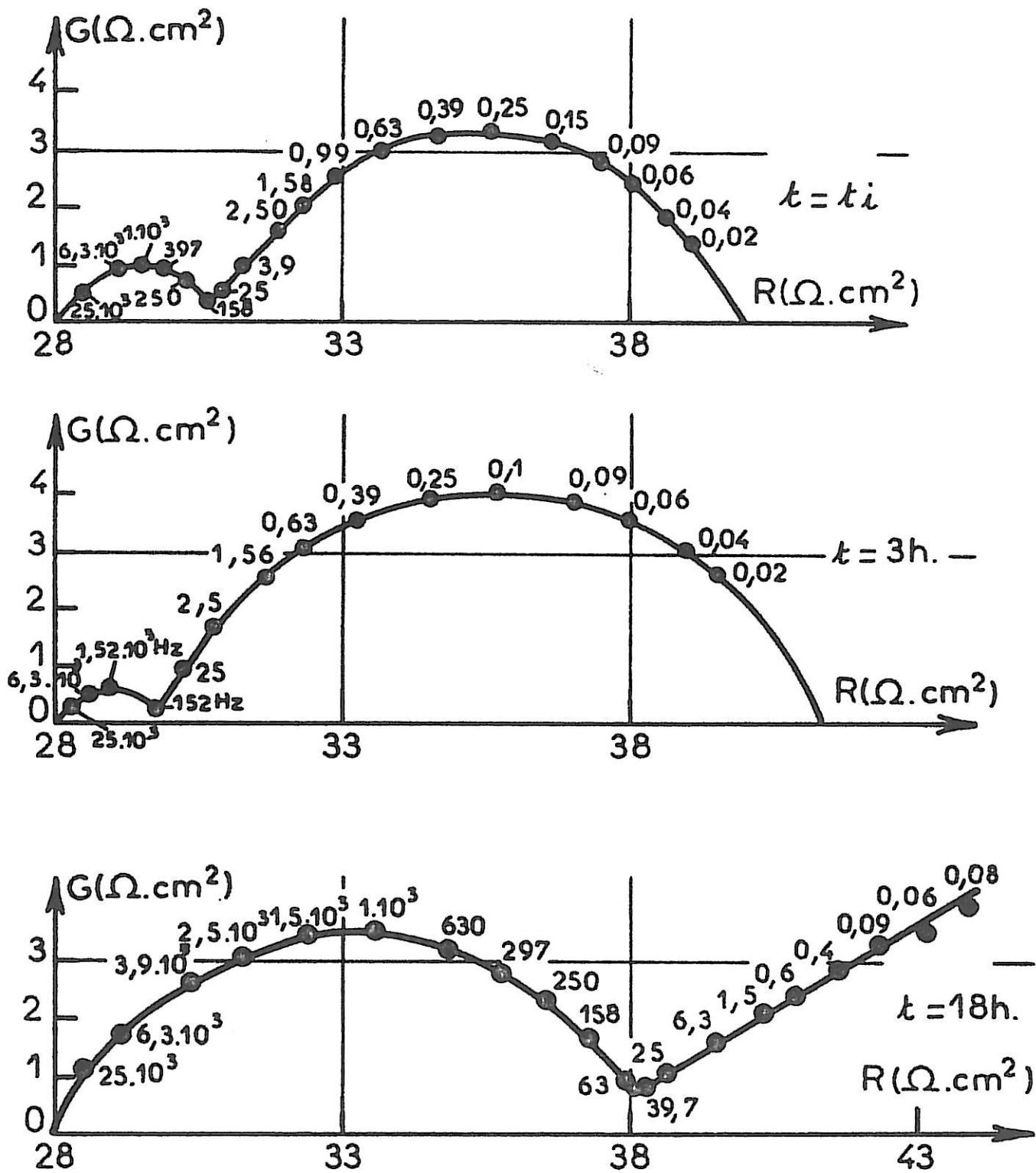


Figure IV 15
 CP/LiAsF₆ C=1M/1

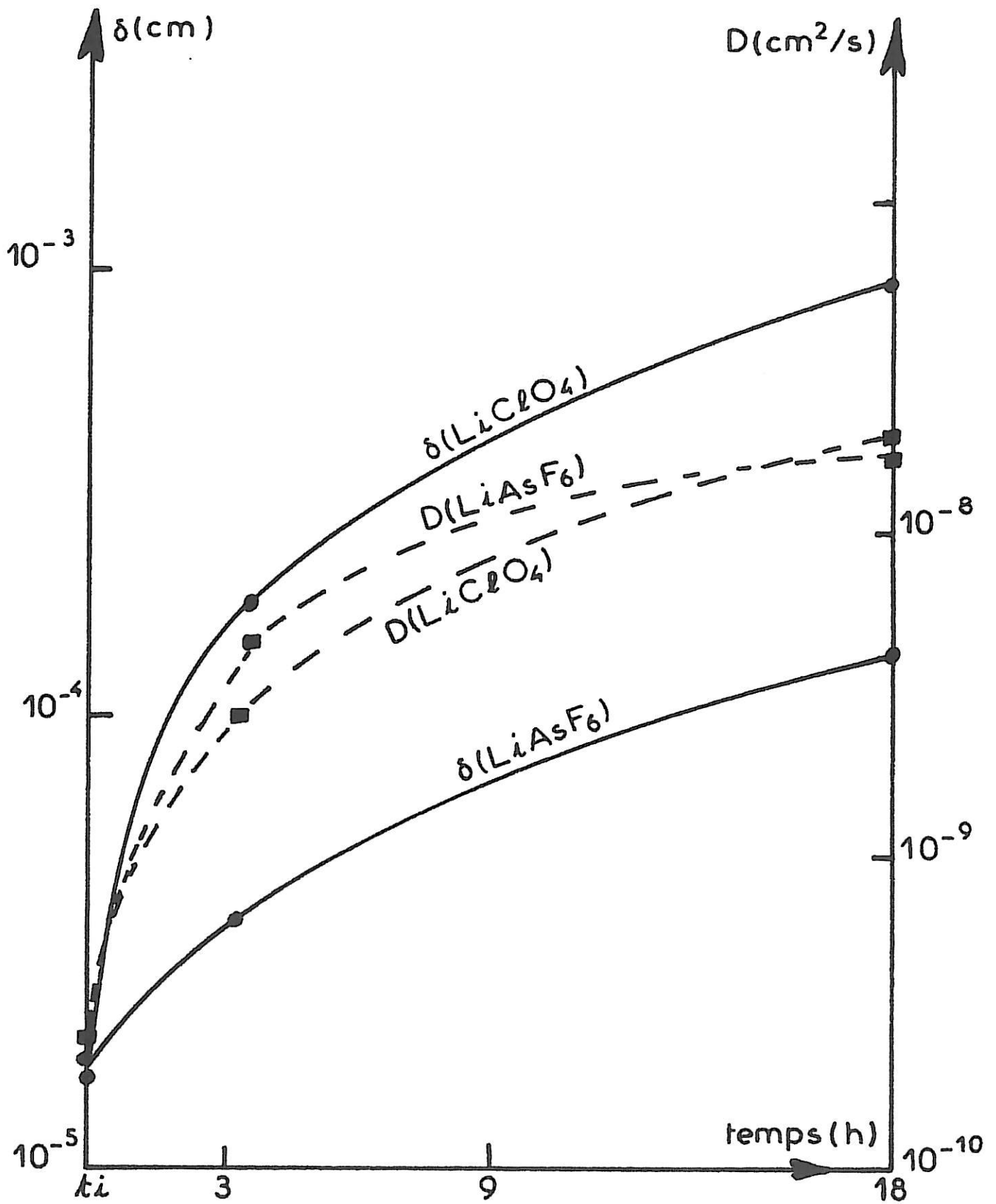


Figure IV 16

5) Influence de la nature du solvant

(exemple du tétrahydrofurane)

a) Observation préalable de la surface

Compte tenu de la faible solubilité du perchlorate de lithium dans le tétrahydrofurane, l'étude a été réalisée en utilisant une solution demimolaire. La micrographie (a) de la figure IV 17 montre l'état de surface de l'électrode de lithium après un stockage de 18h. La couche passivante obtenue est particulièrement isolante. La coupe longitudinale a permis de déterminer l'épaisseur de la couche passivante. Celle-ci est de l'ordre de $10 \cdot 10^{-4}$ cm après un stockage de 6h (figure IV 17 b).

b) Application du modèle

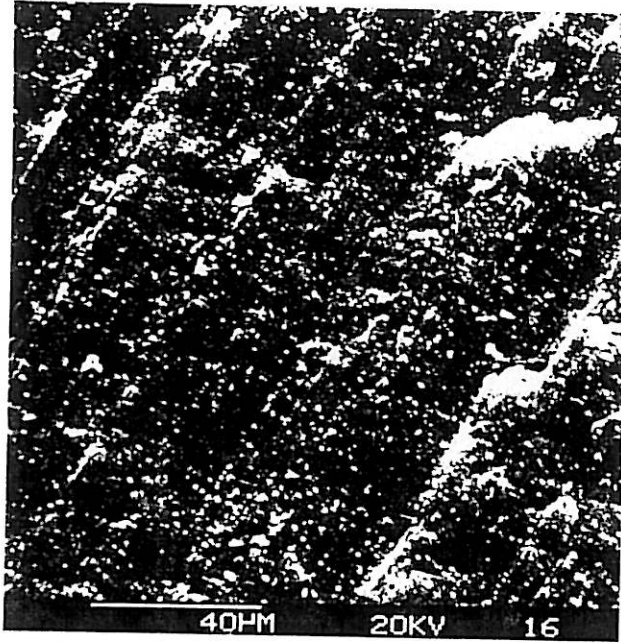
Les diagrammes de cette étude sont présentés sur la figure IV 18 et les résultats groupés dans le tableau 7 et la figure IV 19.

temps	R_{e2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^0 (Hz)	C_i ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$(1-\theta)$	$R_d(g)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^* (Hz)	$\delta(\text{cm})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$
$t=t_i$	110	10	12500	2	0,1	12	0,2	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-8}$
3h	110	11	12000	1	0,02	19	0,1	$35 \cdot 10^{-4}$	$193 \cdot 10^{-8}$
18h	110	12	12000	1	0,02	21	0,08	$36 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-8}$

Tableau 7

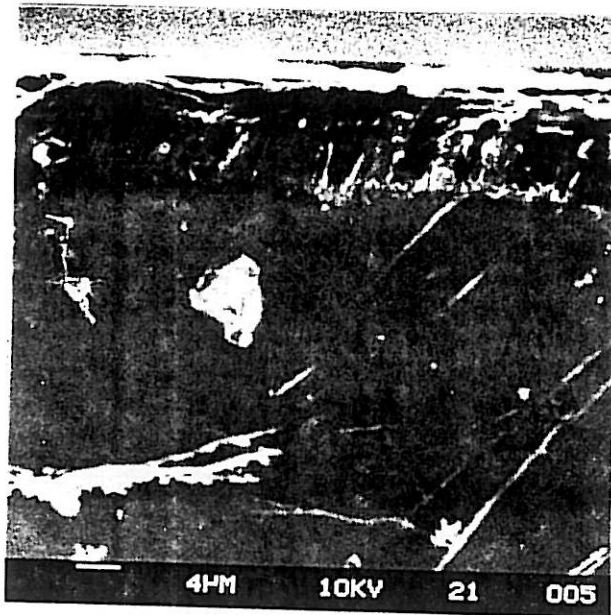
Les diagrammes d'impédance présentent toujours deux boucles capacitives décrites au chapitre II. Nous remarquons que la résistance d'électrolyte a considérablement augmenté par rapport à celle obtenue dans le CP. La résistance de transfert augmente légèrement au stockage et la fréquence caractéristique f^0 est constante de telle sorte que la capacité interfaciale diminue légèrement. La résistance de diffusion augmente en fonction du temps pendant

THF/LiClO₄



a

Couche passivante formée
sur l'électrode stockée
pendant 18 heures



b

Coupe longitudinale de
l'électrode stockée
pendant 6 heures

FIG. IV_17

que la fréquence caractéristique f^* diminue en accord avec les prévisions du modèle théorique. L'épaisseur de la couche passivante augmente lentement en fonction du temps de stockage, elle passe de $4,4.10^{-4}$ cm au temps initial à 35.10^{-4} cm après 18h. Le coefficient de diffusion s'accroît également caractérisant ainsi une augmentation de la porosité de la couche (figure IV 19).

c) Etude comparée

La détermination des épaisseurs par les techniques d'impédance et d'observation directe a conduit aux résultats ci-dessous :

- observation 10.10^{-4} cm
- impédance 8.10^{-4} cm avec $\Delta\delta = \pm 4,8.10^{-4}$ cm

Ces résultats sont en bon accord et donc démontrent que le modèle de l'interphase électrolyte polymère reste adapté au cas de la passivation dans un électrolyte à base de tétrahydrofurane.

