



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du comportement électrochimique du lithium et de l'aluminium-lithium dans l'électrolyte perchlorate de lithium-carbonate de propylène

Dominique Warin

► **To cite this version:**

Dominique Warin. Contribution à l'étude du comportement électrochimique du lithium et de l'aluminium-lithium dans l'électrolyte perchlorate de lithium-carbonate de propylène. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1980. Français. NNT : . tel-04878938

**HAL Id: tel-04878938**

**<https://hal.science/tel-04878938v1>**

Submitted on 10 Jan 2025

**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

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE  
- Paris VI -

par

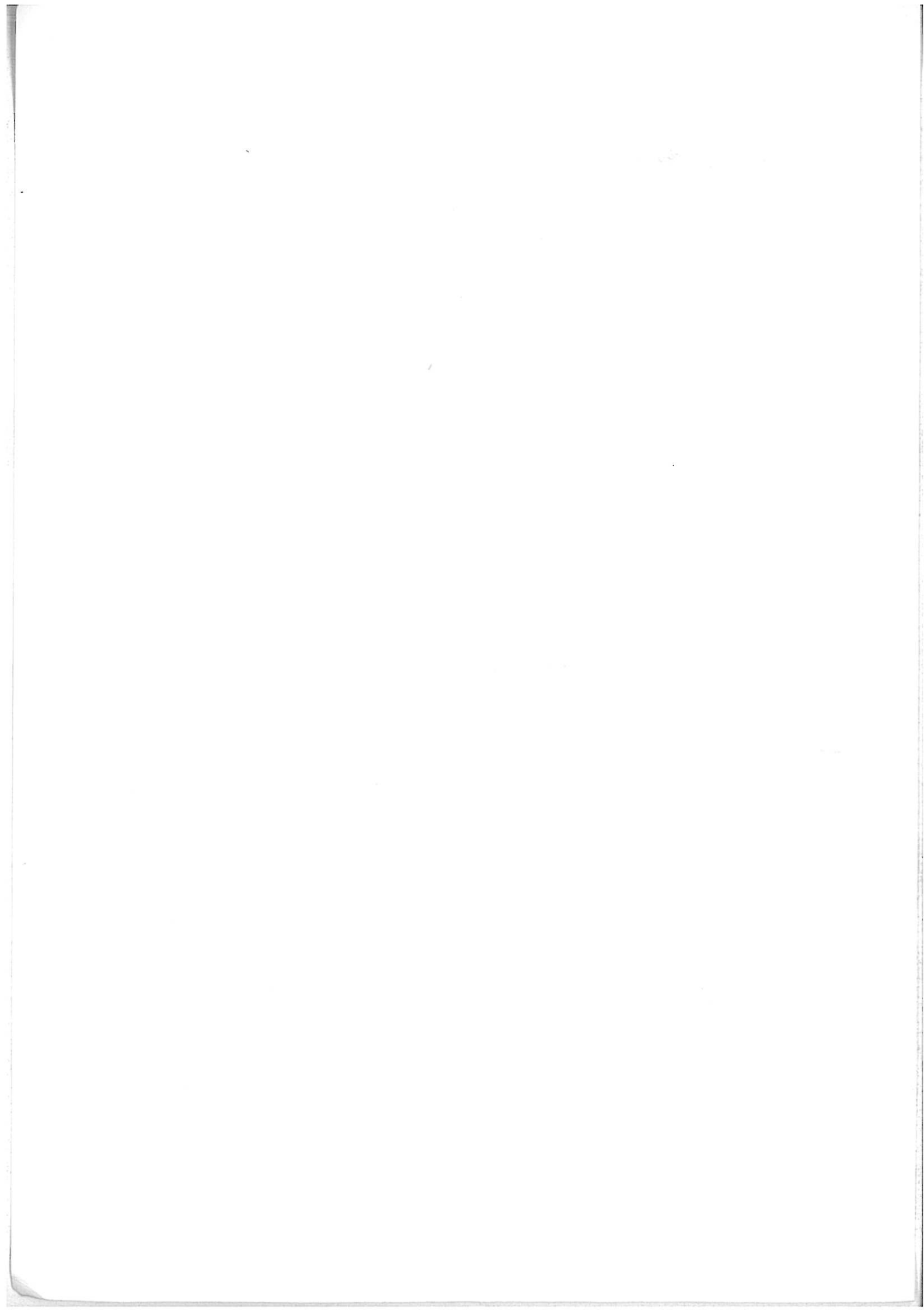
DOMINIQUE WARIN

Sujet de la Thèse :

*Contribution à l'étude du comportement  
électrochimique du lithium et de l'aluminium-lithium dans  
l'électrolyte perchlorate de lithium-carbonate de propylène .*

Soutenue le 12 Septembre 1980 devant la Commission d'Examen  
composée de :

M. M. CHEMLA	Président
M. M. FROMENT	Examineur
M. J. TALBOT	"
M. J.P. GABANO	"
M. M. GARREAU	"



## REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie" fondé par Monsieur I. EPELBOIN et dirigé par Monsieur M. FROMENT.

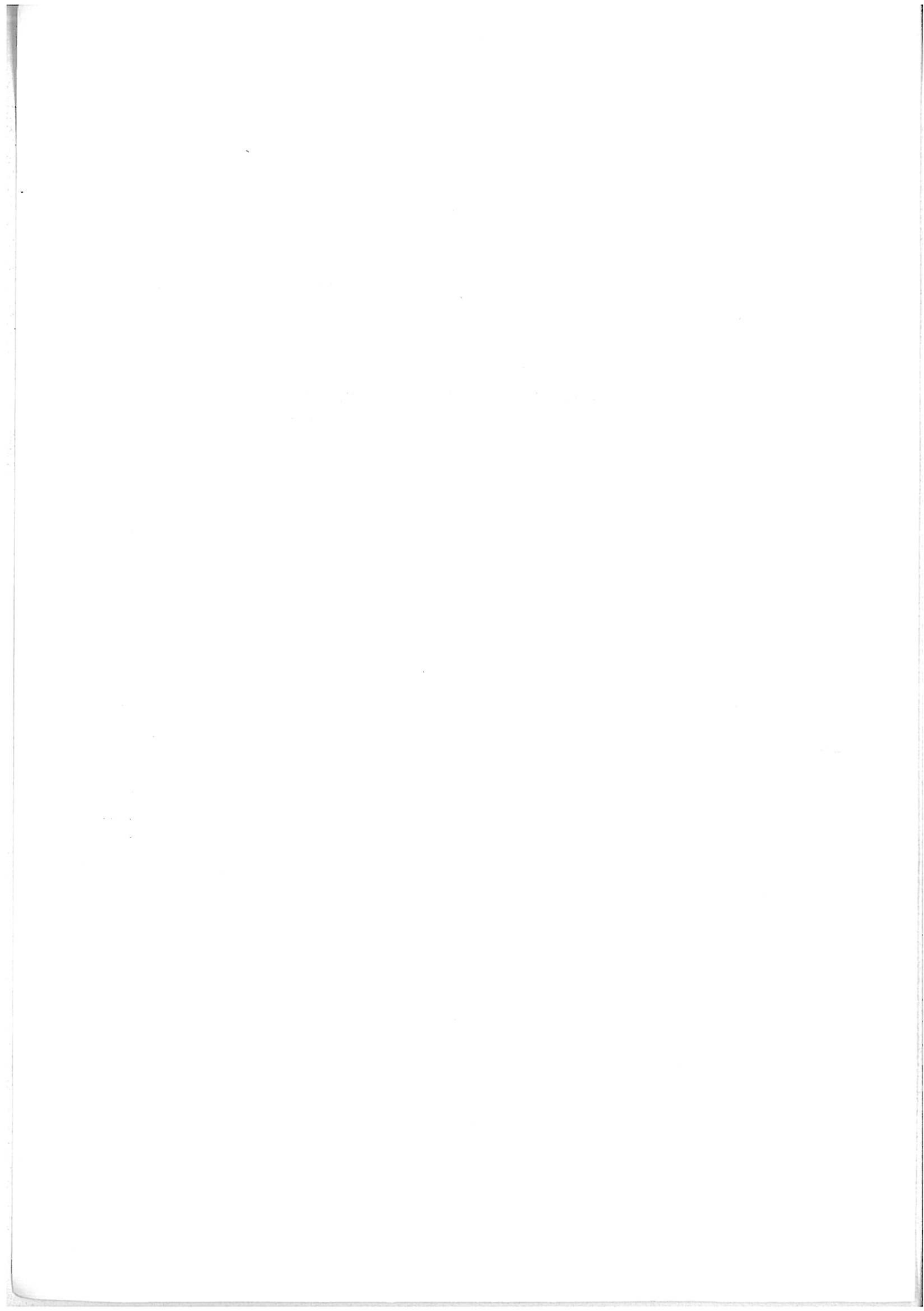
Je suis heureux de témoigner ici ma très respectueuse gratitude à Monsieur M. CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a bien voulu examiner les résultats de mon travail et accepter la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche, pour l'intérêt qu'il a pris à suivre mon étude et la permanence de sa disponibilité à mon égard.

Je suis particulièrement gré à Monsieur J. TALBOT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et à Monsieur J.P. GABANO, Directeur de Recherche à la Société SAFT-LECLANCHE, qui ont bien voulu consacrer leur attention à l'examen de cette thèse et ont accepté de faire partie du jury.

Il m'est profondément agréable de remercier Monsieur M. GARREAU, Professeur à l'Université Paris X, et Monsieur J. THEVENIN, Maître-Assistant à l'Université Paris VII, auprès desquels j'ai pu bénéficier d'une initiation solide aux méthodes d'études des systèmes électrochimiques en milieu aprotique. C'est avec une grande efficacité que ce travail a été effectué sous leur direction, dans un climat de confiance et de bienveillance que je ne saurais oublier.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire, techniciens et chercheurs, dont l'accueil amical et la cordiale sympathie ont contribué à faciliter mon travail. En particulier, je suis reconnaissant à Mlle J. THOMAS, Mme C. MAZET et à Mr S. MAURO pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation pratique de ce manuscrit.



## TABLE DES MATIERES

---

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u>	5
Position du problème - Examen des données de la littérature.	7
<u>CHAPITRE II</u>	13
<i>Conditions expérimentales - Méthodes d'études</i>	
I Présentation du montage expérimental	15
II Méthodes d'observations et d'analyses de la surface de l'électrode.	19
III Méthode d'étude de la cinétique de l'électrode	21
IV Méthode d'étude de l'impédance électrochimique	23
Annexe I	29
Annexe II	35

CHAPITRE III

37

*Etude du Comportement Electrochimique  
d'un substrat de lithium*

A) <u>Etude de la courbe de polarisation</u>	39
I Etude de la prépolarisation anodique de l'électrode	39
II Etude des courbes de polarisation	40
III Détermination des paramètres cinétiques	43
B) <u>Etude de l'impédance de l'électrode dans le domaine réversible</u>	45
I Etude en fonction de la surtension	45
II Influence de la vitesse de rotation	47
III Influence du temps de stockage	48
IV Influence de la concentration en ions $\text{Li}^+$ dans l'électrolyte	48
C) <u>Etude de l'état de surface des électrodes de lithium</u>	50
I Etude de la morphologie de l'électrode en fonction des conditions de polarisation	50
II Etude de la composition des couches passivantes	54
D) <u>Etude des possibilités de cyclage de l'électrode de lithium</u>	57
I Etude des possibilités de cyclage en fonction de la densité de charge	57
II Etude des possibilités de cyclage d'une électrode immobile	58

*Etude du comportement électrochimique du Lithium  
à partir d'un substrat d'Aluminium*

A) <u>Etude de la courbe de polarisation</u>	63
I Préparation électrochimique de l'électrode d'aluminium-lithium	63
II Etude de la courbe de polarisation	65
B) <u>Etude de l'impédance de l'électrode d'aluminium-lithium</u>	67
I Etude en fonction de la densité de courant	67
II Influence de la vitesse de rotation de l'électrode	70
III Influence de la concentration en ions $\text{Li}^+$ de l'électrolyte	70
C) <u>Etude de l'état de surface de l'électrode       d'aluminium-lithium</u>	72
I Etude en fonction des conditions de polarisation	72
II Etude de l'insertion du lithium à l'intérieur du substrat d'aluminium	74
D) <u>Etude des possibilités de cyclage de l'électrode       d'aluminium-lithium</u>	77
I Etude du rendement de dissolution du dépôt initial	77
II Etude du rendement lors de cycles multiples	79



E) <u>Etude du comportement électrochimique du lithium</u> <u>à partir d'un substrat d'Aluminium-Lithium métallurgique</u>	82
I Etude du potentiel d'équilibre de l'électrode	82
II Etude des courbes de polarisation cathodique et anodique	83
III Etude de l'impédance d'électrode	84
IV Etude des possibilités de cyclage de l'électrode	85
<u>CHAPITRE V</u>	87
Discussion des résultats	89
<u>CONCLUSION</u>	99
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	103

INTRODUCTION

INTRODUCTION

*[Faint handwritten text]*

De nombreux travaux ont été consacrés depuis une vingtaine d'années à l'étude du comportement électrochimique du lithium. Ce métal apparaît, en effet, particulièrement intéressant comme électrode négative dans la conception d'un générateur électrochimique rechargeable de grande énergie massique. Cette recherche s'est avérée délicate du fait principalement de la grande réactivité chimique du lithium avec les électrolytes liquides à température ambiante.

L'essentiel des travaux de la littérature ayant été orienté vers une recherche empirique des conditions pratiques de cyclage du lithium, les caractéristiques cinétiques fondamentales du système électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$  restent mal définies. Nous avons donc abordé ce travail par une étude plus systématique des phénomènes se déroulant à l'interface métal-électrolyte, de la cinétique et de la morphologie de l'électrode de lithium afin de définir des conditions optimales de cyclage. Par ailleurs, des résultats récents concernant les propriétés d'insertion du lithium dans certains métaux nous ont incité à entreprendre une comparaison systématique du comportement d'une électrode de lithium massif et d'une électrode constituée de lithium inséré cathodiquement dans l'aluminium, en présence d'un électrolyte constitué d'une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène.

Le premier chapitre est consacré à un examen et à une discussion des données de la littérature concernant les caractéristiques électrochimiques du lithium sur différents types de substrat.

Dans le second chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales qui nous ont permis de travailler avec un électrolyte anhydre, sous atmosphère inerte. Nous présentons nos méthodes d'études de la cinétique des électrodes, réalisées à partir des tracés des courbes de polarisation et

des diagrammes d'impédance électrochimique. Nous précisons nos techniques d'observation de la morphologie des électrodes effectuées à l'aide des microscopies électroniques à balayage et à transmission, ainsi que nos techniques d'analyse des couches passivantes recouvrant les surfaces des électrodes réalisées à l'aide de la microdiffraction électronique et de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux concernant les caractéristiques cinétiques et morphologiques ainsi que le comportement au cours des cyclages de l'électrode de lithium massif.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons, de même, les résultats obtenus avec une électrode d'aluminium-lithium formée soit par voie électrolytique, soit par voie métallurgique.

Dans le dernier chapitre, nous discutons l'ensemble de nos résultats en comparant les propriétés électrochimiques du lithium observées sur les différents types de substrat à la fois sur le plan fondamental et sur le plan de la mise au point des convertisseurs électrochimiques d'énergie utilisant le lithium comme électrode négative.

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME. EXAMEN DE LA LITTERATURE

1841

POSITION ON THE PART OF THE LITERATURE

Du fait de sa faible masse volumique et de sa place privilégiée dans l'échelle des forces électromotrices, le lithium constitue un élément particulièrement adapté à la réalisation de convertisseurs électrochimiques de grande énergie massique. En contrepartie, son importante réactivité chimique même dans les électrolytes aprotiques est à l'origine de nombreuses difficultés qui sont telles que seules des piles à anode de lithium ont pu être mises au point et commercialisées [1],[2], [3], [4]. La réalisation d'un accumulateur [5] se heurte à un obstacle supplémentaire constitué par la présence à l'interface lithium/électrolyte d'une couche [6], [7] s'opposant à la formation d'un dépôt homogène qui ne peut être ensuite dissout intégralement pendant la phase anodique. Ces problèmes sont à l'origine des limitations importantes à la fois du rendement énergétique et du nombre de cycles de fonctionnement de l'anode de lithium.

Différentes approches ont été utilisées pour apporter une solution aux difficultés rencontrées : certaines ont porté sur le choix de l'électrolyte, d'autres sur la nature du substrat utilisé. La grande majorité des travaux effectués rend compte du comportement global de l'ensemble des deux électrodes au cours d'opérations de cyclage. Relativement peu d'études ont été menées sur les processus individuels intervenant à chaque électrode, en particulier sur les processus fondamentaux intervenant pendant la décharge cathodique des ions lithium ou la dissolution du lithium lui-même, ou durant les périodes de stockage des électrodes. Compte-tenu du nombre important de paramètres, généralement mal précisés, l'exploitation de ces données bibliographiques est toujours délicate. Devant ces difficultés, nous nous sommes limités à approfondir l'analyse des travaux correspondant au seul électrolyte constitué de perchlorate de lithium et de carbonate de propylène dont le comportement s'est révélé le plus satisfaisant mais pour lequel



subsistent encore de nombreux problèmes non résolus ; en particulier, la stabilité apparente du lithium dans cet électrolyte est due à la formation d'une couche protectrice dont le mode de formation et l'influence sur la cinétique de l'électrode restent mal connus [8], [9], [10], [11], [12], [13].

Les quelques travaux consacrés aux processus réactionnels [14], [15], [16], [17] intervenant à l'interface lithium-électrolyte dans la solution 1M/l  $\text{LiClO}_4$ /Carbonate de propylène sont basés principalement sur l'étude des courbes courant-tension en micropolarisation anodique ou cathodique de l'électrode de lithium. Les premières valeurs de la densité de courant d'échange ont été proposées par Butler et Cogley [15], qui ont étudié les propriétés de l'électrode de lithium ayant subi une coupe au scalpel au sein même de la cellule d'électrolyse afin d'utiliser une surface initiale aussi propre que possible. Ces auteurs observent une diminution très rapide de l'activité électrochimique du métal au cours de brèves polarisations anodique et cathodique symétriques. Dans la solution 0,25 M/l  $\text{LiClO}_4$ /Carbonate de propylène contenant moins de 20 ppm d'eau, la densité de courant d'échange  $J_0$ , évaluée immédiatement après la coupure de l'électrode, est de l'ordre de  $12 \text{ mA/cm}^2$  et la capacité de double couche  $C_d$  est égale à  $45 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  ce qui correspond, d'après les auteurs, à une surface métallique propre. Au bout d'une heure d'électrolyse, la densité de courant d'échange est réduite à  $1,6 \text{ mA/cm}^2$ . Dans un électrolyte contenant 1 % d'eau, la densité de courant d'échange  $J_0$  est inférieure à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  et la capacité  $C_d$  est égale à  $0,3 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  après seulement une minute d'électrolyse. Les auteurs en déduisent que la surface de l'électrode est recouverte par un film diélectrique dont la vitesse de formation dépend essentiellement de la teneur en eau de l'électrolyte.

Meibuhr [16] et Scarr [17] ont tenté de déterminer les caractéristiques cinétiques du lithium en utilisant une électrode coupée au scalpel dans la boîte à gants, donc éventuellement soumise à une contamination par l'atmosphère de cette boîte. Meibuhr détermine la surtension électrochimique au moyen de la technique de coupure du courant en régime galvanostatique. Dans la solution molaire d'une teneur en eau inférieure à 20 ppm, le tracé de la courbe de polarisation d'une électrode immobile, dans le domaine de micropolarisation, conduit à une densité de courant d'échange de  $0,95 \text{ mA/cm}^2$  et un coefficient de transfert de 0,67. Par contre, dans le domaine de sur-

tensions supérieures à 150 mV, Scarr calcule une densité de courant d'échange de  $1,78 \text{ mA/cm}^2$  et un coefficient de transfert cathodique moyen de 0,45. De plus, cet auteur observe que des travaux conduits dans une atmosphère contenant plus de 30 ppm d'eau permettent d'obtenir seulement une densité de courant d'échange de  $0,64 \text{ mA/cm}^2$ . Dans le cas où la teneur en vapeur d'eau est réduite de 15 ppm à 5 ppm, Scarr relève un décalage important de la courbe de polarisation pour les surtensions supérieures à 150 mV, après une pré-polarisation à cette surtension de 150 mV. Ce comportement particulier s'explique, d'après l'auteur, par la présence, sur la surface de l'électrode, d'une couche poreuse particulièrement isolante dont la formation par réaction chimique du lithium face à des traces d'eau est en compétition avec la dissolution électrolytique ; cette couche n'interviendrait pratiquement plus en présence d'une réaction électrochimique suffisamment rapide. Ces quelques études des caractéristiques cinétiques de l'électrode mettent donc en évidence les difficultés de détermination de la densité de courant d'échange intrinsèque du lithium dans cet électrolyte. Elles montrent en particulier que la préparation préalable de l'électrode comme la nature du milieu électrolytique et atmosphérique jouent un rôle particulièrement important, qui n'a fait l'objet que d'études partielles.

Différents essais ont été menés pour tenter de réduire les effets de la couche notamment en ce qui concerne leurs répercussions sur les cyclages. Différents auteurs [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], ont, tout d'abord, montré que le rendement de dissolution du lithium déposé sur un substrat tel que le laiton, le nickel, l'acier ou le cuivre, restait limité à des valeurs inférieures à 60 % et était particulièrement sensible aux densités de courant et de charge utilisées. Lors des essais de cyclage, Brummer [18] a étudié l'influence de la méthode de déshydratation de l'électrolyte sur le comportement du lithium au cours des cycles effectués sur un substrat inerte de nickel. Les valeurs les plus élevées sont obtenues avec une solution ayant subi un traitement avec de l'alumine neutre suivi d'une pré-électrolyse ; cette méthode conduit à un rendement de dissolution de 80 % pour les premiers cycles et de seulement 20 % après vingt cycles pour une densité de charge de  $0,5 \text{ C/cm}^2$  et une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Rauh et Brummer [21] ont ensuite étudié l'influence de l'addition de certains produits dans l'électrolyte sur la nature de la couche isolante. L'addition de nitrométhane ou d'eau n'apporte pas une amélioration sensible du nombre de cycles ; par contre, la présence de  $\text{SO}_2$  dans l'électrolyte permet d'obtenir

une amélioration très nette du rendement pour le premier cycle, mais cet effet bénéfique disparaît très rapidement ; les meilleurs résultats [25] sont obtenus avec un substrat de lithium qui conduit à une efficacité moyenne de 78 % pour le premier cycle, qui décroît ensuite progressivement jusqu'à 40 % pour le vingtième cycle lorsque la densité de charge cyclée est maintenue à  $10 \text{ C/cm}^2$ , avec une densité de courant de  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ .

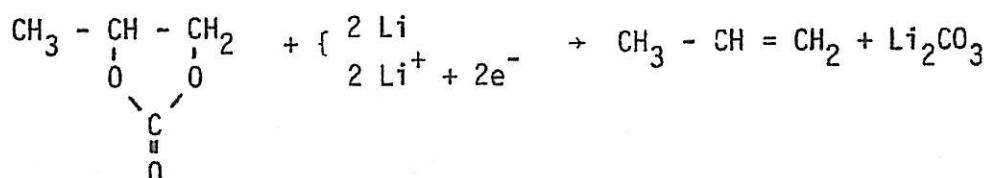
Dans le but d'éviter une exposition directe du lithium vis-à-vis de l'électrolyte et donc de ralentir les réactions chimiques intervenant entre le métal et la solution, différentes études [26], [27], [28], [29], [30], [31] ont été effectuées en utilisant l'aptitude du lithium à s'insérer dans certains réseaux métalliques. Les résultats les plus intéressants ont été actuellement obtenus avec l'aluminium. Besenhard [32] a ainsi montré que le rendement de dissolution du lithium déposé sur l'aluminium relativement faible lors des premiers cycles atteint pratiquement 100 % au cours du 10e cycle, avec une densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . A cette même densité de courant dans l'électrolyte  $\text{LiBF}_4$ -Carbonate de propylène, Rommers [30] a obtenu 270 cycles consécutifs réalisés avec une densité de charge cyclée de  $2 \text{ C/cm}^2$  et un rendement de dissolution réduit à 95 % en fin de cyclage. Des travaux effectués par Dey [25] ont montré que cette amélioration des possibilités de cyclage est en partie due à l'incorporation effective du lithium dans le réseau de l'aluminium pour former des composés intermétalliques qui possèdent des structures et des compositions analogues à celles des alliages obtenus par voie métallurgique. Rao [33] a indiqué que le potentiel de repos de cette électrode atteint une valeur comprise entre 390 mV et 350 mV pour des concentrations atomiques en lithium allant de 20 à 60 %. Cette valeur du potentiel d'équilibre est voisine de la valeur théorique déduite de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G = 8,9 \text{ kcal/mole}$  pour la formation du composé intermétallique  $\text{LiAl}$ , à la température de  $25^\circ\text{C}$  [34]. Besenhard [32] indique par ailleurs que l'électrode d'aluminium-lithium présente une stabilité chimique nettement plus importante qu'une électrode de lithium massif. Ces différents travaux laissent donc prévoir des possibilités d'amélioration importante du cyclage du lithium.

Les résultats précédents concernant les caractéristiques cinétiques du lithium observées sur les substrats de lithium et d'aluminium ont été complétés par différents travaux [9], [30], [35], [36],[37], [38] consacrés à des études des caractéristiques morphologiques des électrodes. En effet,

l'un des problèmes principaux rencontrés lors de l'utilisation du lithium dans un accumulateur est lié aux particularités morphologiques du dépôt de lithium, formé pendant la phase cathodique, qui a tendance à croître sous forme dendritique. Ces études s'avèrent particulièrement difficiles en raison de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'atmosphère.

Broadhead et Trumbore [35], à l'aide d'un dispositif rudimentaire de transfert de l'échantillon depuis la boîte à gants jusqu'à la chambre d'observation du microscope électronique à balayage, ont montré qu'une dissolution anodique du lithium massif à une densité de courant supérieure à  $1 \text{ mA/cm}^2$  fait apparaître des piqûres de grandes dimensions. Une dissolution relativement homogène dégageant les joints de grains n'est obtenue qu'avec une densité de courant anodique inférieure à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge supérieure à  $6 \text{ C/cm}^2$ . D'autre part, un dépôt formé avec une densité de courant de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge cathodique de  $2 \text{ C/cm}^2$  possède une structure sensiblement compacte, alors que son aspect devient dendritique lorsqu'il est formé à une densité de courant supérieure à  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Avec un électrolyte quelque peu différent ( $1 \text{ M/l LiBF}_4/\text{Carbonate de propylène}$ ), Van Beek et Rommers [30] ont montré que le dépôt effectué non plus sur un substrat de lithium mais sur un substrat d'aluminium avec une densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge de  $4 \text{ C/cm}^2$  est totalement inséré dans le substrat. A la densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , les auteurs constatent toutefois l'apparition de dendrites sur la surface immédiatement après la phase de dépôt ; celles-ci disparaissent après un temps d'attente à courant nul. D'autre part, la formation de l'alliage électrolytique aluminium-lithium provoque dans certaines conditions une désagrégation mécanique importante de la structure de l'électrode donnant lieu à des craquelures observées sur la surface après cyclage.

Les couches passivantes formées sur l'électrode de lithium ont été également observées à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Dey [39] a mis en évidence le fait que l'électrode est recouverte de petits granules qu'il a attribués à des cristaux de carbonate de lithium et il a admis que la couche était constituée par une accumulation de ces petits cristaux. La formation de carbonate de lithium résulterait, selon cet auteur, d'une décomposition du carbonate de propylène suivant l'une ou l'autre des deux réactions chimique ou électrochimique [40]:



Par ailleurs, Bro [19], lors d'une discussion des travaux de Broadhead et Trumbore, a suggéré une polymérisation du propylène qui pourrait donner un produit constitutif de la couche passivante. D'autres auteurs [41], [42], [43] envisagent l'existence sur la surface d'un film poreux insoluble de LiOH due à la réduction des traces d'eau par le lithium. En l'absence d'analyses des produits recouvrant la surface de lithium, aucune preuve de la présence de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de LiOH n'a cependant pu être apportée jusqu'ici à l'appui de ces hypothèses.

De l'ensemble de ces résultats de la littérature, il ressort que les mécanismes des différents phénomènes à l'origine des difficultés rencontrées par les expérimentateurs ne sont pas encore clairement établis. Il apparaît qu'une étude approfondie des possibilités de fonctionnement du lithium comme électrode négative dans un accumulateur demande, pour être menée efficacement, une analyse préalable conjuguée des évolutions de la cinétique et de la morphologie de l'électrode au cours des différentes phases de polarisation, l'exploitation de ces données devant ensuite permettre la détermination des conditions optimales pour le cyclage du lithium. L'ensemble de ces travaux devra permettre une comparaison des caractéristiques du lithium à partir des électrodes de lithium massif et d'aluminium-lithium afin de déterminer le substrat le plus satisfaisant en ce qui concerne les densités de courant et densités d'électricité pour garantir le fonctionnement le plus efficace du système électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$  dans un éventuel accumulateur à grande capacité et énergie massique.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES. METHODES D'ETUDES

CONTENTS

---

CONTENTS

---

## I. PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

### 1. La boîte à gants

Compte tenu de l'extrême réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau et des principaux constituants de l'air, l'azote et l'oxygène, l'étude du comportement électrochimique d'une électrode de lithium ne peut être effectuée qu'avec des électrolytes aprotiques anhydres dans des conditions expérimentales particulièrement rigoureuses. Ainsi, tous nos travaux ont été effectués à l'intérieur d'une enceinte renfermant une atmosphère d'argon purifié dont la teneur en eau est constamment contrôlée (Fig. II.1).

Cette enceinte est constituée par une boîte à gants, d'environ un mètre cube, dont les parois sont en acier inoxydable et la façade en verre triplex. La boîte à gants est munie d'un sas en acier inoxydable. Une légère surpression maintenue entre 10 et 30 mm de dénivellation d'eau par un dispositif à détection barométrique permet de réduire la contamination de l'atmosphère de la boîte.

Une purification continue de cette atmosphère est obtenue par le passage de l'argon sur différents systèmes afin d'éliminer aussi bien l'eau que les vapeurs organiques. Un débit d'environ 700 l/h, assuré par un compresseur à membranes, permet un recyclage horaire de l'atmosphère de l'enceinte.

Les vapeurs organiques dégagées par les solutions utilisées sont absorbées sur du charbon actif et du tamis moléculaire 13 X activé afin d'éviter leur condensation à l'intérieur de la boîte à gants.

La vapeur d'eau est absorbée sur du tamis moléculaire 3 Å, d'origine MERCK, fortement activé par chauffage préalable sous vide primaire, à une



température supérieure à 350°C.

Une sonde hygrométrique SHAW, dont le fonctionnement est basé sur la variation de la capacité d'un condensateur contenant un diélectrique dont la permittivité est fonction de son degré hygroscopique, mesure la teneur en eau résiduelle de l'atmosphère, qui reste constamment inférieure à 5 ppm. Dans ces conditions de purification, les surfaces de lithium conservent l'éclat métallique obtenu après coupure au scalpel.

## 2. La cellule d'électrolyse et les électrodes

a. La cellule d'électrolyse : De forme cylindrique (Fig. II.2a), elle contient environ 250 cm<sup>3</sup> de solution. Un tel volume permet de limiter les variations importantes de concentration de l'électrolyte durant de longues polarisations. La régulation de la température de l'électrolyte est assurée par une circulation continue de fluide thermostaté dans un double échangeur thermique. Le fluide caloporteur circulant entre la double paroi de la cellule est le carbonate de propylène, afin d'éviter une pollution accidentelle de l'atmosphère de la boîte à gants. Toutes les expériences ont été réalisées à la température de 25°C, avec une précision de  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Un couvercle (Fig. II.2b) limite la contamination de l'électrolyte par la vapeur d'eau résiduelle de l'atmosphère de la boîte à gants et facilite le positionnement précis des différentes électrodes. L'électrode centrale peut être entraînée dans un mouvement de rotation par un moteur asynchrone, à des vitesses comprises entre 0 et 5000 t/mn.

b. Les électrodes de travail : Elles sont de différents types quant à leur composition mais sont toujours formées par une section droite de cylindre d'une surface de 0,2 cm<sup>2</sup>.

- Electrode de lithium : Les échantillons de lithium sont découpés avec un emporte-pièce dans des bâtons de lithium ALFA VENTRON, de pureté 99,9 (Fig. II.3a). Le cylindre de lithium ainsi obtenu (5 mm de diamètre et 10 mm de longueur) est serti dans un tube de verre ; le contact électrique est assuré par une tige en acier dont l'extrémité vrillée est vissée dans le lithium. La coupe du cylindre de lithium à l'aide d'un scalpel en acier inoxydable permet d'obtenir une surface de travail pratiquement lisse.

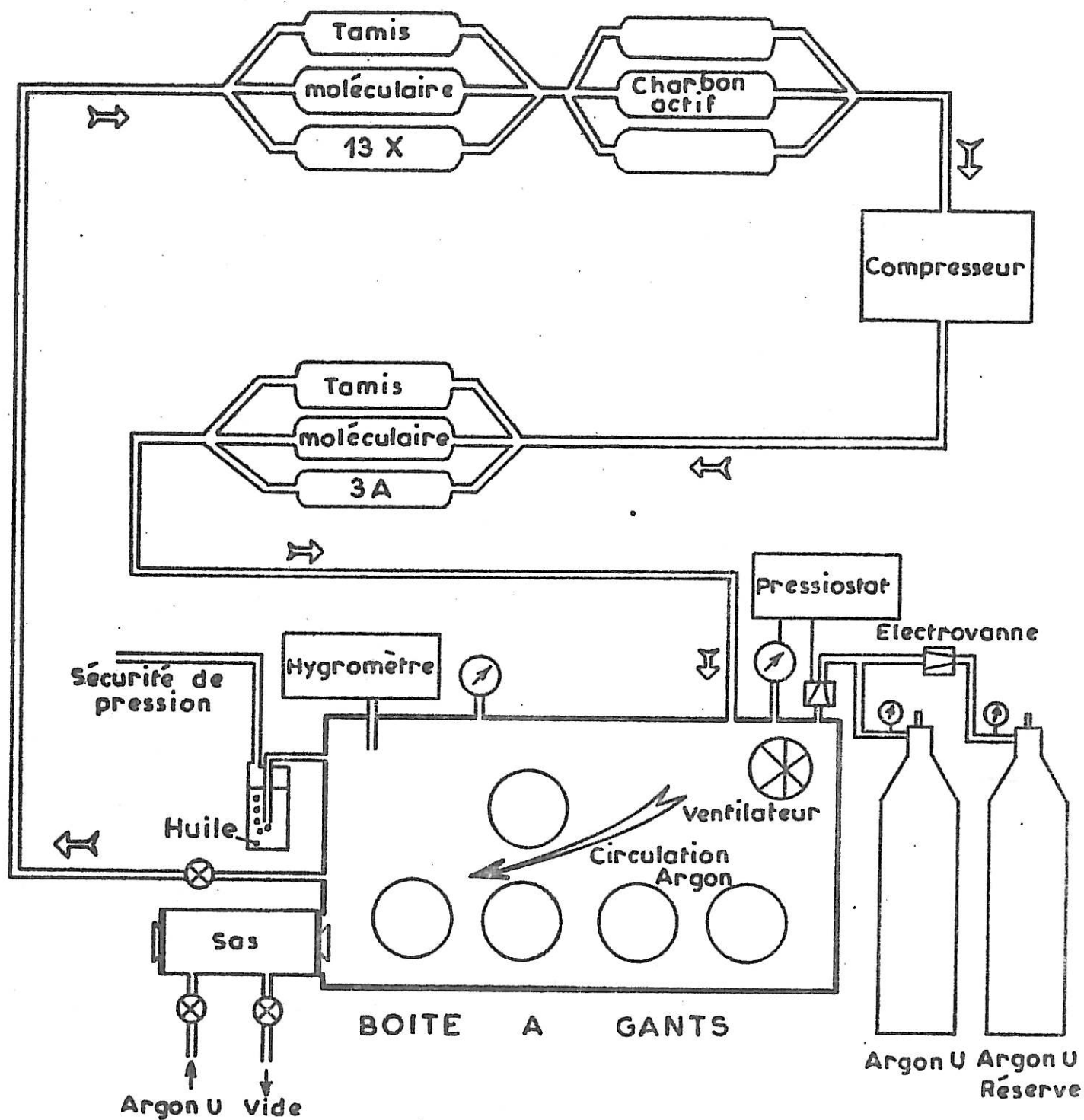
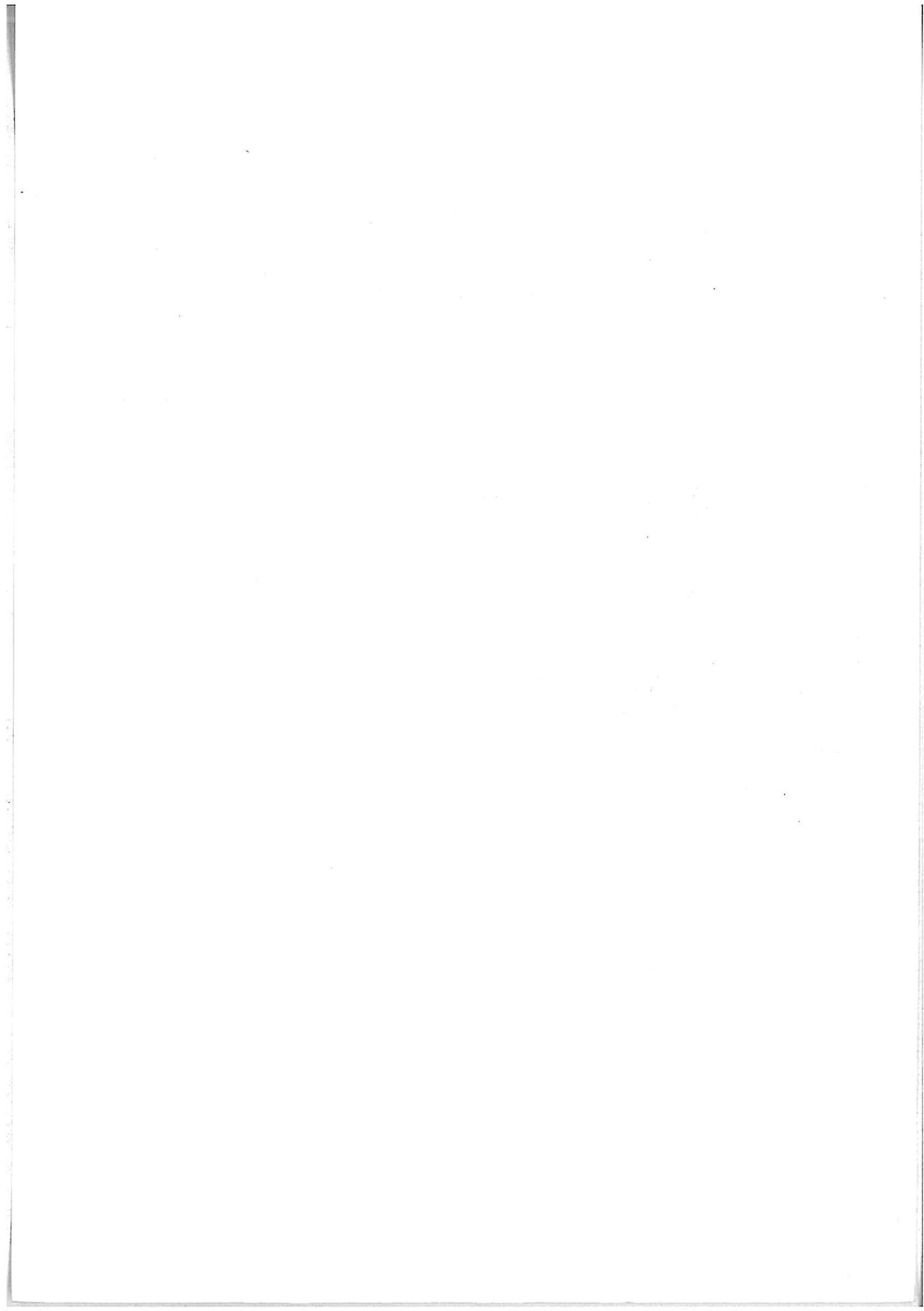
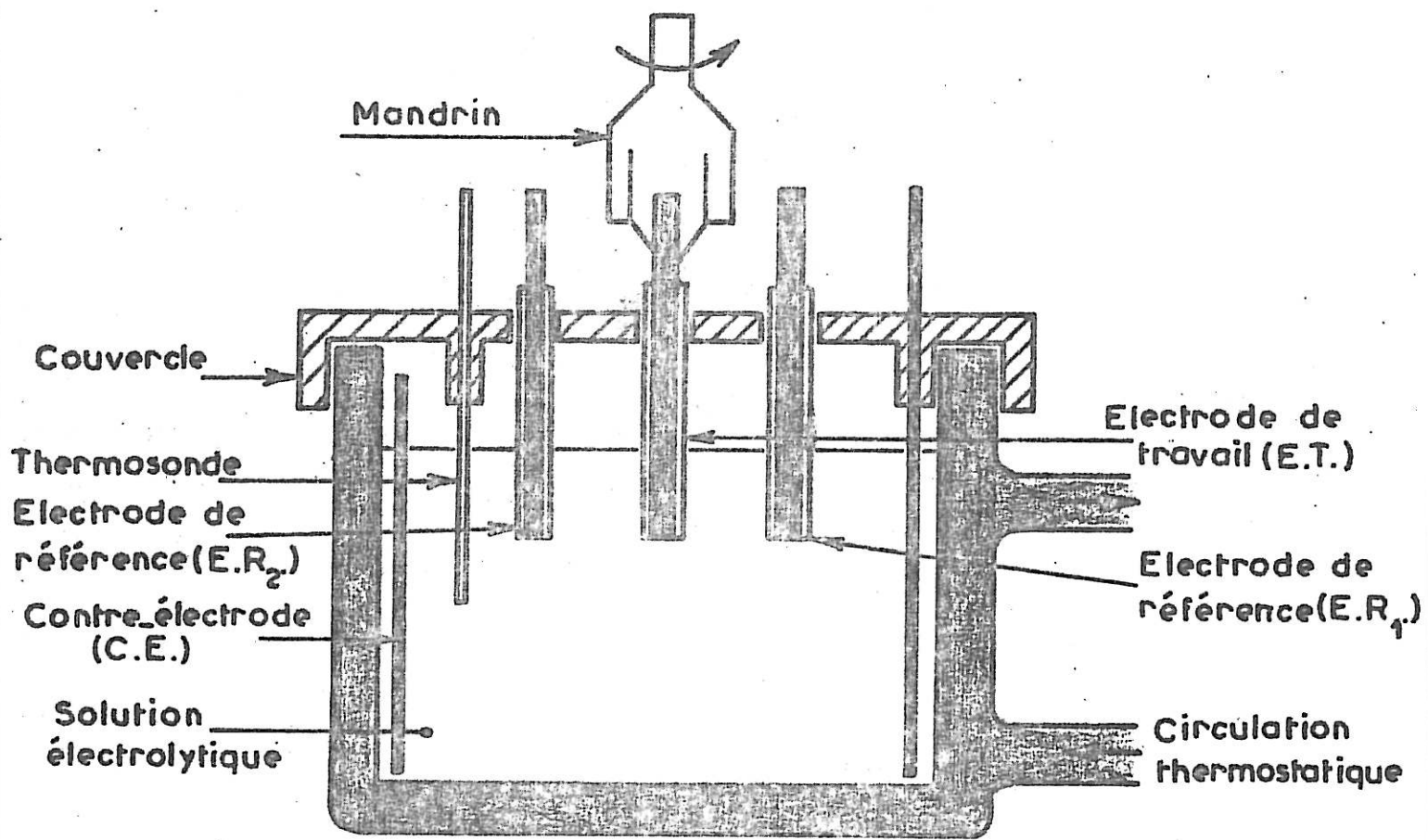
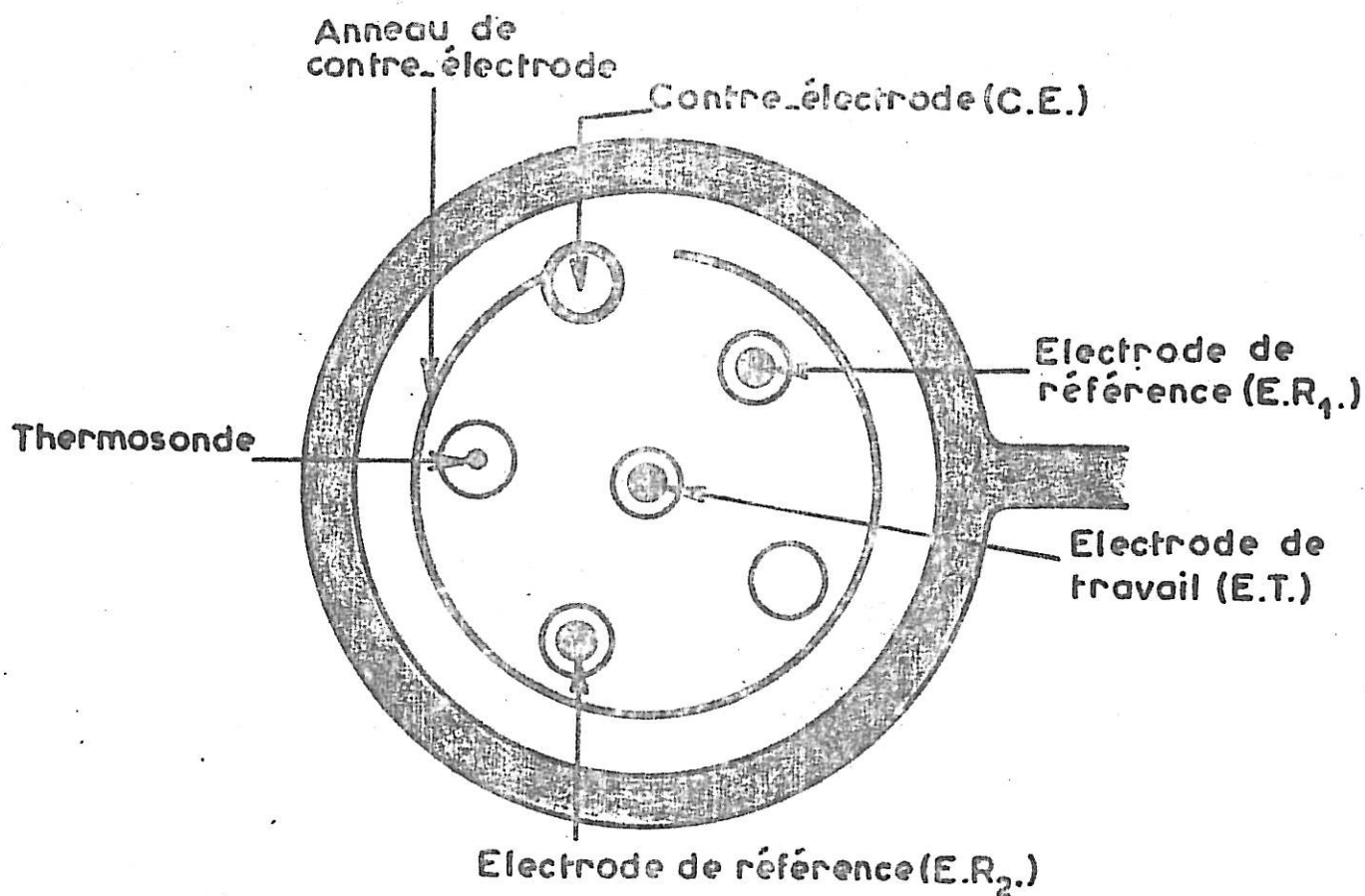


FIG.II.1



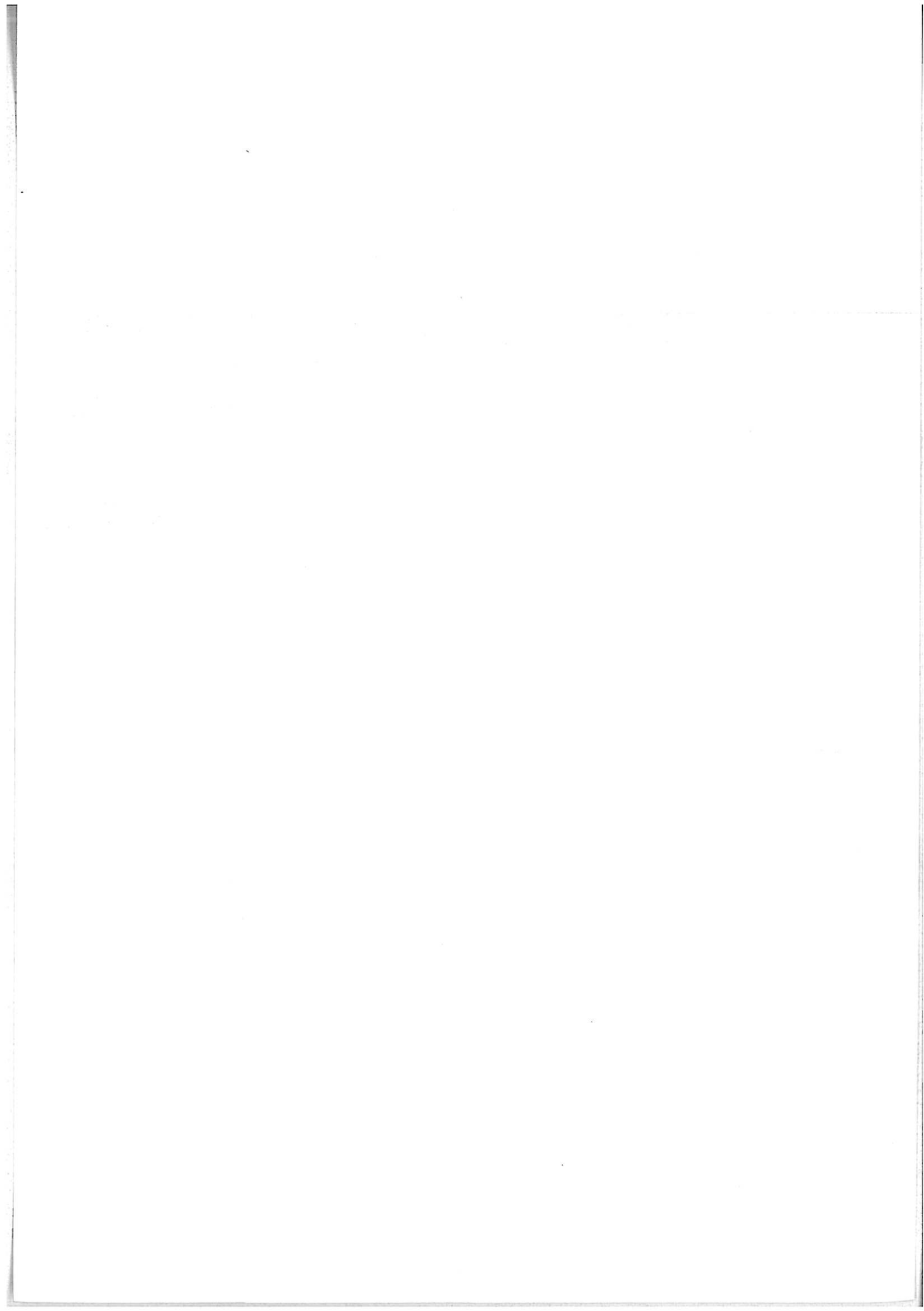


(a) : Coupe de la cellule d'électrolyse.



(b) : Position des différentes électrodes.

FIG.II.2



- *Electrode épaisse d'aluminium* : Un cylindre d'aluminium de 5 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur (JOHNSON-MATTHEY, 99,99) est serti dans un tube de téflon, puis poli mécaniquement à l'aide d'un papier émeri 800, à l'intérieur de la boîte à gants. La surface de travail est alors rincée dans une cuve à ultra-sons avec du carbonate de propylène pur. Le contact électrique est assuré par une fine pointe d'acier enfoncée dans l'aluminium (Fig. II.3b).

- *Electrode d'aluminium de très faible épaisseur* : Une électrode d'aluminium de très faible épaisseur est obtenue par découpe dans une feuille mince (50  $\mu$ ) d'un disque de 0,2 cm<sup>2</sup>. Ce disque est maintenu par un léger sertissage sur une tige en acier recouverte d'un tube de téflon isolant (Fig. II.3c).

- *Electrode de lithium-aluminium* : Le lithium-aluminium reçu sous forme de grenaille (CERAC PURE Incorp., 99,99) est travaillé mécaniquement de façon à présenter une face plane maintenue par une résine époxy dans un tube de téflon (Fig. II.3d). La surface de travail est ensuite polie mécaniquement à l'aide de papier émeri 800, comme pour l'électrode d'aluminium épaisse. Le contact électrique est assuré par un ressort très souple comprimé entre la tige d'acier et le lithium-aluminium.

c. L'électrode de référence : C'est une électrode de lithium, préparée de façon identique à l'électrode de travail de lithium. En effet, le lithium présente, dans l'électrolyte utilisé, un potentiel réversible stable au millivolt près [44]. Bien que le potentiel de cette électrode ne varie pas (la tension mesurée entre une électrode laissée dans l'électrolyte et une électrode fréquemment renouvelée reste nulle pendant plus d'une semaine), une augmentation de son impédance au cours du temps nous amène cependant à recouper la surface avant chaque expérience, lors de l'étude de la cinétique de l'électrode.

d. La contre-électrode : Elle est constituée d'une feuille de surface très grande ( $S = 100 \text{ cm}^2$ ) devant celle de l'électrode de travail ; elle est de forme cylindrique afin d'obtenir une distribution aussi uniforme que possible des lignes de courant. Cette disposition conduit à une chute ohmique essentiellement localisée au voisinage de l'électrode de travail. L'électrode est

en nickel, qui ne forme que très difficilement un amalgame avec le lithium électrolytique.

### 3. La solution électrolytique

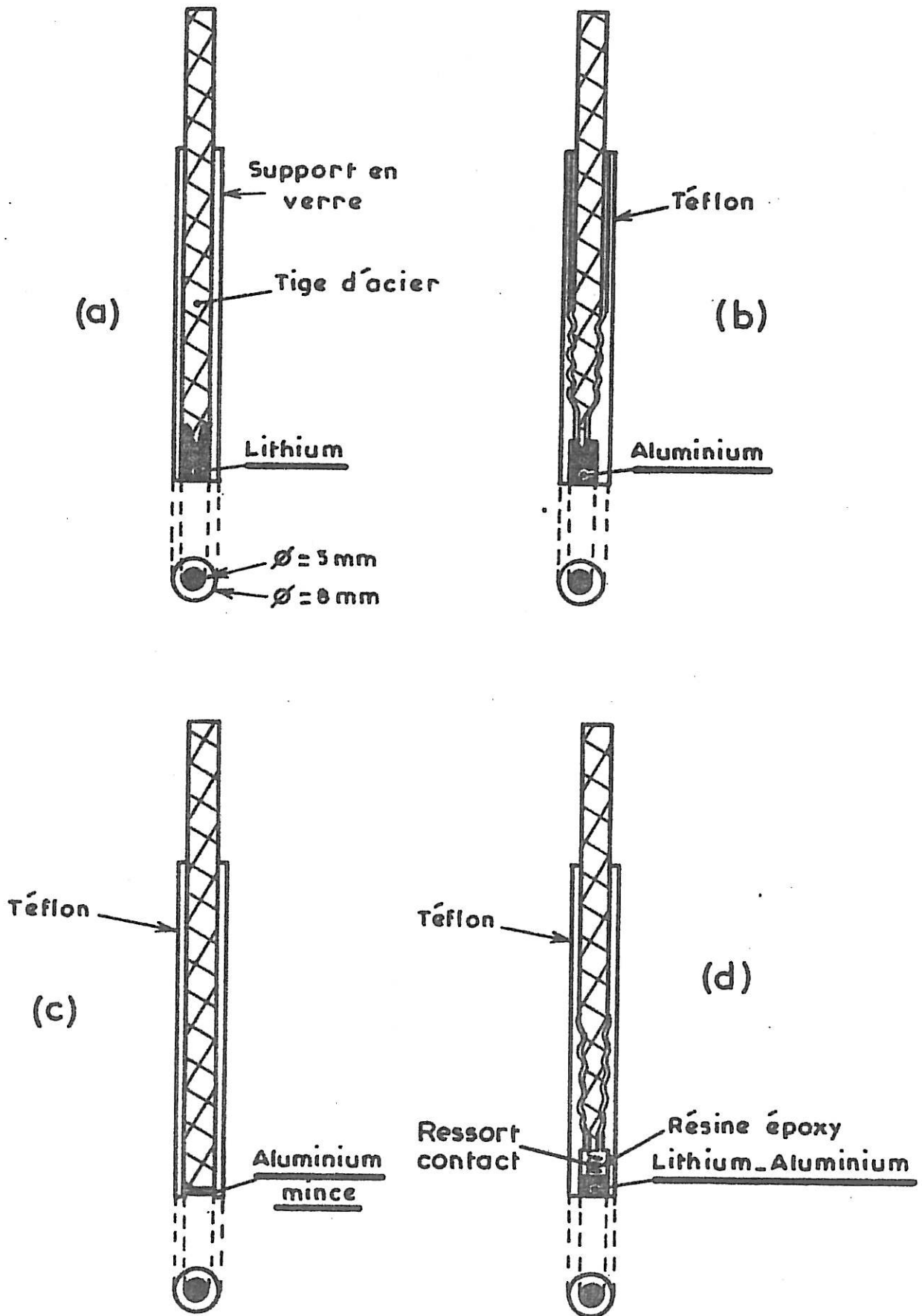
La solution électrolytique étudiée est constituée par du perchlorate de lithium dissous dans un solvant aprotique anhydre, le carbonate de propylène.

Le carbonate de propylène (MERCK pur pour analyse) est déshydraté par deux passages successifs pendant quinze jours sur du tamis moléculaire 3 A fortement activé ; sa teneur en eau résiduelle est alors réduite à moins de 2 ppm.

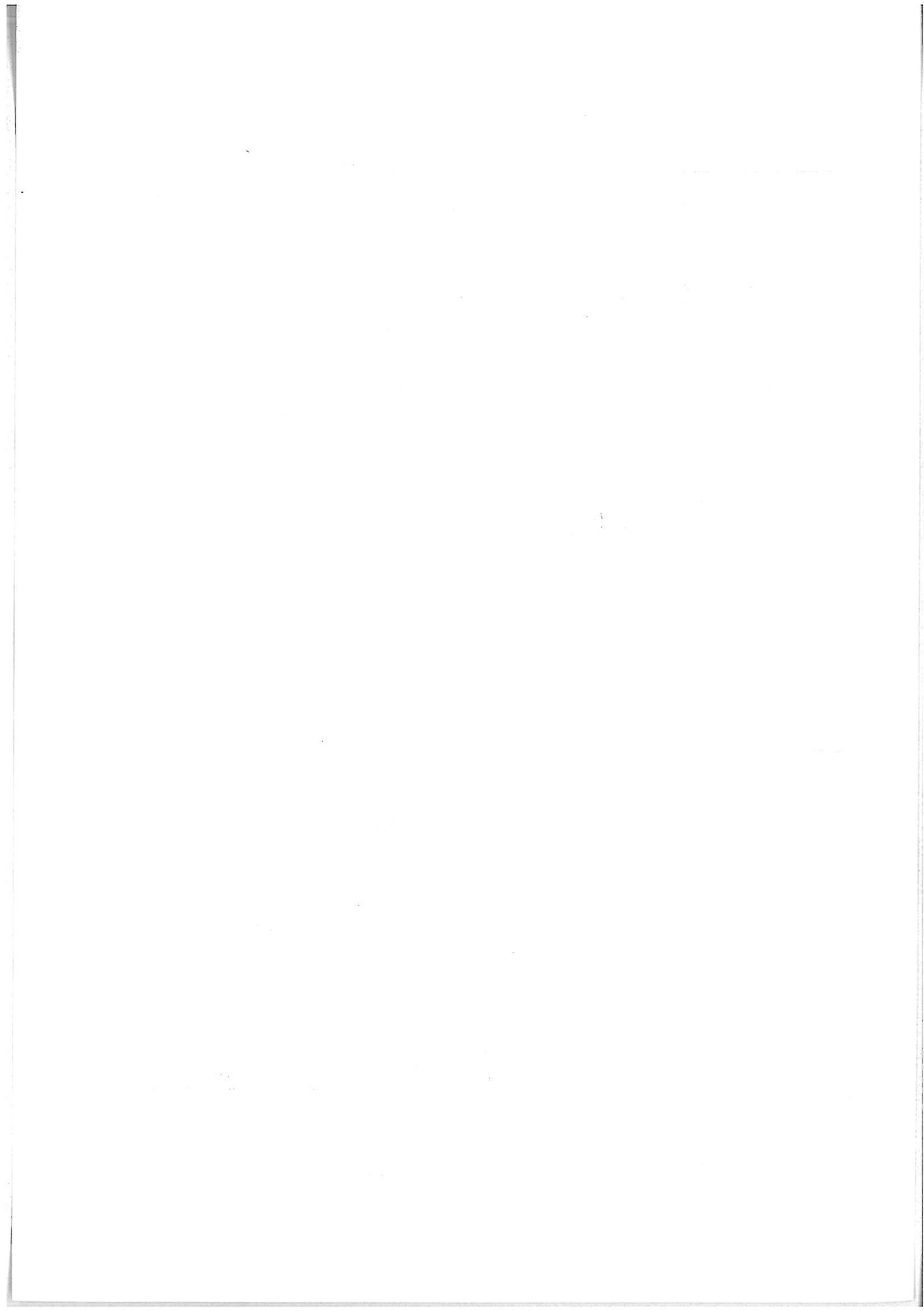
Le perchlorate de lithium (SMITH CHEMICAL C., reagent grade) est déshydraté par un chauffage progressif sous vide primaire jusqu'à une température proche de celle de sa fusion (240°C), pendant 24 heures.

Ces traitements du solvant et du soluté permettent d'obtenir une solution électrolytique contenant entre 2 et 10 ppm d'eau résiduelle ; cette teneur est déterminée avec précision, à l'aide d'un titrimètre coulométrique AQUAVIT-TACUSSEL, par introduction directe de la solution à titrer dans la cellule de mesure grâce à une seringue traversant une membrane élastomère qui conserve l'étanchéité de la boîte à gants.

FIG. II . 3







## II. METHODES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE DE LA SURFACE DE L'ELECTRODE

Plusieurs méthodes d'études des électrodes ont été utilisées afin de déterminer les caractéristiques de leur microprofil et la composition des couches superficielles.

### 1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de l'électrode en fonction des conditions de polarisation a été étudiée à l'aide d'un microscope STEREOSCAN 600 CAMBRIDGE. L'électrode est lavée et rincée dans de l'hexane anhydre pur avant son transport vers le microscope. La plupart des micrographies sont prises à des grossissements ne dépassant pas 2000, afin d'éviter tout échauffement excessif de l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique.

Le problème majeur du transfert de l'électrode de lithium depuis la boîte à gants jusqu'à la chambre du microscope, à l'abri de toute contamination atmosphérique extérieure, a été résolu grâce à l'utilisation d'un dispositif de transport étanche. Celui-ci est essentiellement constitué d'un porte-objet placé dans un cylindre formé de deux parties A et B vissées l'une sur l'autre de façon étanche grâce à un joint torique (j) (Fig. II.4A). Les deux parties de l'ensemble sont munies de tiges qui permettent leur dévissage par commande manuelle de l'extérieur du microscope : les barrettes (a) et (b) permettent la fixation de la base du tube porte-objet sur la platine tournante du microscope ; le levier (c) placé sur le tube couvercle empêche le mouvement de ce dernier par blocage sur la platine du microscope en inclinant convenablement l'ensemble du dispositif ; le dévissage et la dépose du tube couvercle par rapport au tube porte-objet sont ainsi obtenus par l'intermédiaire des systèmes d'orientation de la platine commandés de l'extérieur. La cellule de transfert étant sous atmosphère d'argon et l'opération de dévissage étant effectuée lorsque le vide secondaire est obtenu, nous évitons ainsi toute contamination préjudiciable de l'échantillon, lors de son transfert.

Le microscope électronique à balayage étant équipé d'un système d'analyse en énergie des rayons X émis par la surface de l'électrode sous

l'impact des électrons, il est également possible de détecter les éléments de numéro atomique supérieur à 10 présents sur la surface. Le dispositif de traitement des signaux fournit, de plus, des indications semi-quantitatives sur les différents éléments détectés.

## 2. Microscopie et diffraction électroniques à transmission

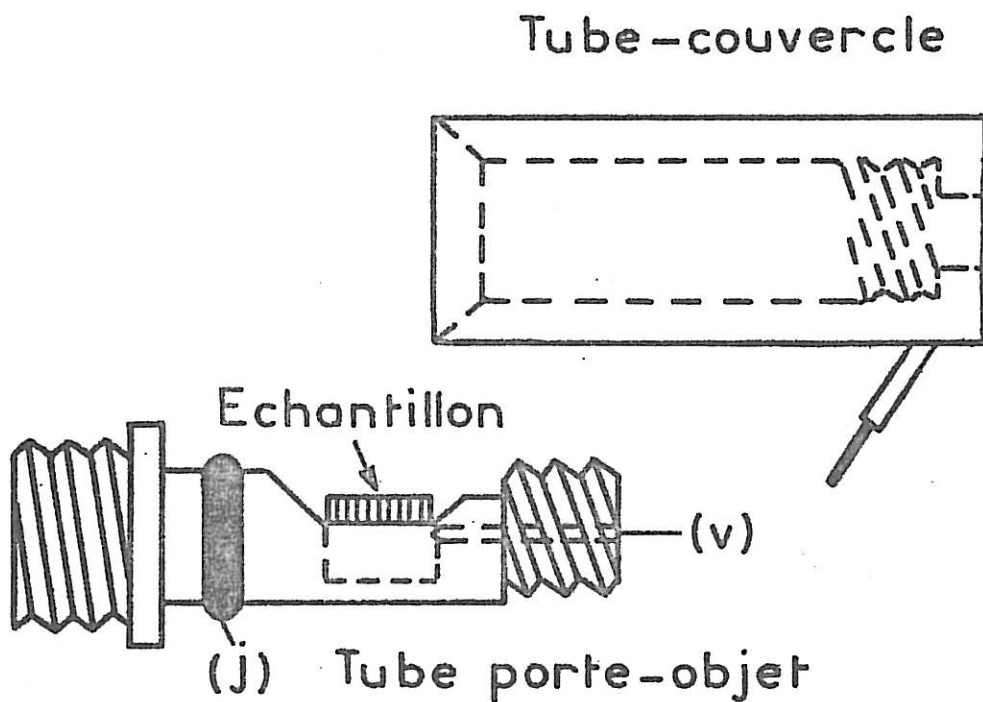
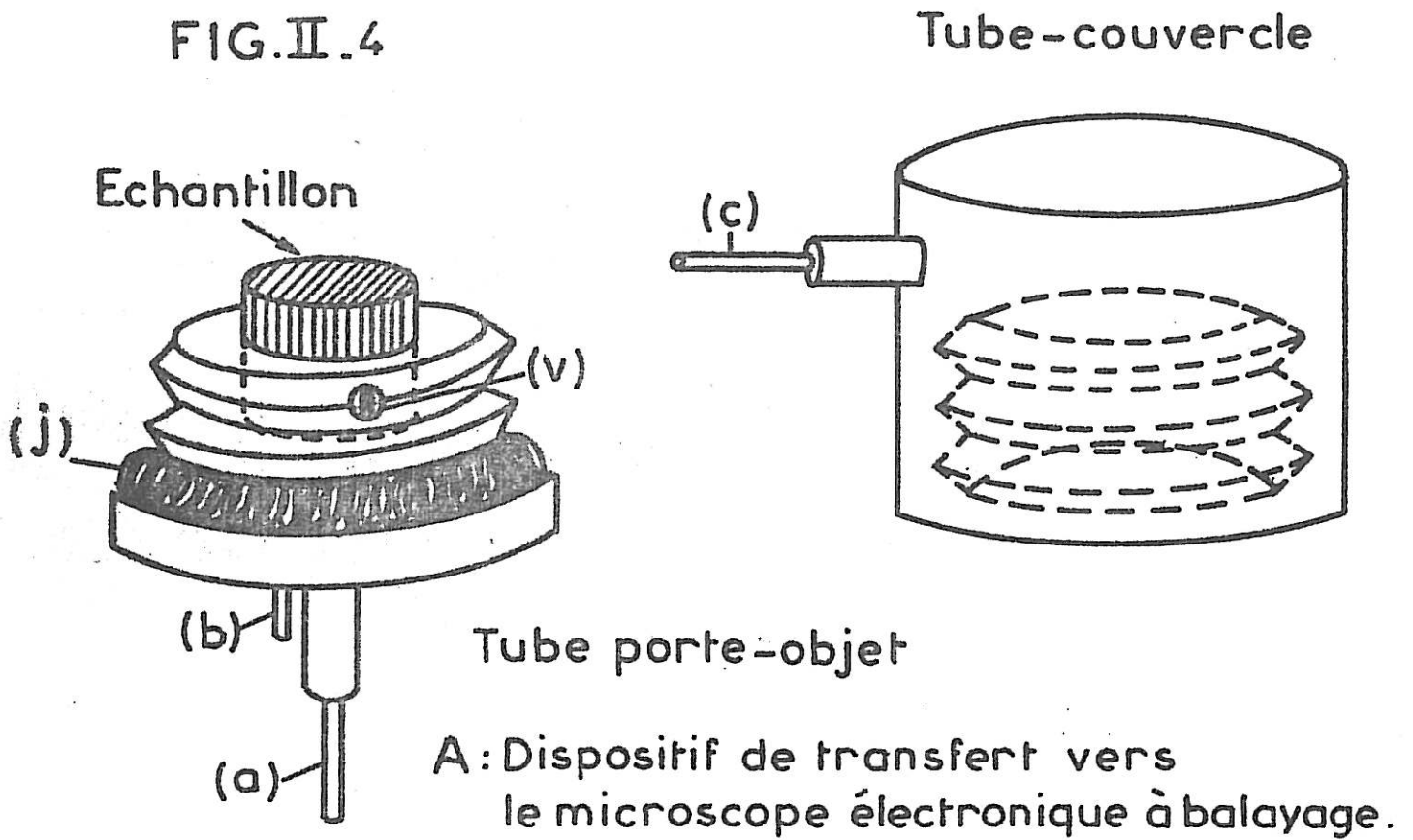
La microscopie électronique à transmission permet d'étudier la structure des couches superficielles formées à l'interface métal-électrolyte. La méthode de microdiffraction électronique qui lui est associée permet l'identification des cristallites de très petite taille (quelques dizaines d'Angstroms) insérés dans ces couches.

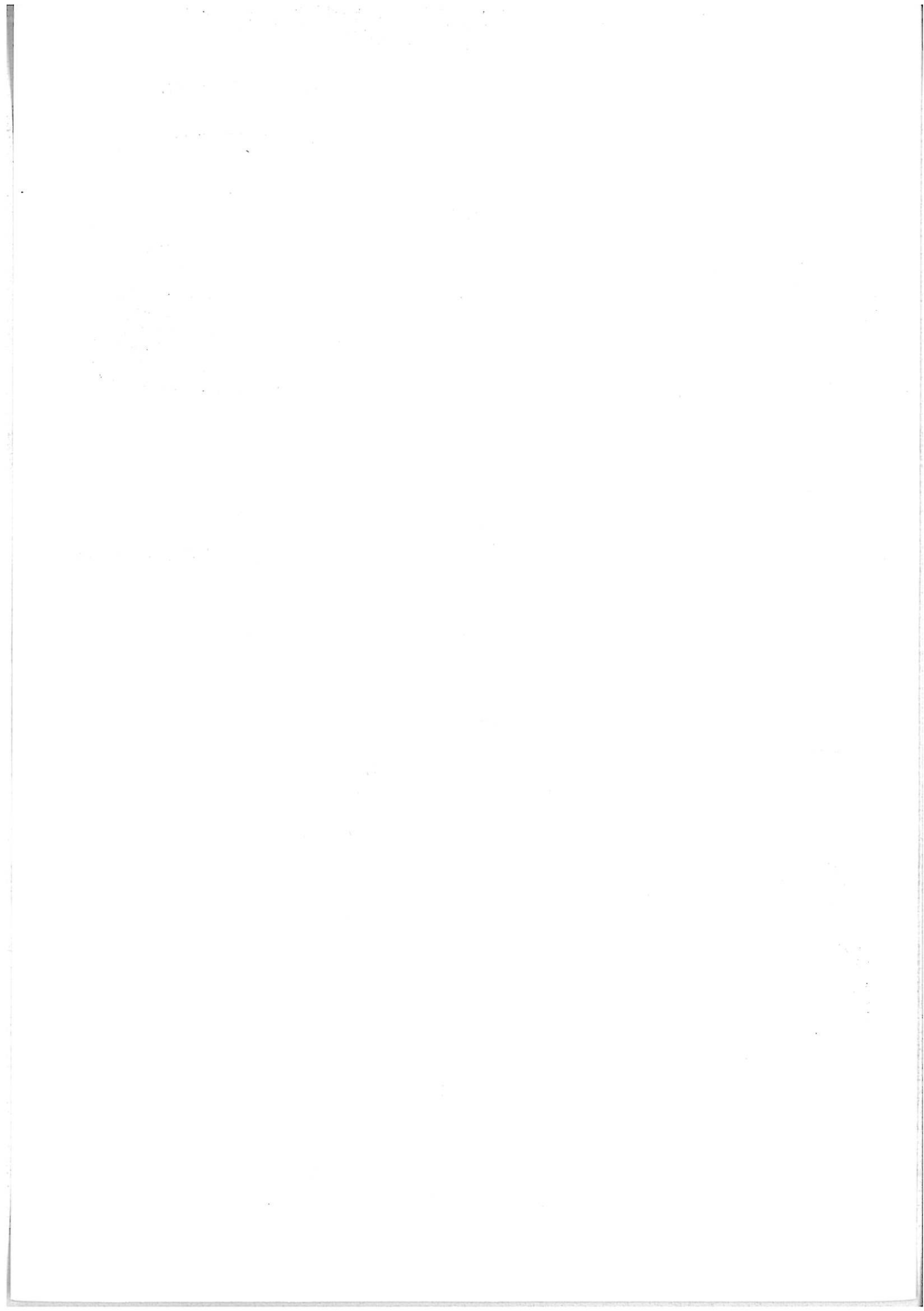
Les électrodes sont lavées comme précédemment dans du carbonate de propylène pur puis dans de l'hexane anhydre ; les couches sont prélevées par simple contact sur une grille d'observation, avant leur transport vers le microscope électronique à transmission (JEOL 100 B) qui fonctionne avec une tension d'accélération de 100 kV. Les couches arrachées aux électrodes de lithium n'étant pas sensibles à une contamination par l'atmosphère extérieure, leur transfert a été réalisé sans précaution particulière.

## 3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La caractérisation des couches superficielles a été poursuivie, au Laboratoire de Physico-Chimie Instrumentale - Université Paris VII - , en mettant en oeuvre la technique d'analyse de surface par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA, XPS). Les spectres des composés purs  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}$  et  $\text{Al}$ , ont été enregistrés au préalable, pour étalonner l'appareillage. Comme pour les observations en microscopie électronique, l'électrode de lithium est rincée dans le carbonate de propylène, puis dans l'hexane anhydre. Après évaporation du solvant, les échantillons sont introduits dans le spectromètre (A.E.I. ES 200 B) en utilisant un dispositif de transfert sous argon dérivé de celui qui a été mis au point pour la microscopie électronique à balayage. Il est constitué d'un porte-échantillon sur lequel est vissé un couvercle, l'étanchéité étant assurée

FIG. II.4





par un joint torique en viton (Fig. II.4B). L'ensemble du dispositif est fixé sur la sonde d'introduction de la chambre de préparation du spectromètre. Un mouvement de translation associé à une rotation de la sonde permet le dévissage du capot "in situ", lorsque la pression est inférieure à  $10^{-8}$  Torr.

### III. METHODES D'ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ELECTRODE

#### 1. Chaîne de mesure

L'ensemble de la cellule est alimenté par un potentiostat-galvanostat à temps de réponse rapide, adapté aux mesures d'impédance [47], qui peut imposer soit la tension, soit le courant pendant l'électrolyse (Fig. II.5). Ce dispositif peut être piloté par un générateur de signaux carrés (EURELCO) qui impose des polarisations anodiques et cathodiques symétriques avec des fréquences pouvant descendre jusqu'à  $10^{-4}$  Hz, ce qui permet de réaliser automatiquement des cyclages de longue durée.

#### 2. Technique de la détermination de la surtension

La tension globale  $V_T$  mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence de lithium comprend trois termes :

$$V_T = \eta(I) + RI + V_0(I).$$

-  $\eta$  est la surtension électrochimique de l'électrode ; elle est la somme de la surtension d'activation et de la surtension due au gradient de concentration des ions  $Li^+$  au sein de la solution.

-  $RI$  est le terme de chute ohmique lié à la résistance de l'électrolyte et à la présence éventuelle de couches résistantes à l'interface métal-électrolyte.