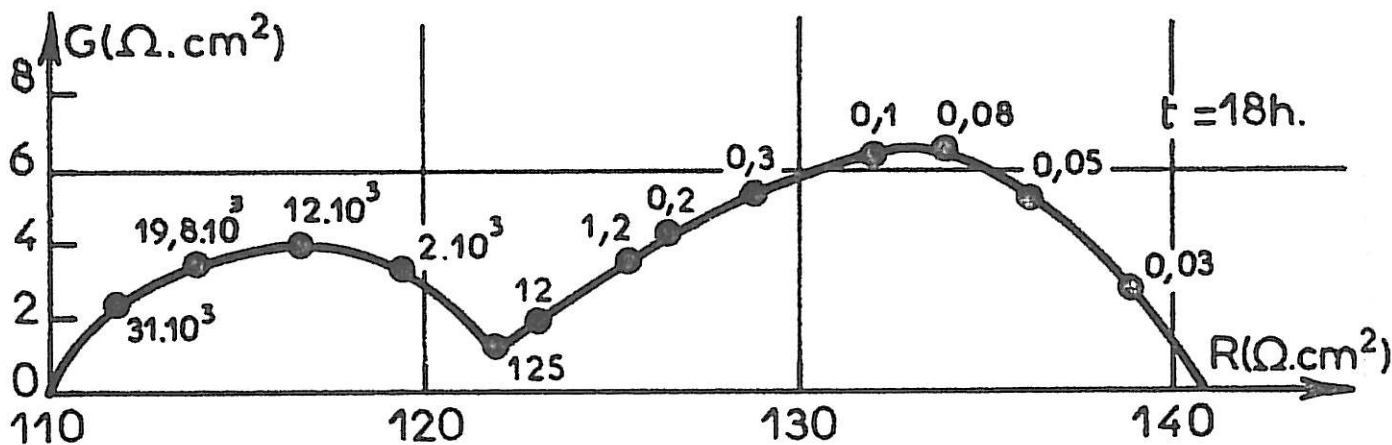
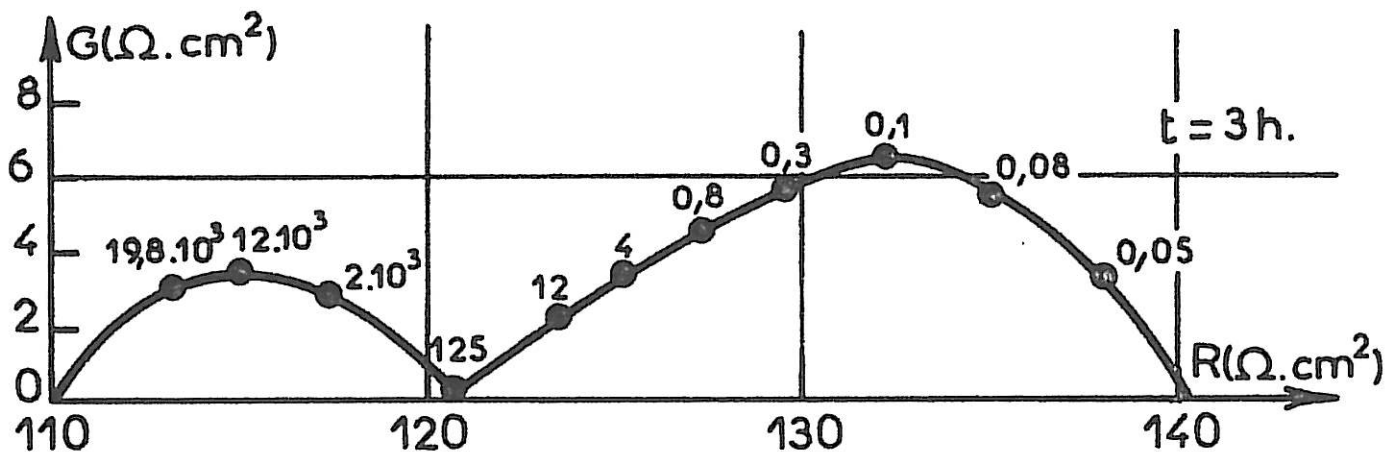
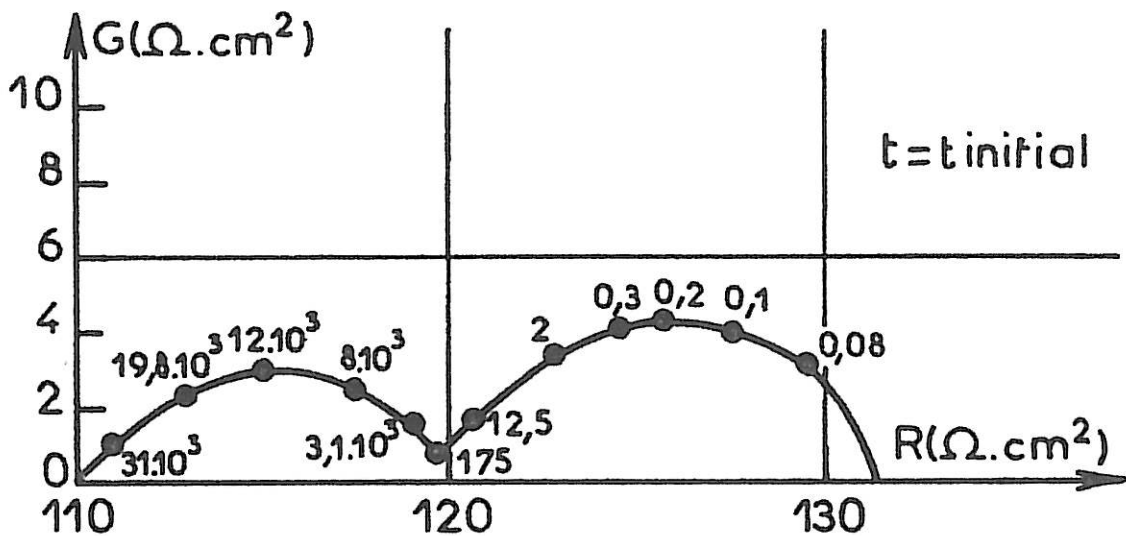


Figure IV 18
 THF/LiClO₄ C=0,5 M/l

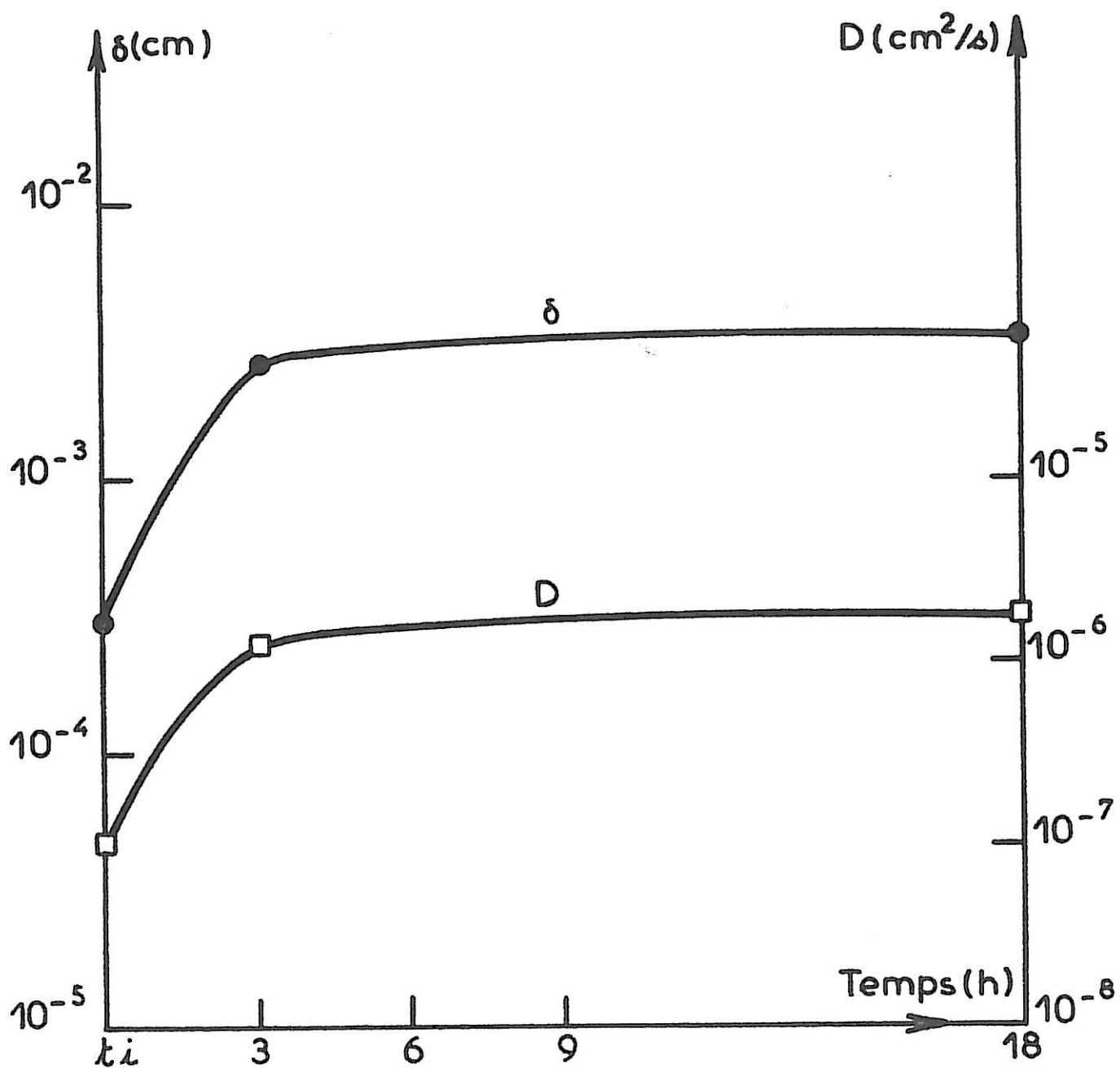


Figure IV 19

6) Influence de la nature du solvant

(exemple du dioxolanne)

a) Observation préalable de la surface

L'étude a été réalisée avec la solution molaire de perchlorate de lithium. Lors du stockage de l'électrode du lithium dans cet électrolyte, sa surface se recouvre progressivement d'une couche spongieuse. La micrographie de la figure IV 20 montre une telle couche après 18h. L'épaisseur de la couche passivante obtenue pour un stockage de l'électrode de 1h est de l'ordre de 20.10^{-4} cm (figure IV 20 b).

b) Application du modèle

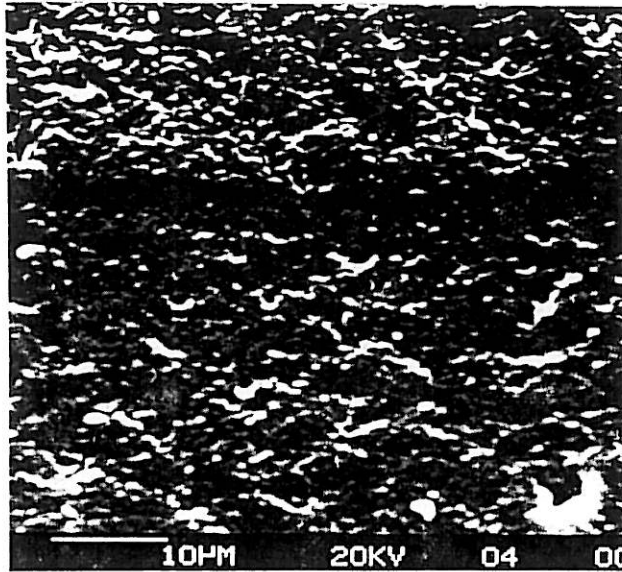
Les diagrammes de cette étude sont présentés sur la figure IV 21 et les résultats groupés dans le tableau 8 et la figure IV 22.

temps	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	f^0 (Hz)	C_i ($\mu F/cm^2$)	$(1-\theta)$	$R_d(g)$ ($\Omega.cm^2$)	f^* (Hz)	δ (cm)	$D(cm^2/s)$
$t=t_i$	50	2	5000	16	0,45	9,8	0,08	$1,6.10^{-4}$	55.10^{-10}
30 mn	50	2,2	5000	14,5	0,41	9,8	0,05	$2,8.10^{-4}$	96.10^{-10}
3h	50	2,2	5000	14,5	0,41	10	0,03	$4,4.10^{-4}$	140.10^{-10}
18h	50	2,2	5000	14,5	0,41	10	0,03	$4,4.10^{-4}$	140.10^{-10}

Tableau 8

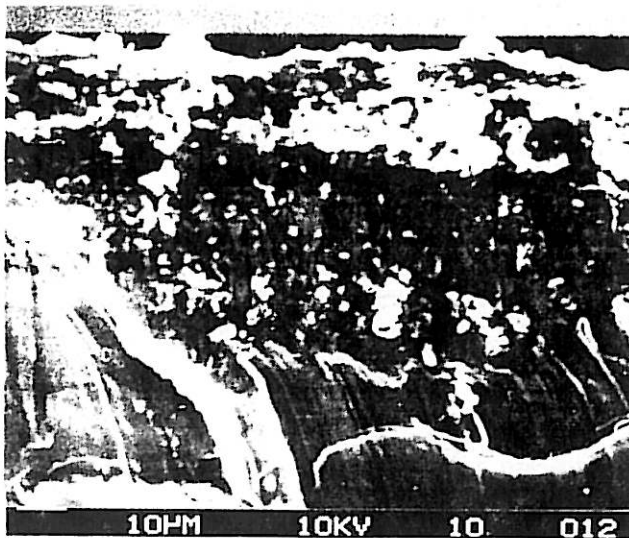
La résistance de transfert varie peu en fonction du temps, au temps initial elle est égale à $2\Omega.cm^2$ et se stabilise à $2,2\Omega.cm^2$ après une demi-heure. La fréquence caractéristique f^0 est pratiquement constante, en conséquence, la capacité interfaciale reste stationnaire et donc la surface active reste la même après stockage. La résistance de diffusion et la fréquence caractéristique f^* évoluent de la même façon que R_t . Au temps initial l'épaisseur de la couche et le coefficient de diffusion sont respectivement égaux à $1,6.10^{-4}$ cm et $55.10^{-10} cm^2/s$. Ces deux paramètres deviennent stationnaires après 1h (figure IV 22).

DX/LiClO₄



a

Couche passivante formée
sur l'électrode stockée
pendant 18 heures



b

Coupe longitudinale de
l'électrode stockée
pendant 1 heure

FIG.IV_20

c) Etude comparée

Les résultats obtenus par l'impédance d'électrode ont été comparés à ceux obtenus par l'observation en microscopie à balayage. La détermination des épaisseurs qui a conduit aux résultats ci-dessous :

- observation 20.10^{-4} cm
- impédance 16.10^{-4} cm avec $\Delta\delta = \pm 2,4.10^{-4}$ cm

fait apparaître un bon accord entre les valeurs des épaisseurs de couche passivante obtenus par les deux techniques et confirme l'adaptation du modèle utilisé pour l'étude de la passivation du lithium dans un électrolyte à base de dioxolanne.

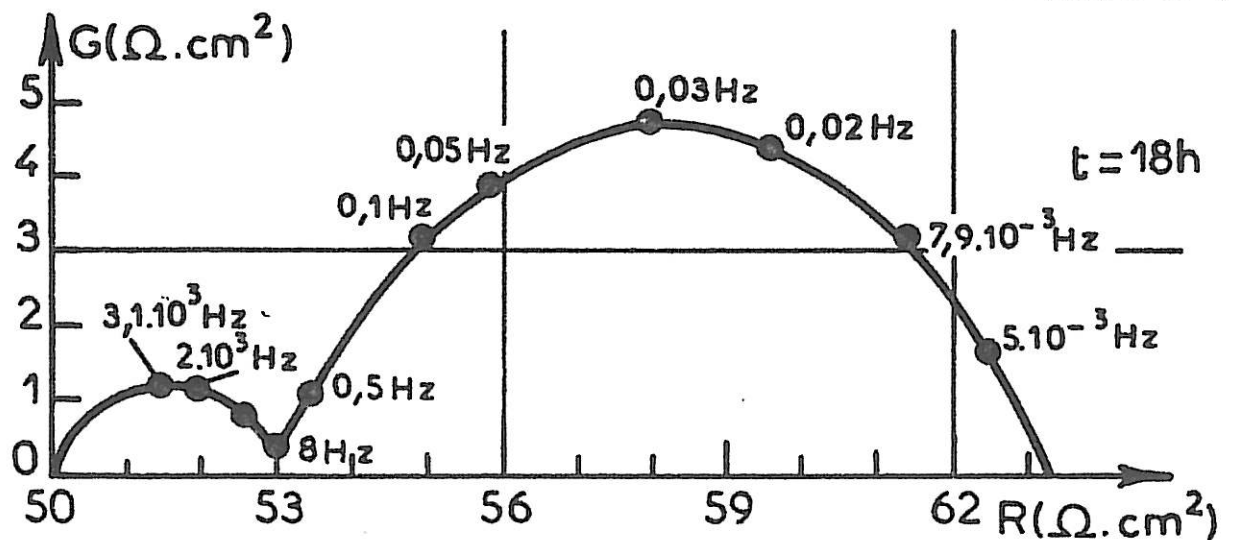
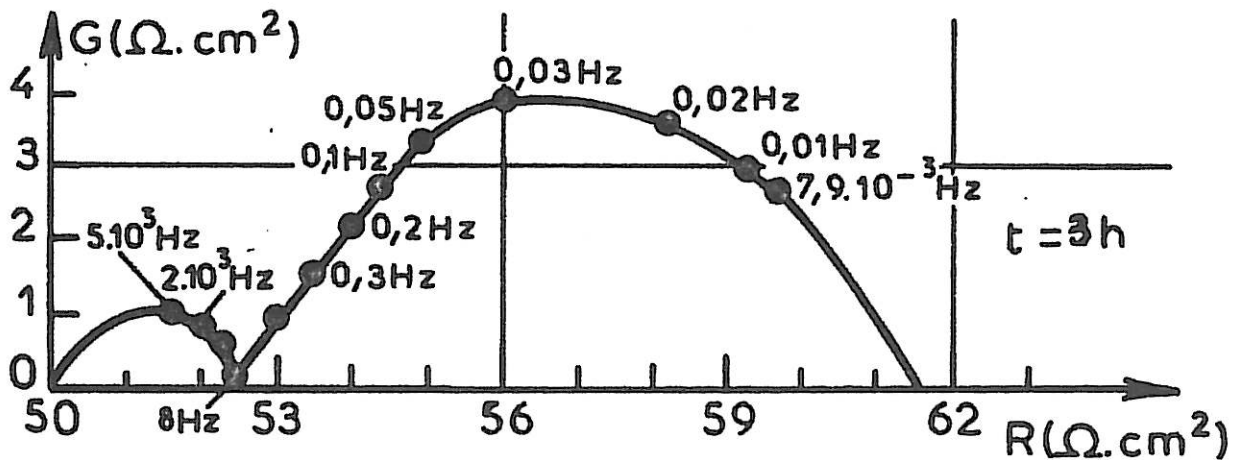
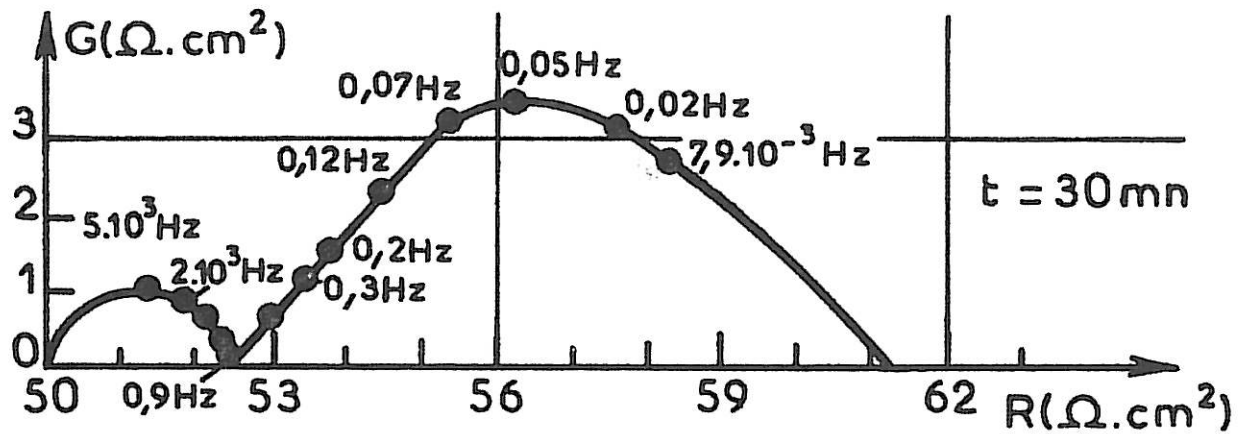
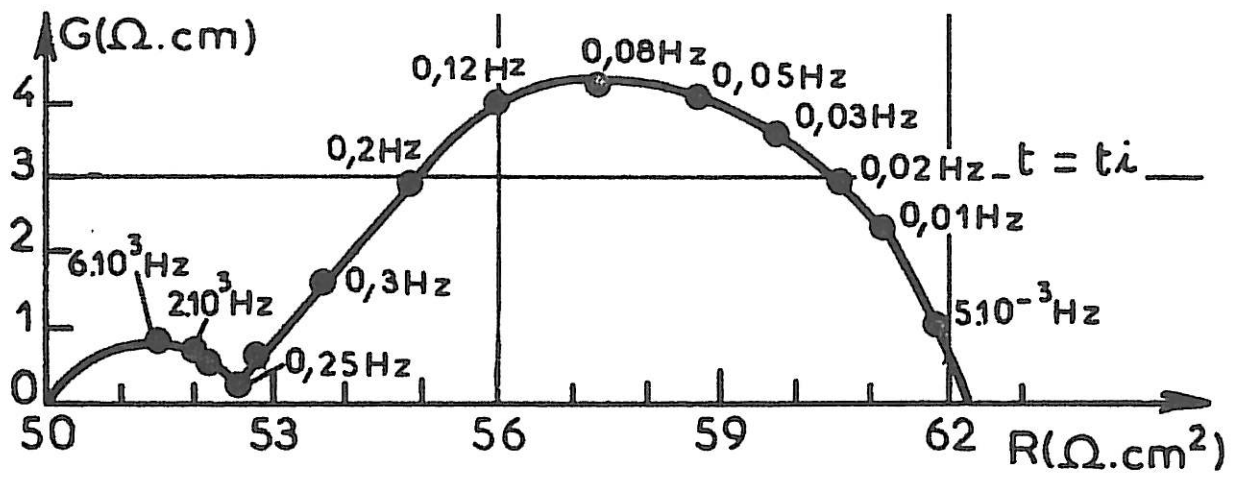


Figure IV 21
DX(purifié)/LiClO₄ C=1M/1

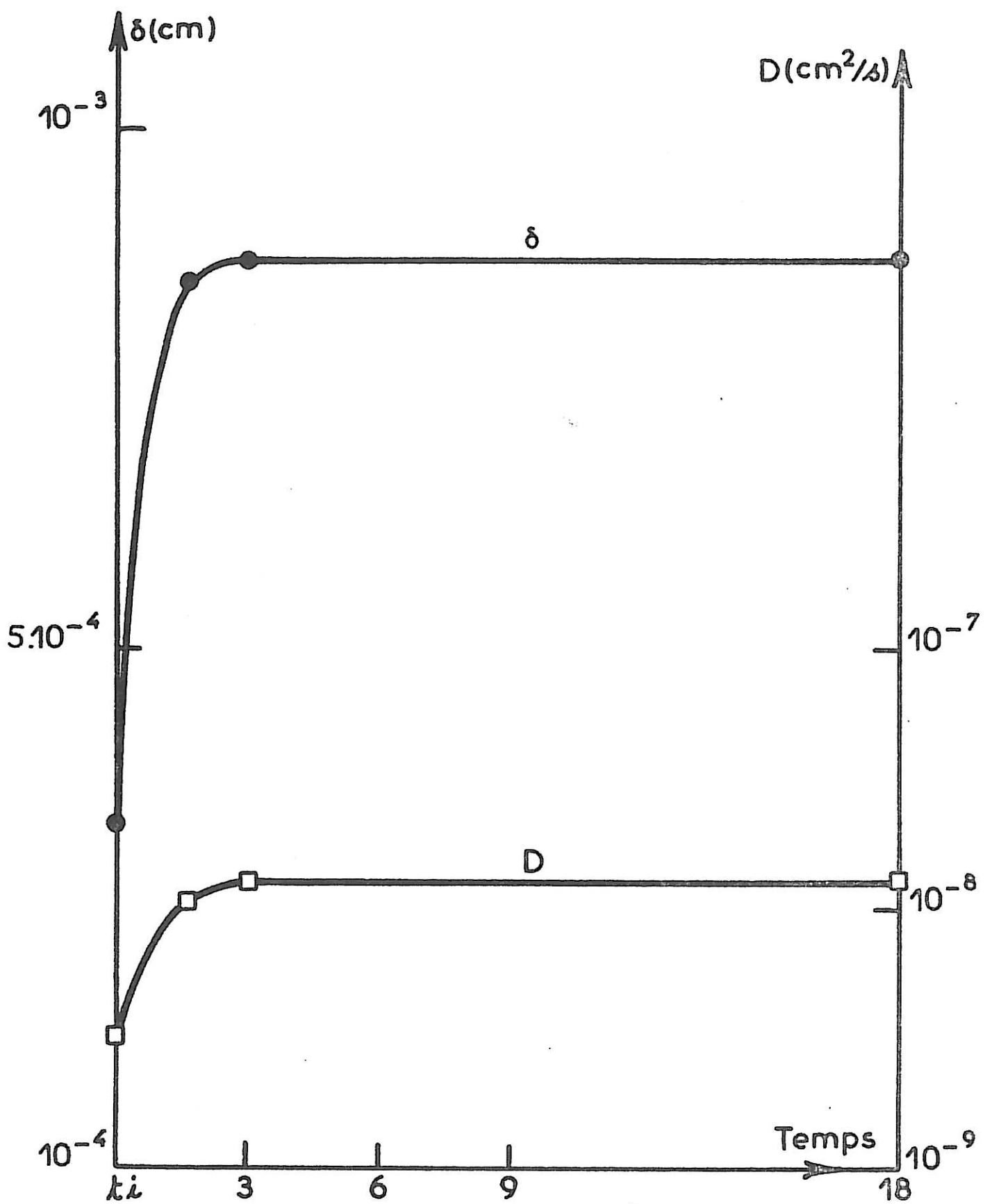


Figure IV 22

7) Etude de l'influence de la purification du solvant

(exemple du dioxolanne)

Les impuretés contenues dans le solvant peuvent jouer un rôle important dans l'initiation de la passivation du lithium et contribuer à la formation d'une couche ayant des propriétés particulières. En effet, les impuretés de l'électrolyte peuvent réagir préférentiellement avec le lithium et donc donner lieu à la formation d'une couche ayant des caractéristiques différentes de celles de la couche qui se forme dans le solvant purifié. Cette étude a été réalisée en comparant les propriétés des couches obtenues avec un produit commercial avec celles des couches obtenues avec un produit ayant subi une purification importante.