-  $V_0(I)$  est le potentiel dû à la différence entre la composition du substrat de l'électrode de travail et celle de l'électrode de référence ; il est évidemment nul dans le cas d'une électrode de travail de lithium ou dans le cas d'un dépôt électrolytique de lithium recouvrant un substrat ne formant pas d'alliage tel que le nickel. Par contre, dans le cas d'un substrat d'aluminium qui forme un alliage avec le lithium inséré par dépôt cathodique,

$V_0(I)$  est déterminé par l'activité superficielle du lithium dans l'aluminium.

a. Mesure de la surtension dans le cas d'un substrat de lithium : La mesure de la surtension est réalisée en utilisant la technique de coupure itérative du courant qui est basée sur le fait que, lors d'une coupure brusque du circuit (Fig. II.6a), la chute ohmique (AB) s'annule plus rapidement que la surtension électrochimique (BC). 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 (trace "zéro") 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 surtension. La résistance R est calculée grâce à la relation

$$R = \frac{V_T - \eta}{I}$$

Une mesure analogique de la surtension peut être également obtenue par soustraction, à l'aide d'un amplificateur différentiel de gain égal à 1, de la tension  $R \cdot I$ , égale au terme de chute ohmique  $RI$ , à la tension totale  $V_T$  (Fig. II.5). Ce dispositif de mesure analogique nous a permis de réaliser un appareillage de régulation automatique de la surtension rendu nécessaire par l'existence d'un terme de chute ohmique très grand vis-à-vis de la surtension ; en effet, un dispositif de régulation de la tension totale  $V_T$  ne suffit pour assurer un contrôle efficace de la cinétique de l'électrode de lithium. Ainsi, la valeur absolue de la surtension est maintenue constante pendant les cyclages menés en régime potentiostatique par l'intermédiaire d'un voltmètre à points de consigne et du générateur de signaux carrés, commandé par un relais et utilisé comme pilote du potentiostat (Fig. II.5).

b. Mesure de la surtension dans le cas de l'électrode d'aluminium-lithium :

La méthode d'étude de la surtension utilisée pour le substrat de lithium n'est pas directement applicable au cas du substrat d'aluminium. En effet, un décalage d'origine des potentiels s'avère nécessaire de façon à obtenir la concordance de la trace "zéro" de l'oscilloscope avec le potentiel  $V_0(I)$  de l'électrode  $LiAl/Li^+$  afin de pouvoir matérialiser la surtension sur

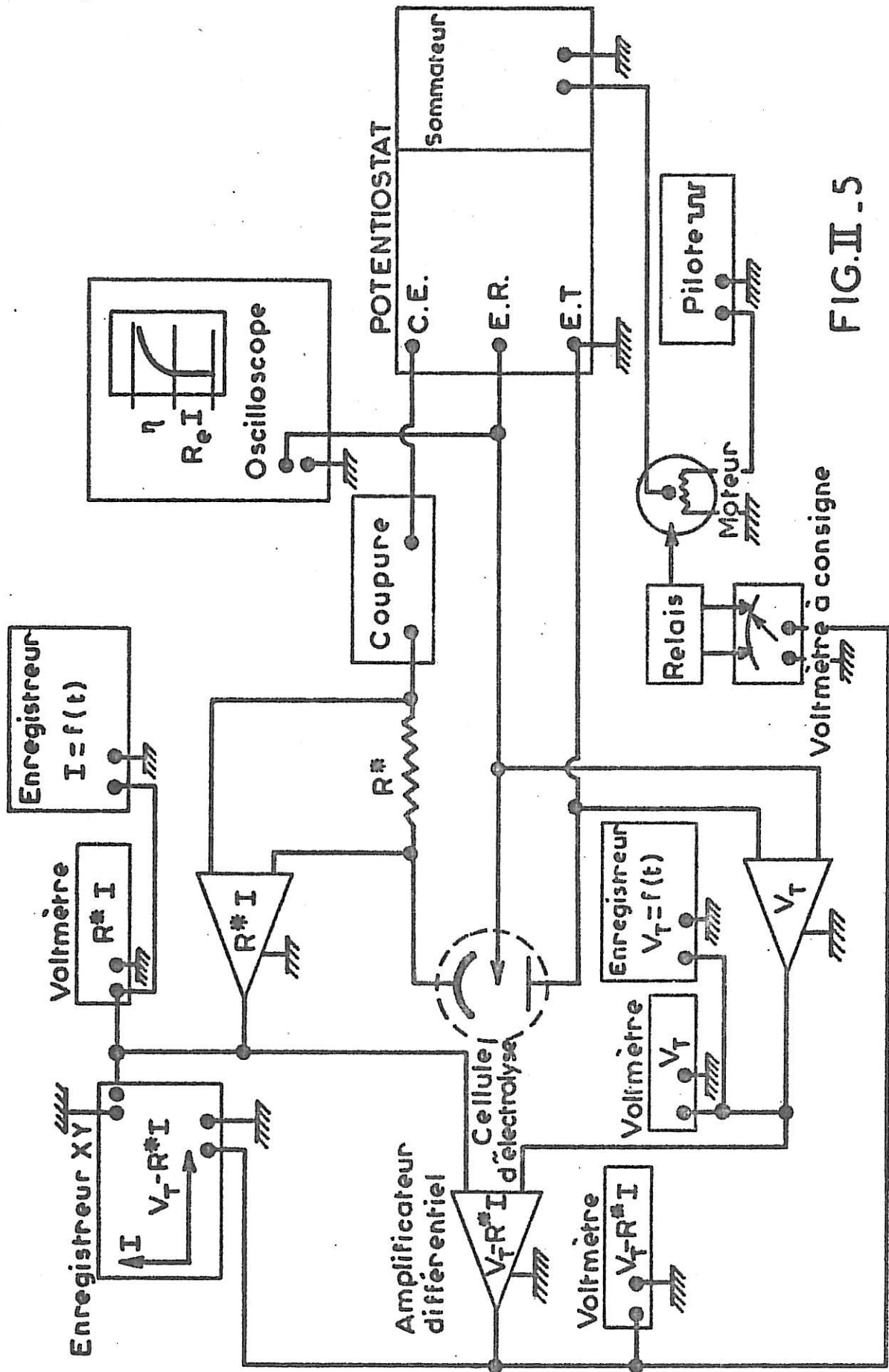
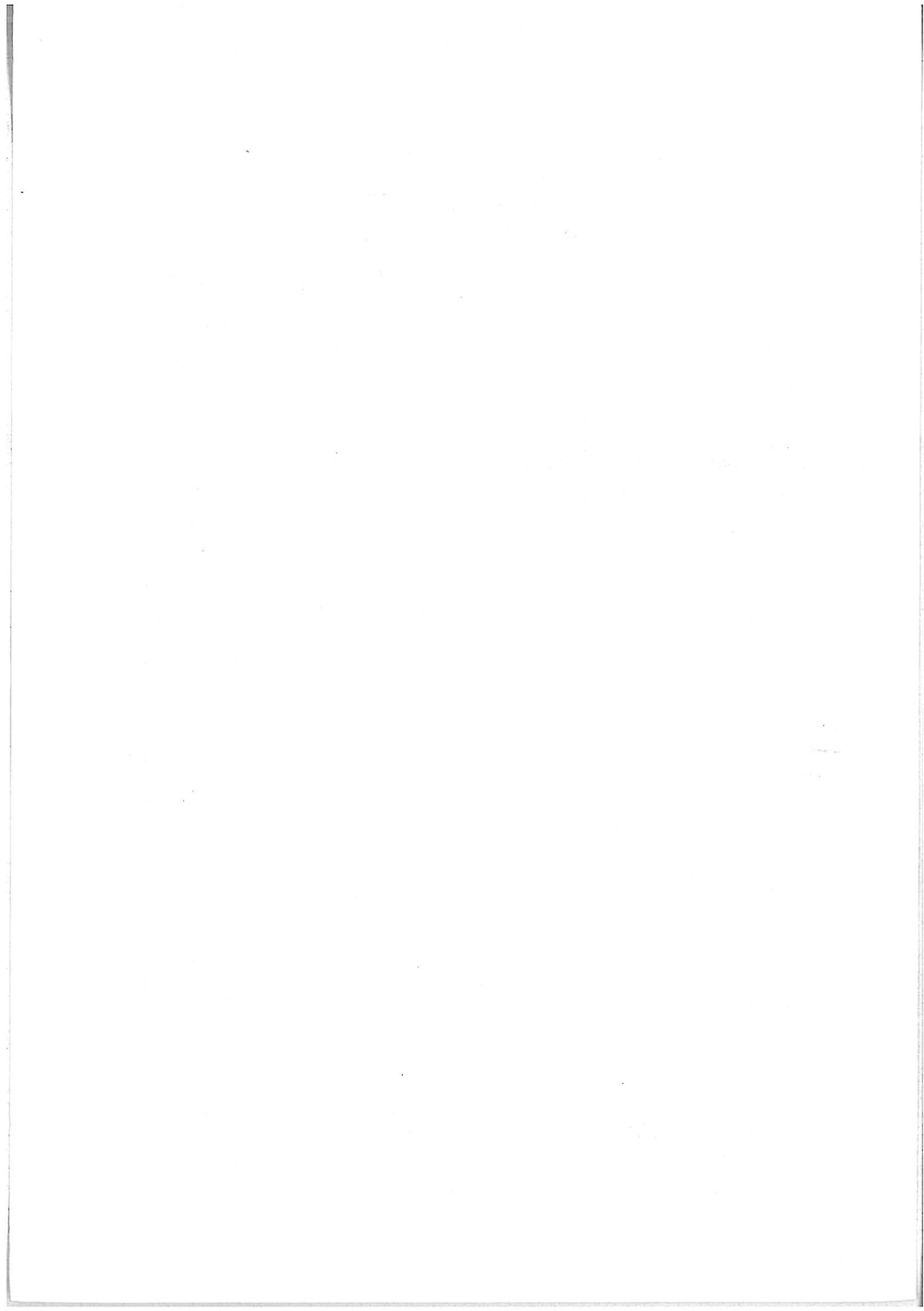


FIG. II. 5





# MESURE DE LA SURTENSION SUR L'OSCILLOSCOPE

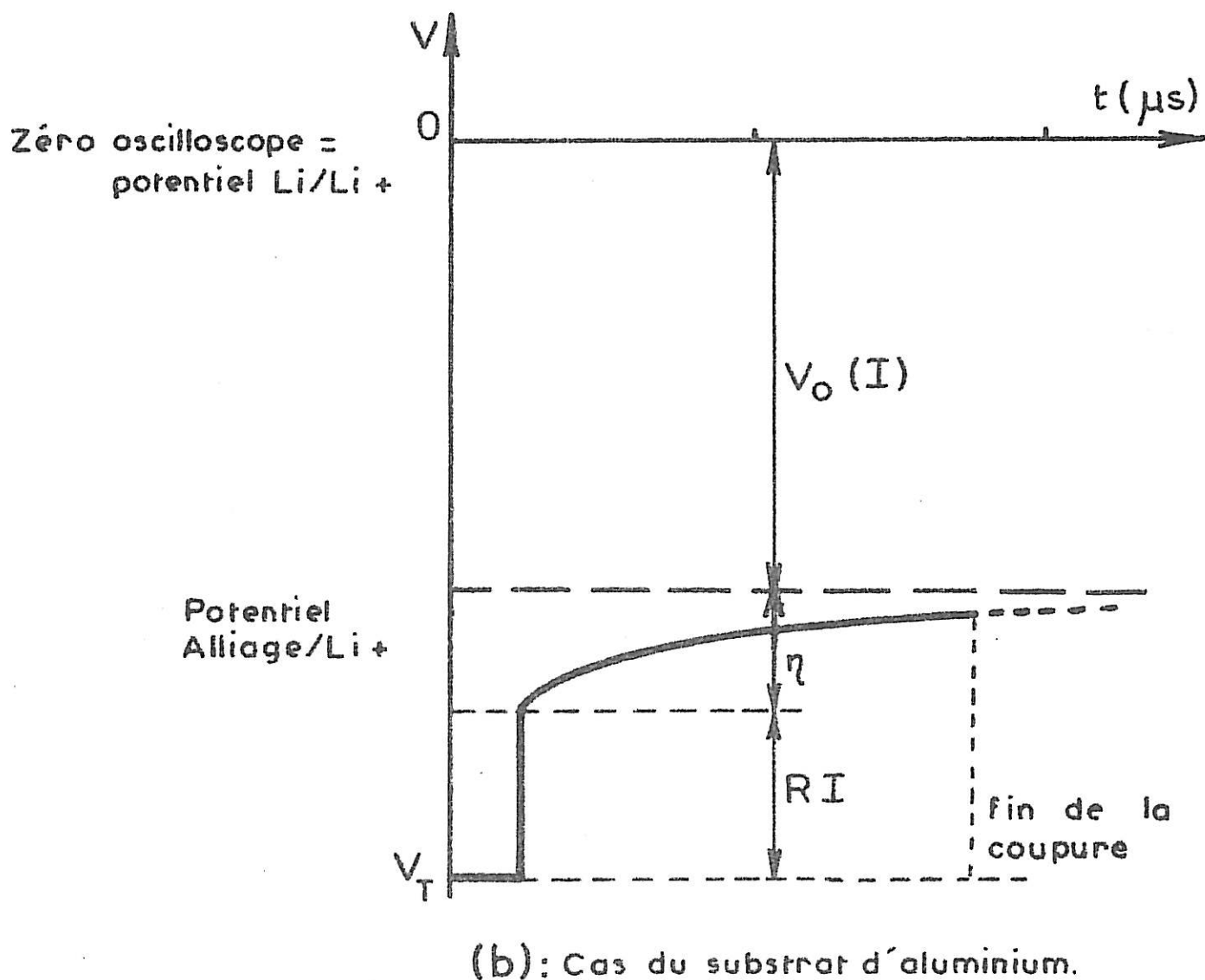
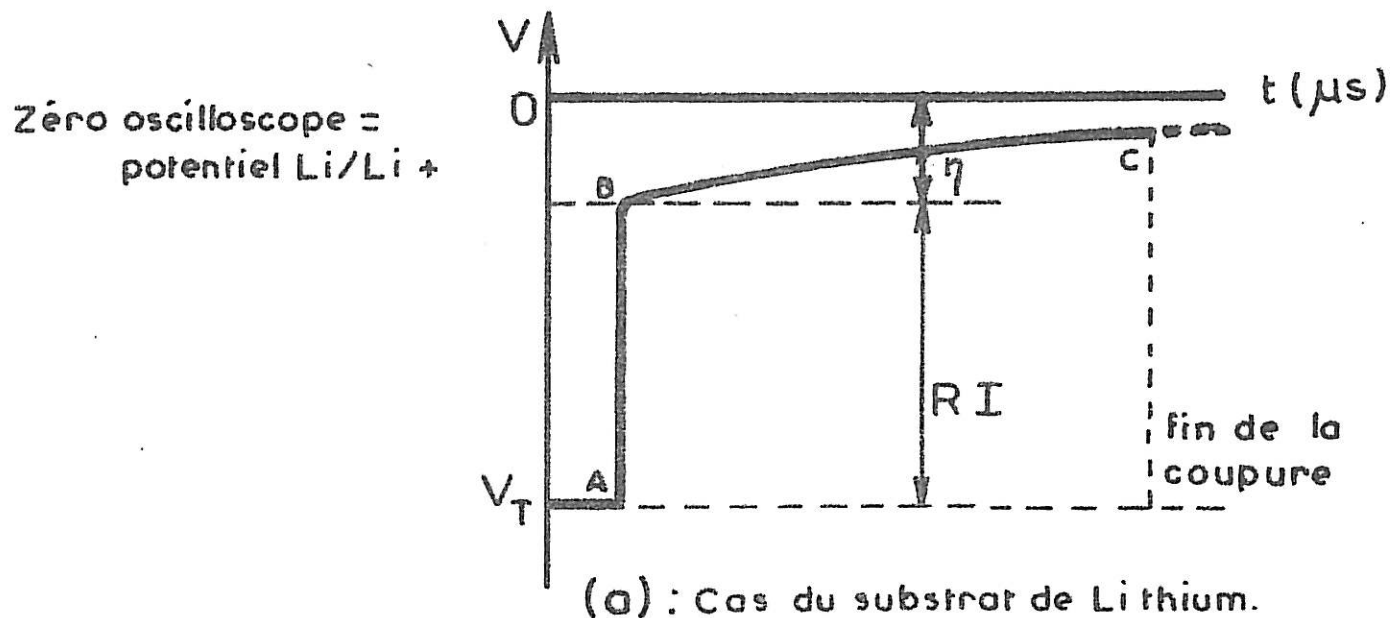
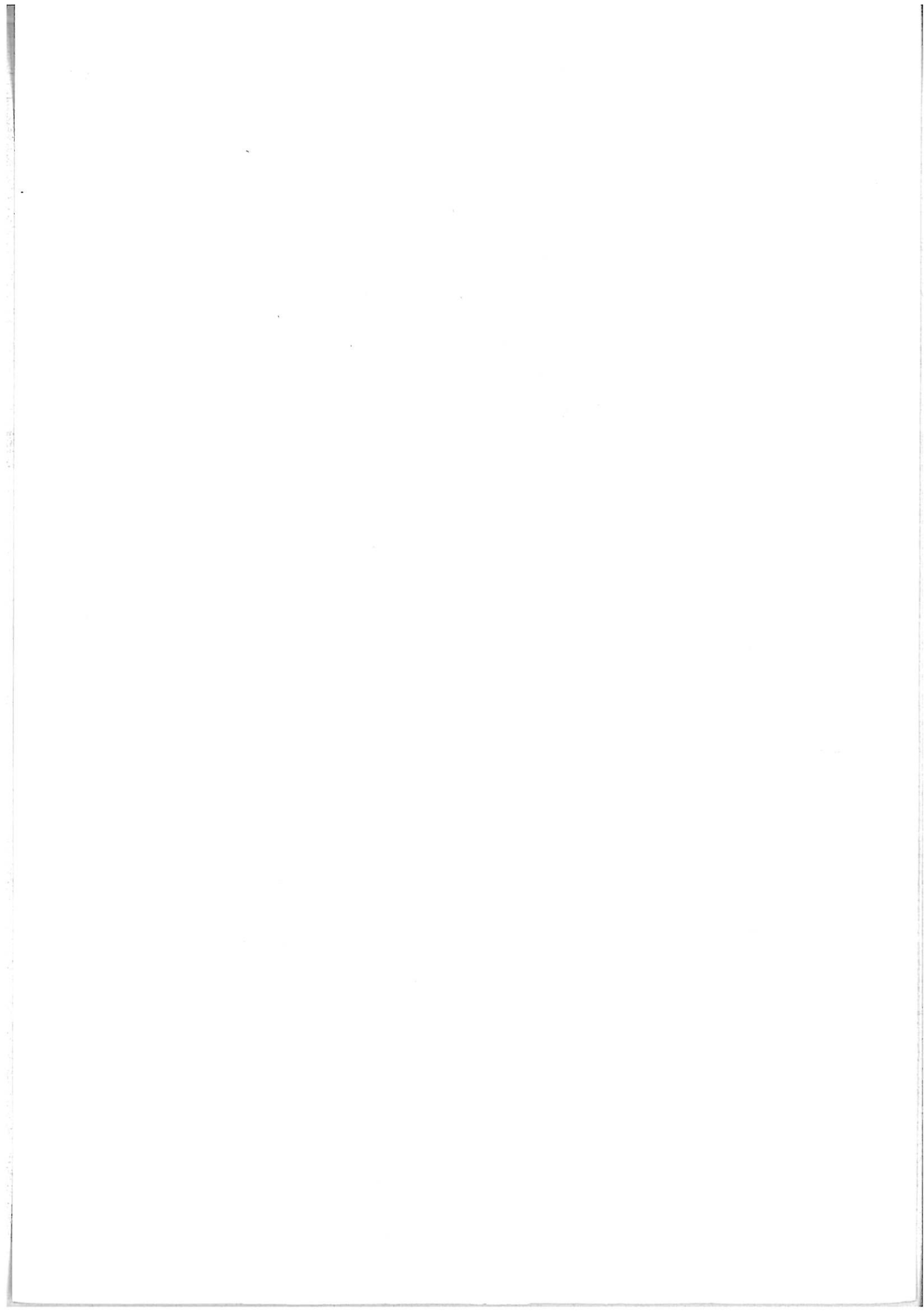
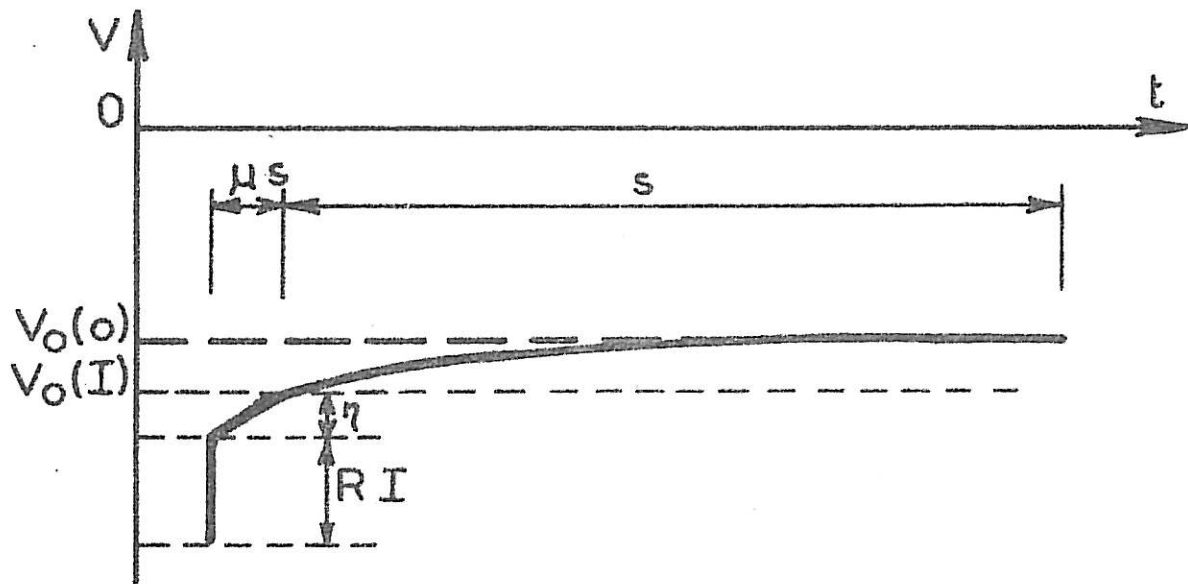
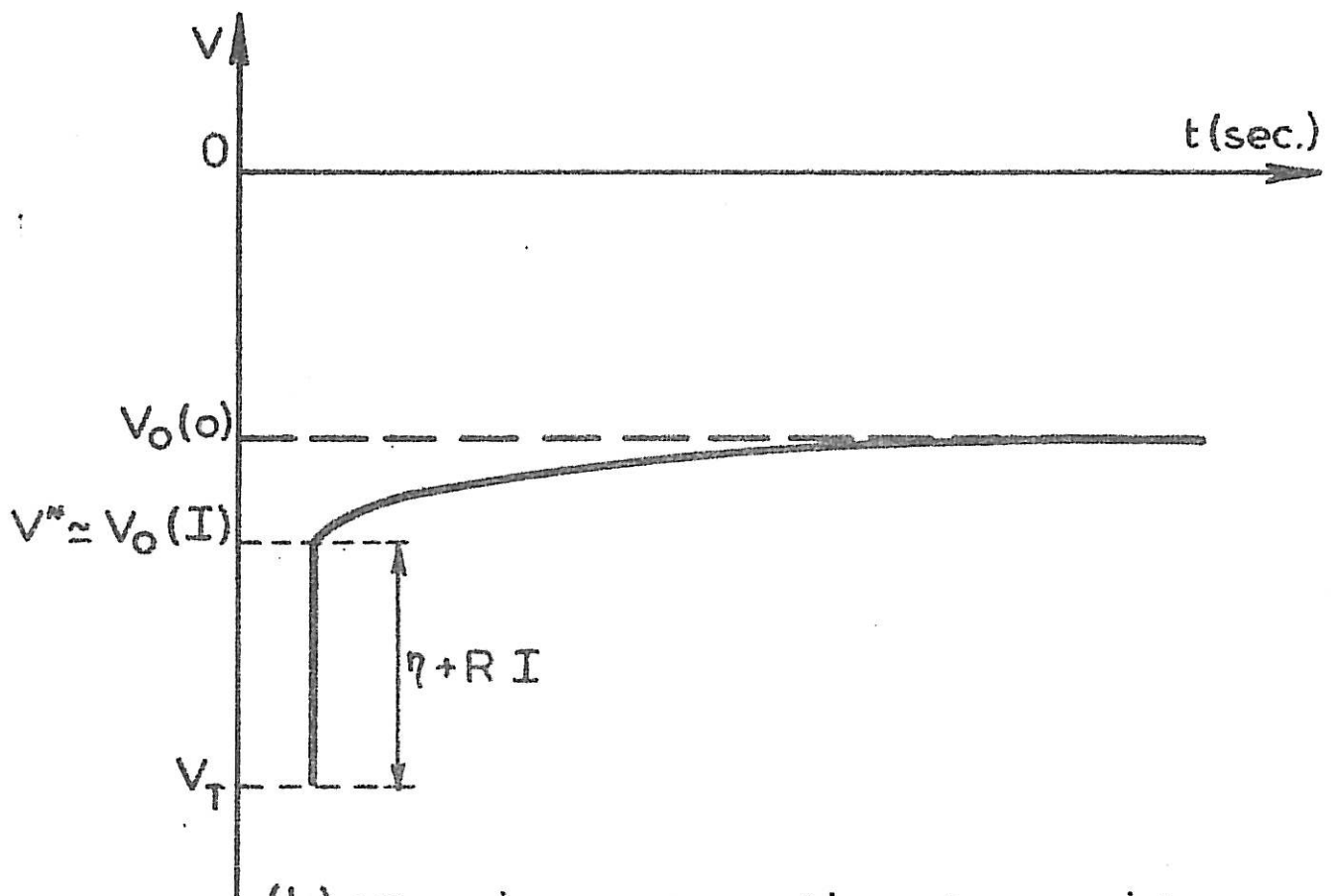


FIG.II.6



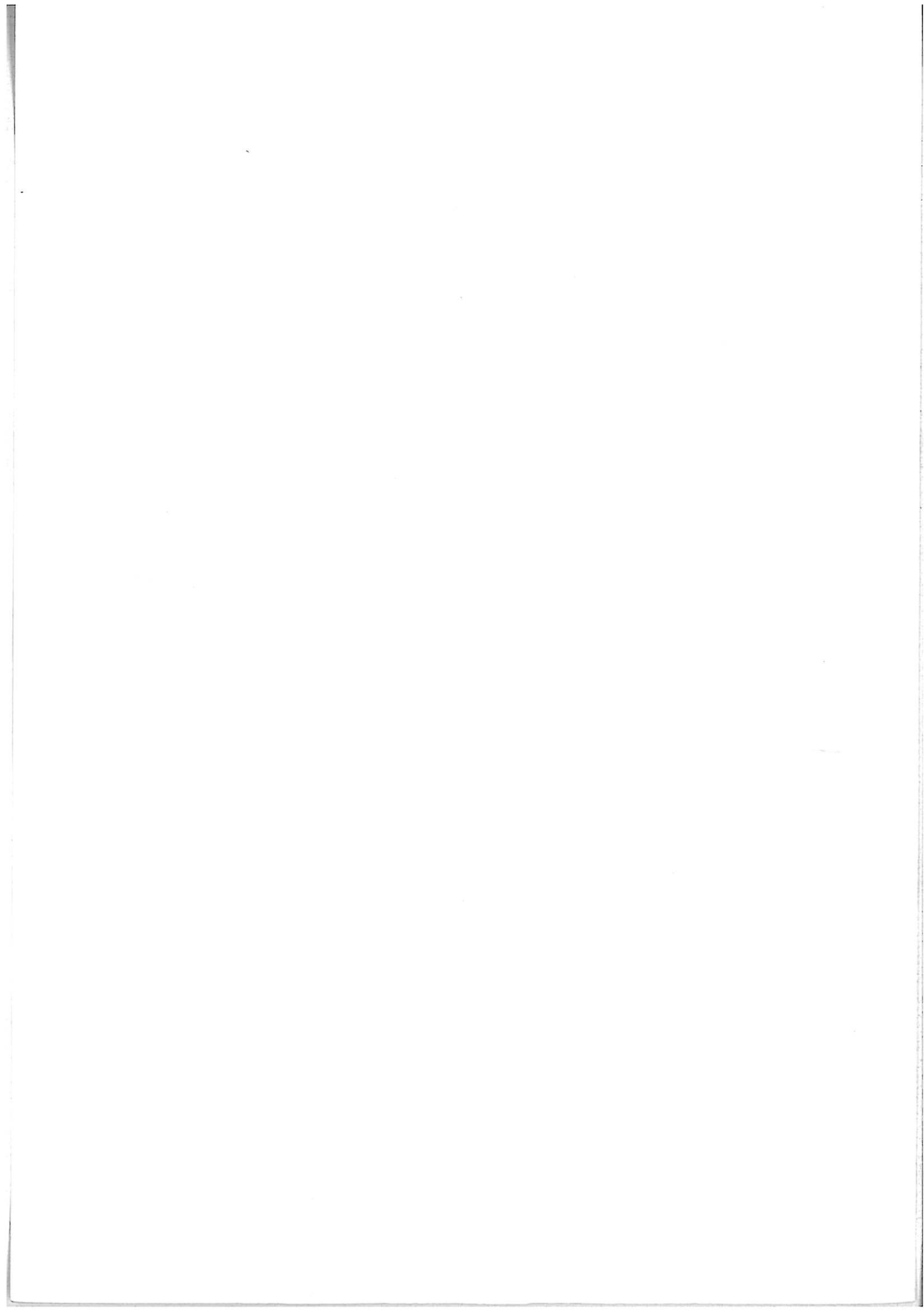


(a) : Evolution du potentiel d'électrode après coupure du courant.



(b) : Enregistrement graphique du potentiel d'électrode après coupure du courant.

FIG.II.7



l'écran de l'oscilloscope (Fig. II.6b) ; en conséquence, la mesure préalable du potentiel  $V_0(I)$  est indispensable pour déterminer la surtension  $\eta$  de l'électrode de travail. Or, nous verrons que le potentiel de l'électrode évolue relativement lentement depuis la valeur  $V_0(I)$  obtenue instantanément après la coupure du courant vers une valeur stationnaire  $V_0(0)$  atteinte après un temps de plusieurs dizaines de secondes (Fig. II.7a). Cette évolution est trop lente pour permettre une observation sur l'écran d'un oscilloscope, la durée de la coupure itérative du courant étant très brève. Nous avons alors utilisé un enregistrement graphique de l'évolution du potentiel d'électrode en fonction du temps, après l'arrêt de l'électrolyse. Compte tenu du temps d'inertie de l'enregistreur graphique, la surtension électrochimique  $\eta$  de l'électrode n'est pas lue directement puisque son évolution ne dure que quelques dizaines de microsecondes. Seuls sont ici observés le potentiel total  $V_T$ , un potentiel "instantané" à courant nul  $V^*$  très proche du potentiel  $V_0(I)$  et l'évolution du potentiel depuis la valeur  $V_0(I)$  jusqu'à la valeur stationnaire  $V_0(0)$ , comme le montre la figure II.7b. La surtension  $\eta$  est alors définie par la relation  $\eta = V_T - RI - V^*$ ,  $RI$  étant définie sur l'écran de l'oscilloscope et  $V^* \approx V_0(I)$  étant déterminée d'après l'enregistrement graphique. La précision sur la valeur de la surtension devient inférieure à 20 % compte tenu des difficultés de mesure des termes  $RI$  et  $V^*$ . Une amélioration de la précision sur le terme de chute ohmique peut être obtenue, ainsi que nous le verrons plus loin, lorsqu'on dispose des diagrammes d'impédance.

#### IV. METHODES D'ETUDE DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

##### 1. Principe de mesure

Dans des conditions de polarisation stationnaire correspondant à un point de la courbe courant-tension, on superpose un signal sinusoïdal à la tension de consigne imposée par le potentiostat. Si l'amplitude  $\Delta V$  du signal est suffisamment faible, la variation de la tension provoque une évolution du courant également sinusoïdale, dont l'amplitude  $\Delta I$  est directement proportionnelle à  $\Delta V$ . On définit alors l'impédance électrochimique par le rapport  $Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$ . La représentation, dans le plan complexe, de cette grandeur  $Z = R - jG$ , pour différentes valeurs de la fréquence  $F$ , constitue le diagramme d'impédance.

L'impédance électrochimique est généralement identifiée à celle d'un ensemble composé d'une résistance pure  $R_e$  (résistance d'électrolyte) placée en série sur circuit constitué d'une capacité  $C_d$  (capacité de double couche) en parallèle avec une impédance faradique  $Z_f$ , traduisant les réactions intervenant à l'électrode. Dans le cas d'une cinétique uniquement déterminée par une réaction de transfert de charge électronique, l'impédance théorique de l'électrode devient équivalente à celle d'un circuit électrique constitué de la capacité  $C_d$  placée en parallèle avec une résistance pure  $R_t$ , dite résistance de transfert de charge. Le calcul de l'impédance se fait alors de la façon suivante :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_t} + jC_d\omega = \frac{1 + jR_tC_d\omega}{R_t}$$

soit 
$$Z = \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2} - j \cdot \frac{R_t C_d \omega}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2} = R - jG$$

d'où 
$$R = \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2}$$

et 
$$G = \frac{R_t C_d \omega}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2}$$

Pour la fréquence  $F_0$  correspondant au sommet du demi-cercle représentatif de cette impédance  $Z$ , tel que  $R = G = \frac{R_t}{2}$ ,  $R_t$  et  $C_d$  sont reliés simplement par l'équation (1) :

$$R_t \cdot C_d \cdot \omega_0 = 1 \quad ,$$

avec  $\omega_0 = 2\pi F_0$ . Pour les autres valeurs des fréquences  $F$ , la capacité  $C_d$  peut être calculée à partir de la mesure de  $R$  (axe réel) :

$$R = \frac{R_t}{1 + R_t^2 C_d^2 \omega^2} \rightarrow C_d = \frac{1}{2\pi F R_t} \cdot \frac{R_t - R}{R} \quad (2)$$

## 2. Dispositif expérimental

Pour obtenir l'impédance électrochimique, nous avons utilisé une technique de mesure faisant appel à un analyseur de fonction de transfert SCHLUMBERGER 1174 fonctionnant dans une large gamme de fréquences  $10^{+6}$  Hz -  $10^{-4}$  Hz (Fig. II.8).

Pour pallier deux difficultés majeures présentées par la mesure de l'impédance du système électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$  -longueur de câblage importante du fait de la position de la cellule d'électrolyse dans la boîte à gants, résistance d'électrolyte élevée de la solution aprotique utilisée-, nous avons modifié le circuit de mesure classique [47][48].

*a. Amplification des modulations alternatives* : Deux amplificateurs différentiels  $g$  de gain identique ont été placés à l'intérieur de la boîte à gants le plus près possible de la cellule d'électrolyse afin d'amplifier les signaux alternatifs de courant  $\Delta I$  et de tension  $\Delta V$  pour réduire efficacement le niveau de bruit. L'élimination des tensions continues à la sortie de ces amplificateurs est obtenue à l'aide de décaleurs d'origine qui peuvent être commandés de l'extérieur de la boîte à gants ; cette opération est contrôlée par l'observation des tensions amplifiées à l'oscilloscope. L'impédance  $Z$  du système est définie directement à partir du rapport  $\frac{Y}{X}$  des variations alternatives de courant et de tension mesurée entre l'électrode de travail et une électrode de référence de lithium. La valeur est donnée suivant la représentation complexe  $A + jB$  par l'analyseur de fonction de transfert, sous forme digitale avec trois digits pour chaque voie, la sensibilité étant la même sur les deux voies.

*b. Compensation partielle de la chute ohmique* : Etant donné la valeur importante de la résistance d'électrolyte devant celle de la résistance de polarisation de l'électrode, l'impédance électrochimique n'a pu être obtenue qu'après décalage du potentiel de référence de mesure. Dans ce but, le montage réalisé permet de soustraire de façon analogique de la modulation en tension  $\Delta V$  un terme de chute ohmique  $R_0 \Delta I$  à partir d'une résistance étalonée  $R_0$  (résistance de compensation) placée dans le circuit de la contre-



électrode. 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 :

$$\begin{aligned} R &= A'R_0 + R_0 \\ G &= B'R_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Remarque : La technique de mesure que nous avons utilisée élimine la majeure partie du bruit et nous a permis de travailler à bas niveau avec un rapport signal alternatif / signal continu faible. Cela est nécessaire pour opérer dans des conditions de linéarité permettant de conserver un sens à la notion d'impédance. Nous avons déterminé le niveau de signal au-delà duquel il n'y a plus proportionnalité entre signal et réponse et nous avons opéré en-dessous de ce niveau. Le seuil trouvé, pour le cas le plus critique correspondant à la courbure maximale de la courbe courant-tension, est voisin de 15 mV à 0,1 Hz ; à fréquence plus élevée, ce niveau croît. Toutes les expériences ont été effectuées avec une tension alternative inférieure ou égale à 10 mV crête à crête.

### 3. Tests de fiabilité de la méthode

a. Etude d'un circuit fictif : Le montage utilisé a été testé en traçant le diagramme d'impédance d'un circuit fictif sensiblement équivalent au système électrochimique réel dont les éléments ont été déterminés par une mesure préliminaire. Ce circuit représentatif d'une réaction de transfert de charge est constitué d'une capacité  $C_d$  de 1,5  $\mu\text{F}$  placée en parallèle sur une résistance  $R_t$  de 25  $\Omega$  ; la résistance de l'électrolyte  $R_e$  est de 150  $\Omega$  (Fig. II.9).