Les diagrammes d'impédance sont présentés sur la figure IV 23. Les résultats qui sont groupés dans le tableau 9 et la figure IV 24 présentent les caractéristiques suivantes :

temps	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^0 (Hz)	C_i ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	(1- θ)	$R_d(g)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f^* (Hz)	δ (cm)	D (cm^2/s)
$t=t_i$	60 (50)	5 (2)	4000 (5000)	8 16	0,23 (0,45)	4,4 (9,8)	1,5 (0,08)	$0,35 \cdot 10^{-4}$ ($1,6 \cdot 10^{-4}$)	$45,6 \cdot 10^{-10}$ ($55 \cdot 10^{-10}$)
3h	60 (50)	6 (2,2)	1600 (5000)	16,6 (14,5)	0,47 (0,41)	6,2 (10)	0,06 (0,03)	$3 \cdot 10^{-4}$ ($4,4 \cdot 10^{-4}$)	$137 \cdot 10^{-10}$ ($140 \cdot 10^{-10}$)
18h	60 (50)	7,8 (2,2)	1600 (5000)	12,7 (14,5)	0,36 (0,41)	10 (10)	0,03 (0,03)	$5 \cdot 10^{-4}$ ($4,4 \cdot 10^{-4}$)	$180 \cdot 10^{-10}$ ($140 \cdot 10^{-10}$)

Tableau 9

(.) valeurs dans le solvant purifié)

La résistance d'électrolyte a considérablement augmenté par rapport à la solution de référence, la résistance de transfert est près de trois fois plus élevée. Par contre les fréquences caractéristiques f^0 ont baissé et

conduisent à des capacités de double couche du même ordre de grandeur sauf au temps initial où elle est nettement plus faible. Tout se passe comme si la couche initiale essentiellement formée du produit de réaction du lithium avec les impuretés se modifie en une couche généralement attendue dans le dioxolanne.

La résistance de diffusion est plus faible au temps initial, par contre après 18h, elle devient la même dans les deux électrolytes. La fréquence caractéristique f^* plus élevée au début du stockage atteint la valeur de celle obtenue dans la solution de référence après 18h. L'épaisseur de la couche passivante est plus faible au temps initial ($0,35 \cdot 10^{-4}$ cm au lieu de $1,6 \cdot 10^{-4}$ cm) et après 18h la couche devient légèrement plus épaisse (figure IV 24). Le coefficient de diffusion suit presque la même variation représentée sur la figure IV 24, légèrement plus faible au début du stockage il devient plus élevé après 18h.

En conséquence, on peut affirmer que l'influence des impuretés sur les caractéristiques de la couche passivante est particulièrement prépondérantes dans les premiers temps de stockage mais devient pratiquement sans effet lors des stockages prolongés. Ceci est conforme à ce que l'on sait des travaux de Brummer [31], et nous a donc incité à ne pas prendre des précautions considérables en ce qui concerne la purification des solvants.

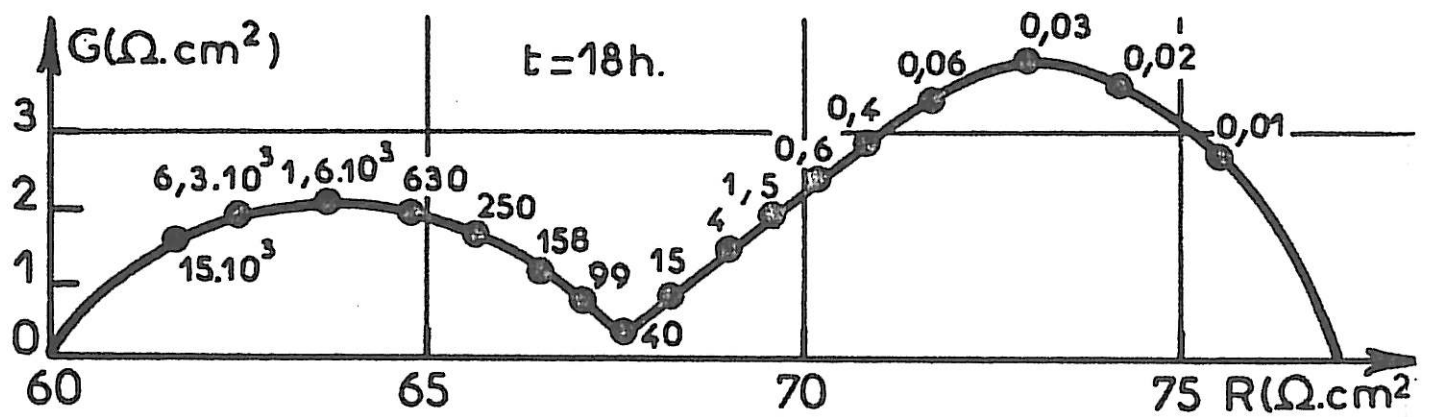
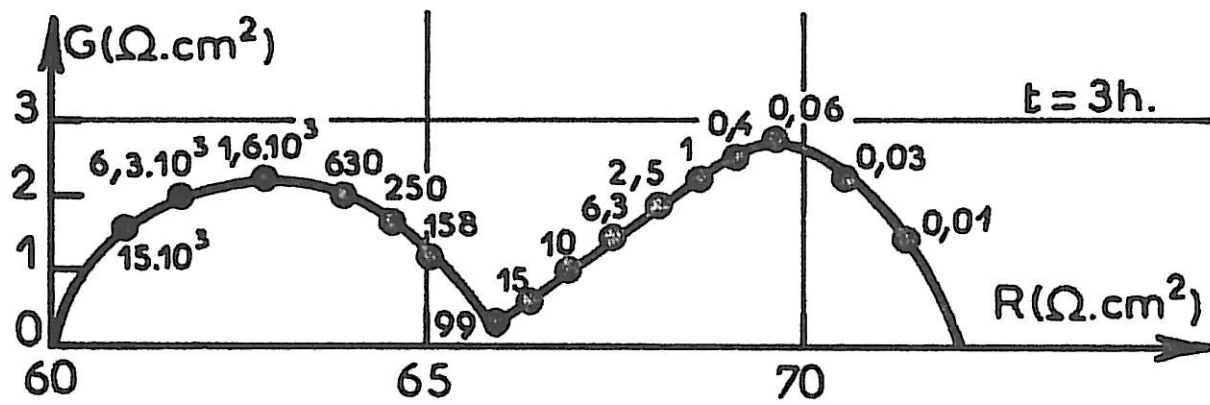
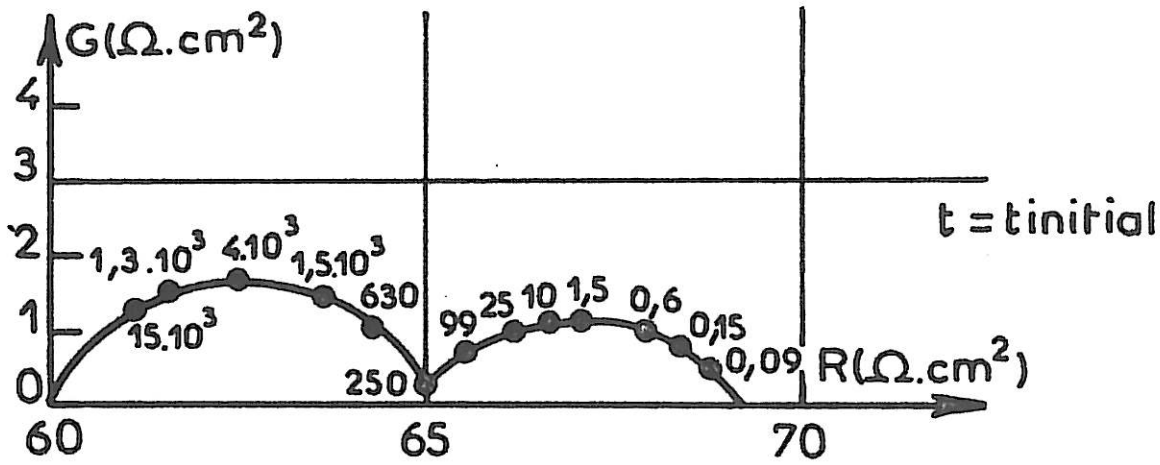


Figure IV 23
 DX(commercial)/LiClO₄ C=1M/1

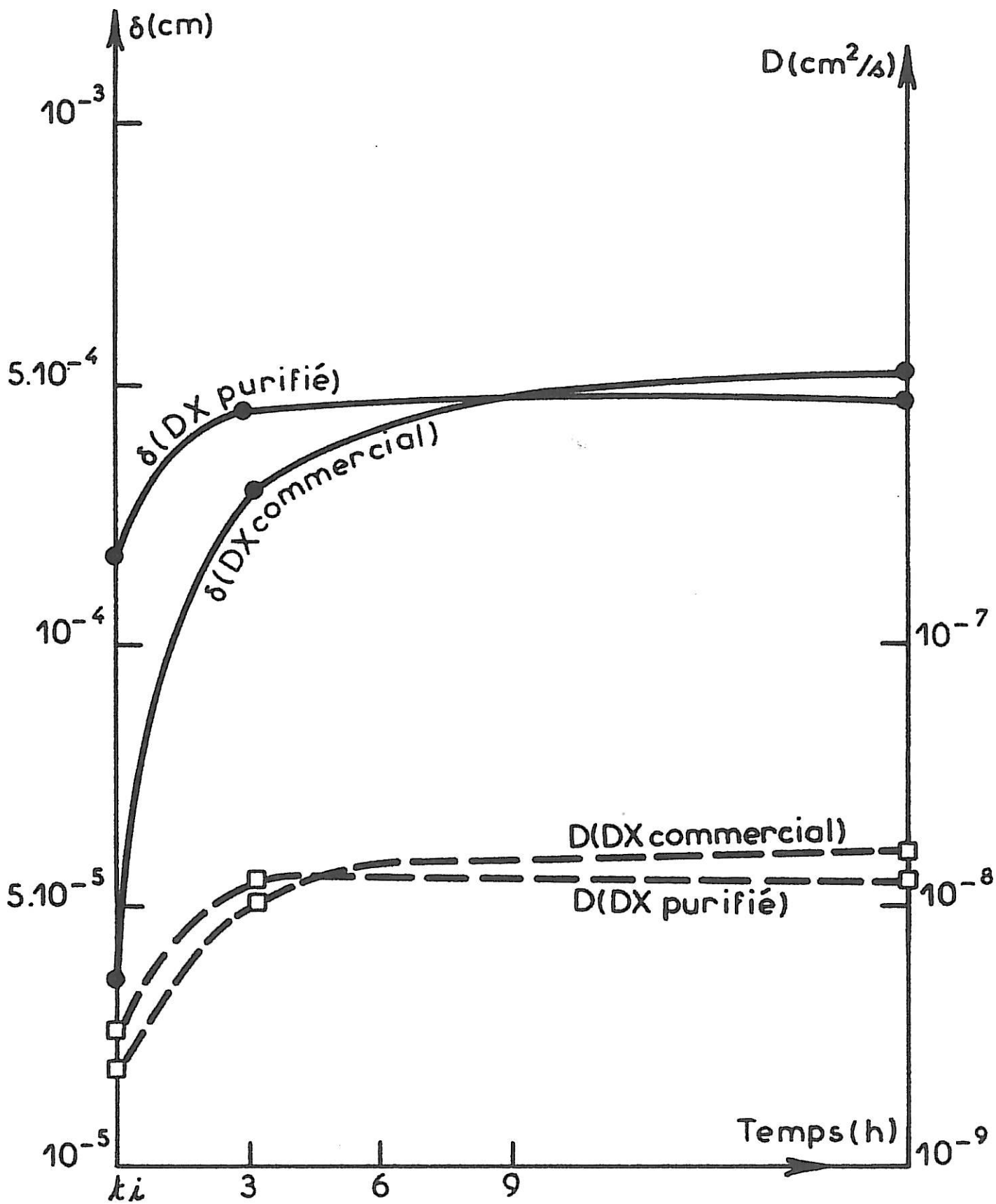


Figure IV 24

8) Etude de la dépassivation anodique de l'électrode de lithium

La technique des impédances permet aisément de tester le caractère réversible ou irréversible de la passivation et donc l'aptitude de l'électrode de lithium à être cyclée. Dans le cas de l'électrolyte à base de propylène, l'électrode ayant subi un stockage préalable ne peut être dépassivée par une polarisation anodique. Pour une densité de courant de 5 mA/cm^2 , même après une dissolution importante correspondant à une densité de charge de 30 C/cm^2 le diagramme d'impédance présenté sur la figure IV 25c fait apparaître deux boucles capacitives dont l'une témoigne indiscutablement de la persistance de la couche responsable de la surtension de diffusion ionique. Ce diagramme est tout à fait différent de celui qu'on obtient à la même densité de courant avant la formation de la couche passivante (figure IV 25a). Cette expérience démontre l'irréversibilité de la passivation du lithium dans le carbonate de propylène et explique aisément l'origine du blockage de l'électrode au cours des opérations de cyclage dans ce solvant. Par contre, avec le dioxolanne le diagramme d'impédance de l'électrode stockée et ensuite polarisée anodiquement ne présente qu'une seule boucle capacitive relative au transfert de charge. On trouve ainsi le même type de diagramme obtenu précédemment après élimination de la couche passivante (figure IV 26). L'état initial de l'électrode de lithium peut donc être restauré constamment uniquement par une polarisation anodique. Cette particularité de la couche passivante est tout à fait bénéfique pour le cyclage de l'électrode de lithium et on comprend aisément la possibilité d'effectuer les opérations de cyclage dans le dioxolanne qui ne peuvent être réalisées dans le carbonate de propylène.

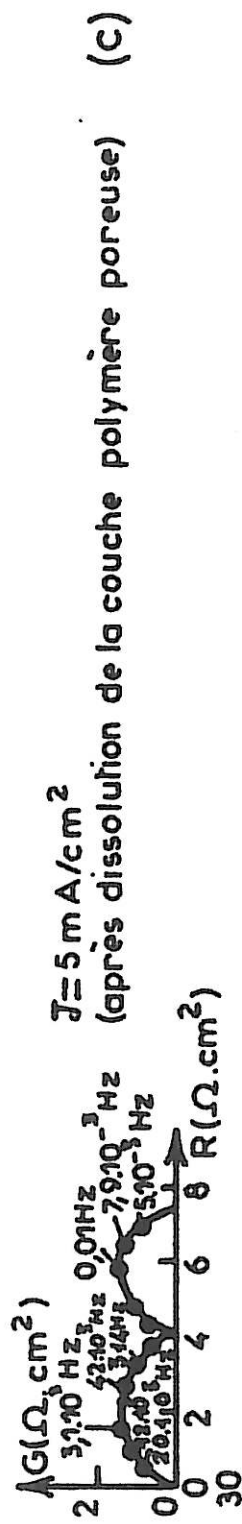
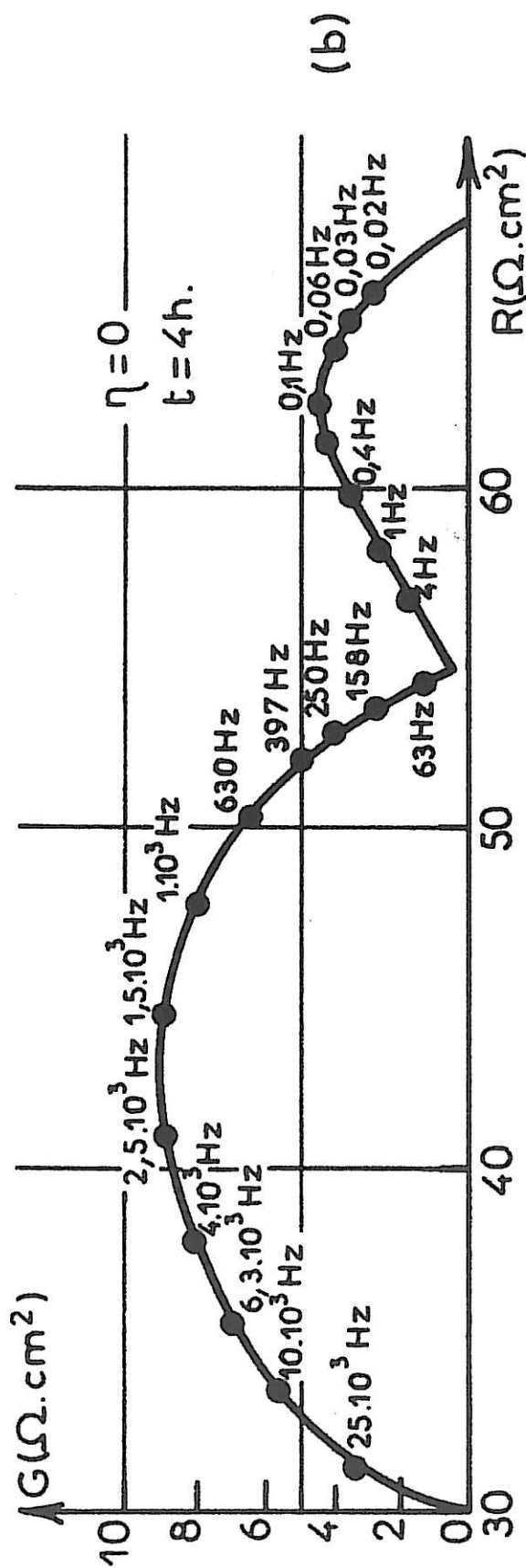
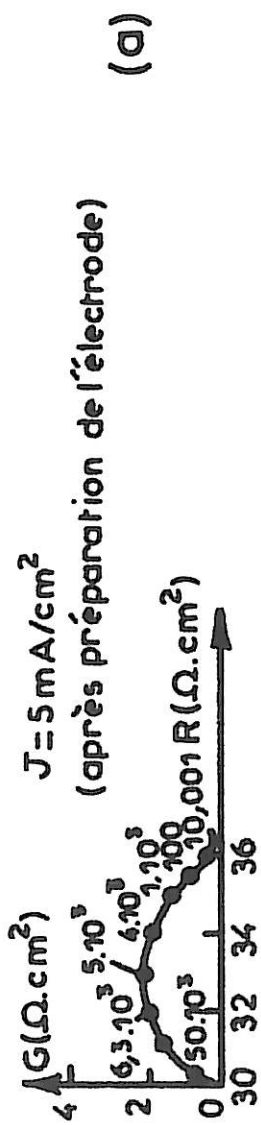


Figure IV 25
dissolution anodique de la couche polymère
CP/LiClO₄

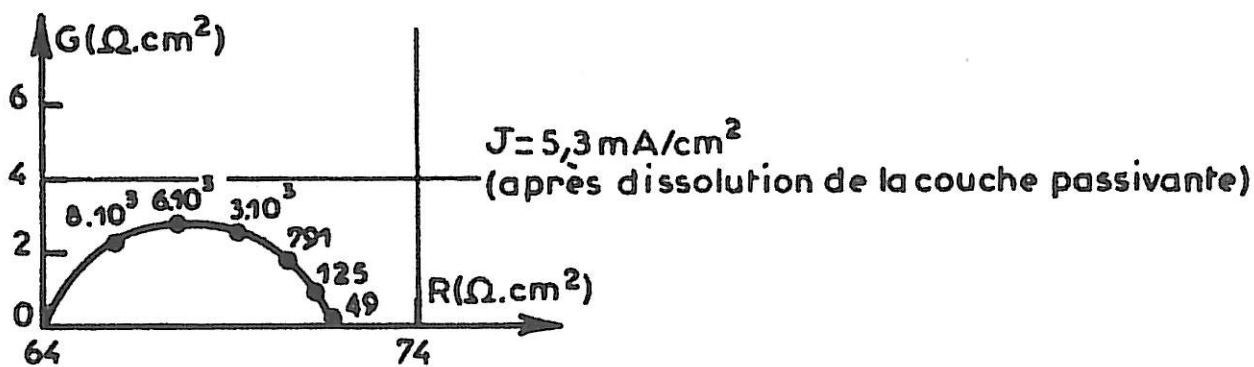
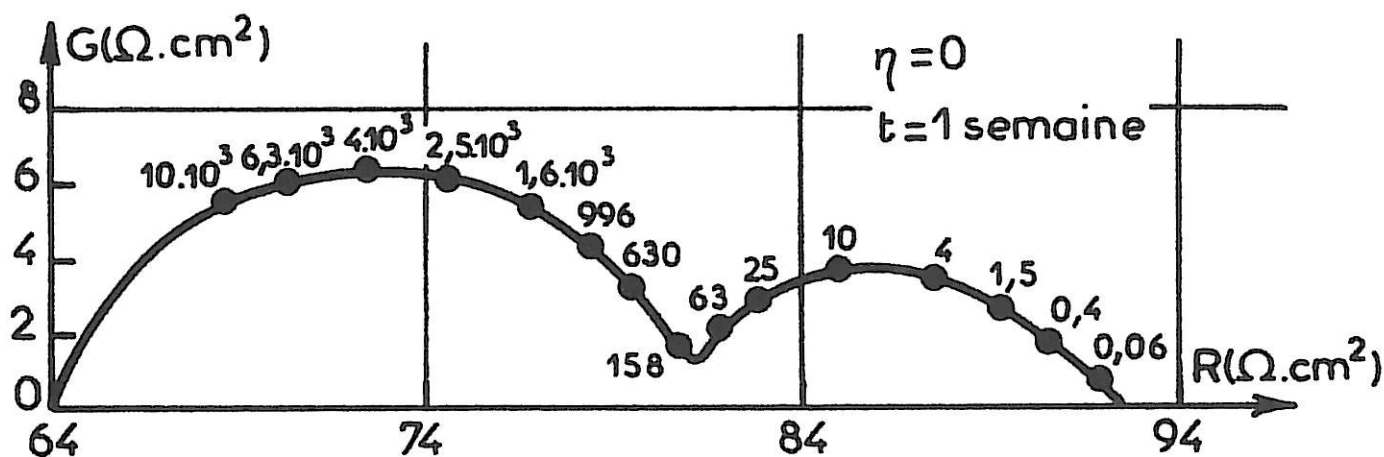
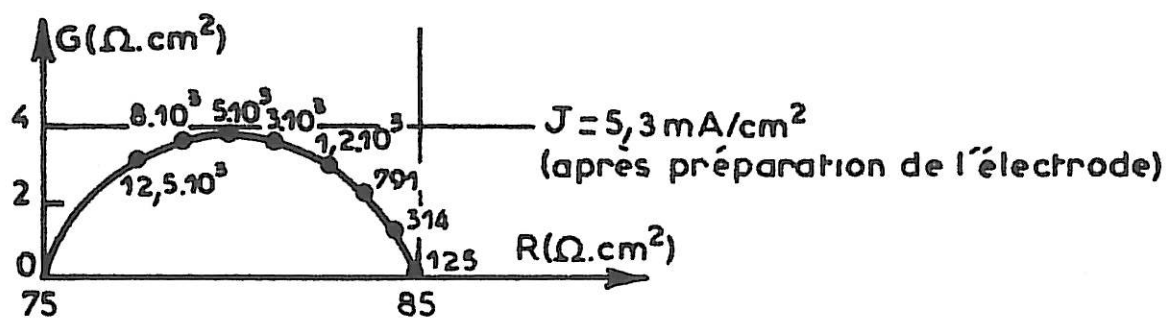


Figure IV 26
dissolution anodique de la couche polymère
DX/LiClO₄

C H A P I T R E V

D I S C U S S I O N D E S R E S U L T A T S

L'ensemble des résultats expérimentaux concernant à la fois l'étude des caractéristiques morphologiques et l'étude des propriétés cinétiques de la couche passivante peut être interprété d'une façon cohérente en utilisant le modèle de l'interphase électrolyte polymère.

Le comportement électrochimique de l'électrode de lithium passivée dans les électrolytes organiques aprotiques est analysé à partir d'un modèle basé sur deux hypothèses essentielles :

- la couche passivante est suffisamment poreuse et épaisse pour qu'un processus de diffusion ionique puisse intervenir dans son épaisseur.
- le processus de transfert de charge s'effectue sur une surface réduite par rapport à la surface géométrique de l'électrode.