Le diagramme obtenu avec une résistance de compensation  $R_0 = 100 \Omega$  est constitué d'un seul demi-cercle capacitif prolongé d'une boucle inductive

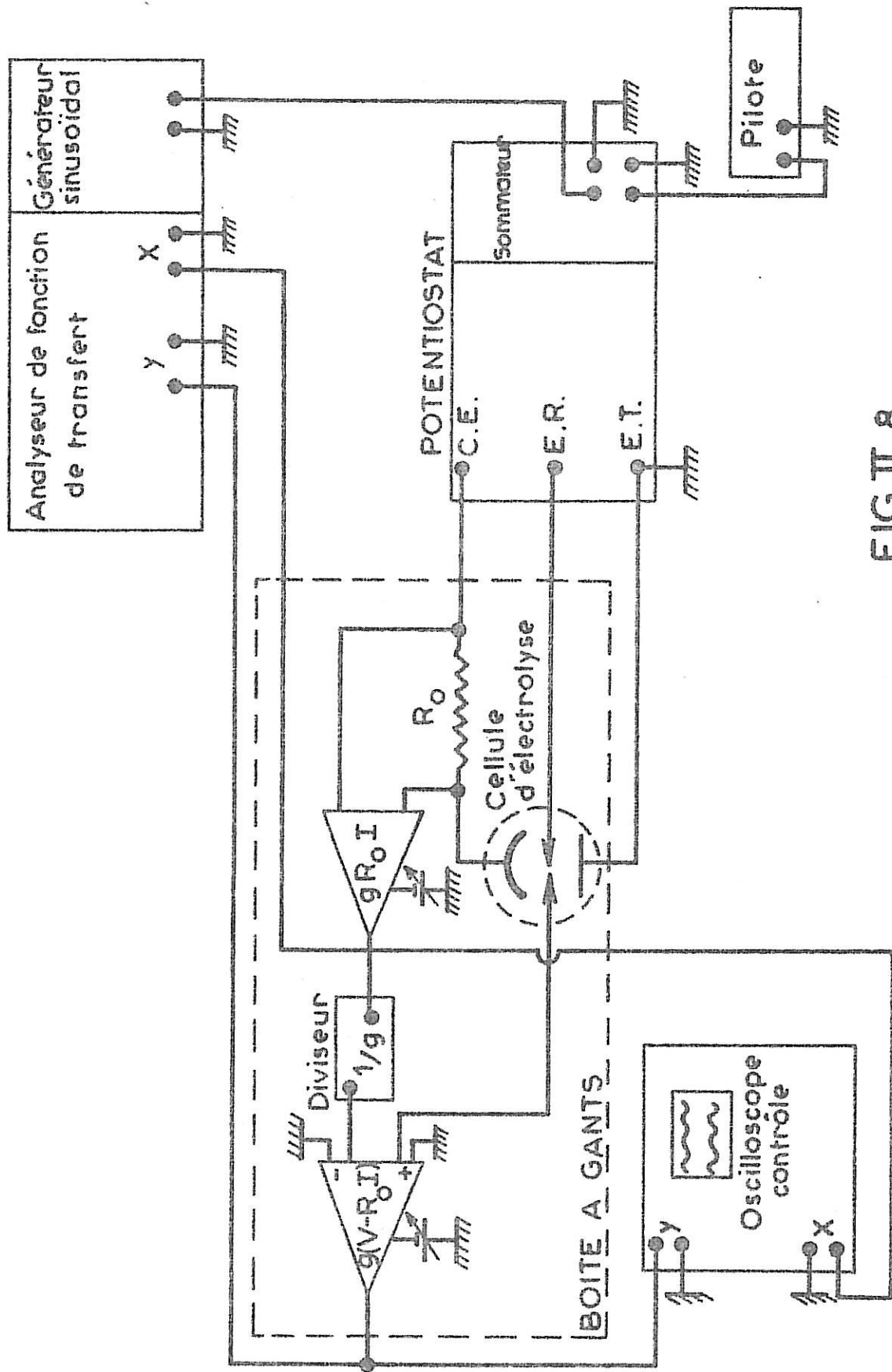
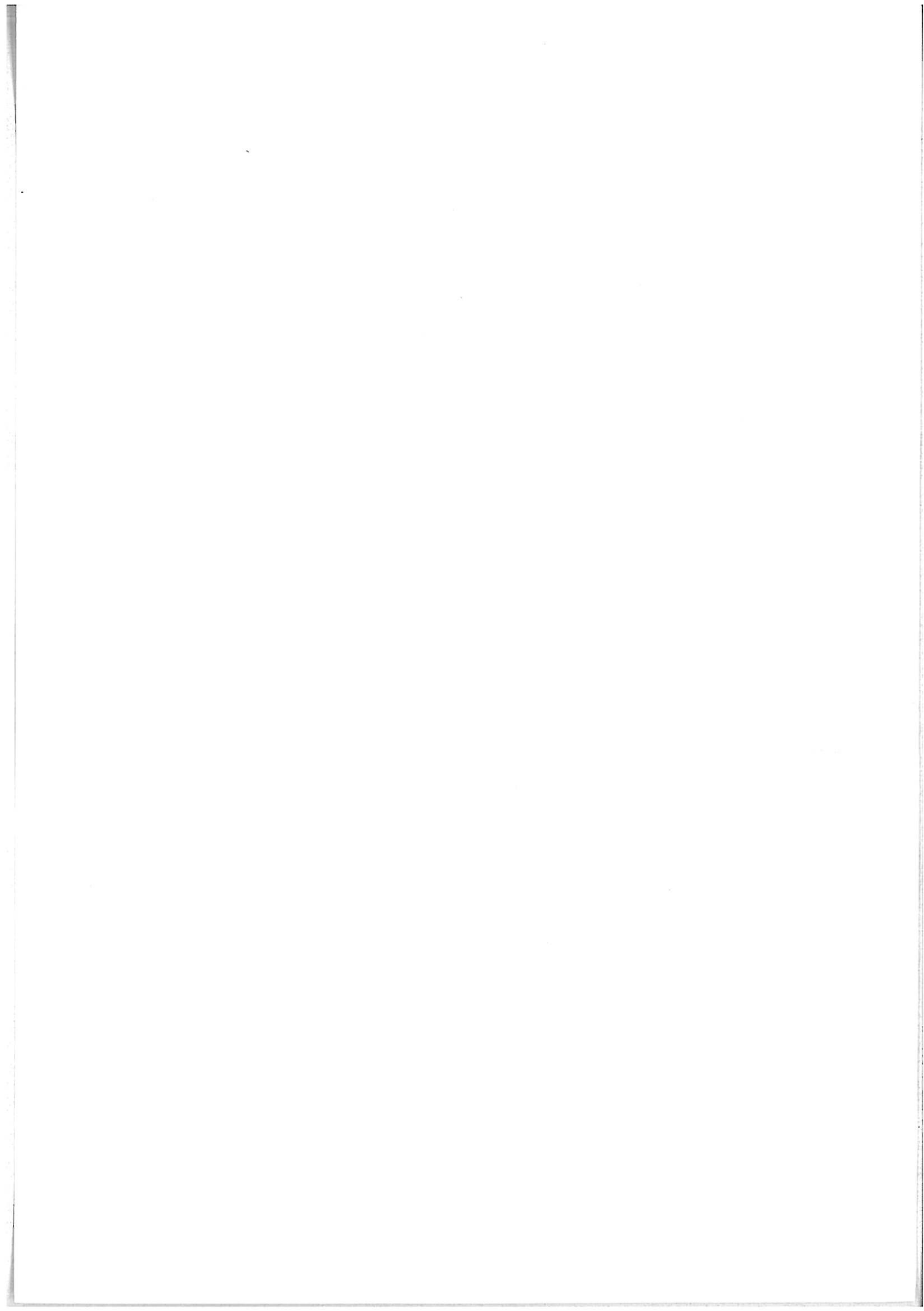


FIG.II.8



qui apparaît aux fréquences supérieures à  $5 \cdot 10^4$  Hz (Fig. II.9a). Cette boucle supplémentaire, qui est due au câblage reliant la cellule placée dans la boîte à gants à l'analyseur de fonction de transfert, ne perturbe pas le tracé de la boucle capacitive caractéristique de l'impédance du circuit fictif étudié. En effet, le demi-cercle qui est centré sur l'axe réel permet de retrouver les valeurs des résistances  $R_e = 150 \Omega$  et  $R_t = 25 \Omega$  (respectivement obtenues en haute et basse fréquences) égales, à une incertitude de mesure de 1 % près, à celles des résistances étalons du circuit fictif. De même, la valeur de la capacité déterminée pour la fréquence caractéristique  $F_0$  est égale à la valeur de la capacité étalon utilisée  $C_d = 1,5 \mu\text{F}$ . La dispersion des valeurs de cette capacité calculées à partir de la relation (2) reste faible, dans un large domaine de fréquences.

L'influence de l'utilisation de résistances de compensation plus élevées ( $R_0 = 160 \Omega, 170 \Omega, 200 \Omega$ ) a également été étudiée ; les valeurs mesurées de  $R_e$ ,  $R_t$  et  $C_d$  s'écartent légèrement des valeurs étalons. Il apparaît donc qu'une sous-compensation correspondant à une résistance  $R_0 = 100 \Omega$  soit la plus satisfaisante ; une telle valeur sera ultérieurement utilisée lors des mesures de l'impédance de l'électrode.

Les conditions précédentes ne sont valables que si l'électrode de référence de lithium utilisée dans la cellule d'électrolyse pouvait être considérée comme ayant une impédance nulle. Le diagramme d'impédance d'électrode (Fig. II.9) obtenu pour différentes valeurs de résistances insérées dans le circuit de l'électrode de référence ( $R_{ER} = 50 \Omega, R_{ER} = 150 \Omega, R_{ER} = 500 \Omega$ ) afin de simuler son impédance non nulle présente un second arc de cercle capacitif pour des fréquences supérieures à  $10^4$  Hz, ce qui donne lieu à un décalage de fréquences sur le demi-cercle caractéristique du circuit  $R_t - C_d$ . Cette étude montre la nécessité d'éviter le passage du courant de polarisation dans l'électrode de référence.

*b. Etude de la cellule réelle* : L'étude du diagramme d'impédance de l'électrode de lithium, en un point de polarisation à la surtension de 50 mV, définie à partir d'une électrode de référence reliée au potentiostat, présente plusieurs boucles (Fig. II.10a) dont l'origine a pu être analysée compte tenu des résultats relevés à l'aide du circuit fictif :

- un arc de cercle capacitif, pour des fréquences inférieures à 20 KHz, qui correspond au diagramme attendu du transfert de charge pour la réaction  $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$ .

- un autre arc de cercle capacitif, pour des fréquences supérieures à 20 KHz, qui est dû à l'impédance non négligeable de l'électrode de référence de lithium. Cette perturbation correspond bien, d'après le diagramme réalisé à partir du circuit fictif, à une impédance de 150  $\Omega$  de l'électrode de référence, comparable à celle de l'électrode de travail.

- un arc inductif, pour des fréquences supérieures à  $5 \cdot 10^5$  Hz, caractéristique de l'impédance du câblage.

Pour réduire considérablement l'influence de l'impédance de l'électrode de référence en haute fréquence, une méthode consiste à utiliser une seconde électrode de référence identique à la première électrode de référence mais non utilisée pour le maintien du régime potentiostatique et donc reliée uniquement par l'intermédiaire d'un amplificateur différentiel à l'analyseur de fonction de transfert. Ce montage (Fig. II.8) permet d'obtenir un demi-cercle capacitif représentatif du système électrochimique étudié (Fig. II.10b) et une boucle inductive caractéristique des perturbations apportées par le câblage en très haute fréquence. Toutefois, malgré la présence de cette dernière boucle, comme dans le cas du circuit fictif, la mesure de la résistance d'électrolyte n'est pratiquement pas perturbée ; on retrouve à 1 % près la valeur obtenue par la méthode de coupure itérative du courant. Dans ces conditions, ce montage avec une deuxième électrode de référence indépendante du circuit de régulation du potentiostat permet de tracer correctement les diagrammes d'impédance du système électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$  en différents points de polarisation.

Par ailleurs, la valeur la plus probable de la capacité de double couche du système électrochimique ne peut être définie qu'au point correspondant à la fréquence caractéristique  $F_0$  (maximum de la composante imaginaire du diagramme) du fait d'une dispersion relativement importante de la capacité en fonction de la fréquence, ce qui est communément observé lors des études des diagrammes d'impédance de différents systèmes électrochimiques [50]. Nous utiliserons donc cette méthode de détermination de la capacité de double couche, lors des mesures ultérieures.

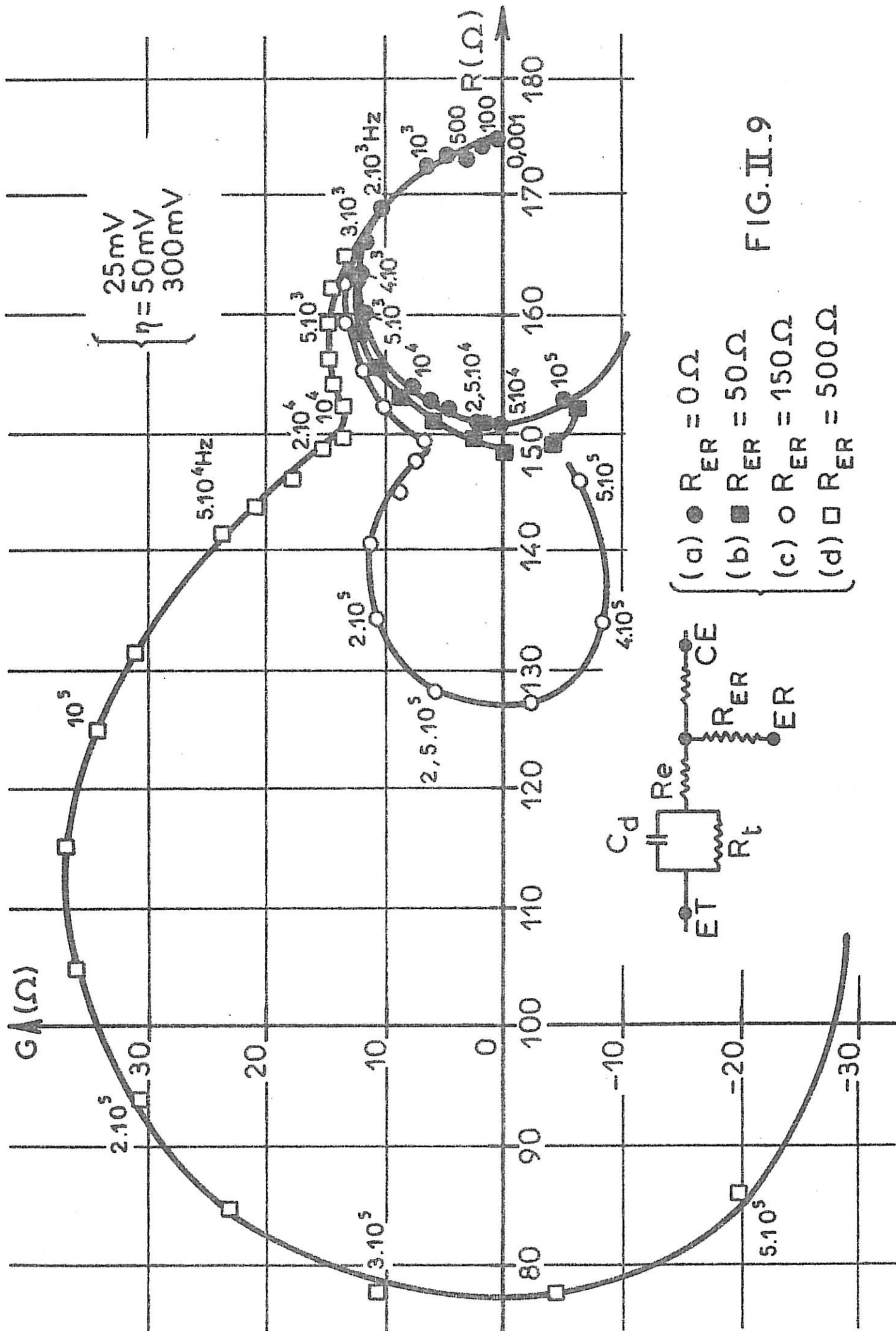
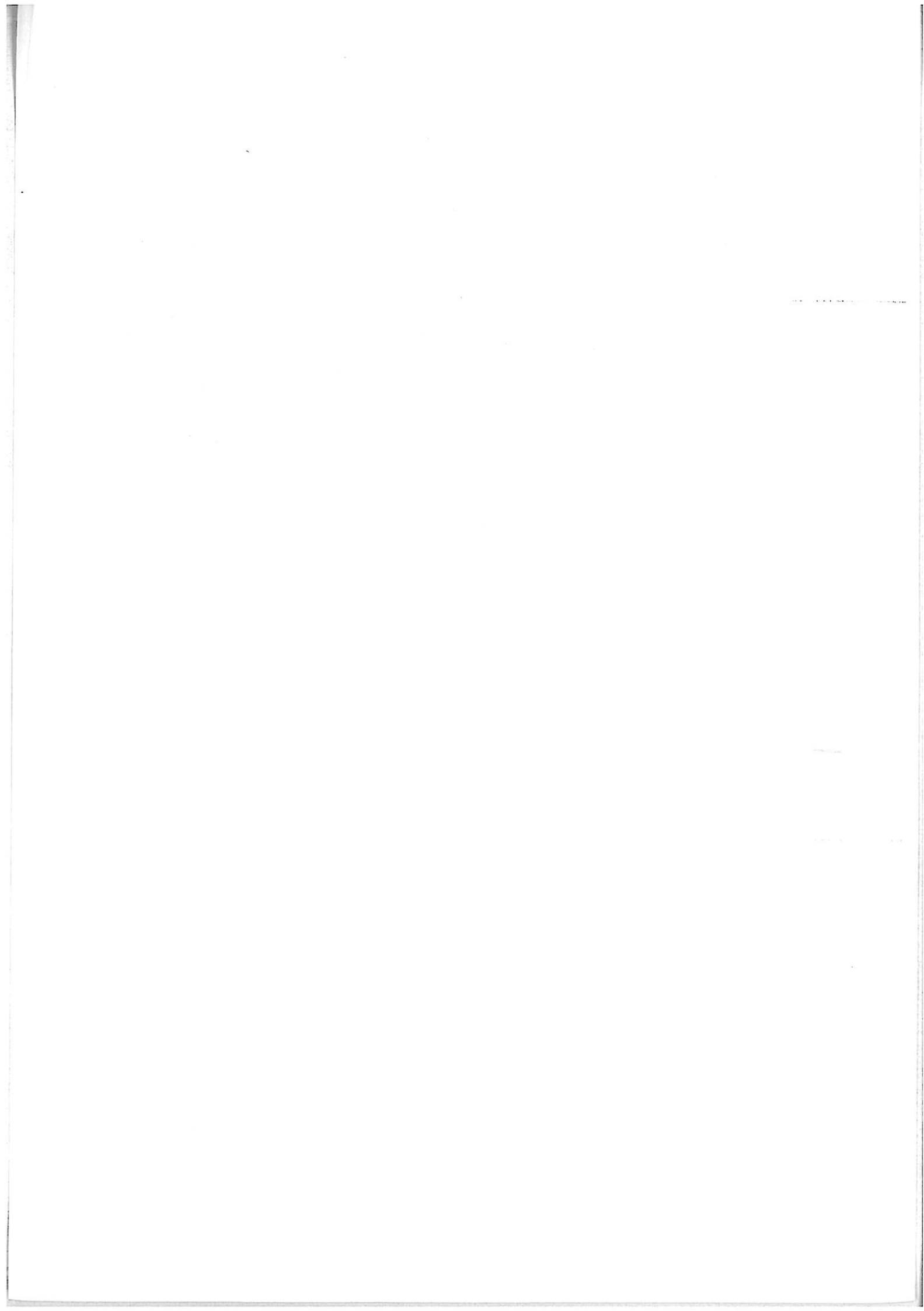
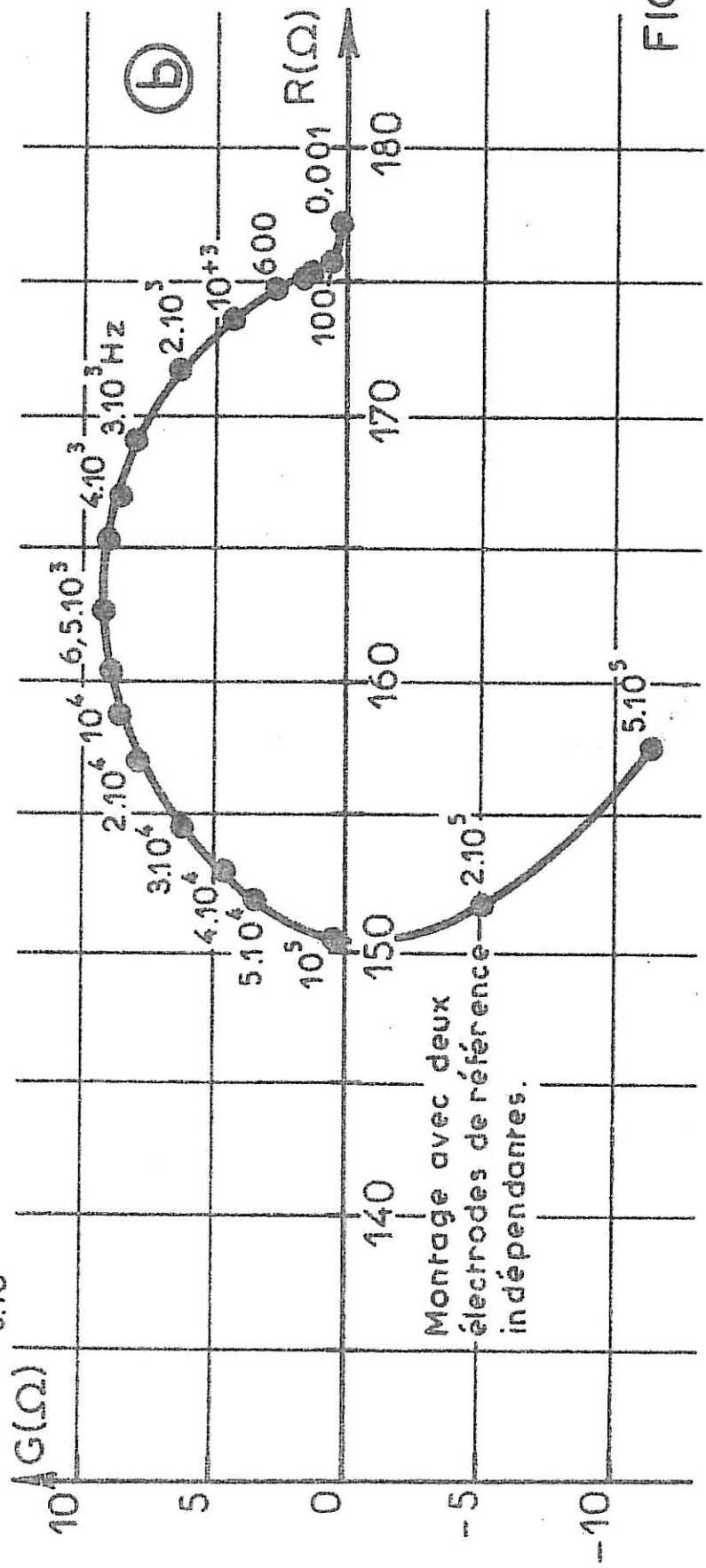
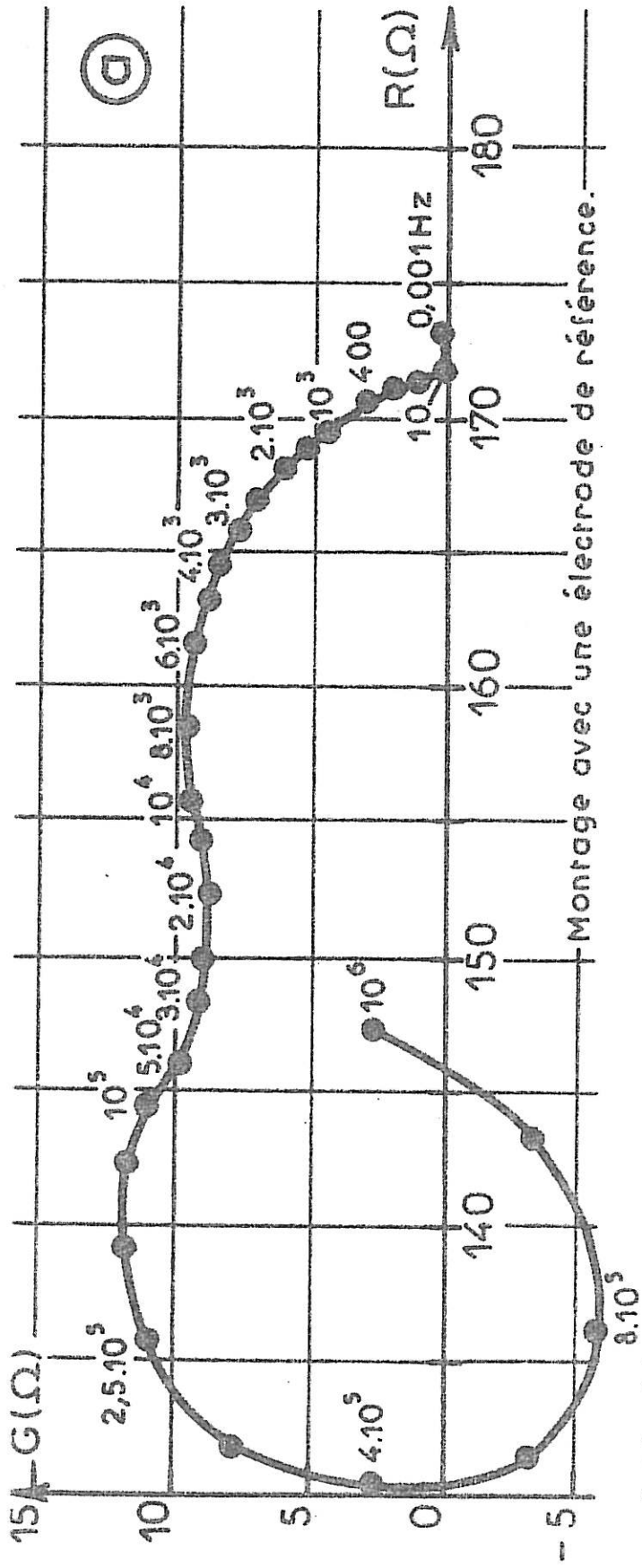


FIG. II.9

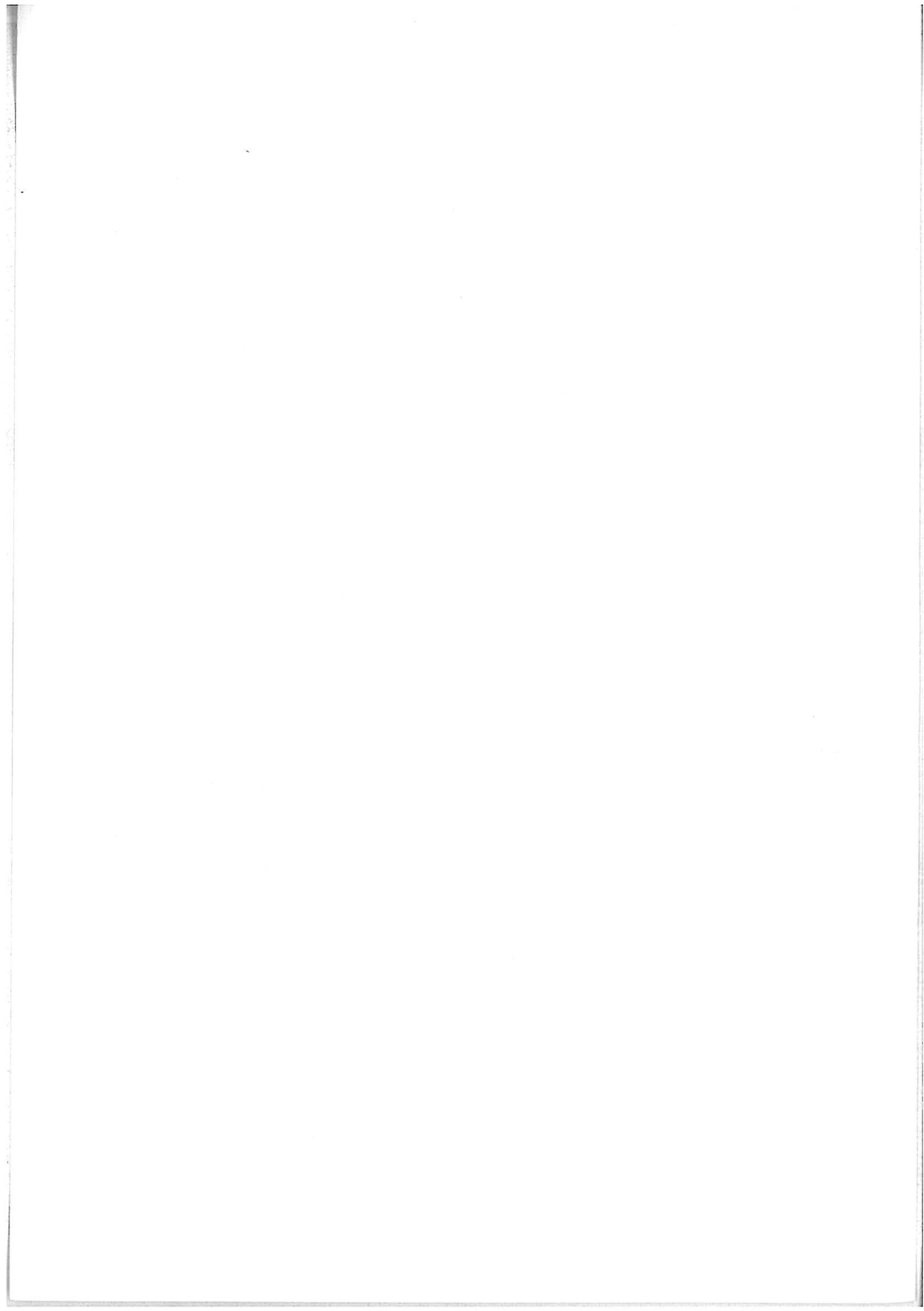




F(Hz)	$C_d(\mu F)$
$5 \cdot 10^4$	0,50
$4 \cdot 10^4$	0,47
$3 \cdot 10^4$	0,47
$2 \cdot 10^4$	0,56
$10^4$	0,89
$8 \cdot 10^3$	0,97
$6 \cdot 5 \cdot 10^3$	0,99
$5 \cdot 10^3$	1,02
$4 \cdot 10^3$	1,12
$3 \cdot 10^3$	1,13
2,10	1,35
$10^3$	2,07
600	2,58
400	3,25
200	4,55
100	5,71

FIG. II .10





## - ANNEXE I -

DETERMINATION GRAPHIQUE DE LA DENSITE DE COURANT D'ECHANGE  $J_0$   
ET DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHARGE  $\alpha$

La cinétique de la réaction de transfert de charge monoélectro-  
 nique 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 :

$$J = J_a + J_c = J_0 \cdot [\exp(\alpha f \eta) - \exp(-(1-\alpha) f \eta)] \quad (1)$$

avec  $f = \frac{F}{RT}$ , dans laquelle  $J$  est la densité de courant globale,  $\eta$  la

surtension d'activation due au champ électrique créé par la tension appliquée,  
 $\alpha$  le coefficient de transfert de charge anodique,  $J_0$  la densité de courant  
 d'échange correspondant à l'activité  $a_{\text{Li}^+}$  de l'ion  $\text{Li}^+$  dans la solution  
 utilisée et à l'activité  $a_{\text{Li}}$  de l'atome  $\text{Li}$  dans le substrat utilisé.

### I. CAS DU SUBSTRAT DE LITHIUM

L'activité  $a_{\text{Li}}$  du lithium sur un substrat massif de lithium reste  
 invariante et correspond à son activité standard  $a_{0\text{Li}}$ . La densité de  
 courant d'échange  $J_0$  ne dépend plus que de l'activité  $a_{\text{Li}^+}$  des ions lithium  
 à l'interface métal/électrolyte, selon la relation :

$$\text{Log } J_0 = \alpha \cdot \text{Log } C_{\text{Li}^+} + \text{cste} \quad (2)$$

si l'on confond l'activité  $a_{\text{Li}^+}$  et la concentration  $C_{\text{Li}^+}$ .

Selon les domaines de surtension  $\eta$ , différentes méthodes de traitement de  
 l'équation (1) peuvent être utilisées afin de déterminer les paramètres  
 cinétiques  $\alpha$ ,  $J_0$ .

### 1. Surtensions inférieures à 5 mV (micropolarisation)

L'équation (1) se simplifie en limitant le développement des exponentielles au premier terme de leur série :

$$J = J_0 \cdot [1 + (\alpha f \eta) - 1 + (1 - \alpha) f \eta] \Rightarrow \boxed{J = J_0 f \eta} \quad (3)$$

On obtient ainsi une relation linéaire entre la surtension  $\eta$  et la densité de courant  $J$ .

L'erreur systématique amenée par la linéarisation de l'exponentielle dépend de la valeur de  $\alpha$  ; pour  $\alpha = 0,5$ , cette erreur reste inférieure à 4% pour la surtension de 15 mV.

### 2. Surtensions supérieures à 50 mV

Dans le cas d'une forte polarisation, anodique ou cathodique, l'une des deux exponentielles de l'équation (1) devient prédominante devant l'autre.

Si la surtension  $\eta$  est positive, la densité de courant s'écrit :

$$J = J_a = J_0 \exp(\alpha f \eta), \text{ d'où } \boxed{\text{Log } J_a = \text{Log } J_0 + \alpha f \eta} \quad (4)$$

Pour les surtensions négatives :

$$J = J_c = J_0 \exp[-(1 - \alpha) f \eta], \text{ d'où } \boxed{\text{Log } J_c = \text{Log } J_0 - (1 - \alpha) f \eta} \quad (5)$$

Les représentations de ces expressions constituent les droites de Tafel, dont les pentes fournissent les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique, et l'ordonnée à l'origine la densité de courant d'échange  $J_0$ .

### 3. Surtensions comprises entre 5 et 50 mV

Dans ce domaine de surtension, les simplifications précédentes ne sont plus envisageables, L'équation (1) peut alors être écrite de la façon suivante afin de conduire à une représentation graphique linéaire :

$J = J_0 \cdot \exp(\alpha f \eta) [1 - \exp(-f \eta)]$  ; en introduisant une densité de courant corrigée d'un terme exponentiel fonction de la surtension  $J_a^* = \frac{J}{1 - \exp(-f \eta)}$

→  $J_a^* = J_0 \cdot \exp(\alpha f \eta)$  d'où

$$\boxed{\text{Log } J_a^* = \text{Log } J_0 + \alpha f \eta} \quad (6)$$

On définit, de même, une densité de courant cathodique corrigée  $J_c^*$

$$\boxed{\text{Log } J_c^* = \text{Log } J_0 - (1-\alpha) f \eta} \quad (7)$$

Les valeurs de la densité de courant d'échange et du coefficient de transfert sont alors obtenues graphiquement de la même façon que précédemment.

## II. CAS DU SUBSTRAT D'ALUMINIUM

L'activité  $a_{Li}$  du lithium dans l'électrode aluminium-lithium ne peut plus être confondue avec son activité standard  $a_{0Li}$ .

La relation (2) s'écrit :

$$\boxed{\text{Log } J_0 = \alpha \cdot \text{Log } \frac{a_{Li^+}}{a_{0Li^+}} + (1-\alpha) \cdot \text{Log } \frac{a_{Li}}{a_{0Li}} + \text{Log } J_{0,0}} \quad (8)$$

$J_{0,0}$  étant la densité de courant d'échange correspondant aux activités standard  $a_{0Li^+}$  et  $a_{0Li}$ .

Si l'on confond activité et concentration des ions dans la solution, la relation (8) devient :

$$\text{Log } J_0 = \alpha \cdot \text{Log } C_{\text{Li}^+} + (1-\alpha) \cdot \text{Log } \frac{a_{\text{Li}}}{a_{\text{OLi}}} + \text{Log } J_{0,0} \quad (9)$$

Pour une concentration constante molaire en ions  $\text{Li}^+$  à l'interface, la relation (9) s'écrit :

$$\text{Log } J_0 = (1-\alpha) \cdot \text{Log } \frac{a_{\text{Li}}}{a_{\text{OLi}}} + \text{Log } J_{0,0} \quad (10)$$

Une mesure du rapport des activités du lithium  $\frac{a_{\text{Li}}}{a_{\text{OLi}}}$  est donnée par la

différence de potentiel  $V_0(J) - V_0(0)$ , qui représente le glissement du potentiel d'équilibre du système  $(\text{Li})_{\text{Al}} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$  dû à la modification de l'activité du lithium dans l'alliage, selon la relation de Nernst :

$$V_0(J) = V_0(0) + \frac{1}{f} \text{Log } \frac{a_{\text{OLi}}}{a_{\text{Li}}} \quad (11)$$

La densité de courant d'échange s'écrit, d'après (10) et (11) :

$$\text{Log } J_0 = f(1-\alpha) (V_0(0) - V_0(J)) + \text{Log } J_{0,0} \quad (12)$$

et l'équation électrochimique classique (1) devient

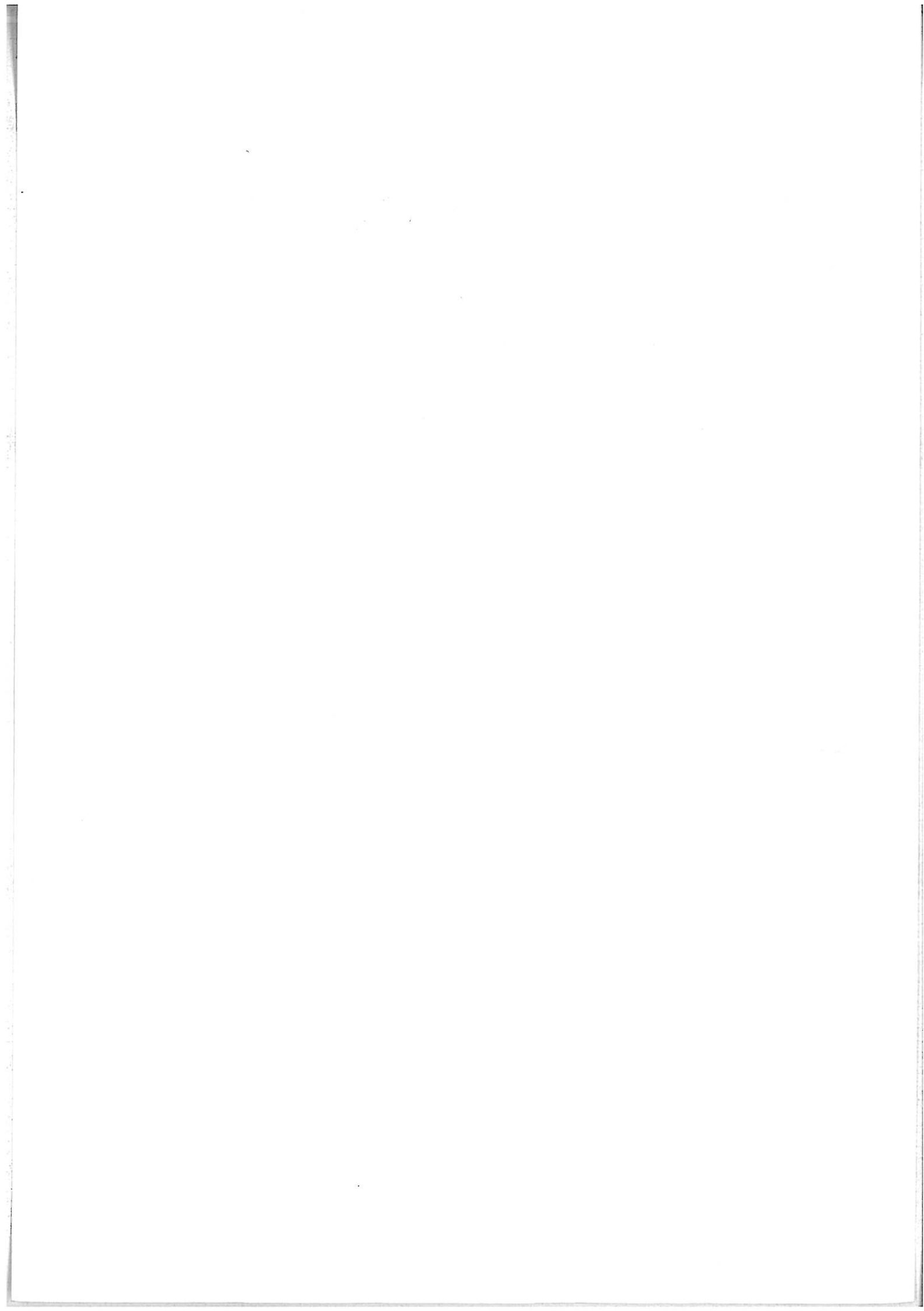
$$J = J_{0,0} \exp[ f(1-\alpha) (V_0(0) - V_0(J)) ] \cdot [ \exp(\alpha f \eta) - \exp - (1-\alpha) f \eta ] \quad (13)$$

Les différentes méthodes de simplification précédemment décrites restent valables. Dans le domaine de micropolarisation, qui est le seul étudié dans le cas de l'alliage aluminium-lithium, l'équation (13) devient :

$$J = J_{0,0} \cdot \left( \frac{a_{\text{Li}}}{a_{\text{OLi}}} \right)^{1-\alpha} \cdot f \eta = J_{0,0} \cdot \exp[ f(1-\alpha) (V_0(0) - V_0(J)) ] \cdot f \eta \quad (14)$$

On peut alors représenter la courbe donnant la "densité de courant standard", c'est-à-dire rapportée à une activité standard de référence du lithium dans l'alliage, en fonction de la surtension selon

$$J_{St} = J \cdot \left( \frac{a_{0Li}}{a_{Li}} \right)^{1-\alpha} = J_{0,0} \cdot f \cdot \eta \quad (15)$$



- ANNEXE II -

DETERMINATION DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT  $R_t$

ETUDE DE SON EVOLUTION A PARTIR D'ABAQUES

1. Surtensions inférieures à 5 mV

Dans ce domaine de surtensions, pour un substrat de lithium, la résistance de transfert s'écrit, d'après la relation (3) :

$$\boxed{\frac{1}{\frac{\partial J}{\partial \eta}} = R_t = \frac{1}{fJ_0}} \quad (16) ; \text{ elle représente la pente de la droite}$$

de polarisation.