Ce modèle conduit, par l'analyse des diagrammes d'impédance d'électrode, à une détermination de l'épaisseur de couche en bon accord avec l'épaisseur mesurée directement à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Par ailleurs, le coefficient de diffusion ionique dans la couche déduit des diagrammes d'impédance est en accord avec celui attendu dans un milieu polymère imprégné par l'électrolyte. En conséquence, il s'avère que la technique d'impédance d'électrode est adaptée pour caractériser la couche passivante et suivre l'évolution des propriétés essentielles en fonction du temps de stockage et au cours des cyclages. Par ailleurs, l'étude de l'évolution du rapport δ^2/D en fonction du temps peut servir à établir une échelle de passivation. En particulier, nous avons remarqué que si le rapport δ^2/D est inférieur à 20, le phénomène de passivation est relativement de peu d'importance et que la dépassivation de l'électrode est réalisable par polarisation anodique. Par

contre lorsque ce rapport est supérieur à 20 le phénomène de passivation devient particulièrement important et la dépassivation de l'électrode n'est guère possible par polarisation anodique. En effet, à partir des figures IV 22 et IV 24, il est aisé de remarquer que la passivation de l'électrode de lithium reste faible quel que soit le temps de stockage dans le dioxolanne. Par contre la passivation du lithium dans le carbonate de propylène devient pratiquement définitive dès que le temps de stockage dépasse trois heures (figure IV 6). Cette différence de comportement de ces types de couche passivante peut probablement s'expliquer par le fait que dans le dioxolanne la couche est constituée seulement par une membrane polymère poreuse et que dans le carbonate de propylène les pores de la membrane polymère sont progressivement fermés par la précipitation du carbonate du lithium, autre produit de décomposition du solvant.

Compte tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux, le modèle de l'interphase électrolyte polymère s'avère être un outil d'étude efficace et rapide de la passivation du lithium. En particulier, l'analyse des diagrammes d'impédance s'appuyant sur ce modèle permet d'étudier l'influence de différents facteurs sur les caractéristiques de la couche passivante sans utiliser la technique classique longue et fastidieuse de cyclage du lithium jusqu'à la mise hors service de l'électrode. Différents facteurs tels que :

- la teneur en eau
- la concentration ionique de l'électrolyte
- la nature du soluté et du solvant
- la purification du solvant
- la présence d'un additif

ont pu être étudiés au cours de ce travail et ont confirmé l'intérêt du modèle. A titre d'exemple, l'avantage apporté par l'utilisation d'un soluté ou d'un solvant par rapport à tel ou tel autre est mis en évidence par des différences importantes des caractéristiques des couches passivantes formées en présence de l'un ou l'autre soluté. Mais l'interprétation complète de l'origine de cette différence reste encore à déterminer.

Les résultats expérimentaux permettent d'établir toutefois deux faits essentiels : le premier fait est que la couche passivante formée initialement possède des caractéristiques indépendantes de la nature du soluté ; le second fait est que les carac-

téristiques de la couche passivante dépendent de la concentration du soluté. Toutefois, il est possible d'avancer quelques hypothèses sur la passivation du lithium capables d'expliquer certains des résultats expérimentaux.

En présence du lithium dégagé de toute couche passivante, la décomposition instantanée du solvant conduit à la formation d'une très fine membrane polymère. Cette membrane de structure homogène possède très probablement de petits pores entraînant un faible coefficient de diffusion ionique.

A travers les pores de la membrane se poursuit la polymérisation du solvant et la dissolution du métal sous-jacent. Les produits de réaction conduisent à un accroissement de son épaisseur et à une augmentation du coefficient de diffusion ionique.

Dans le cas de l'électrolyte à base de carbonate de propylène la décomposition de ce solvant entraîne également la précipitation du carbonate de lithium. Si l'on tient compte du fait que la valeur du produit de solubilité correspondant à la précipitation de Li_2CO_3 est atteinte d'autant plus rapidement que la concentration en LiClO_4 est plus élevée, l'épaississement de la couche passivante doit être d'autant plus rapide que la concentration ionique est plus élevée.

Dans le cas du perchlorate de lithium, sa décomposition possible fait intervenir la formation et précipitation du chlorure de lithium qui ne peut que contribuer à un épaississement supplémentaire de la couche passivante. Dans le cas de l'hexafluoroarséniate de lithium, sa décomposition possible fait intervenir par contre une chaîne organique à base d'oxyde d'arsenic qui ne peut contribuer de façon appréciable à l'épaississement de la couche passivante.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons étudié les couches de passivation qui se forment sur une électrode de lithium en présence de différents électrolytes organiques. Grâce à l'utilisation conjointe de méthodes d'étude cinétique et de méthodes d'étude morphologique, nous avons pu parvenir à des estimations concordantes de certaines caractéristiques essentielles de ces couches. Ces résultats ont été obtenus à partir d'une modélisation de la couche passivante sous forme d'un interphase électrolyte polymère recouvrant l'électrode de lithium et dont le comportement électrochimique est déterminé essentiellement par les processus de transfert de charge et de diffusion ionique. L'utilisation du modèle de la couche polymère poreuse, après avoir été validée avec un électrolyte à base de carbonate de propylène, a pu être généralisée au cas d'un autre électrolyte à base de dioxolanne. Nous avons pu montrer que la spectroscopie d'impédance d'électrode permettait de caractériser l'essentiel des propriétés de la couche passivante et pouvait ainsi conduire à une détermination aisée de l'influence de la plupart des paramètres de l'électrolyte et de l'électrolyse sur le phénomène de passivation du lithium. Les valeurs obtenues par cette méthode d'analyse de la couche passivante comme l'épaisseur et le coefficient de diffusion, ont pu être confirmées par ailleurs grâce à l'examen de l'électrode de lithium en microscopie électronique à balayage.

Par ailleurs, nous avons montré que le modèle proposé constituait un moyen efficace pour mener une étude comparative de la stabilité des électrolytes organiques aprotiques en présence du lithium. Ce modèle peut donc être d'un grand intérêt pour mener une étude systématique de recherche d'électrolytes plus performants en particulier pour prévoir le comportement d'électrode au cours des opérations de cyclage et de stockage. Il permet

également de tester rapidement de nouveaux types d'électrodes à base de lithium utilisant par exemple les possibilités d'incorporation de ce métal dans les réseaux métalliques afin de réduire sa réactivité chimique avec un électrolyte donné.

En conclusion, ce travail peut conduire à une approche plus systématique et plus rapide du phénomène de passivation et donc d'aborder d'une manière plus efficace les problèmes posés par la mise au point des batteries utilisant le lithium comme anode.

A N N E X E S

ANNEXE I

MODELE DE L'INTERPHASE ELECTROLYTE
SOLIDE

Dans ce modèle, on admet que la couche passivante formée sur l'électrode de lithium est constituée par un film polycristallin qui présente les propriétés générales d'un électrolyte solide. On suppose par ailleurs l'existence de deux couches successives (figure II 3a) : la première de structure compacte qui confère pratiquement à la couche toutes ses propriétés passivantes; la seconde de même nature que la première mais poreuse dans laquelle pourrait intervenir un gradient de concentration à l'origine du phénomène de retard d'établissement du potentiel de fonctionnement lors de la mise en marche de l'électrode [12], [14]. La cinétique, à l'interface électrode/couche et plus particulièrement dans le S.E.I., est régie par une équation du type de celle de TAFEL suivante [12]

$$i = i_0 \exp\left(\frac{L}{b} \eta\right) \quad [1]$$

où b est une constante, η la surtension et L l'épaisseur de la couche. La représentation graphique de la courbe de polarisation conduit à la détermination de la pente de TAFEL $\frac{L}{b}$ et donc de l'épaisseur L . Dans ces conditions, à l'équilibre la résistance de polarisation R_p est égale à la résistance de la couche électrolyte solide, et la résistivité ρ peut être représentée par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{R_{SET} \cdot S}{L} = \frac{S}{i_0 R L} \quad [2]$$

où S est la surface de l'électrode.

On admet généralement que la couche est représentée par un schéma électrique qui ne tient compte que des propriétés résistives et diélectriques de la couche (figure II 3b). La capacité de la couche passivante peut être assimilée à celle

d'un condensateur plan dont la permittivité diélectrique est celle du S.E.I. Dans ces conditions si la composition de la couche est connue et donc sa permittivité diélectrique ϵ , l'épaisseur de la couche est déterminée par la relation suivante [12].

$$L = \frac{\epsilon \cdot S}{C_{S.E.I}} \quad [3]$$

A partir de ce dernier modèle, il est possible de prévoir le diagramme d'impédance de l'électrode au potentiel d'équilibre et son évolution en fonction de l'épaisseur de la couche passivante (figure II 4). Compte tenu du circuit électrique équivalent, le diagramme est représenté par une unique boucle capacitive dans tout le domaine de fréquences généralement disponibles de 10^6 à 10^{-3} Hz.

Sachant que la résistance de polarisation R_p et la capacité interfaciale C_i sont respectivement des fonctions croissante et décroissante de l'épaisseur de la couche passivante, les dimensions des diagrammes d'impédance augmentent continuellement de telle manière que la fréquence caractéristique f^0 correspondant au maximum soit constant.

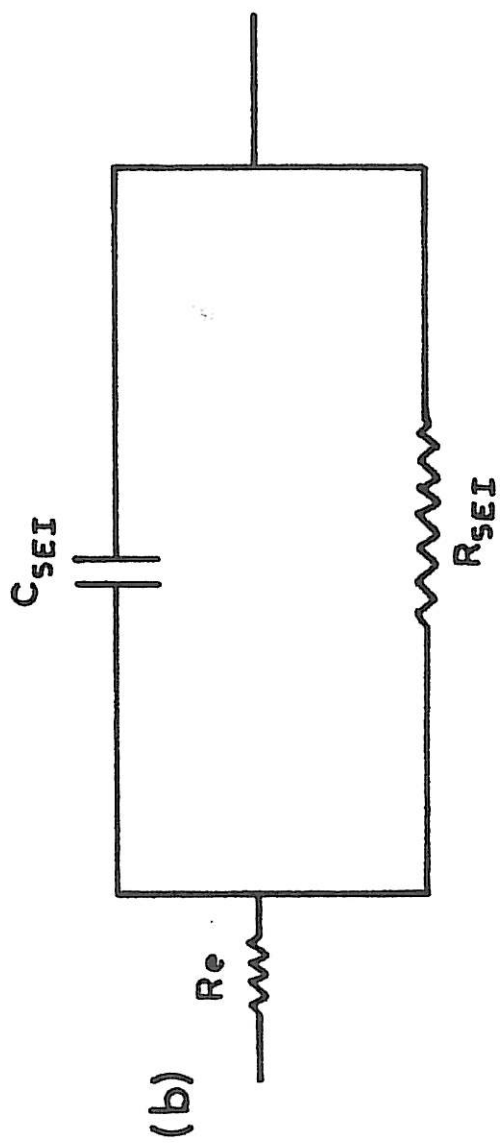
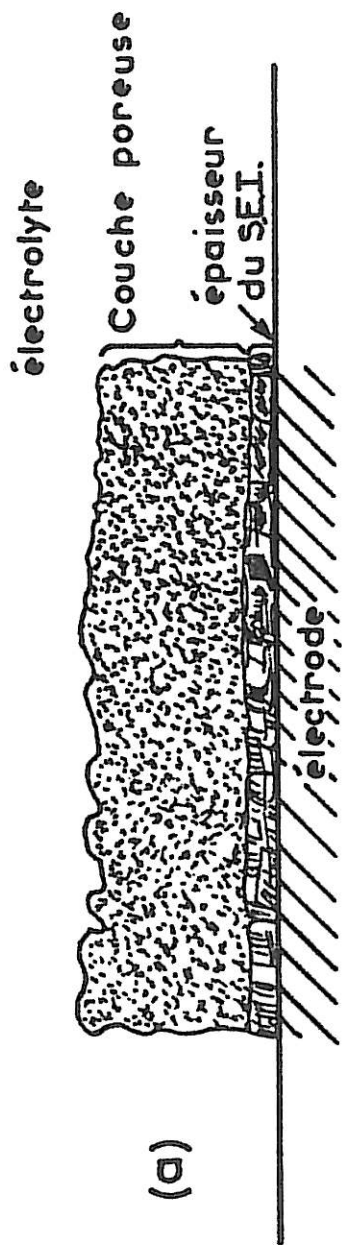


Figure II 3

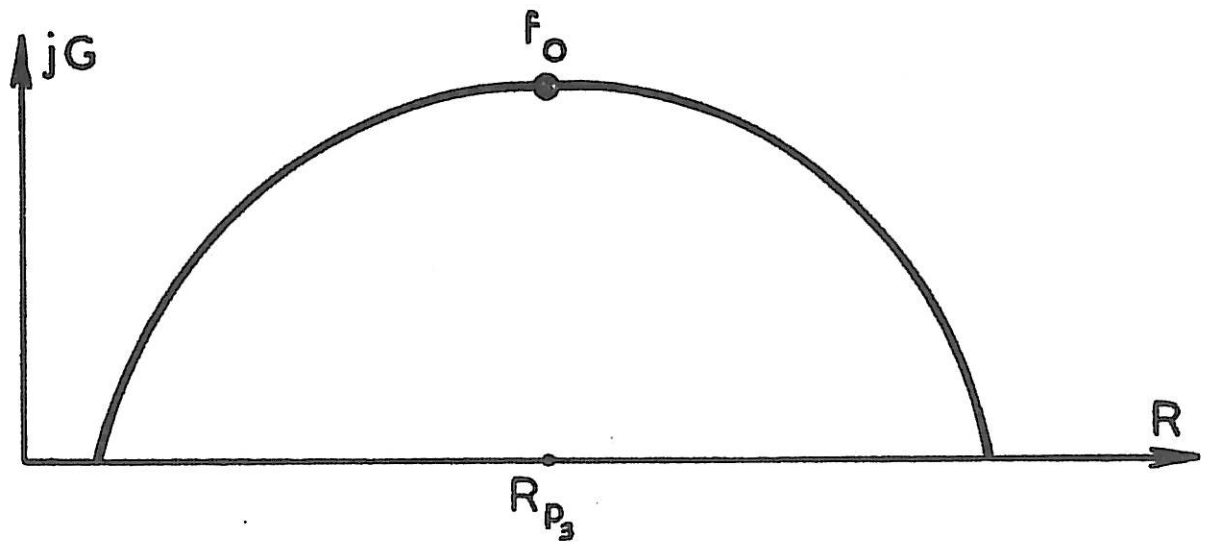
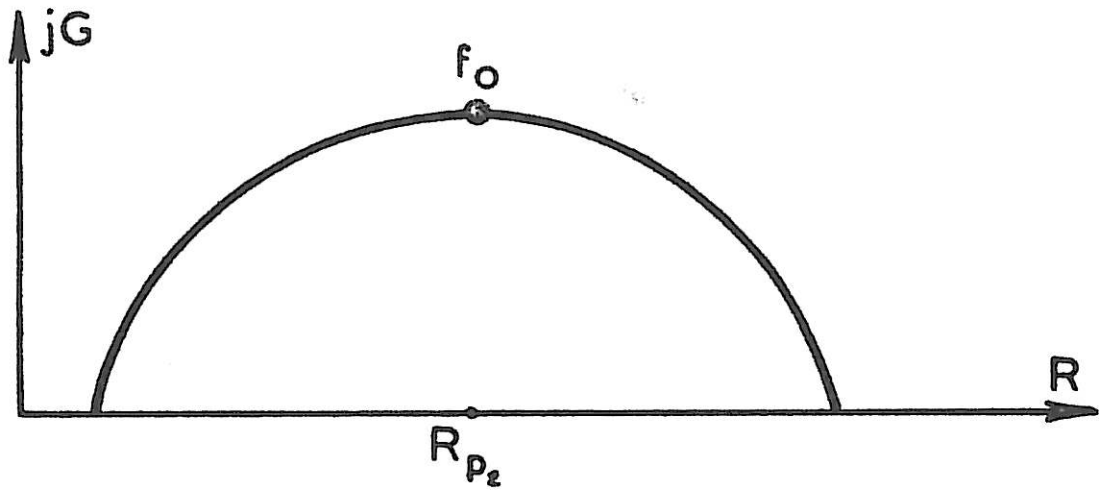
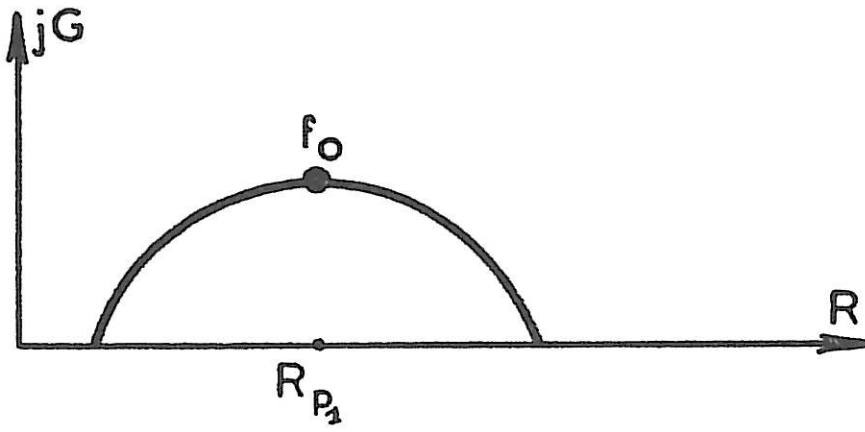


Figure II 4

ANNEXE II

ETUDE DU PROCESSUS ELEMENTAIRE DE TRANSFERT DE CHARGE

Cette étude d'un processus d'électrode limité à un transfert de charge servira de référence pour la présentation des résultats expérimentaux. Elle permettra essentiellement de mettre en évidence aussi bien par le tracé de la courbe de polarisation que par l'analyse du diagramme d'impédance en tout point de la polarisation, les différences essentielles entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques qui peuvent être déduites des modèles de l'interphase électrolyte polymère et électrolyte solide et du modèle classique de réaction d'électrode réduit à un transfert de charge.

1) Courbe de polarisation

La cinétique de la réaction de transfert de charge monoélectronique faisant intervenir le métal en présence de son ion ($\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$) est décrite par l'équation électrochimique classique dite de BUTLER-VOLMER :

$$J = J_0 \left\{ \exp(\alpha f \eta) - \exp[-(1-\alpha) f \eta] \right\}$$

avec $f = \frac{F}{RT}$, dans laquelle J est la densité de courant global, η la surtension d'activation due au champ électrique créé par la tension appliquée, α le coefficient de transfert de charge anodique, J_0 la densité de courant d'échange correspondant à l'activité a_{Li^+} de l'ion Li^+ dans la solution utilisée et à l'activité a_{Li} de l'atome Li dans le substrat.

Dans le domaine de surtensions comprises entre 5 et 50 mV dans lequel est réalisée notre étude, l'équation [1] peut être écrite sous la forme suivante dite d'HALLÉN-HICKLING

$$\text{Log} \frac{J}{1 - \exp(-f\eta)} = \text{Log} J_a^* = \text{Log} J_0 + \alpha f \eta$$

afin d'obtenir une représentation graphique linéaire de la courbe de polarisation. Une telle représentation, qui permet de vérifier si la cinétique de l'électrode étudiée est bien régie par la loi de BUTLER-VOLMER, donne par ailleurs accès à la détermination de la densité de courant d'échange (figure II 5) et au coefficient de transfert α .

2) diagramme d'impédance

Dans le cas où la cinétique est uniquement déterminée par la réaction de transfert de charge électronique, le circuit électrique équivalent peut être représenté par une capacité de double couche C_{dc} placée en parallèle avec une résistance pure R_t dite résistance de transfert (figure II 6). Le diagramme d'impédance est représentée dans le plan complexe par un demi-cercle capacitif ayant pour paramètres R_t (partie réelle) et la fréquence caractéristique f^0 correspondant au maximum de la partie imaginaire. Compte tenu de la loi sur les réseaux en courant alternatif, cette fréquence f^0 est reliée à la capacité de double couche C_{dc} par l'équation

$$2\pi f^0 = (R_t \cdot C_{dc})^{-1}$$

La résistance de transfert peut être déterminée par dérivation de l'équation de VOLMER-BUTLER

$$R_t = \frac{1}{J_0 [\alpha f \exp(\alpha f \eta) + (1-\alpha) f \exp(-(1-\alpha) f \eta)]}$$

ayant pour valeur limite au potentiel d'équilibre

$$R_t = \frac{1}{f J_0}$$

Pour différents points de la courbe théorique de polarisation, nous avons établi des diagrammes qui font apparaître une augmentation de la résistance de transfert pour une diminution de la surtension jusqu'au potentiel d'équilibre (figure II 7). L'état de surface étant supposé invariant, la capacité interfaciale reste constante et les fréquences caractéristiques sont inversement proportionnelles à la résistance de transfert.

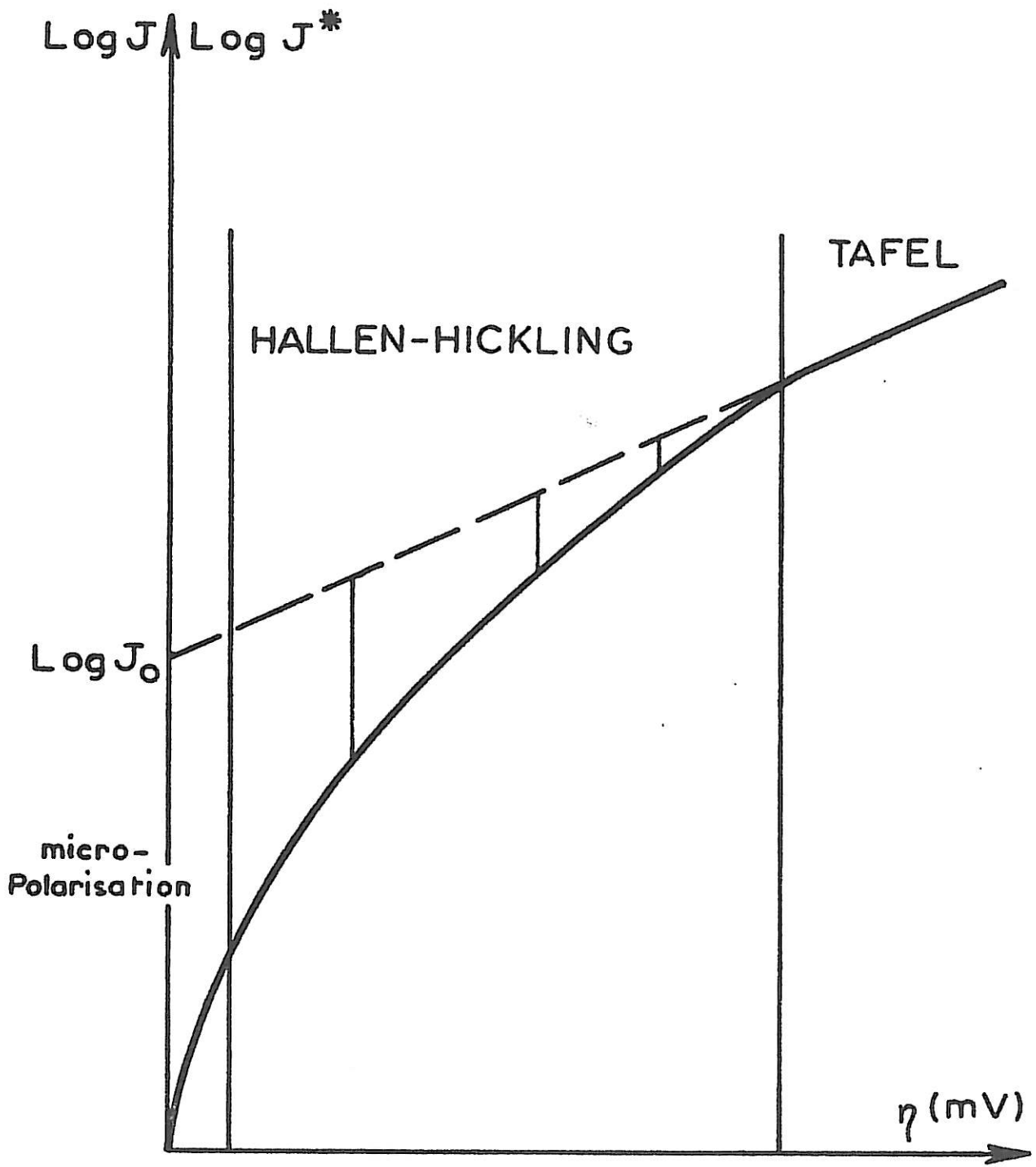


Figure II 5

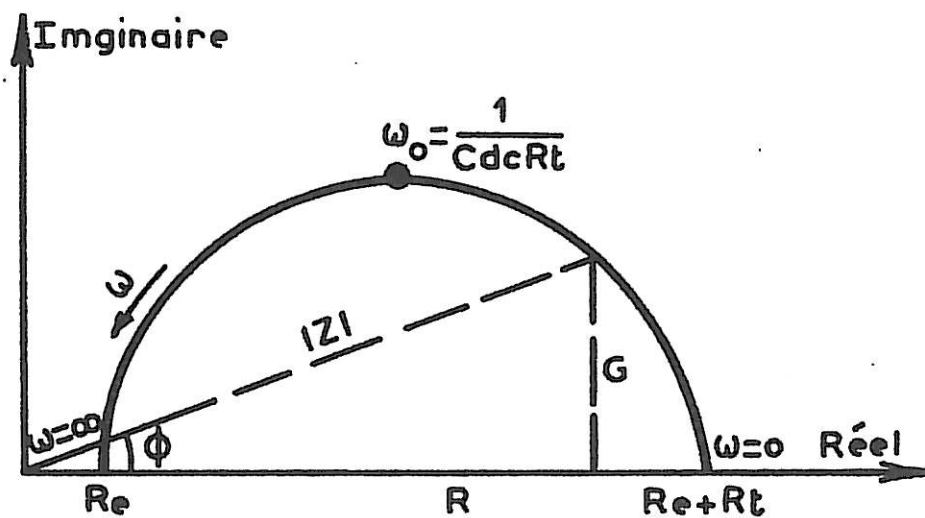
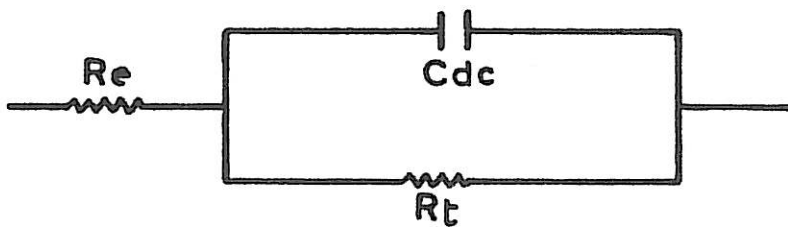