Pour un substrat d'aluminium, cette relation devient, d'après (14) :

$$\boxed{R_t = \frac{1}{fJ_{0,0}} \frac{1}{\exp[f(1-\alpha)(V_0(0) - V_0(J))]} } \quad (17)$$

2. Surtensions supérieures à 50 mV

Les dérivées des équations (4) et (5) fournissent dans le cas du substrat de lithium les valeurs des résistances de transfert :

$$\frac{\partial J_a}{J_a} = \alpha f \partial \eta \quad , \quad \text{d'où} \quad \boxed{R_t = \frac{1}{\alpha f J_a}} \quad \text{ou} \quad \boxed{R_t = \frac{1}{-(1-\alpha) f J_c}} \quad (18)$$

L'abaque (a) permet de déterminer les valeurs de  $R_t$  en fonction des valeurs de  $\alpha$  et  $J$ .



3. Surtensions comprises entre 5 et 50 mV

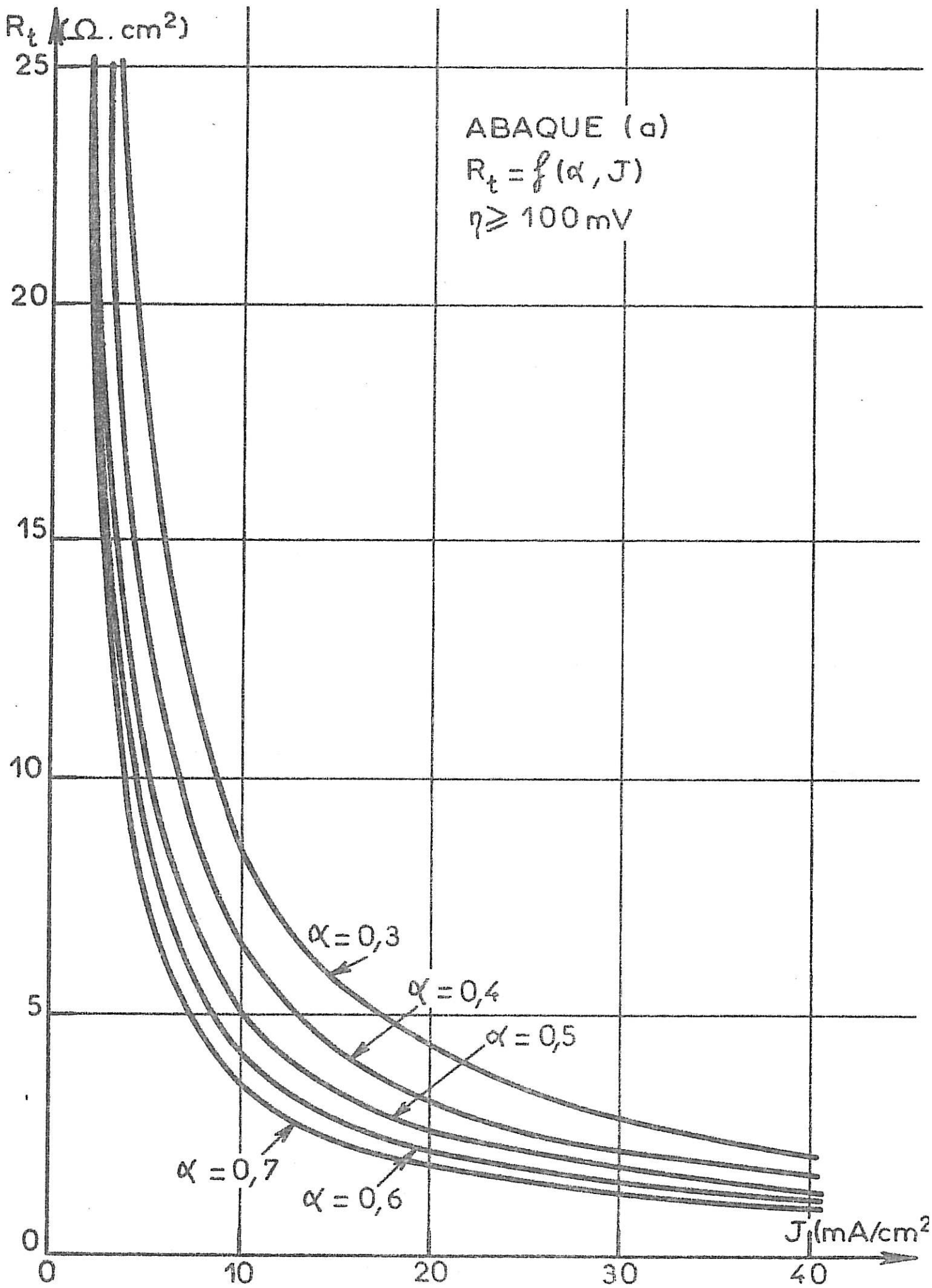
Les dérivées des équations (6) ou (7) conduisent, dans le cas du substrat de lithium, aux valeurs des résistances de transfert selon :

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

Le produit caractéristique  $R_t J$  devient, après simplification :

$$R_t J = \frac{1}{f} \cdot \frac{1 - \exp(-f \eta)}{\alpha + (1-\alpha) \exp(-f \eta)} \quad (20)$$

L'utilisation de l'abaque (b) permet de calculer les valeurs de  $R_t$ , à partir des valeurs de  $\alpha$ ,  $J$  et  $\eta$ .



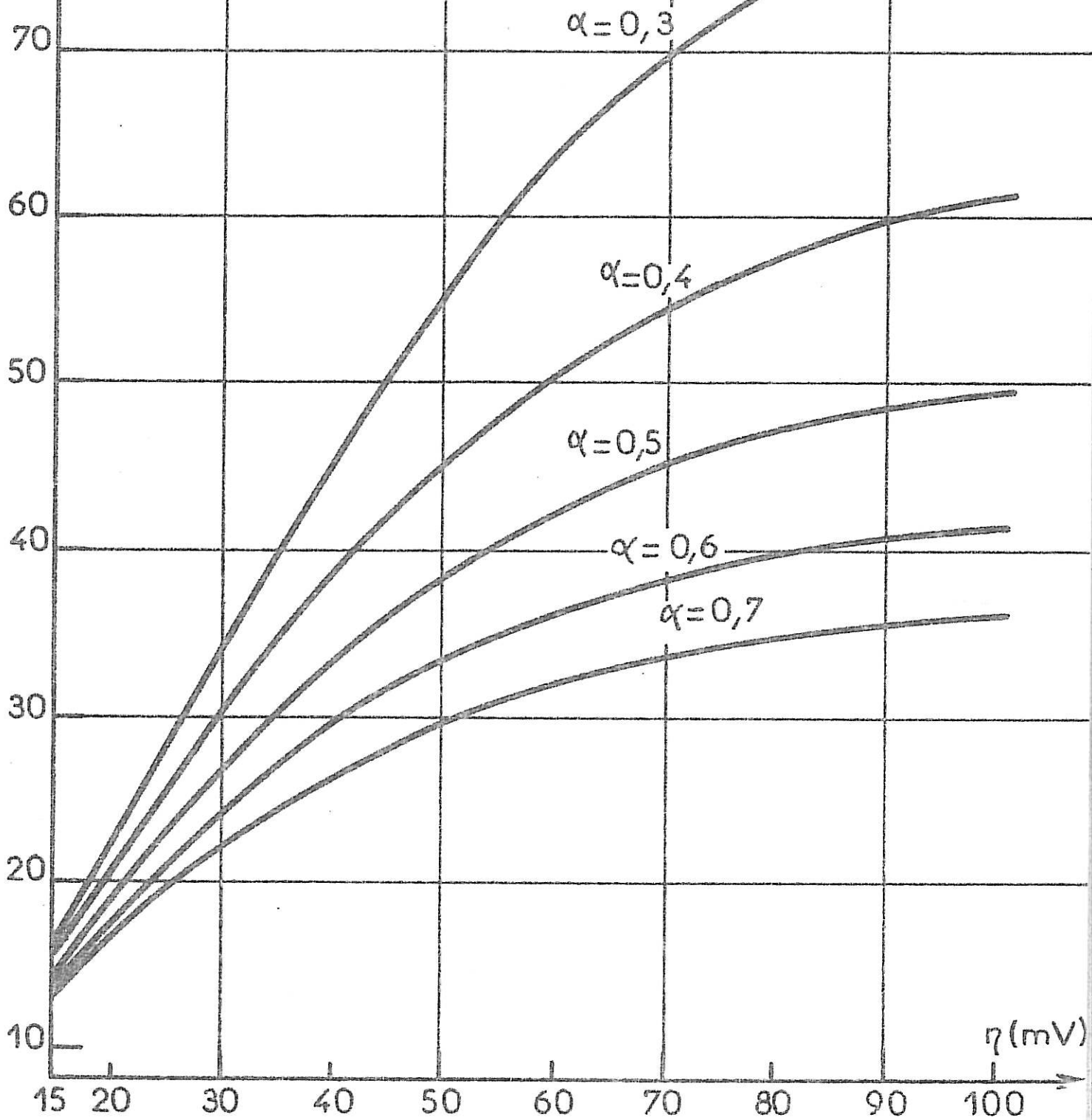


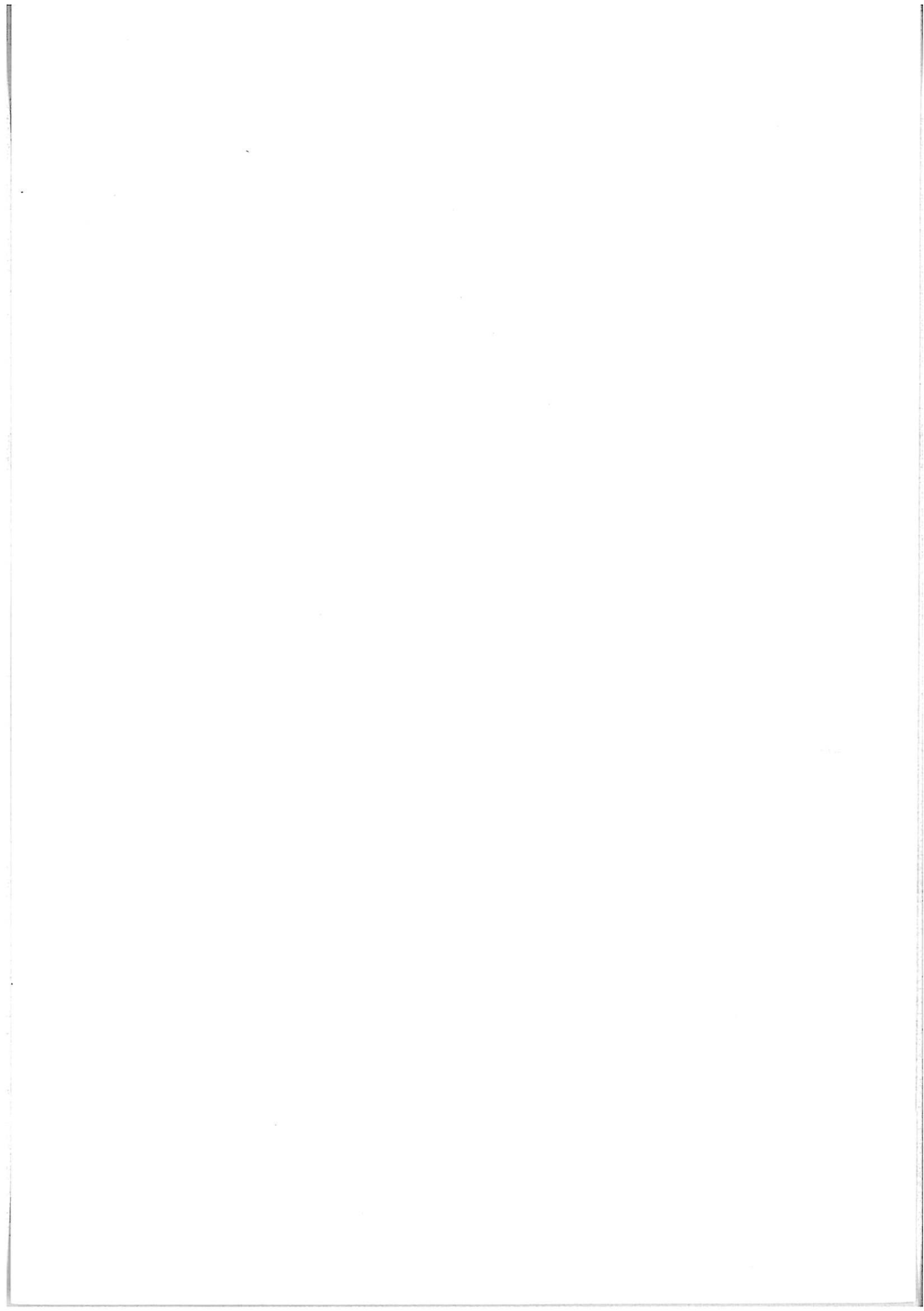
$R_t J$  (mV)

ABAQUE (b)

$R_t J = f(\alpha, \eta)$

$15 \text{ mV} \leq \eta < 100 \text{ mV}$





CHAPITRE III

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN SUBSTRAT DE LITHIUM

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

## A. ETUDE DE LA COURBE DE POLARISATION

La dispersion des résultats trouvés dans la littérature provenant souvent d'une mauvaise définition de l'état de surface de l'électrode, nous avons, tout d'abord, étudié les conditions d'établissement du régime stationnaire de dissolution anodique.

### I. ETUDE DE LA PREPOLARISATION ANODIQUE DE L'ELECTRODE

Lorsqu'une surtension constante est imposée à l'électrode, on observe l'existence de deux types d'évolution de l'interface en fonction du domaine de polarisation utilisé.

#### 1. Surtensions anodiques < 200 mV

La densité de courant croît de façon sensiblement linéaire avec le temps avant d'atteindre une valeur stationnaire (Fig. III.1a). La résistance d'électrolyte  $R$  reste pratiquement constante de l'ordre de  $30 \Omega/\text{cm}^2$  pour toutes les surtensions. Les valeurs stationnaires, fonctions des surtensions imposées, sont toujours obtenues après le passage d'une même densité de charge de  $10 \text{ C}/\text{cm}^2$ . Ceci laisse supposer que la dissolution d'une épaisseur de métal de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$  est nécessaire pour éliminer une couche de contamination formée sur l'électrode pendant sa préparation dans l'atmosphère de la boîte à gants ; cette couche serait ainsi éliminée par désagrégation mécanique. L'observation visuelle de la surface de l'électrode montre que la dissolution rend apparente la structure polycristalline du métal, indiquant effectivement un nettoyage de la surface. Nous utiliserons dans la suite de notre étude, et sauf cas contraire, des surfaces de lithium qui



ont subi une dissolution anodique à la surtension de 50 mV avec une densité de charge de  $10 \text{ C/cm}^2$ , cette méthode conduisant à une surface initiale reproductible de l'électrode.

## 2. Surtensions anodiques $\geq 200 \text{ mV}$

On observe, cette fois, une diminution des densités de courant en fonction du temps, suivie d'une stabilisation à une valeur pratiquement stationnaire (Fig. III.1b). Cette perte d'activité électrochimique de l'électrode de lithium, qui intervient jusqu'à ce que la densité de charge atteigne  $30 \text{ C/cm}^2$ , s'accompagne d'une augmentation de la résistance de l'interface métal-électrolyte qui passe de 30 à  $40 \Omega/\text{cm}^2$  au cours de l'électrolyse. L'observation visuelle de la surface montre la présence d'un film transparent jaunâtre adhérent à l'électrode, mettant en évidence la formation d'une couche relativement isolante durant l'électrolyse du lithium fortement polarisé, qui exclut tout tracé reproductible des courbes de polarisation.

## II. ETUDE DES COURBES DE POLARISATION

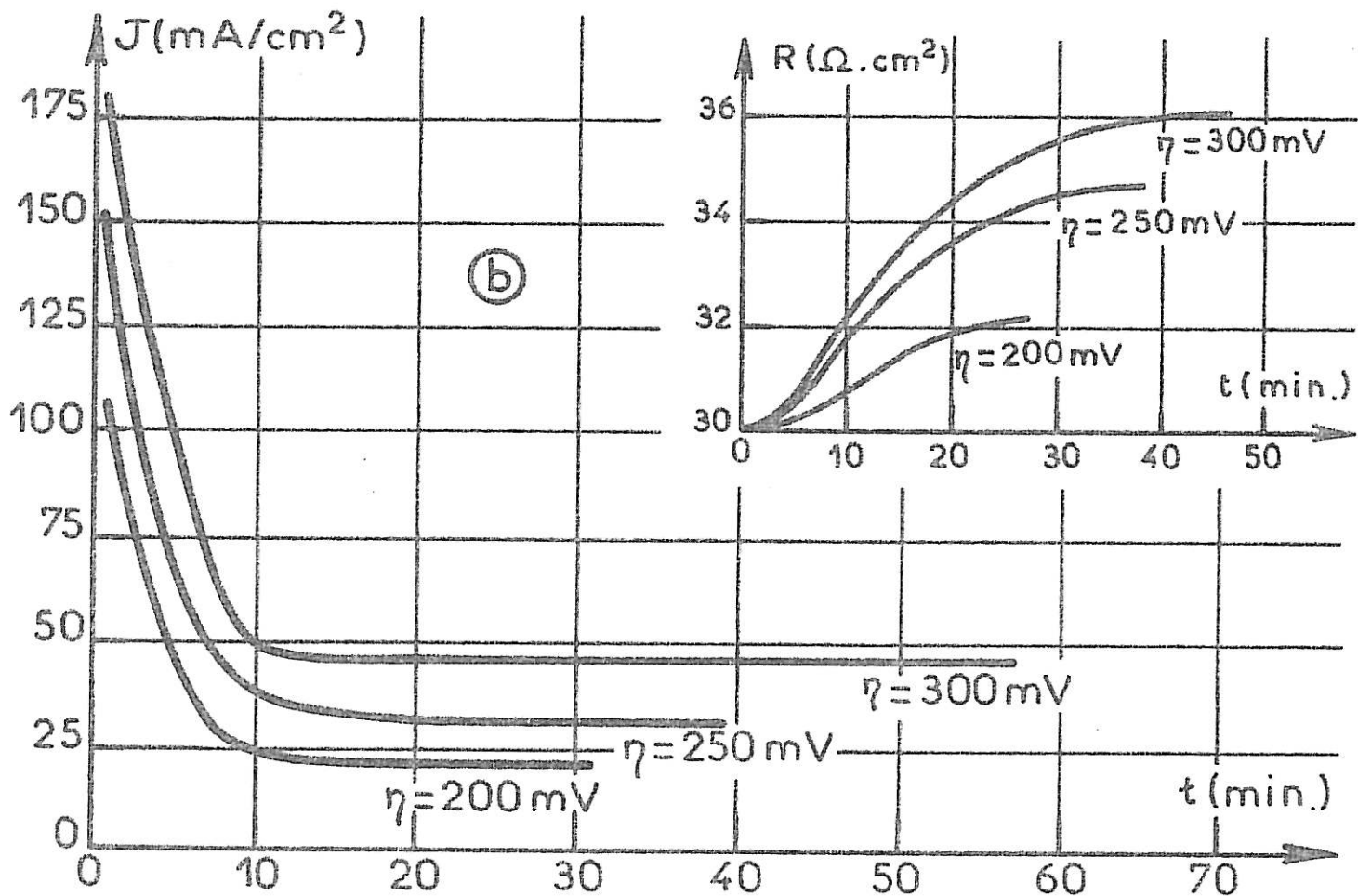
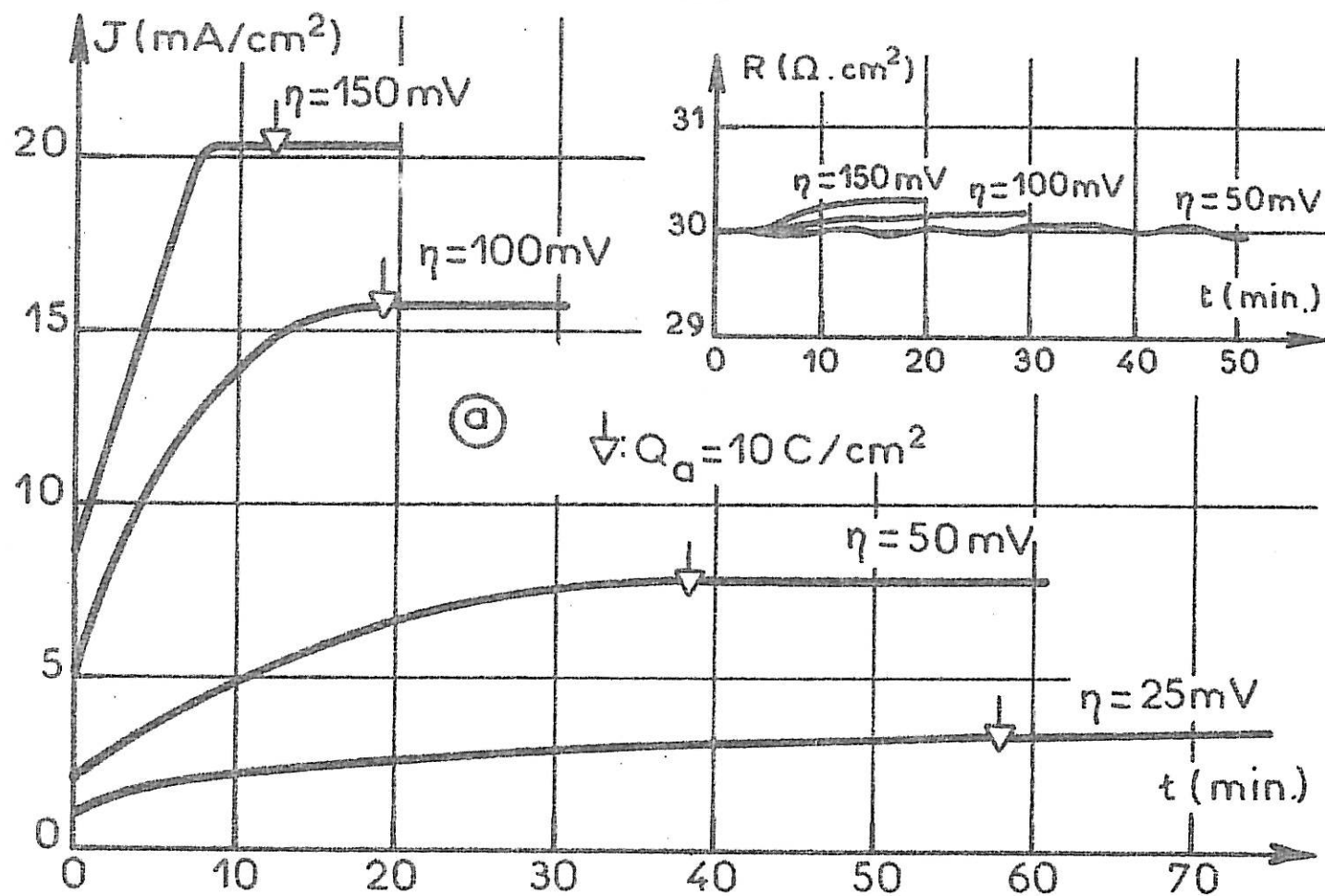
Un cycle de polarisation symétrique décrit avec des surtensions anodique décroissante puis cathodique croissante permet de tracer les courbes de polarisation reproductibles des électrodes de lithium soumises à différentes prépolarisations anodiques inférieures ou égales à 200 mV.

Cette étude a été effectuée en utilisant des électrodes tournant à la vitesse de 2000 t/min pour éviter d'avoir à tenir compte, dans un premier temps, des processus de transport de matière dans l'électrolyte.

### 1. Influence de la prépolarisation anodique

*a. Domaine de surtensions  $50 \text{ mV} < \eta < 200 \text{ mV}$*  : Dans ce domaine de polarisation, les courbes courant-surtension sont fonctions de la polarisation initiale anodique de l'électrode. Ainsi, nous constatons sur les courbes (b) et (c) de la figure III.2, respectivement obtenues à partir de surtensions de prépolarisation de 100 mV et 150 mV, que plus la surtension de prépolarisation est élevée, plus la densité de courant disponible pour une même surtension est réduite. D'autre part, les branches anodiques et cathodiques sont dissymétri-

FIG. III.1



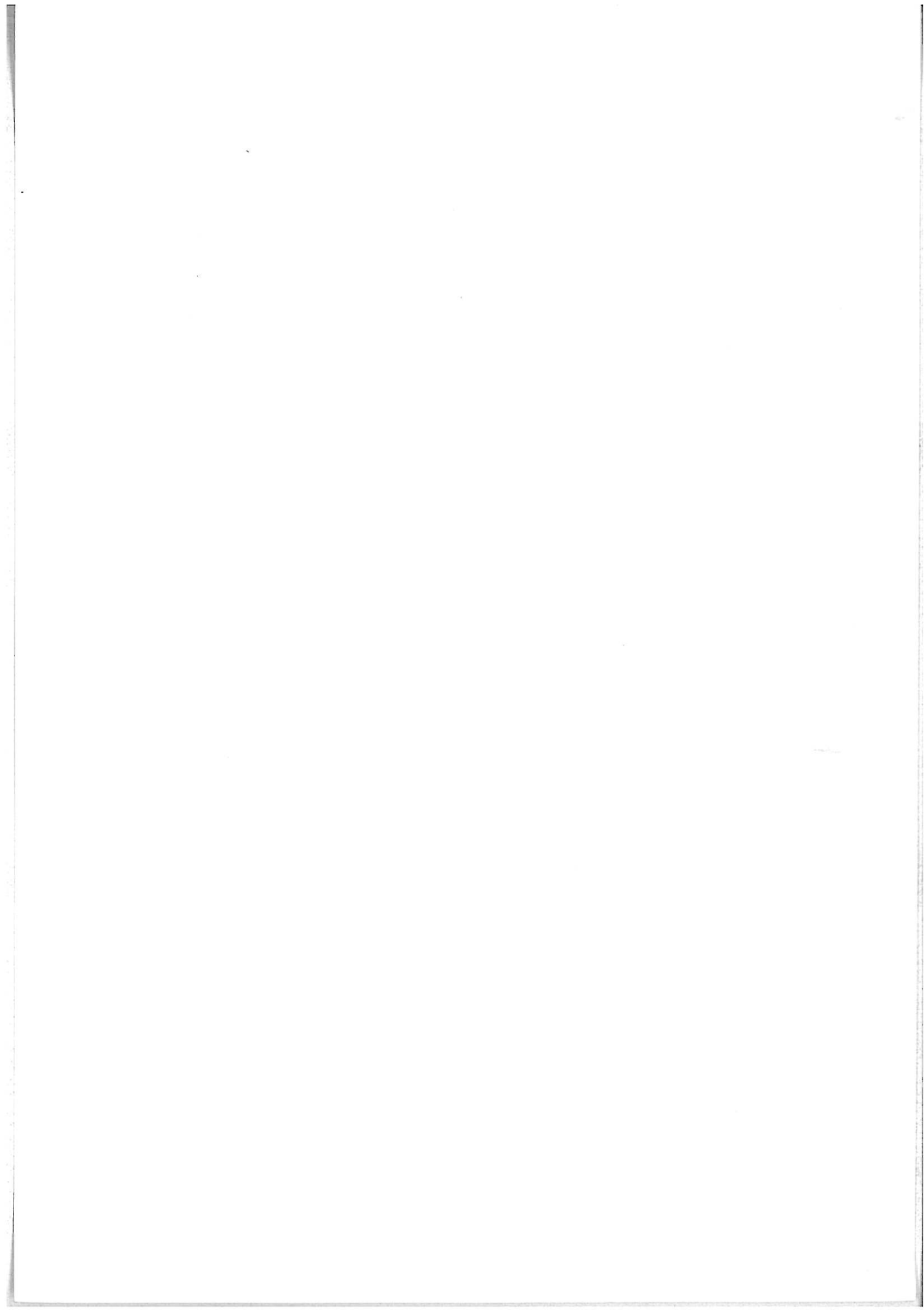
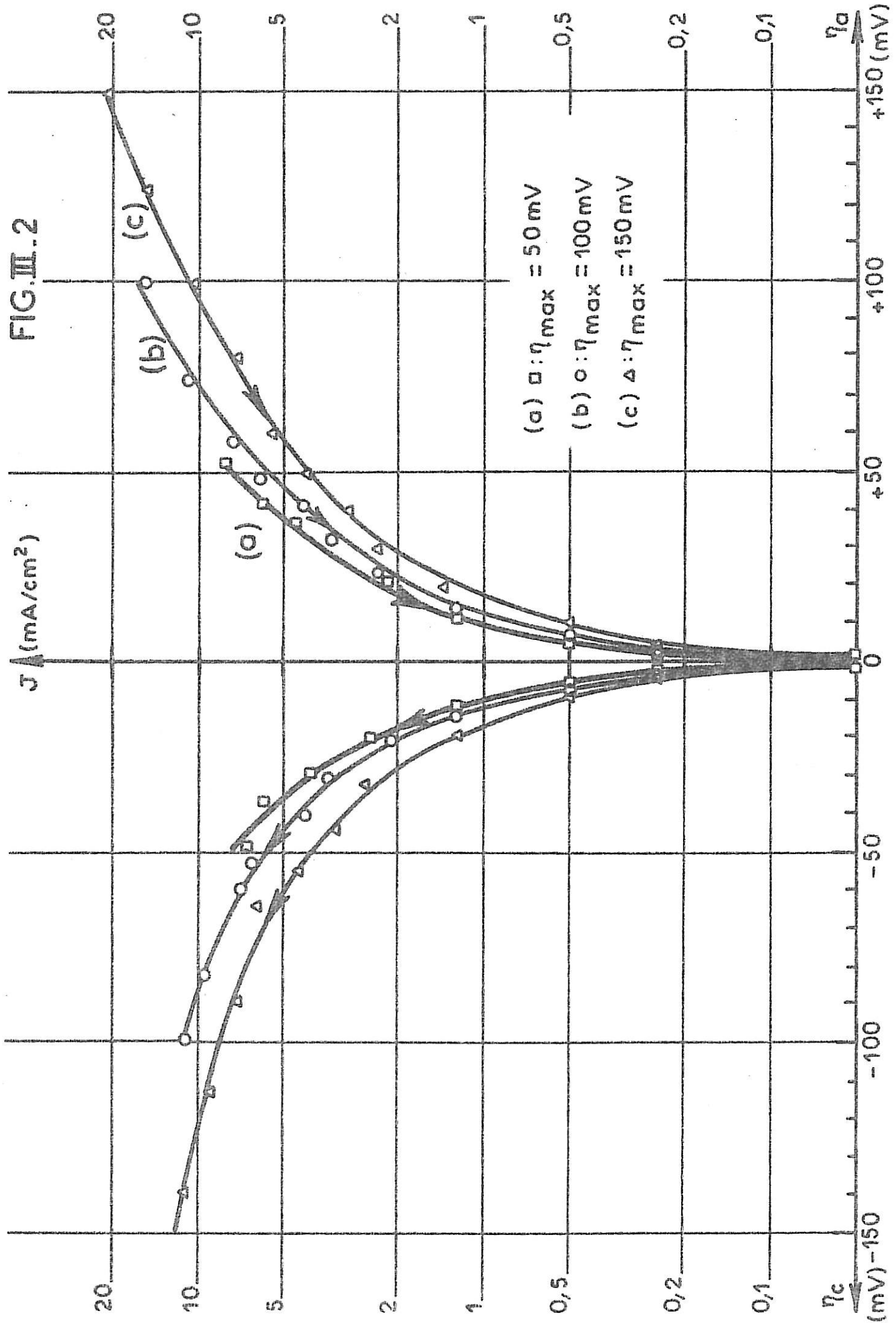
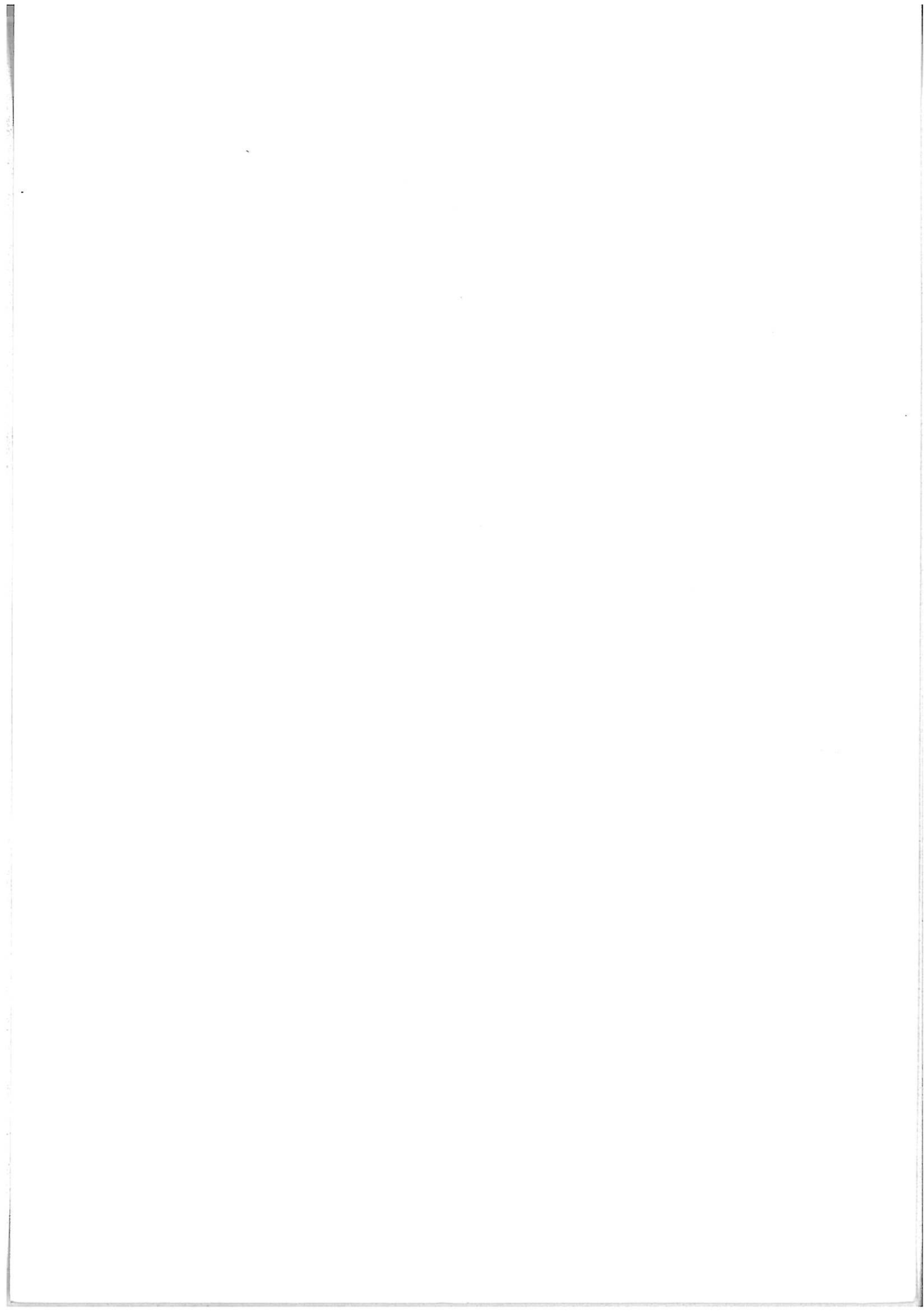


FIG. III. 2





ques, et évoluent en fonction du temps de relevé des points de polarisation. Ces phénomènes s'expliquent par une évolution de la surface active de l'électrode qui est partiellement recouverte d'une couche dont le caractère isolant serait déterminé par les conditions de polarisation.

b. Domaine de surtensions  $0 \leq \eta \leq 50 \text{ mV}$  : Dans ce domaine de surtensions, les points de polarisation sont indépendants de la polarisation anodique préalable. La courbe de polarisation présentée sur la figure III.2a possède des branches anodique et cathodique symétriques qui restent indépendantes des conditions de relevé de cette courbe tant que la densité de charge cathodique utilisée est inférieure à  $1 \text{ C/cm}^2$ . Il s'agit donc d'une courbe courant-surtension caractéristique d'un mécanisme réactionnel réversible intervenant à l'interface métal-électrolyte.

## 2. Influence de la vitesse de rotation

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode lorsque le lithium présente un comportement électrochimique sensiblement réversible, c'est-à-dire dans le domaine de surtensions comprises entre 0 et 50 mV.

Les courbes de polarisation relevées pour différentes valeurs de la vitesse de rotation de l'électrode sont représentées sur la figure III.3. Elles montrent que, pour des vitesses supérieures à 1000 t/min, la densité de courant reste indépendante de la vitesse de rotation et, par conséquent, que les phénomènes de transport de matière au sein de l'électrolyte n'interviennent pas dans la cinétique électrochimique de la réaction  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , raison pour laquelle l'ensemble des études cinétiques a été effectué à l'aide d'une électrode tournant à la vitesse de 2000 t/min.

D'autre part, cette étude limitée à un domaine de surtensions nécessairement restreint pour respecter les conditions de réversibilité ne permet évidemment pas de vérifier la loi classique de la diffusion, selon laquelle la densité de courant limite est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de rotation. En effet, cette densité de courant limite ne peut être atteinte qu'aux tensions anodiques élevées conduisant à une

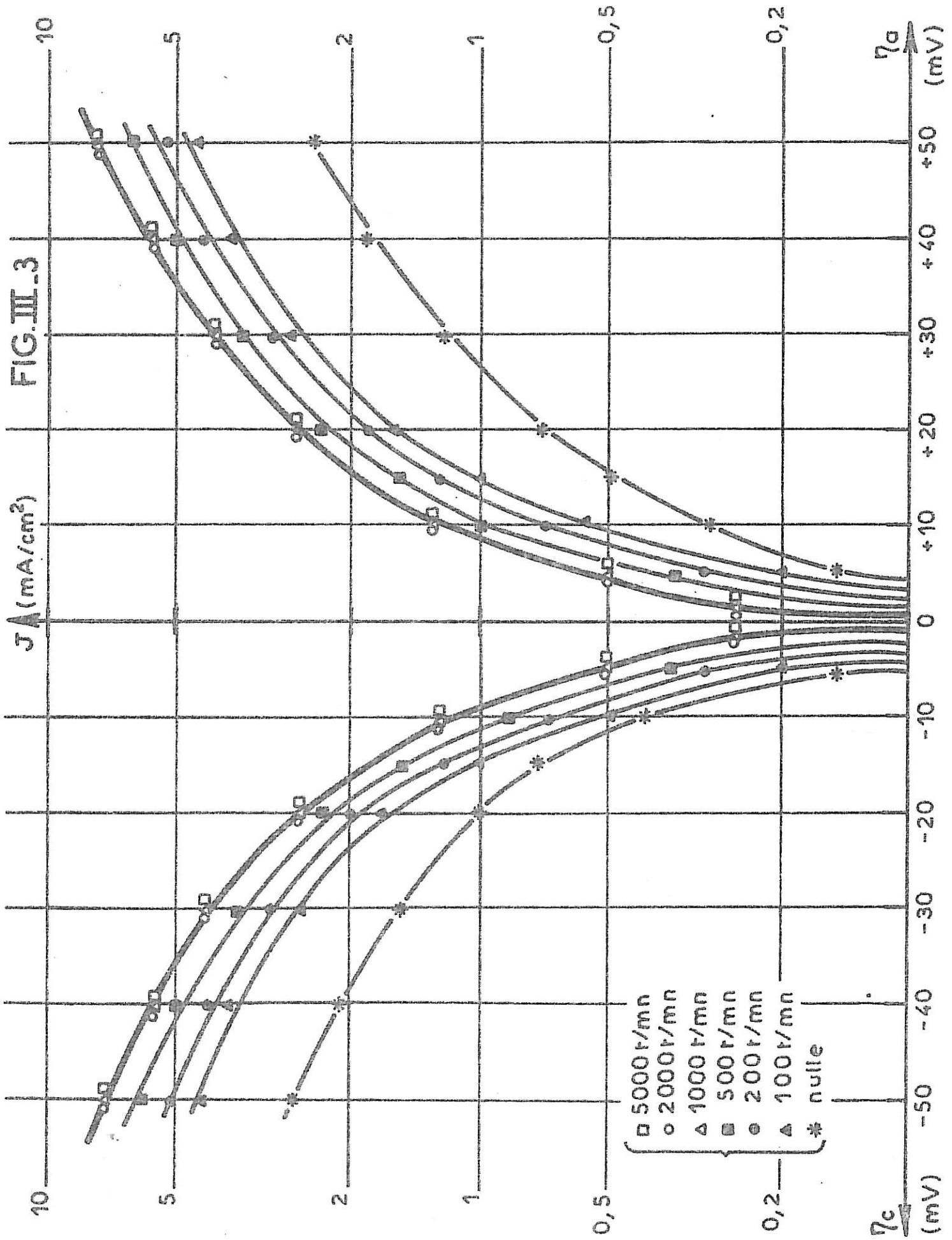
perturbation irréversible de la surface de l'électrode par la formation d'une couche passivante.

### 3. Influence du temps de stockage dans l'électrolyte

Nous avons étudié la réactivité du lithium massif et du dépôt de lithium vis-à-vis de l'électrolyte en mesurant les rapports entre les densités de courant initiales  $J_i$ , obtenues immédiatement après les dissolutions ou dépôts effectués à la surtension constante de 50 mV, et les densités de courant  $J_t$  obtenues à la même surtension, après avoir isolé électriquement l'électrode dans l'électrolyte pendant un temps  $t$  de repos. On peut alors définir un quotient d'activité  $A = J_t/J_i$ , qui rend compte de la dégradation relative de la surface au cours du temps. La durée de polarisation, nécessaire à la mesure des densités de courant  $J_t$ , est limitée le plus possible pour ne pas modifier l'évolution de l'état de surface de l'électrode.

La figure III.4 regroupe les courbes donnant  $A$  en fonction du temps de stockage  $t$ , pour différents types de surface. La courbe caractéristique d'un substrat de lithium ayant subi une pré-polarisation anodique ( $\eta = 50$  mV,  $Q = 10$  C/cm<sup>2</sup>) et celle ayant reçu en outre un dépôt électrolytique ( $\eta = -50$  mV,  $Q_c = 1$  C/cm<sup>2</sup>) sont similaires pour des temps de repos inférieurs à 24 h. Ces deux types de surface sont ceux qui sont les plus stables en présence de l'électrolyte, bien que conduisant à une réduction de la densité de courant initiale d'environ 50 % en 100 heures. La perte d'activité de la surface est encore plus importante pour des électrodes qui ont reçu de plus grandes densités de charge cathodiques ( $\eta = -50$  mV,  $Q_c = 5$  ou  $10$  C/cm<sup>2</sup>), puisque la densité de courant n'est plus que de 20 % par rapport à la densité de courant initiale, après 100 heures d'exposition. Ainsi, la réaction chimique intervenant entre l'électrolyte et le lithium massif ou électrolytique perturbe assez rapidement les propriétés électrochimiques du métal, cette perturbation dépendant de l'état de surface étudié.

FIG. III.3





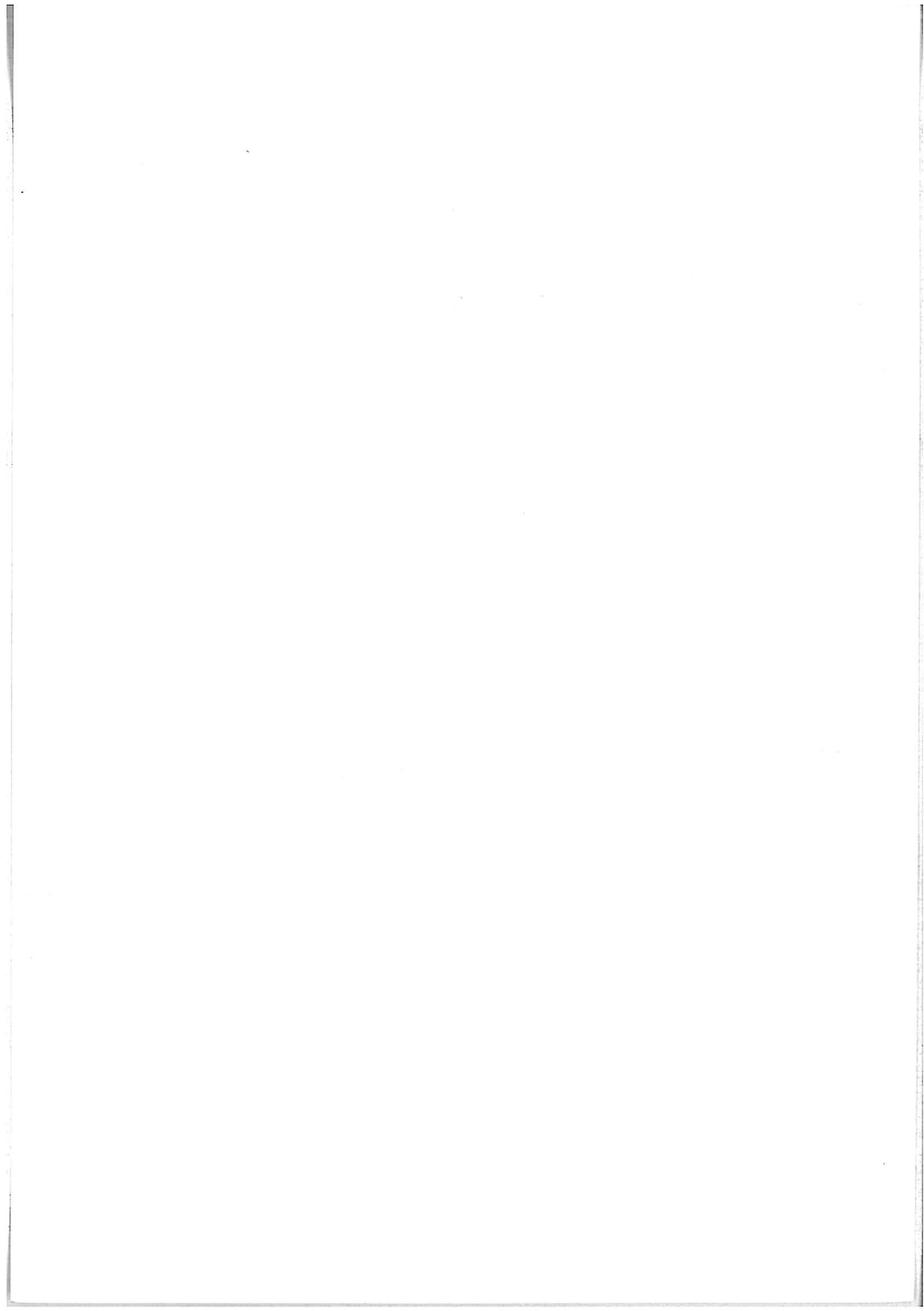
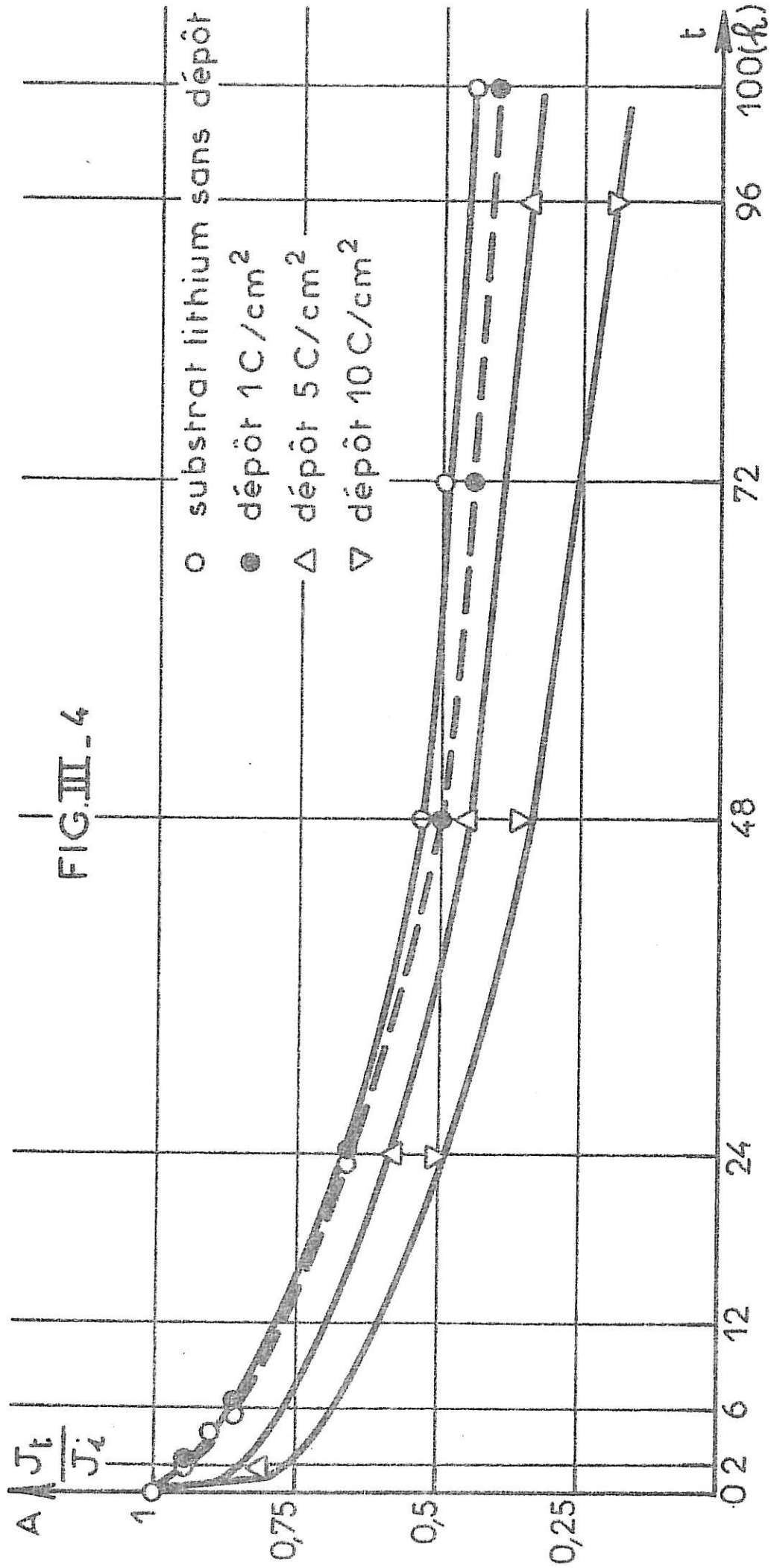


FIG. III. - 4





### III. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES

#### 1. Solution molaire

Conformément aux traitements graphiques de la courbe de polarisation présentés dans l'annexe I, la valeur de la densité de courant d'échange est calculable d'après l'analyse des droites représentant la densité de courant  $J^*$  corrigée du terme exponentiel en fonction de la surtension. La figure III.5 montre que les points sont régulièrement alignés dans le domaine de surtensions comprises entre 15 et 50 mV. Les droites obtenues conduisent aux valeurs :  $J_0 = 3,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\alpha = 0,5$ . Par contre, dans le domaine des surtensions comprises entre 0 et 15 mV, les points expérimentaux s'écartent de la droite tracée précédemment. Etant donnée l'incertitude des mesures dans ce domaine, il ne semble toutefois pas possible d'en tirer une conclusion en ce qui concerne une modification éventuelle de la cinétique de l'électrode.

#### 2. Influence de la concentration en ions $\text{Li}^+$

Le relevé des courbes courant-tension corrigées du terme exponentiel et relatives à différentes concentrations en ions  $\text{Li}^+$  permet de confirmer les résultats précédents. Les courbes obtenues (Fig. III.6a) ont la même allure et présentent des parties rectilignes parallèles entre elles correspondant au même coefficient de transfert de 0,5 dans le domaine de surtension de 15 à 50 mV. Les densités de courant d'échange obtenues à partir de ces droites vérifient bien la relation  $\text{Log } J_0 = \alpha \cdot \text{Log } c + \text{cste}$  avec une valeur de  $\alpha$  égale à 0,5 pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 mole/litre (Fig. III.6b). Au-delà de cette valeur de concentration, la relation précédente n'est plus valable du fait de l'intervention probable des phénomènes d'interactions ions-ions, tels que des processus d'association [60], [61]. Les mesures de la résistivité de l'électrolyte avec la concentration confirment ces phénomènes aux fortes concentrations (Fig. III.6c).

#### 3. Influence de la teneur en eau de l'électrolyte

Nous avons utilisé une solution molaire d'une teneur en eau la plus faible possible (2 à 3 ppm) et nous avons augmenté progressivement cette teneur en ajoutant une solution non déshydratée.

La courbe de polarisation obtenue (Fig. III.7) montre que, pour des teneurs en eau de l'ordre de 3 ppm, la densité de courant à même surtension est plus élevée que celle relevée avec une solution d'une teneur de 10 ppm, la densité de courant d'échange atteignant  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ . Pour des teneurs en eau de l'électrolyte supérieures à 15 ppm, la densité de courant d'échange apparente augmente de nouveau avec la concentration en eau. La présence de l'eau favorise donc probablement la formation d'une couche de structure différente plus poreuse que celle formée pour une solution particulièrement anhydre. Dans la suite de nos études, nous avons utilisé des solutions dont les teneurs en eau sont comprises entre 5 et 15 ppm de façon à rester dans une zone où la densité de courant d'échange évolue peu en fonction de la teneur en eau résiduelle de la solution.

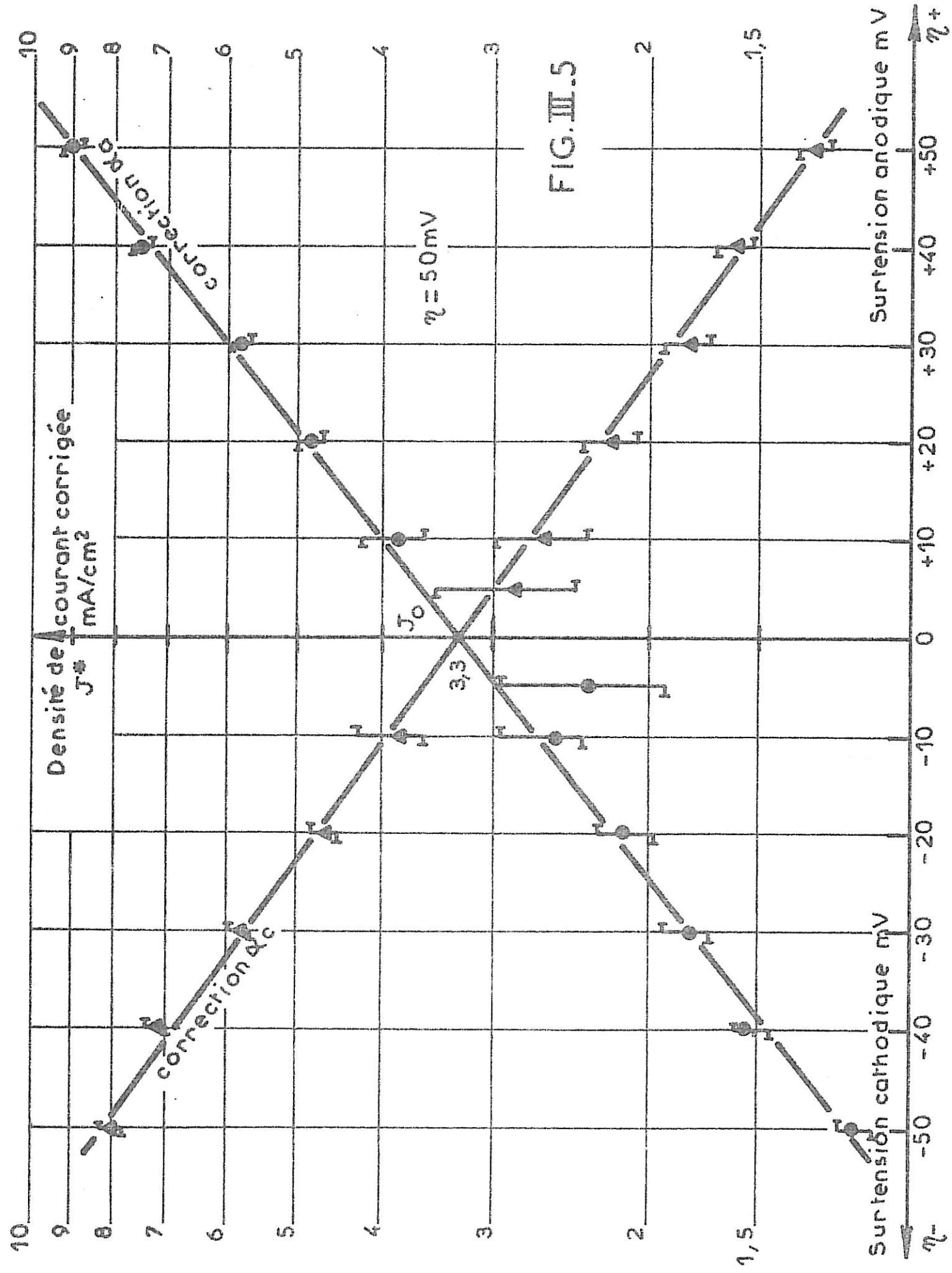


FIG. III.5

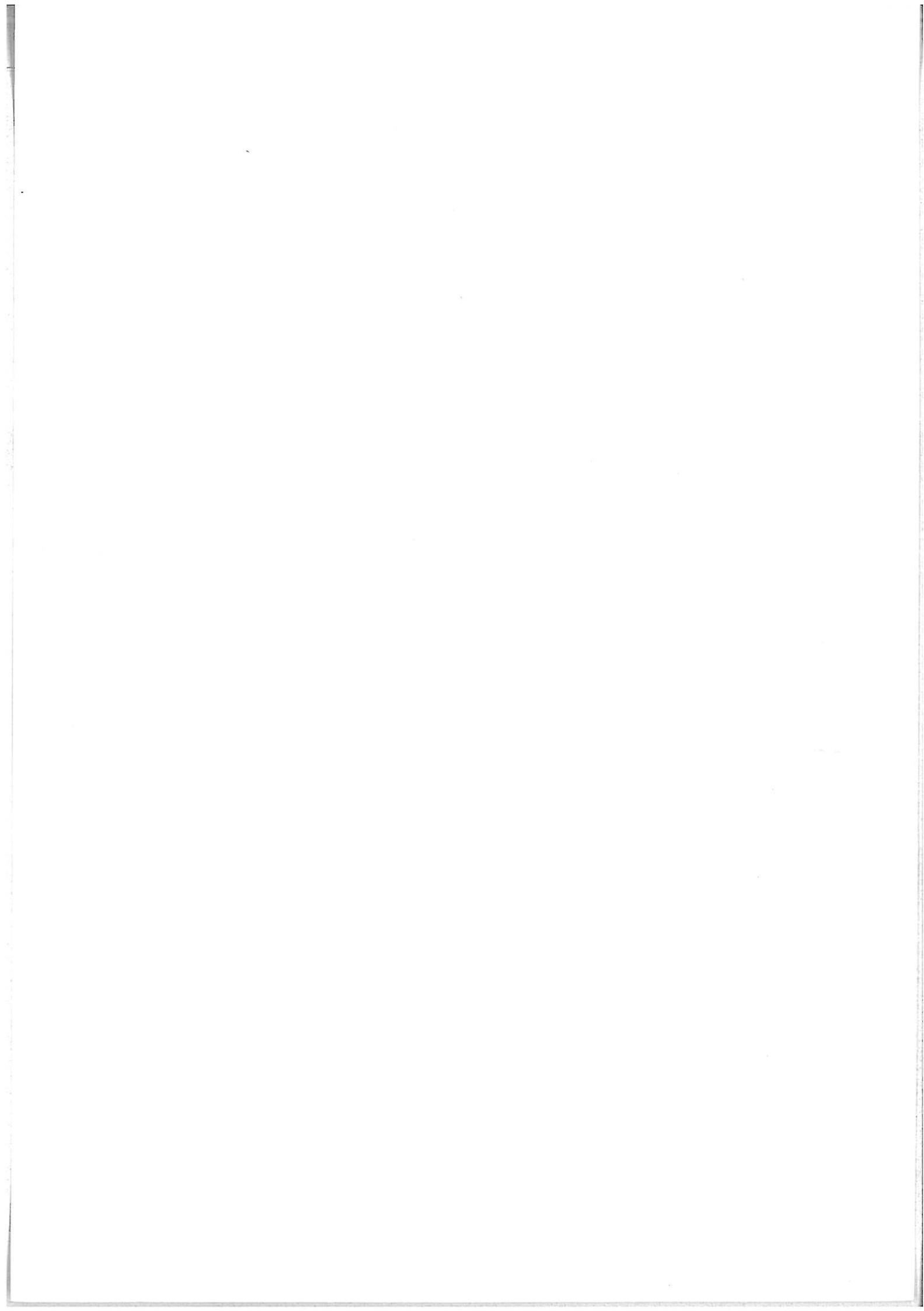
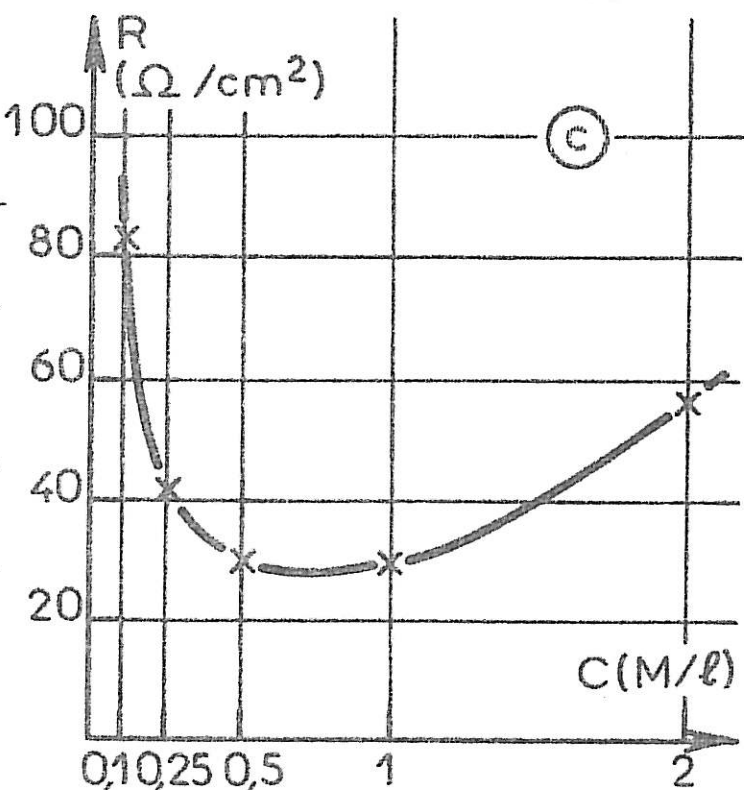
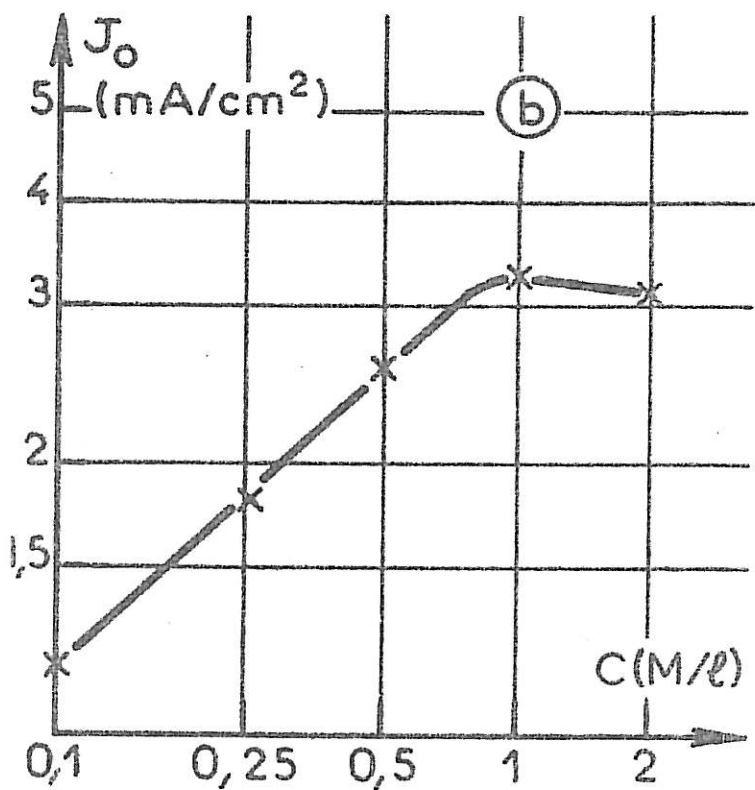
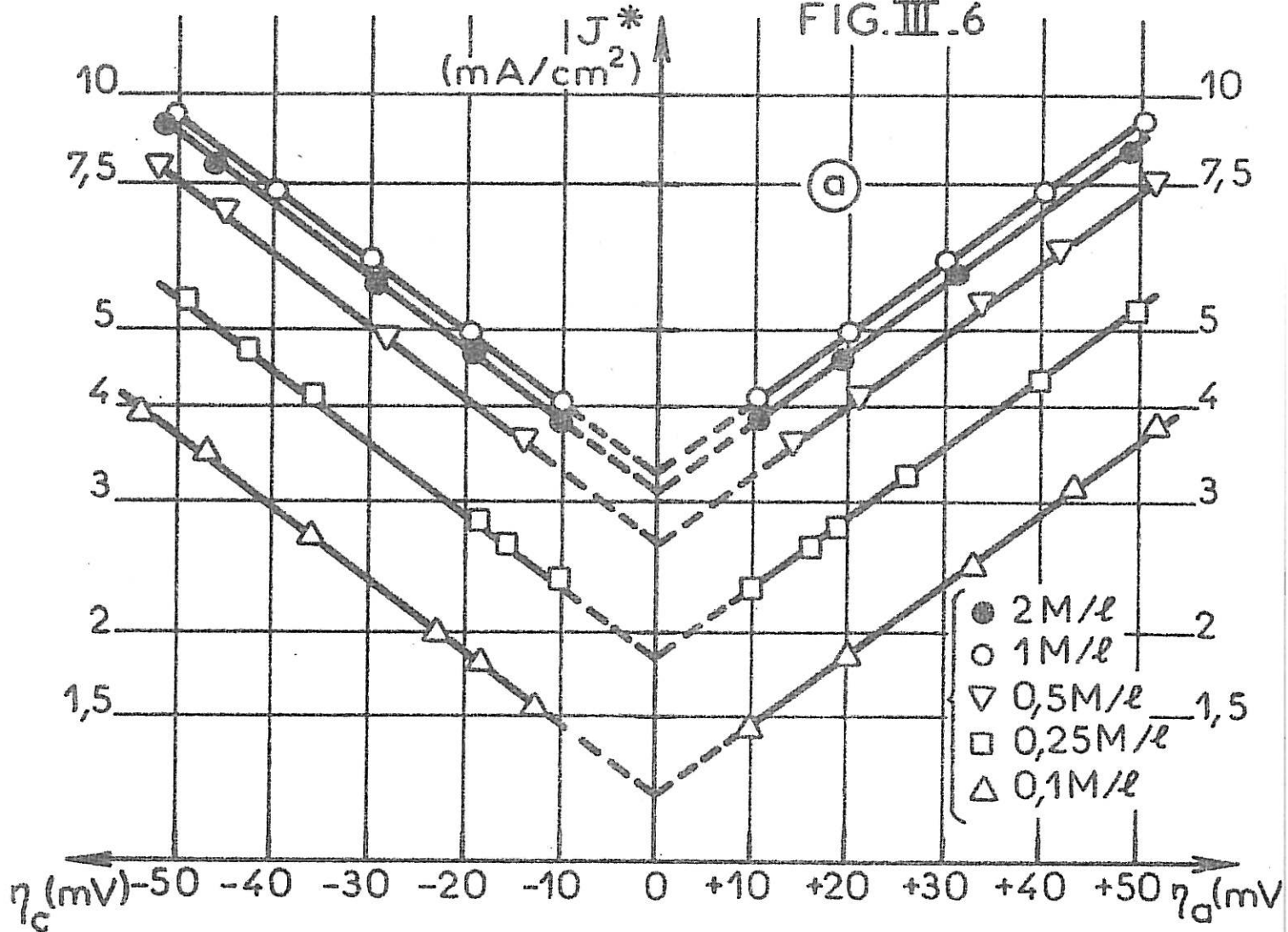


FIG. III.6





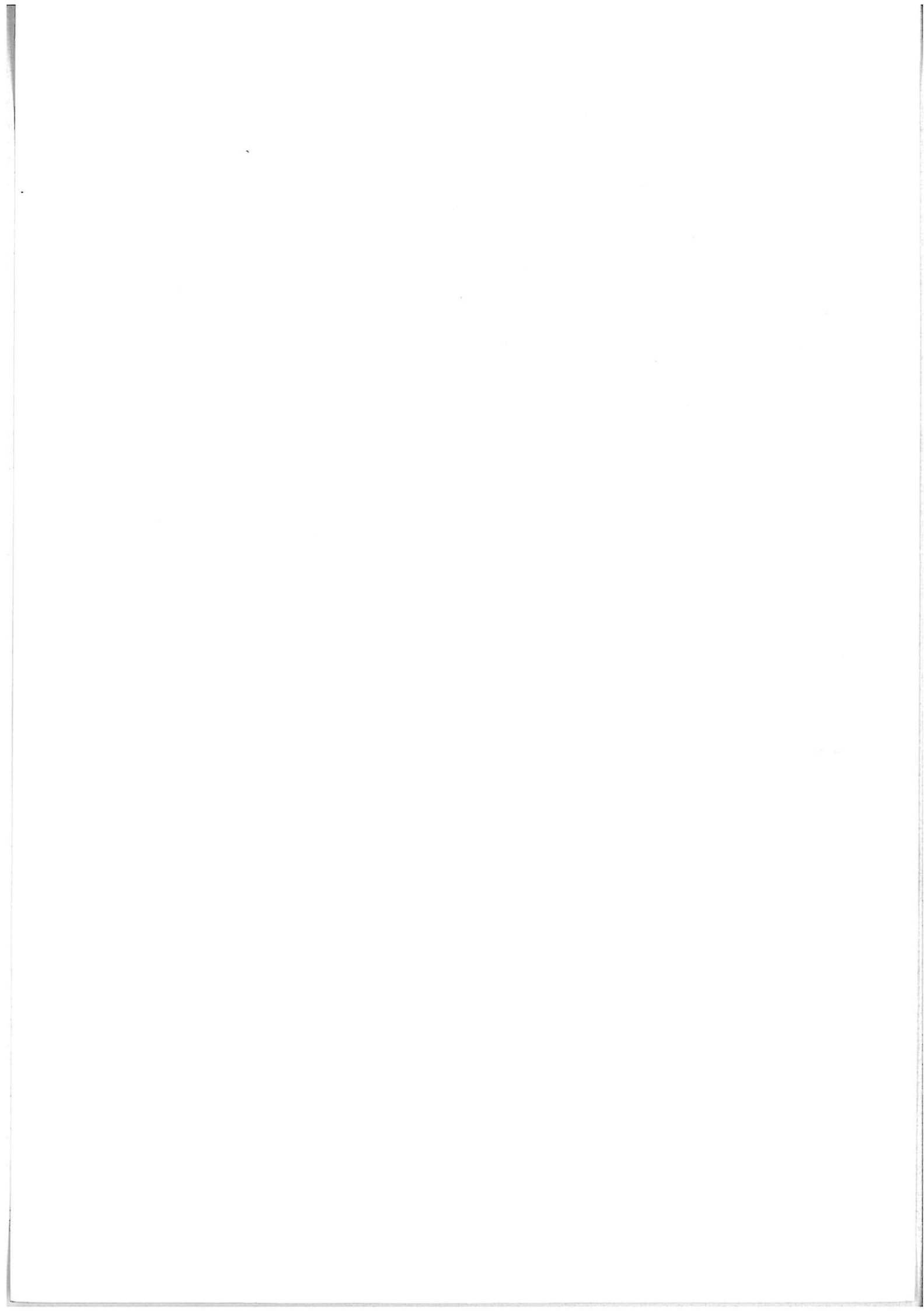
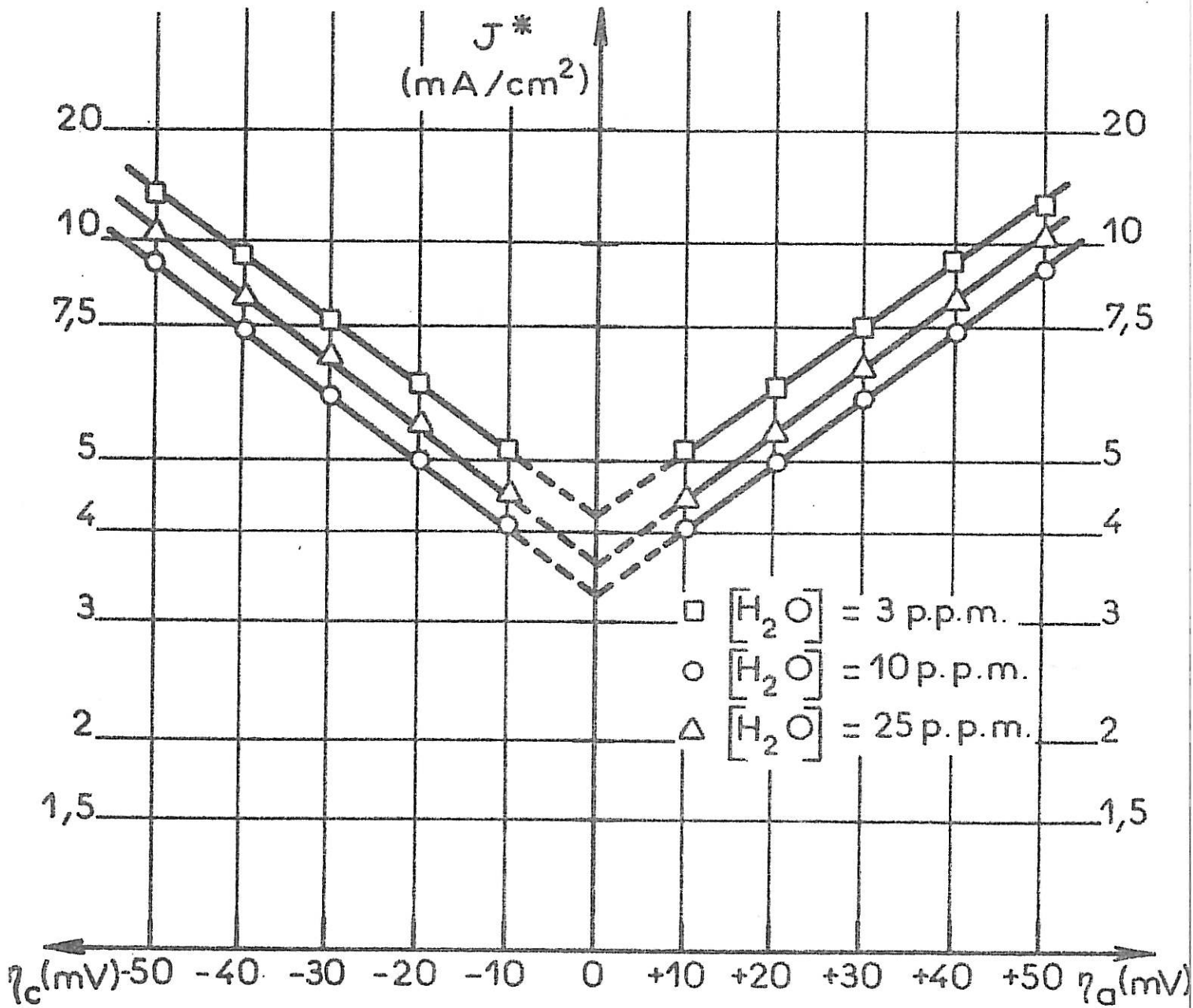
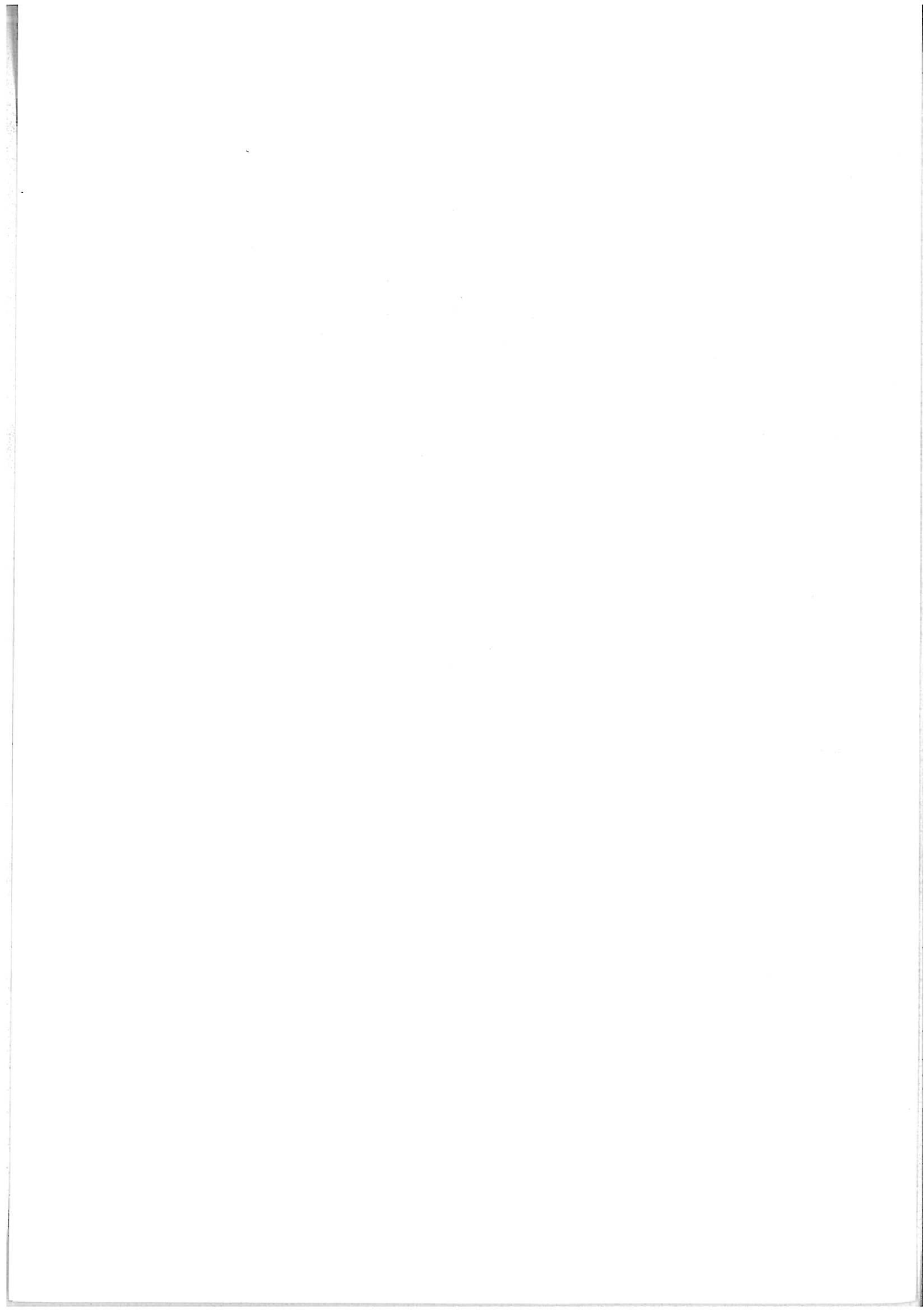


FIG. III. 7





## B. ETUDE DE L'IMPEDANCE D'ELECTRODE DANS LE DOMAINE REVERSIBLE

L'analyse de l'impédance d'électrode a été, tout d'abord, effectuée en différents points de polarisation stationnaires dans le domaine réversible de surtension dans le but de confirmer les valeurs des paramètres cinétiques fondamentaux, avant d'aborder le domaine plus délicat des faibles surtensions. Les influences de la vitesse de rotation de l'électrode et du temps de stockage dans l'électrolyte ont été également étudiées.