Figure II 6

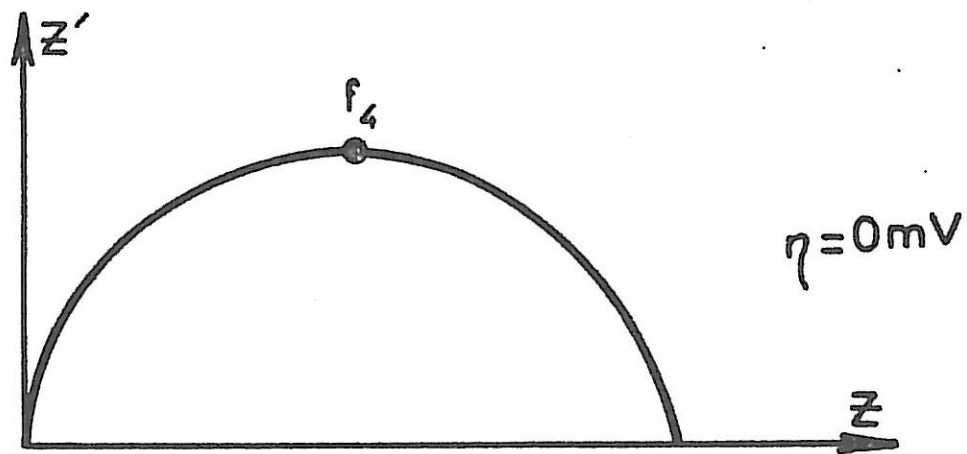
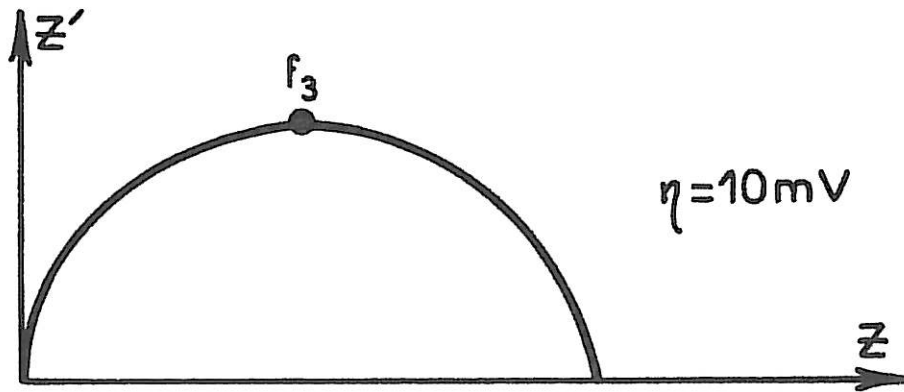
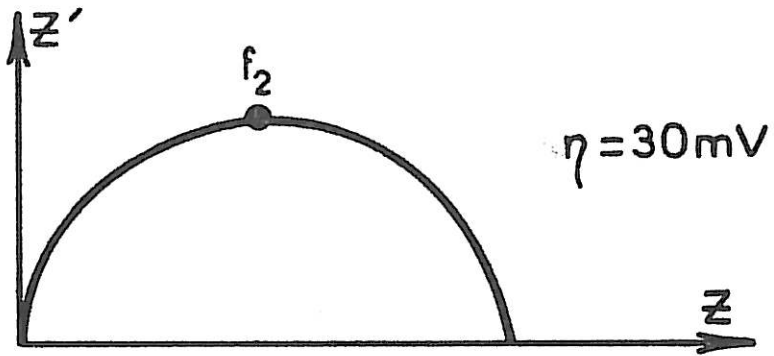
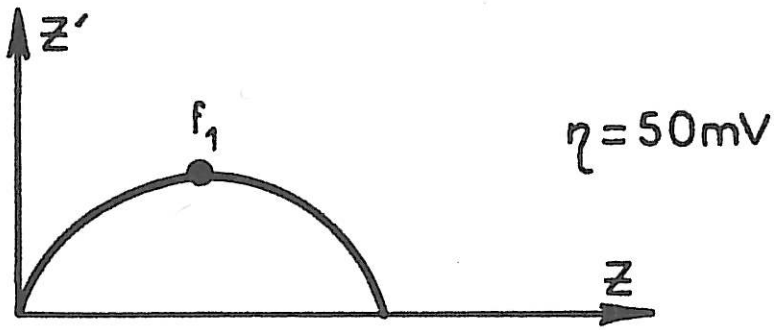


Figure II 7

ANNEXE III

IMPEDANCE DE DIFFUSION

Le calcul de l'impédance de diffusion conduit à résoudre l'équation de l'évolution (2^e loi de FICK) suivante (dans notre cas nous ne considérons qu'une seule espèce) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [1]$$

Cette équation appliquée à la perturbation de la concentration permet d'en déduire la relation ci-dessous :

$$\Delta C(x) = M \exp(x \sqrt{j\omega/D'}) + N \exp(-x \sqrt{j\omega/D'}) \quad [2]$$

où M et N sont des constantes d'intégration.

1) Cas de la diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

(conditions de WARBURG)

Les conditions aux limites imposent que M soit nul

$$\Delta C(x) = N \exp(-x \sqrt{j\omega/D'}) \quad [3]$$

sachant que le flux de matière satisfait à la relation ci-dessous.

$$\frac{I_F(t)}{nFA} = D \frac{\partial C}{\partial x} (0, t) \quad [4]$$

nous en déduisons l'équation suivante

$$\Delta I_F(t) = N n F A D \sqrt{j\omega/D} \cdot \exp(j\omega t) \quad [5]$$

en remplaçant N par sa valeur dans [3], l'équation [5] devient :

$$\frac{\Delta C(\omega)}{\Delta I_F} = \frac{1}{n F A \sqrt{j\omega/D}} \quad [6]$$

Nous aboutissons à la relation ci-dessous

$$\Delta I_F = \frac{1}{R_t} \Delta E - \frac{K_f}{\sqrt{D}} \cdot \frac{\Delta I_F}{\sqrt{j\omega}} \quad [7]$$

où K_f est la constante de réaction $M_e^{n+} + n e \xrightarrow{k_f} M_e$ l'impédance est alors donnée par l'équation suivante

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I_F} = R_t \left(1 - \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \right) \text{ où } \lambda = \frac{K_f}{\sqrt{D}} \quad [8]$$

dans cette équation le terme $\frac{R_t \lambda}{\sqrt{j\omega}}$ est généralement appelé impédance de WARBURG. On peut remarquer qu'aux hautes fréquences $Z(\omega) = R_t$ et qu'aux basses fréquences $Z(\omega) \neq \frac{R_t \lambda}{\sqrt{j\omega}}$.

2) Cas de la diffusion dans une couche d'épaisseur finie

(conditions de LLOPIS-COLON)

Dans ces conditions les hypothèses de NERNST sont les suivantes :

$$\begin{cases} C(x,t) = C(o,t) - (C^* - C(o,t)) \frac{x}{\delta_N} & \text{pour } x < \delta_N \\ C(x,t) = C^* & \text{pour } x \geq \delta_N \end{cases} \quad [9]$$

où δ_N est l'épaisseur de la couche de diffusion.

De l'équation [2] nous en déduisons le système suivant :

$$\begin{cases} \Delta C(x) = -2N \exp(-\delta_N \sqrt{j\omega/D}) \cdot \text{erfc}[(x - \delta_N) \sqrt{j\omega/D}] & \text{pour } x < \delta_N \\ \Delta C(x) = 0 & \text{pour } x \geq \delta_N \end{cases} \quad [10]$$

et à partir l'équation [3]

$$\Delta I_F(t) = -2NnFAD \sqrt{j\omega/D} \exp(-\delta_N \sqrt{j\omega/D}) \text{erfc} \delta_N \sqrt{j\omega/D} \exp j\omega t \quad [11]$$

Le rapport de l'équation [10] et [11] pour $x = 0$ conduit à l'équation suivante:

$$\frac{\Delta C(0)}{\Delta I_F} = \frac{1}{nFAD} \cdot \frac{\text{erfc} \delta_N \sqrt{j\omega/D}}{\sqrt{j\omega/D}} \quad [12]$$

L'impédance de diffusion peut alors être calculée à partir de l'équation ci-dessous.

$$Z(\omega) = R_t \left(1 + \frac{R_f \text{erfc} \delta_N \sqrt{j\omega/D}}{\sqrt{j\omega/D}} \right) \quad [13]$$

Notons que pour $\delta_N \rightarrow \infty$ on retrouve l'impédance de WARBURG et que dans le cas où $\delta \rightarrow \infty$ le rapport $\frac{\text{erfc} \delta_N \sqrt{j\omega/D}}{\sqrt{j\omega/D}}$ tend vers $\frac{1}{\sqrt{j\omega/D}}$, nous

retrouvons le comportement de l'impédance de WARBURG aux hautes fréquences.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] TIEDEMANN, D.N. BENNION
J. of Electrochemical Soc., 120, 1624 (1977)

- [2] A.N. CHEKAVTSEV, I.E. KISELENA, B.N. KABANOV
Institute of Electrochemistry, transled for Elektrokimiya 14, 1092 (1978)

- [3] V.R. KOCH
J. Power Sources, 357 (1981) 6

- [4] A.N. DEY
Thin Solid Films 43, 131 (1977)

- [5] A.N. DEY, V.P. SULLIVAN
J. of Electrochem. Soc., 117, 222 (1970)

- [6] R. SELIM, P. BRO
J. of Electrochem. Soc., 121, 1457 (1974)

- [7] S.G. MEIBUHR
J. of Electrochem. Soc., 118, 1320 (1971)

- [8] J. JANSTA, F.P. DOUSEK and J. RIHA
J. Electroanal. Chem., 38, 445 (1970)

- [9] E. PELED
J. Electrochem. Soc., 126, 357 (1981)

- [10] GERONOV, F. SCHWAGER, R.H. MULLER
J. Electrochem. Soc., 129, 1422 (1982)

- [11] E. PELED
J. Power Sources, 9 (1983) 253

- [12] E. PELED
"Ambiant Temperature Lihium Batteries"
edited by J.P. GABANO, Academic Press (1983) 43

- [13] C. GABRIELLI, M. KSOURI, R. WIART
Electrochemica Acta, 22, 255 (1977)

- [14] S. SATHYANARAYANA, B.V. RATNA KUMAR
J. Of Power Sources 10 (1983) 243

- [15] J. BRESSAN
Thèse d'Etat PARIS (1983)

- [16] M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN
J. de Microscopie et de Spectroscopie Electronique 4(1979) 111

- [17] M.GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN
Progress in Batteries and Solar Celles 2(1979) 54

- [18] D. WARIN
Thèse Docteur-Ingénieur, PARIS (1980)

- [19] J. THEVENIN
C.R. Acad. Sc. PARIS, 295 (1982) 971

- [20] M. GARREAU, J. THEVENIN
J. de Microscopie et Spectroscopie Electronique 3(1978) 27

- [21] J.P. CONTOUR, A. SALESSE, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN
J. de Microscopie, Spectroscopie Electronique 4.(1979) 483

- [22] J.P. HOARE, C.R. WIESE
J. Electrochem. Soc., 121 83 (1974)

- [23] B. BURROWS, S. KIRKLAND
J. Electrochem. Soc., 115 1164 (1968)
- [24] V.R. KOCH
J. of Power Sources 9(1983) 247
- [25] V.R. KOCH
J. Electrochem. Soc. (1979) 181
- [26] S.P.S.YEN, D.CHEN, R.P. VASQUEZ, F.J. GRUNTHANER, R.B. SOMOAN
J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1434
- [27] M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN, PH. CAMPION
International Workshop on Lithium non aqueous Batteries, Cleveland (1980)
- [28] SHIN-ICHI-TIBISHIMA and AKIHIKO YAMAJI
J. of Power Sources 12 (1984) 53
- [29] R.D. RAUH and S.B. BRUMMER
Electrochimica Acta. 22, 1339 (1977)
- [30] J.L. GOLDMAN, R.M. MANK, J.H. YOUNG and V.R. KOCH
J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1464
- [31] K.M. ABRAHAM and S.B. BRUMMER
"Ambient Temperature Lithium Batteries" edited by J.P. GABANO, Academic Press, London (1983).
- [32] P.G. GLUGLA
Ambiant temperature lithium batteries 80-4 (1980) 407
- [33] M. FEKIR
Thèse 3ème cycle, PARIS (1977)
- [34] C. CLAIRET
D.E.A. PARIS (1977)
- [35] H. CACHET, A. CYROT, M. FEKIR, J.C. LESTRADE
The Journal of physical Chem. 83, 2419 (1979)

- [36] C. BERTHIER
"Fast Ion Transport in Solids" 191, 171 (1979)
- [37] I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN and D. WARIN
J. Electrochem. Soc., 127 (1980)
- [38] A. SALESSE
Thèse Ingénieur CNAM, PARIS (1980)