### I. ETUDE EN FONCTION DE LA SURTENSION

En raison du temps important nécessaire au relevé du diagramme d'impédance d'électrode, l'absence d'évolution de l'interface a été contrôlée en vérifiant l'invariance du diagramme en utilisant des fréquences décroissantes de  $10^5$  Hz à  $10^{-3}$  Hz, puis en reprenant les mesures dans l'ordre inverse des fréquences croissantes. Une vitesse de rotation de l'électrode de 2000 t/min est utilisée, dans un premier temps, pour éviter d'avoir à tenir compte des processus de transport de matière au sein de l'électrolyte qui seront étudiés ultérieurement.

#### 1. Surtensions anodiques de 50 à 15 mV

Les diagrammes d'impédance de l'électrode de lithium sont pratiquement constitués d'un demi-cercle capacitif comme le montre la figure III.8. La résistance pure mesurée en haute fréquence (100 KHz) est bien égale à la résistance de l'électrolyte  $R$  de  $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , mesurée par la technique de coupure du courant. Les valeurs de la résistance pure obtenues en basse fréquence (1 mHz) conduisent à des résistances de polarisation respectivement de 5,4, 6,2 et 7,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour des surtensions de 50, 40 et 25 mV. Ces valeurs confirment, à la précision des mesures près, les valeurs des résistances de polarisation  $R_p$  déduites des pentes de la courbe courant-tension réversible, en ces points de polarisation. Ces valeurs de la résistance de polarisation sont

aussi égales à 8 % près aux valeurs des résistances de transfert, déterminées de façon théorique (annexe II) à partir des valeurs de  $\eta$ ,  $J_0$  et  $\alpha$ .

Ces résultats montrent donc que le système électrochimique est bien régi principalement par la loi d'activation correspondant à une réaction de transfert de charge réversible admettant une densité de courant d'échange de  $3,3 \text{ mA/cm}^2$  et un coefficient de transfert de 0,5. Toutefois, la capacité de double couche  $C_d$  déterminée à partir de la résistance de transfert  $R_t$  et de la fréquence caractéristique de  $6,5 \cdot 10^3 \text{ Hz}$  est de l'ordre de  $5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ . Cette valeur est relativement faible, ce qui suppose la présence sur l'électrode d'une couche réduisant sa surface active malgré le "nettoyage" préalable auquel la surface a été soumise. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les différents diagrammes d'impédance d'électrode ne peuvent être réduits uniquement à un simple demi-cercle capacitif même si l'on tient compte de l'imprécision des mesures en basses fréquences. Dans le domaine de fréquences compris entre 5 et  $10^{-3} \text{ Hz}$ , une seconde boucle capacitive, mal définie aux surtensions de 50 mV et 40 mV, est clairement observée à la surtension de 25 mV. Cette boucle capacitive traduirait l'intervention d'un phénomène de diffusion à travers des couches formées à l'interface métal-électrolyte. Ces couches seraient de très faible épaisseur et contribueraient peu à freiner le transport des ions  $\text{Li}^+$  tout en réduisant la surface active de l'électrode.

## 2. Surtensions anodiques de 15 à 0 mV

Dans ce domaine de surtensions, la seconde boucle capacitive possède des dimensions comparables à celle due au transfert de charge (Fig. III.9). La valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  déterminée en très basse fréquence (1 mHz) est très différente de la résistance de transfert de charge  $R_t$ , traduisant l'existence d'une cinétique profondément perturbée par l'existence de couches passivantes se formant à ces faibles surtensions. D'autre part, la valeur de la résistance de transfert n'est que de  $5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , à surtension nulle, alors que sa valeur théorique calculée pour une densité de courant d'échange de  $3,3 \text{ mA/cm}^2$  devrait atteindre la valeur de  $8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; de même, la valeur expérimentale de la capacité de double couche est de  $6 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ , alors qu'elle est de  $5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  aux surten-

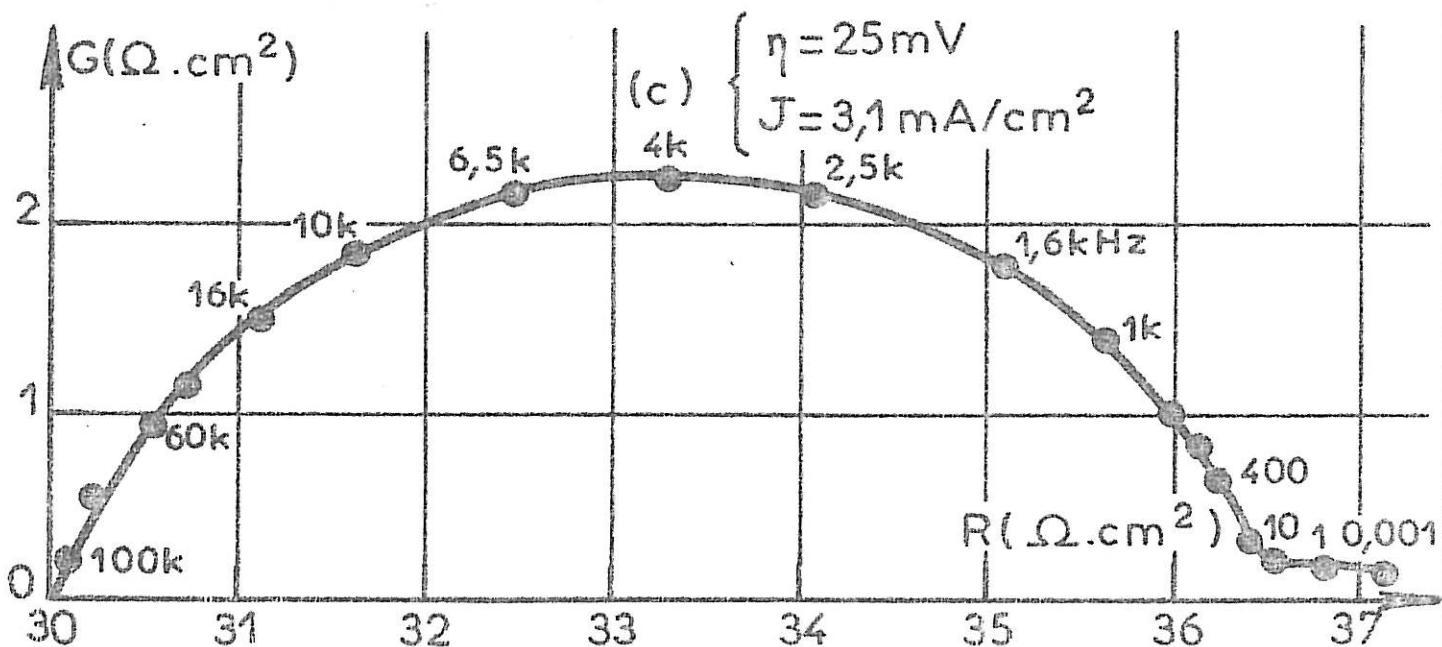
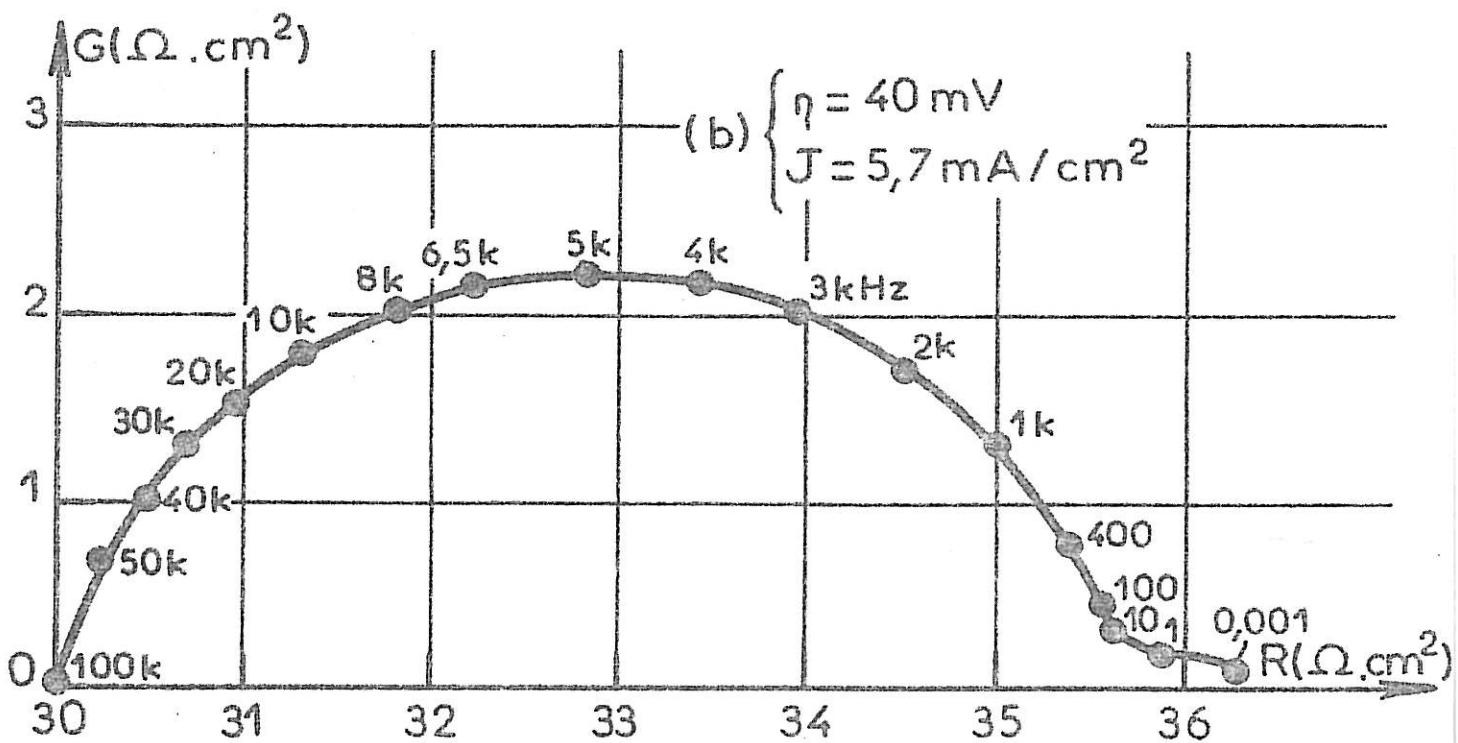
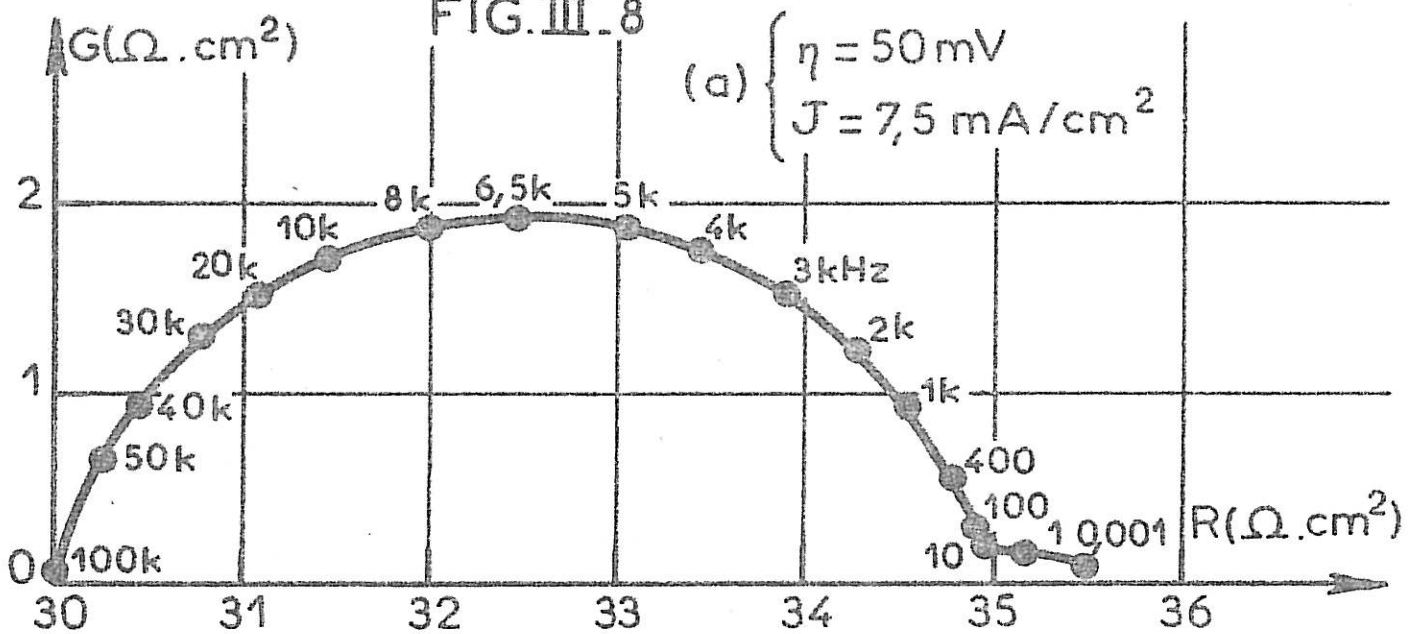


l'électrolyte par des produits de dissolution qui affectent surtout les vitesses des réactions interfaciales impliquées dans l'électrocrystallisation du zinc. A densité de courant donnée, cette dérive est plus rapide en milieu alcalin qu'en milieu acide. Les diagrammes d'impédance confirment que, dans les deux types de milieu, l'additif  $\text{NBu}_4\text{Br}$  ralentit considérablement la dérive des processus interfaciaux et améliore la durée de vie de l'électrode.

#### 4. Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons donc établi des résultats nouveaux qui se résument ainsi :

FIG. III. 8





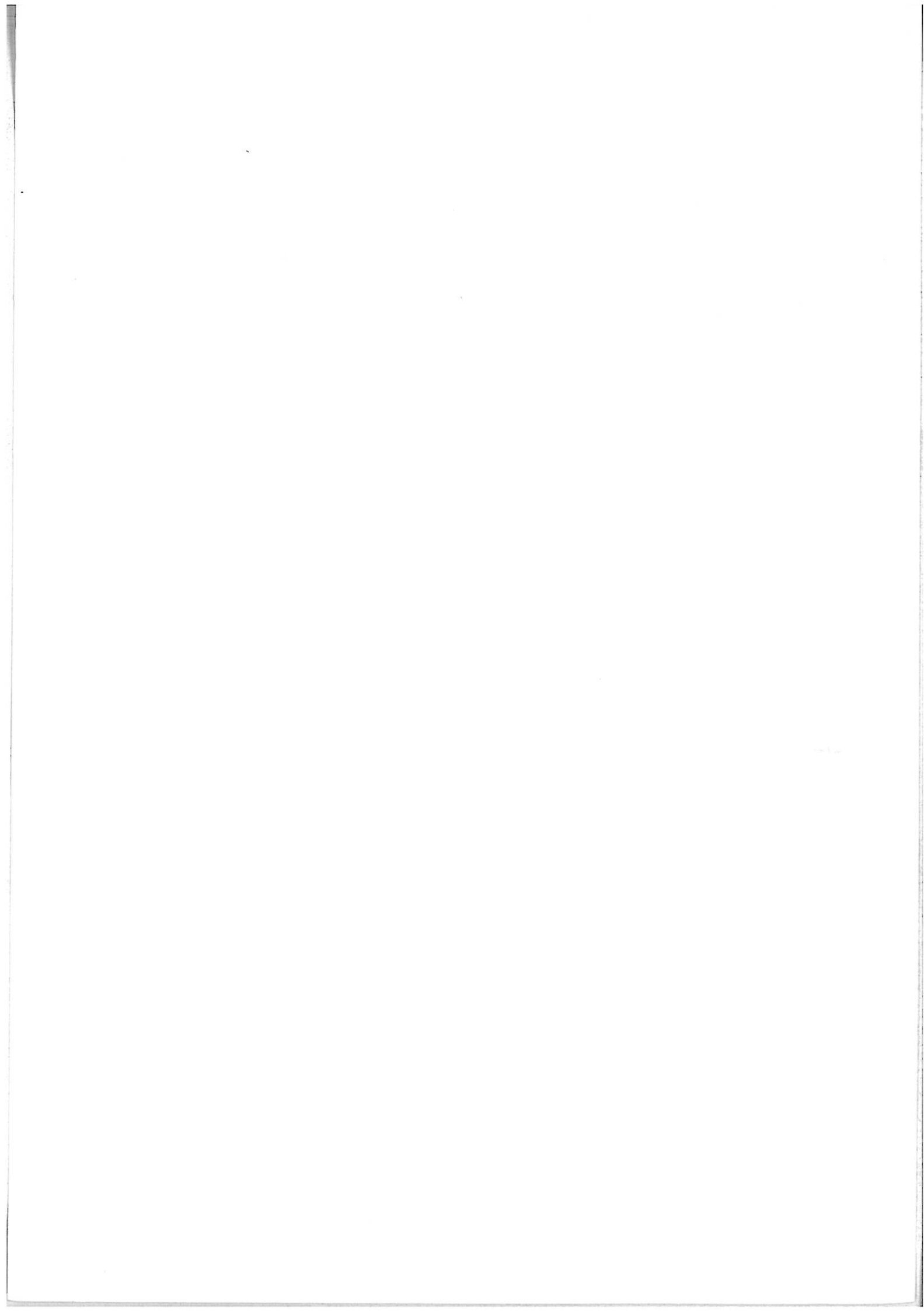
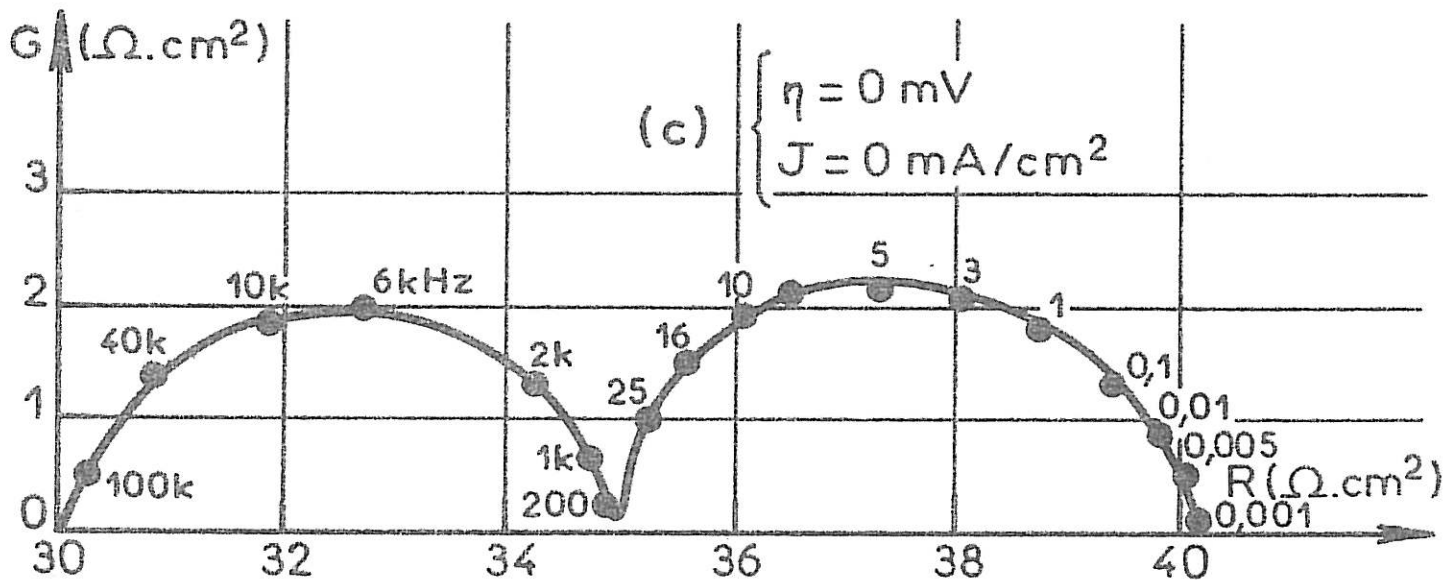
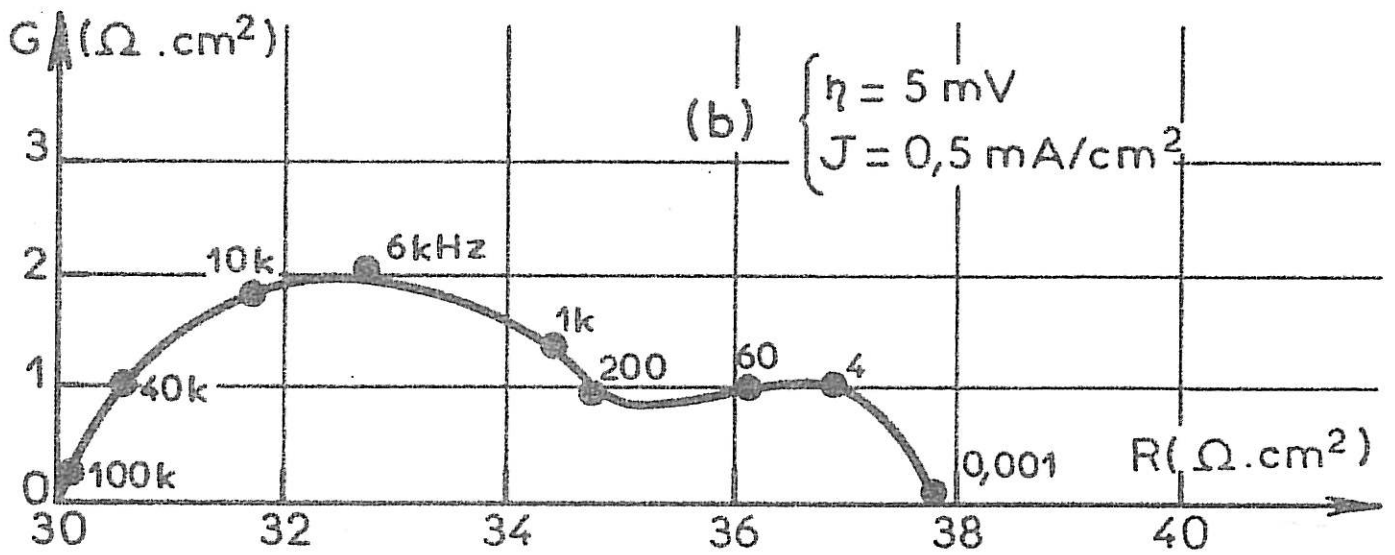
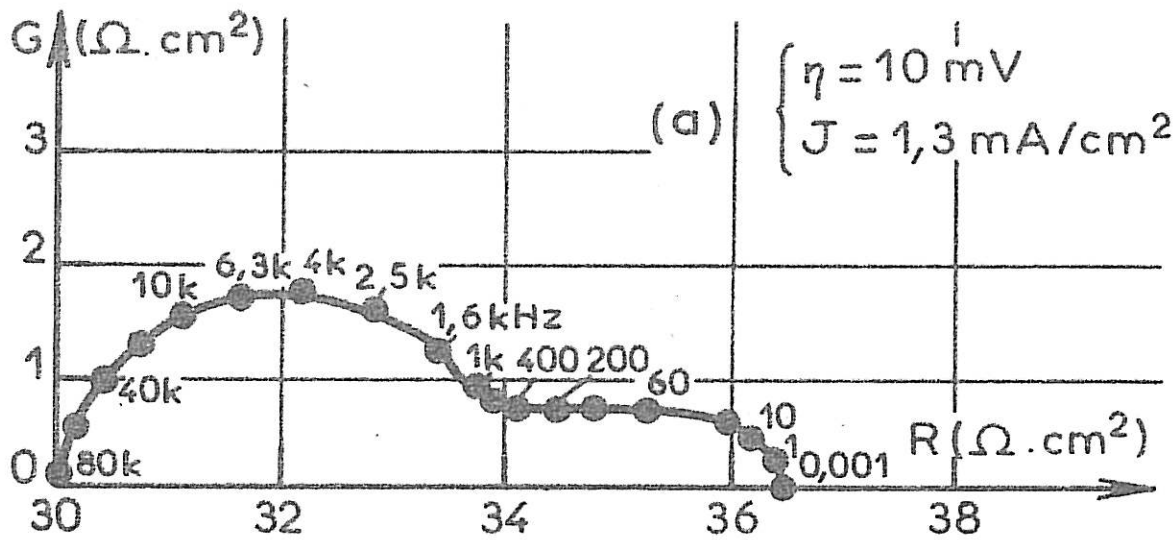
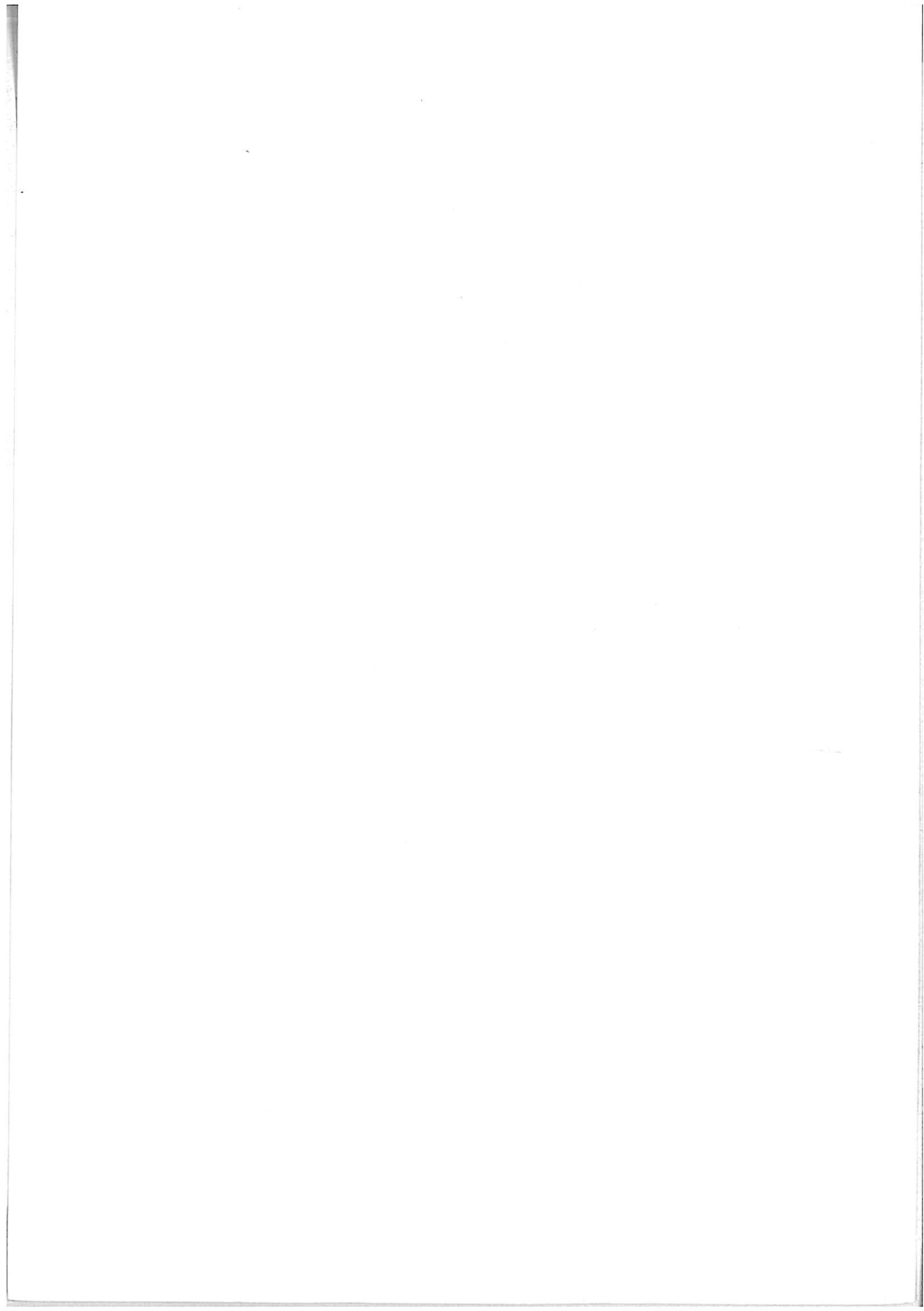


FIG. III. 9





sions supérieures à 15 mV. Il faut donc admettre une augmentation de la surface active de l'électrode.

L'ensemble de ces résultats suggère que les couches passivantes posséderaient ici une structure suffisamment poreuse pour entraîner leur formation sur une grande épaisseur ; le mécanisme de transport des ions  $\text{Li}^+$  à travers ces couches serait ralenti mais la surface de lithium disponible pour la réaction électrochimique serait plus importante que dans le cas des couches plus cohérentes obtenues aux surtensions supérieures à 15 mV.

## II. INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION SUR L'IMPEDANCE

### 1. Surtension de 50 mV

Le diagramme d'impédance relevé avec une électrode immobile polarisée à la surtension de 50 mV diffère notablement du diagramme relevé avec une électrode tournant à une vitesse de rotation supérieure ou égale à 1000 t/min. (Fig. III.10a). Une impédance de diffusion est observée dès que la fréquence est inférieure à 1 Hz, avec une droite sensiblement inclinée à  $45^\circ$ . La résistance de diffusion peut atteindre  $12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . On note, par ailleurs, une augmentation très importante de la résistance de transfert qui passe de  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à plus de  $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , la capacité de double couche restant proche de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Si la diffusion n'intervenait que pour réduire la surtension d'activation à des valeurs inférieures à 50 mV, les valeurs de  $R_t$  seraient comprises entre  $5 \Omega/\text{cm}^2$  et  $8 \Omega/\text{cm}^2$ . On doit donc ici considérer une modification dans le mécanisme même du transfert de charge.

La seconde boucle capacitive qui était observée à la vitesse de 2000 t/min. est également obtenue à vitesse nulle pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 10 Hz, le phénomène de diffusion au sein de l'électrolyte n'étant mis en évidence que pour les fréquences inférieures à 1 Hz. Cette boucle capacitive (100 Hz - 10 Hz) ne résulte donc pas de l'influence de la diffusion au sein de l'électrolyte mais bien d'un processus intervenant à travers une couche passivante. L'augmentation importante de la résistance de transfert peut être expliquée par le fait que l'arrêt de la rotation ne permet plus d'éliminer mécaniquement certains constituants des couches, notamment au fond des pores, modifiant ainsi les concentrations des espèces intervenant dans le mécanisme de transfert de charge.

## 2. Surtension nulle

A surtension nulle, le diagramme d'impédance obtenu avec une électrode immobile n'est que peu modifié par rapport au diagramme d'impédance relevé avec une électrode tournante (Fig. III.10b). Seule l'influence du transport de matière au sein de l'électrolyte amène l'existence d'une impédance de diffusion apparaissant pour les fréquences inférieures à 0,25 Hz, lors de l'utilisation d'une électrode immobile. La cinétique du transfert de charge reste identique, quelle que soit la vitesse de rotation, au contraire du cas précédent, la structure de la couche épaisse et poreuse obtenue à surtension nulle étant peu sensible à une variation de la vitesse de rotation.

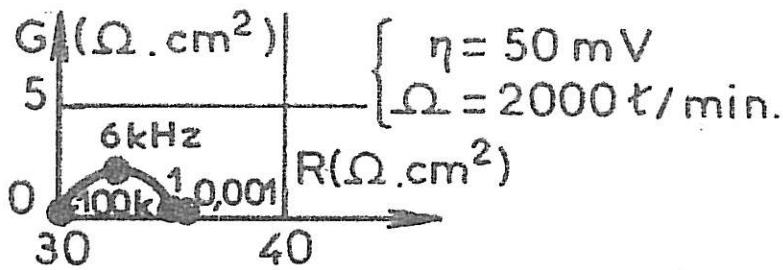
### III. INFLUENCE DU TEMPS DE STOCKAGE

Nous avons suivi l'évolution en circuit ouvert du diagramme d'impédance, relevé à surtension nulle, en fonction du temps d'exposition de la surface de lithium dans l'électrolyte (Fig. III.11). Le second arc de cercle capacitif évolue relativement peu ; la résistance passe de  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , après une exposition de 20 h. dans la solution. Par contre, le demi-cercle haute fréquence représentatif du transfert de charge est plus fortement perturbé : la résistance de transfert passe de  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , dans les mêmes conditions. Ainsi, cette évolution des deux boucles capacitives est-elle intimement liée à l'altération chimique de la surface de lithium par l'électrolyte, responsable de la diminution rapide, déjà observée, de l'activité d'une surface restée plusieurs heures dans la solution en circuit ouvert. Il semble donc que la structure de la couche passivante épaisse formée sur l'électrode après plusieurs heures de stockage soit capable de réduire la surface active de l'électrode.

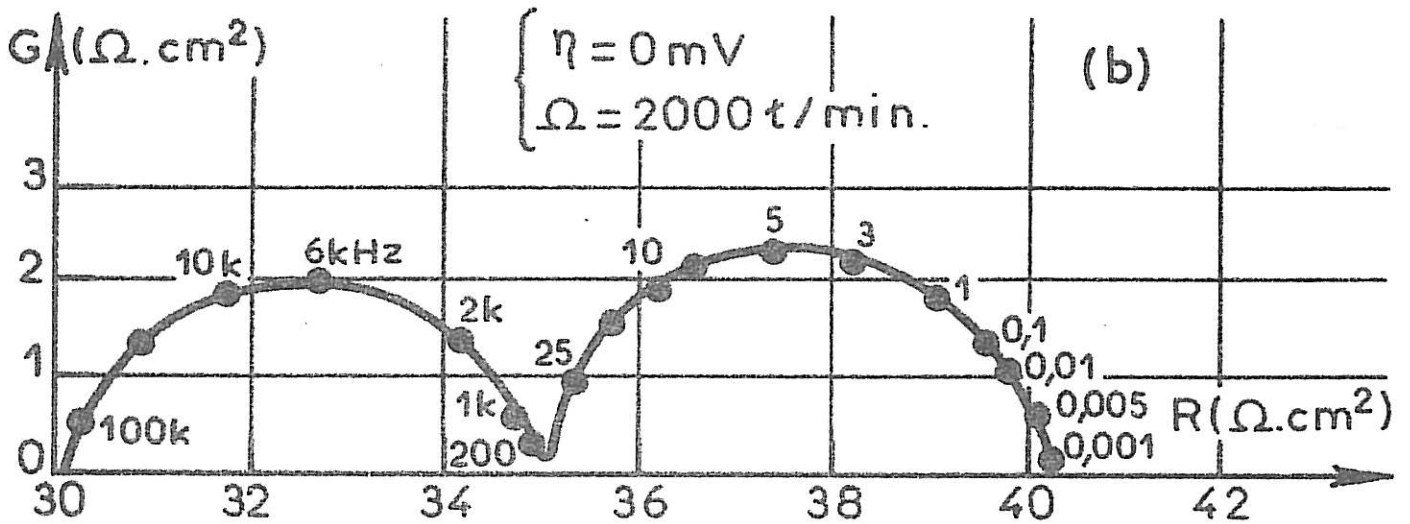
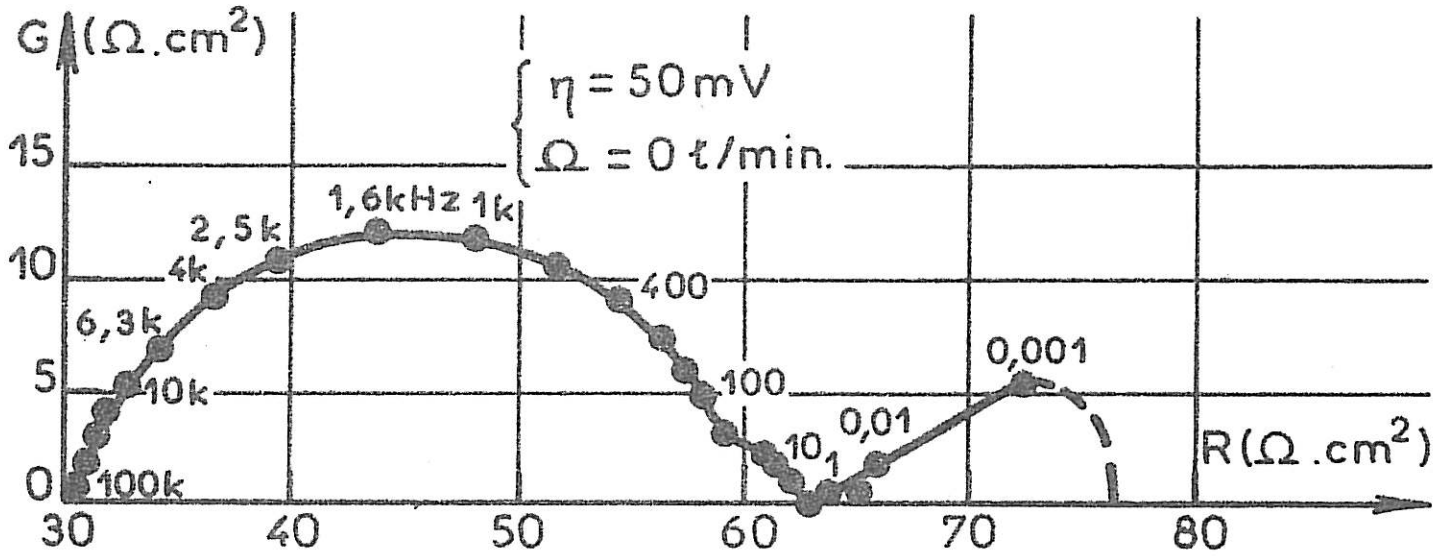
### IV. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS $\text{Li}^+$ DE L'ELECTROLYTE

Nous avons étudié les diagrammes d'impédance de l'électrode de lithium en fonction de la concentration des ions  $\text{Li}^+$  présents dans l'électrolyte en utilisant une solution contenant 0,25 M/l de  $\text{LiClO}_4$  (Fig. III.12).

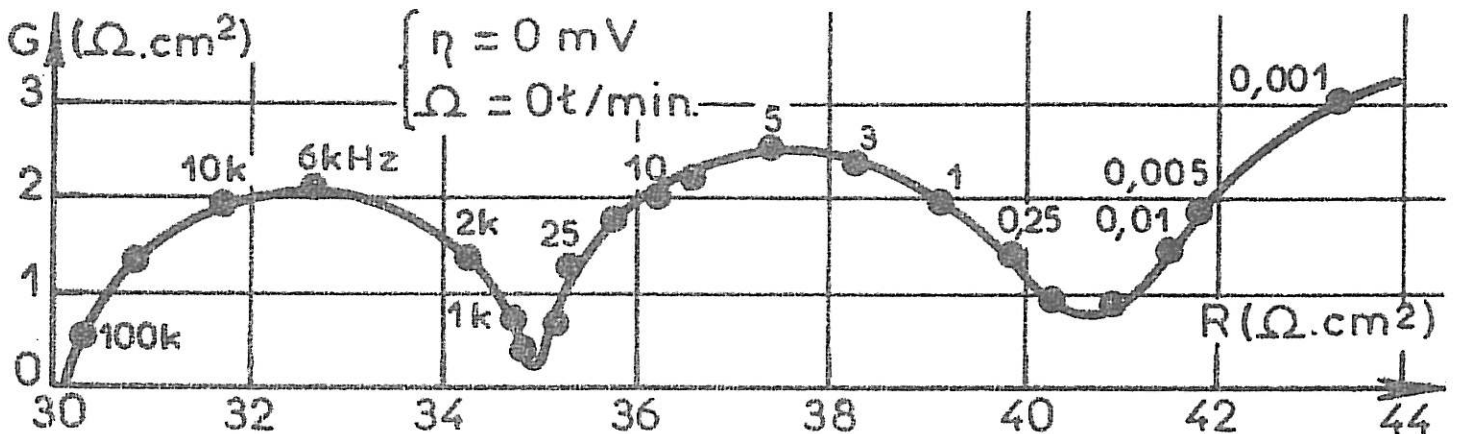
FIG. III.10



(a)



(b)



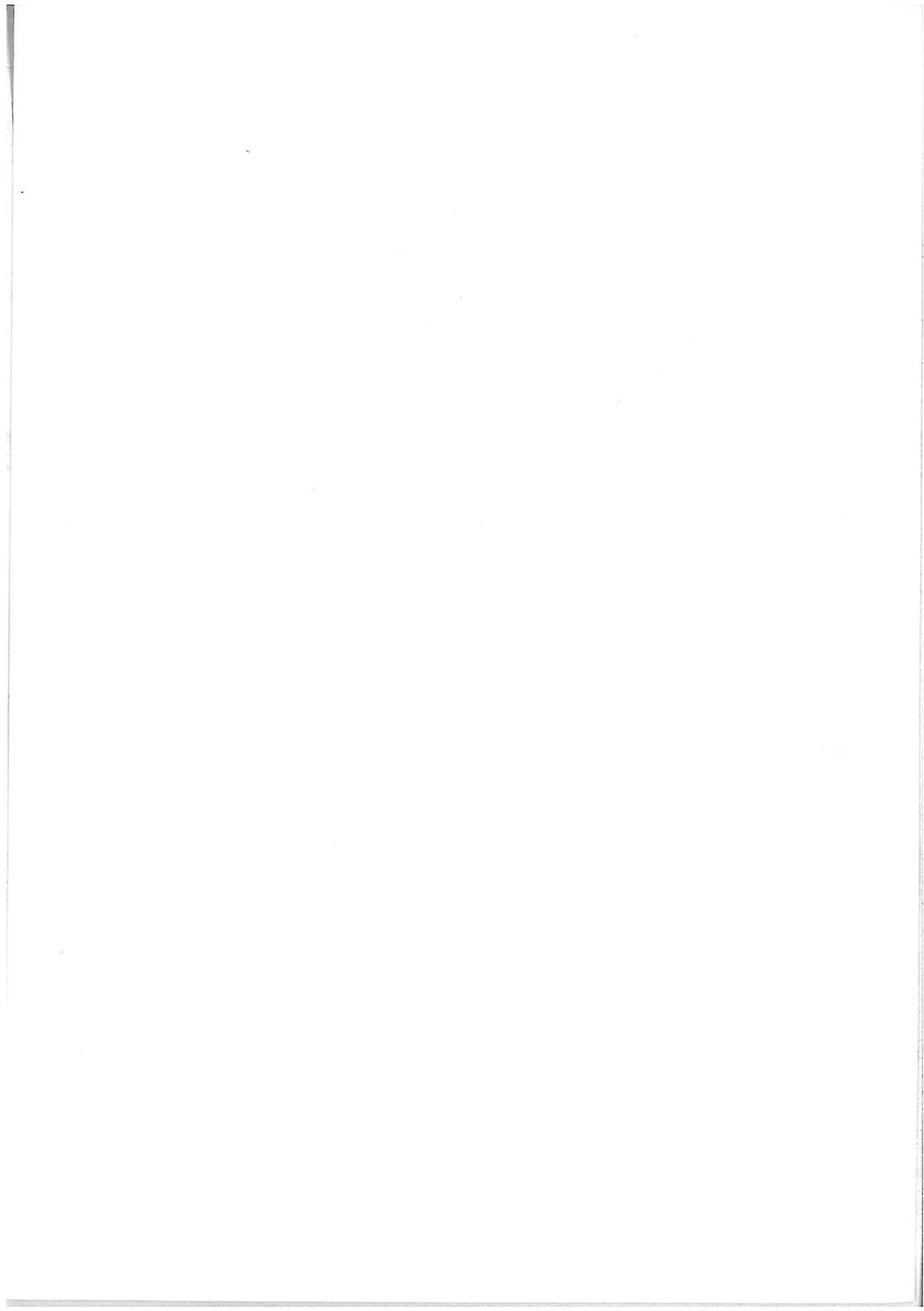
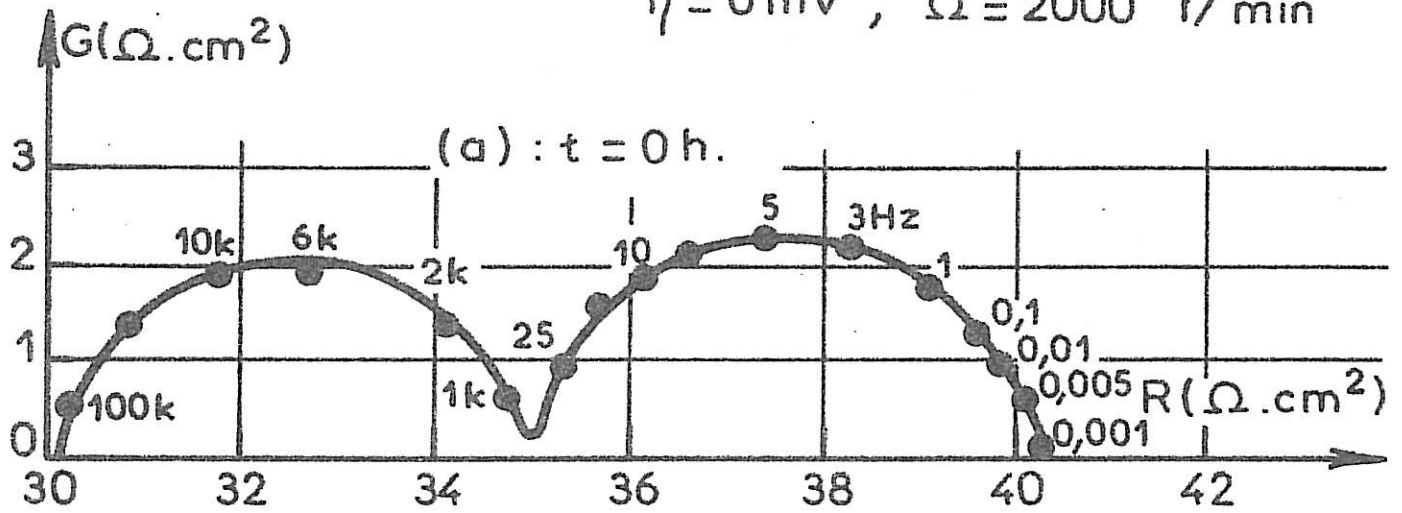


FIG. III.11

$\eta = 0 \text{ mV}$  ,  $\Omega = 2000 \text{ 1/min}$



$\eta = 0 \text{ mV}$  ,  $\Omega = 2000 \text{ 1/min}$

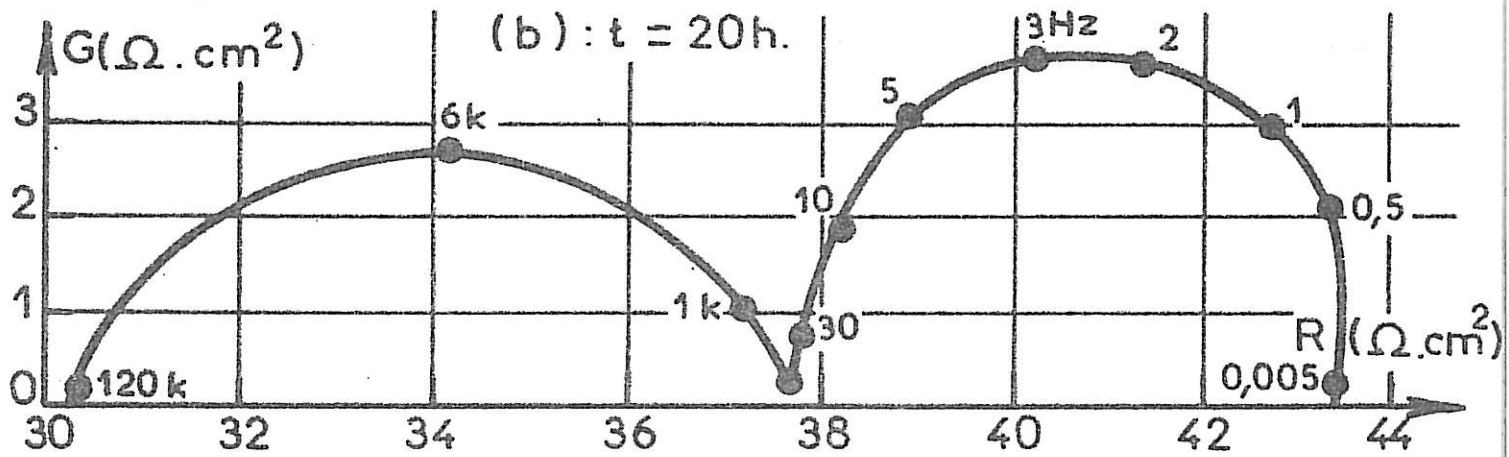
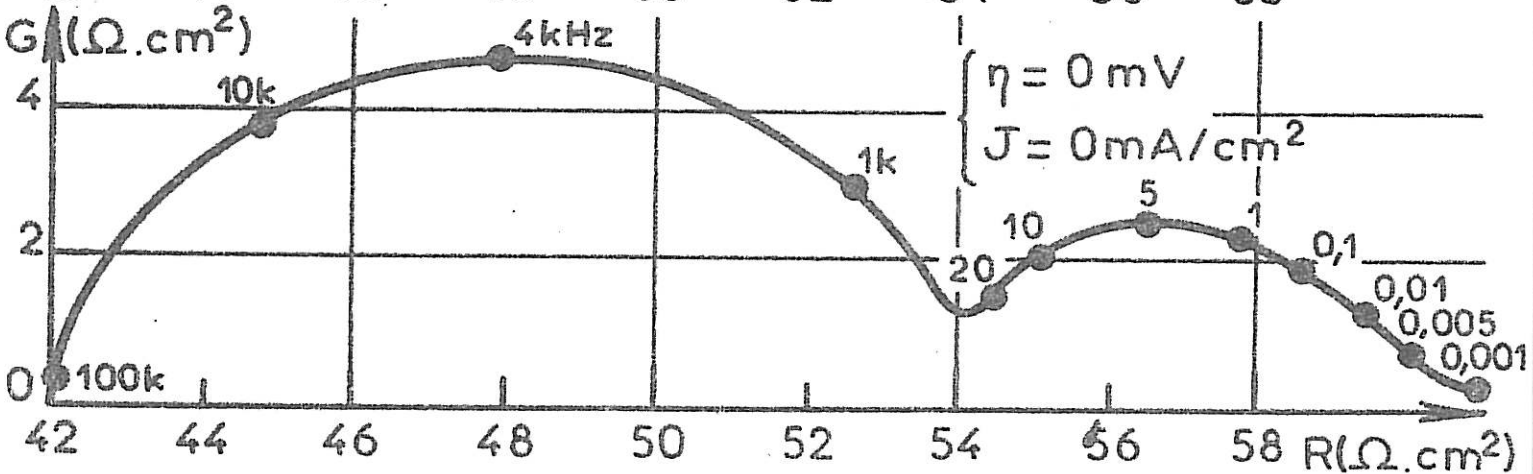
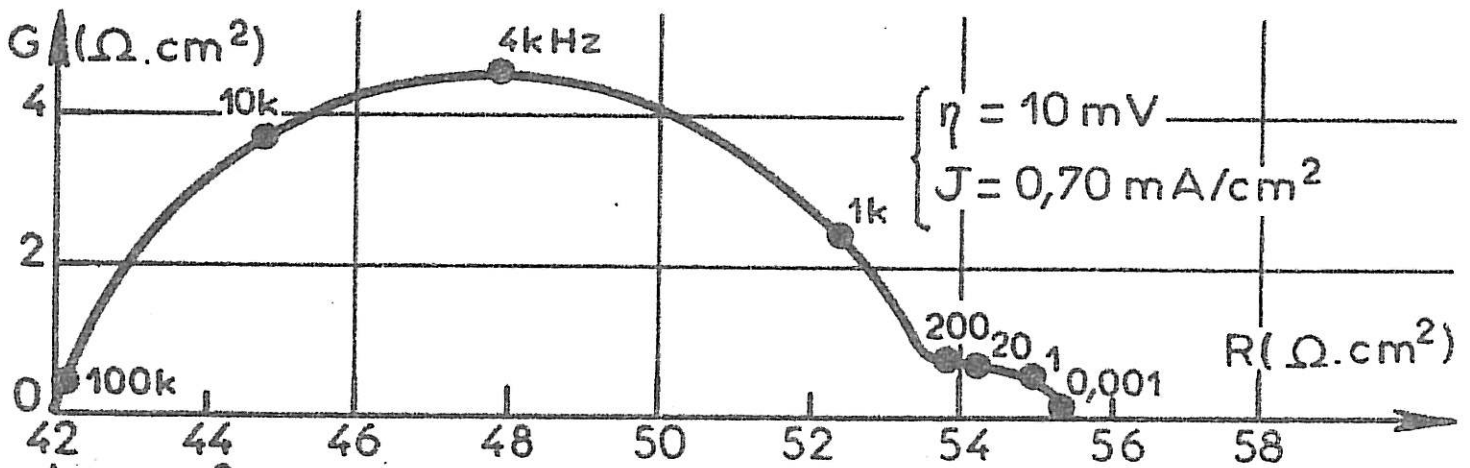
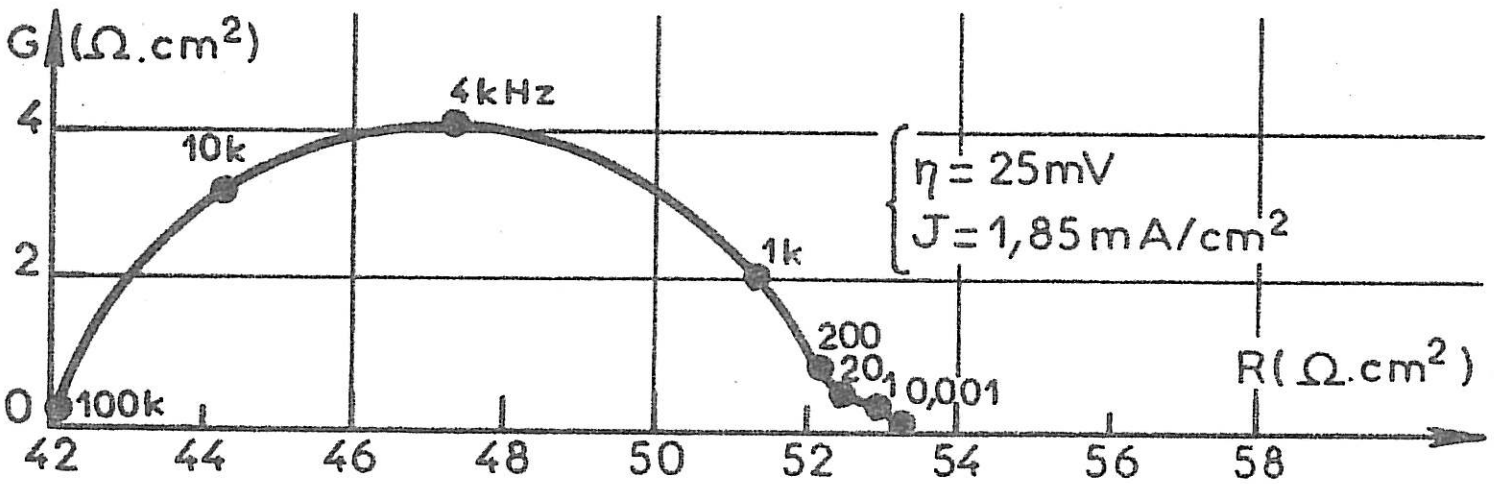
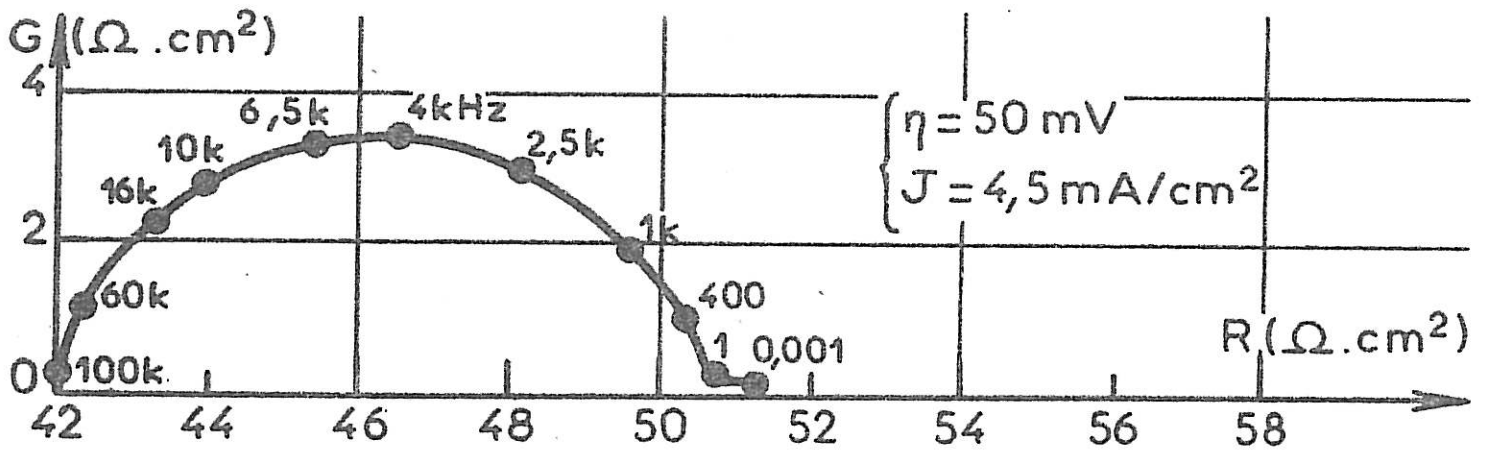
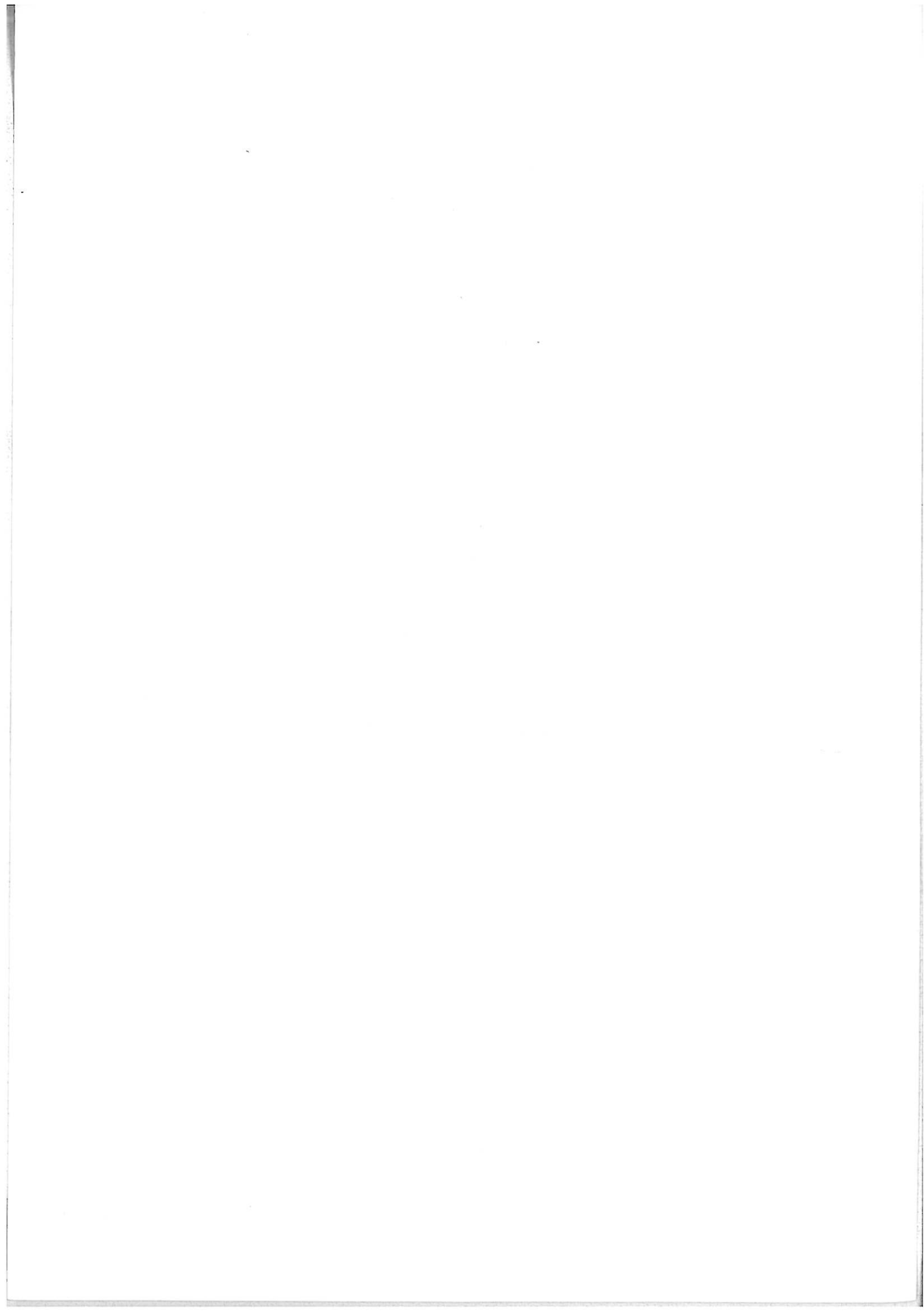






FIG. III.12





Les diagrammes relevés dans le domaine de polarisation réversible  $0 \leq \eta \leq 50$  mV présentent une évolution semblable à celle obtenue avec une solution molaire : quel que soit le point de polarisation, ils sont constitués d'un arc de cercle capacitif défini entre les fréquences de  $10^5$  Hz et 20 Hz et, pour les fréquences inférieures, d'une seconde boucle capacitive identique, pour chaque surtension, à celle observée pour une concentration molaire en ions  $\text{Li}^+$ . Seules les polarisations à des surtensions voisines de 50 mV permettent de mesurer des résistances de transfert voisines des résistances de transfert théoriques qui ont été calculées, d'après la courbe de polarisation relevée à l'aide d'une solution contenant 0,25 M/l de  $\text{LiClO}_4$ , avec une densité de courant d'échange  $J_0 = 1,9 \text{ mA/cm}^2$  et un coefficient de transfert  $\alpha$  égal à 0,5.

Ainsi, l'étude des diagrammes d'impédance à cette concentration permet de confirmer les valeurs de  $J_0$  et  $\alpha$  précédemment mesurées ; de plus, cette étude montre qu'une variation importante de la concentration en soluté de l'électrolyte ne modifie pas les caractéristiques de la boucle basse fréquence, donc de la nature des couches passivantes.

## C. ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE DES ELECTRODES DE LITHIUM

Les études cinétiques précédentes ont mis en évidence l'intervention déterminante des couches passivantes formées sur l'électrode de lithium, aussi bien aux très faibles polarisations qu'aux surtensions plus élevées. Nous avons pu obtenir d'autres informations sur ces couches et préciser leur nature à l'aide d'observations en microscopie électronique à balayage et à transmission, ainsi que par des analyses en spectroscopie des rayons X et des photoélectrons (ESCA). L'ensemble de ces techniques a également été utilisé pour étudier les principales caractéristiques, non seulement de la dissolution anodique, mais aussi de la croissance cathodique du lithium à partir d'un substrat massif de lithium.

### I. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE L'ELECTRODE EN FONCTION DES CONDITIONS DE POLARISATION

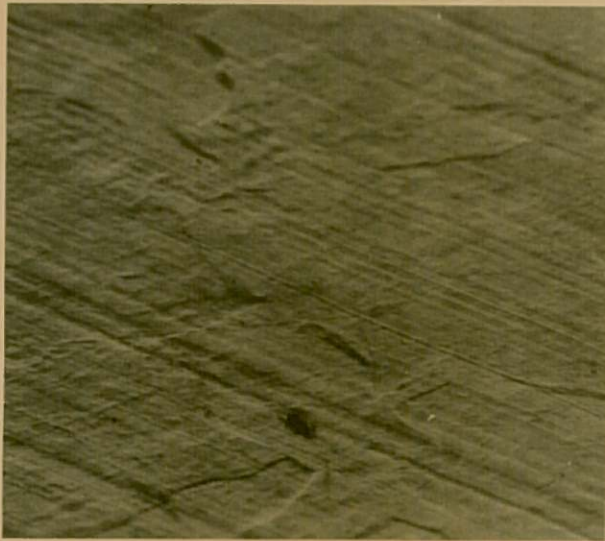
#### 1. Morphologie de l'électrode après dissolution anodique

Afin de mieux suivre l'évolution de l'état de surface de l'électrode en fonction des conditions de polarisation, nous avons, au préalable, étudié l'état de surface initial du substrat auquel conduit la technique de coupe au scalpel (micrographie (a) de la planche I). Cette coupe de l'électrode provoque un fluage dont l'importance est fonction de l'orientation cristallographique, ce qui permet de distinguer les cristallites qui ont une taille de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ .

##### *a. Polarisation anodique à une surtension supérieure ou égale à 200 mV.*

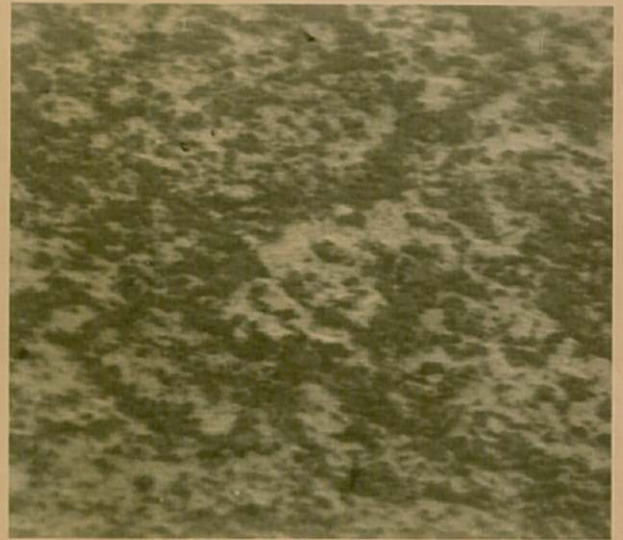
Dans ce domaine de surtensions, qui correspond à une passivation progressive de l'électrode, l'observation visuelle a montré que la surface de l'électrode était couverte, en majeure partie, par une couche transparente jaunâtre. La micrographie (b) de la planche I montre l'aspect de cette couche en microscopie électronique à balayage sur la surface d'une électrode soumise à une surtension de 300 mV après le passage d'une densité de charge de 50  $\text{C}/\text{cm}^2$ . Les variations importantes du pouvoir d'émission électronique secondaire, qui apparaissent entre les différentes parties de l'électrode, confirment que la couche claire a un

# PLANCHE I



200  $\mu$

Lithium coupé au scalpel.



100  $\mu$

Dissolution anodique à la surtension  $\eta_a = 300$  mV.



100  $\mu$

Dissolution anodique à la surtension  $\eta_a = 150$  mV.



100  $\mu$

Dissolution anodique à la surtension  $\eta_a = 50$  mV.

caractère isolant et peut être assez cohérente pour diminuer la surface active du lithium.

*b. Polarisation anodique à une surtension comprise entre 50 et 200 mV :*

L'activation de l'électrode, qui est obtenue dans ce domaine de polarisation, était liée, d'après l'observation visuelle, à la mise en évidence de la structure polycristalline de l'électrode. La micrographie (c) de la planche I montre l'état de surface, après une densité de charge anodique de  $20 \text{ C/cm}^2$ , à la surtension de 150 mV ; cette polarisation conduit effectivement à une dissolution préférentielle des joints de grain et de certains cristallites. Cependant, l'électrode reste recouverte d'une couche de faible épaisseur, de caractère plastique, qui n'est observée que par l'existence des bulles qu'elle forme sous l'action d'un dégagement gazeux, provoqué lors d'un échauffement excessif de la surface sous l'impact du faisceau électronique.

*c. Polarisation anodique à une surtension inférieure ou égale à 50 mV :*

La dissolution effectuée dans ce domaine de polarisation met en évidence, de façon caractéristique, la structure polycristalline de l'électrode qui apparaît après une densité de charge anodique de  $10 \text{ C/cm}^2$  (planche I, micrographie (d)). Les vitesses de dissolution du métal, différentes suivant l'orientation et la structure cristallographiques, permettent donc de parvenir à une surface d'électrode dégagée à la fois de la couche observée après la coupe au scalpel et de l'épaisseur de métal perturbée lors de sa préparation. La présence d'une couche n'a pu être détectée, dans ces conditions, que par sa déformation sous l'action d'un faisceau électronique intense.

## 2. Morphologie de l'électrode après dépôt cathodique

Nous avons étudié l'influence, sur la morphologie des dépôts électrolytiques de lithium, de deux paramètres importants qui sont les densités de charge et surtensions cathodiques utilisées à partir d'une électrode qui a subi le traitement de prépolarisation anodique initial.

*a. Influence de la densité de charge*

La micrographie (a) de la planche II montre que le dépôt se développe sous la forme de petits germes, d'une taille de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ , préférentiellement sur les joints de grains et sur certains cristallites, lorsque la densité de charge utilisée ne dépasse pas  $1 \text{ C/cm}^2$ . Le dépôt recouvre ensuite la majeure partie du

substrat et développe très rapidement de nombreuses arborescences dès que la densité de charge atteint  $5 \text{ C/cm}^2$  (planche II, micrographie (b)). La dégénérescence de la croissance du dépôt sous forme dendritique est particulièrement manifeste pour des densités de charge de l'ordre de  $10 \text{ C/cm}^2$  (planche II, micrographie (c)).

#### b. Influence de la surtension cathodique

Les micrographies (d) et (e) de la planche II représentent des dépôts préparés avec une densité de charge de  $1 \text{ C/cm}^2$ , respectivement aux surtensions de 150 mV et 300 mV ; ces dépôts, qui possèdent une morphologie voisine de celle du dépôt précédemment observé à la surtension de 50 mV, apparaissent cependant de façon plus claire que le substrat. Il semble donc que la croissance aux joints de grain s'effectue à une vitesse trop élevée pour maintenir la compacité du dépôt cathodique, qui devient par suite plus actif vis à vis de l'électrolyte et tend à se recouvrir d'une couche passivante plus épaisse.

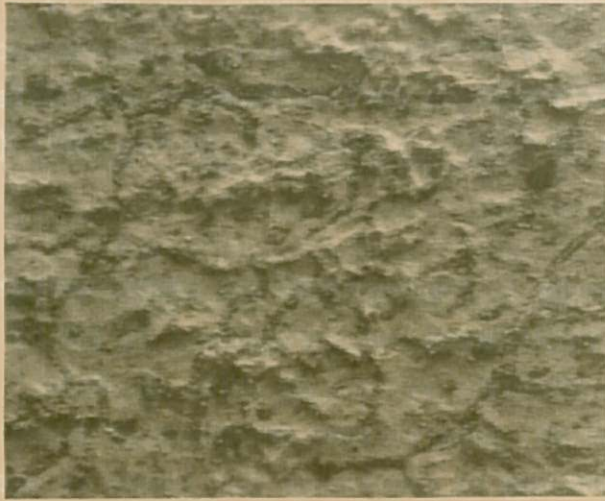
### 3. Morphologie de l'électrode après quelques cycles de polarisation

L'état de surface des électrodes obtenues après une phase de dépôt suivie d'une phase de dissolution, aux surtensions  $\eta = \pm 50 \text{ mV}$ , est présenté sur la planche III, pour des densités de charge cyclées respectives de  $1 \text{ C/cm}^2$  (micrographie (a)) et  $5 \text{ C/cm}^2$  (micrographie (b)). Le dépôt formé avec la densité de charge de  $1 \text{ C/cm}^2$  disparaît totalement après la phase de dissolution, les joints de grain ne portant plus de germes. Par contre, pour une densité de charge plus élevée de  $5 \text{ C/cm}^2$ , une partie importante du lithium déposé n'est plus dissoute et reste sur la surface. Les observations confirment ainsi le fait important que la structure défectueuse du dépôt de lithium facilite le recouvrement de celui-ci par une couche capable de gêner sa dissolution au cours du cycle suivant.

Les micrographies (c) et (d) de la planche III représentent l'état de surface des électrodes obtenues après 20 cycles de polarisation, avec une densité de charge de  $1 \text{ C/cm}^2$ , et après 5 cycles, avec une densité de charge de  $5 \text{ C/cm}^2$ . Les observations sont réalisées immédiatement après la dernière phase de polarisation anodique. Le cyclage du dépôt de  $1 \text{ C/cm}^2$  laisse subsister quelques agglomérats de lithium déposé électrolytiquement. Pour un cyclage effectué avec une densité de charge de  $5 \text{ C/cm}^2$ , le blocage d'une plus grande masse du dépôt est réalisé pour un nombre plus faible de cycles, la surface obtenue après cinq cycles apparaissant très fortement perturbée. Les observations laissent ainsi prévoir des



# PLANCHE II



100  $\mu$

Dissolution  $i_a = 50$  mV

Dépôt  $Q_c = 10$  C/cm<sup>2</sup>,  $i_c = -50$  mV



100  $\mu$

Dissolution  $i_a = 50$  mV

Dépôt  $Q_c = 5$  C/cm<sup>2</sup>,  $i_c = -50$  mV



100  $\mu$

Dissolution  $i_a = 50$  mV

Dépôt  $Q_c = 10$  C/cm<sup>2</sup>,  $i_c = -50$  mV



100  $\mu$

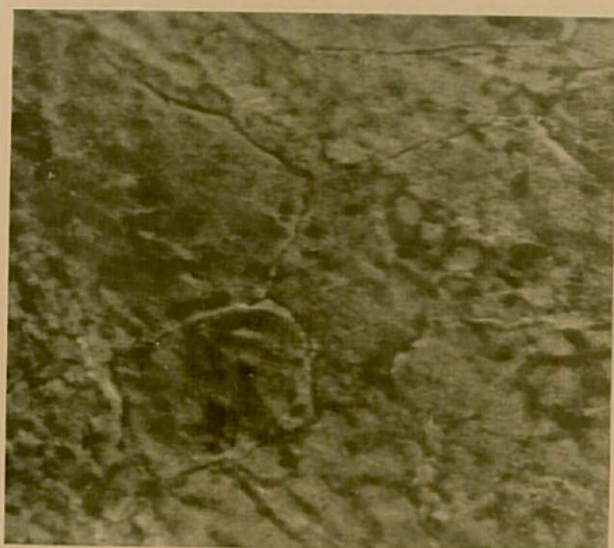


100  $\mu$

Dissolution  $i_a = 50$  mV

Dépôt  $Q_c = 10$  C/cm<sup>2</sup>,  $i_c = -300$  mV

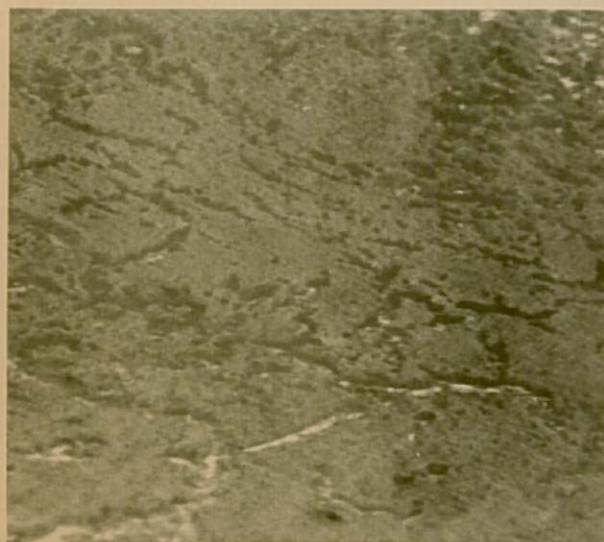
# PLANCHE III



100  $\mu$

Dissolution  $\eta_a = 50$  mV

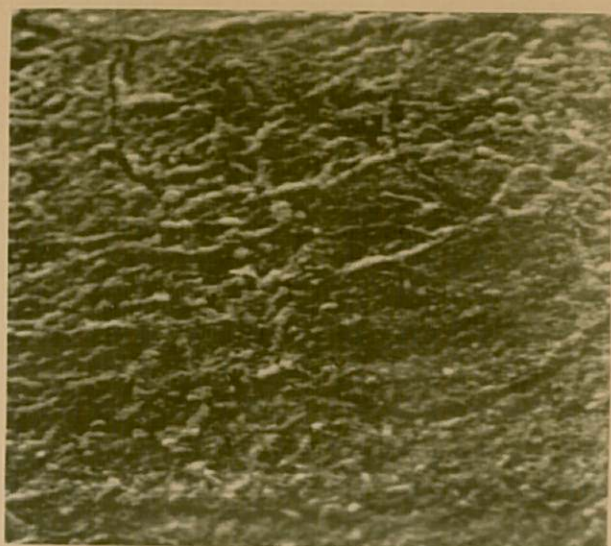
1 cycle  $\eta = \pm 50$  mV<sup>2</sup>  
 $Q = \pm 1$  C/cm<sup>2</sup>



40  $\mu$

Dissolution  $\eta_a = 50$  mV

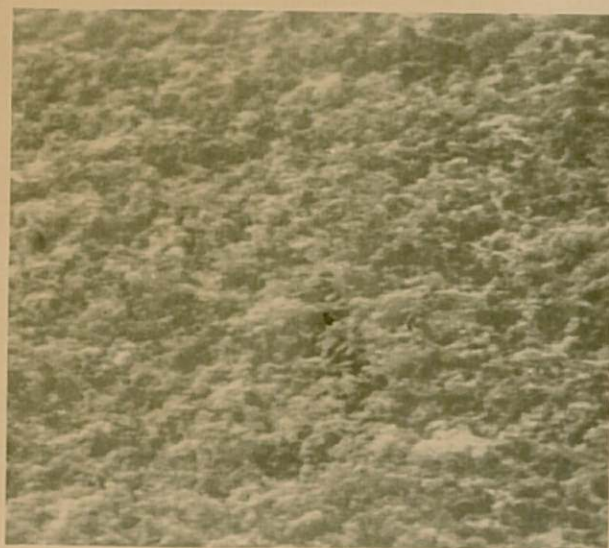
1 cycle  $\eta = \pm 50$  mV<sup>2</sup>  
 $Q = \pm 5$  C/cm<sup>2</sup>



100  $\mu$

Dissolution  $\eta_a = 50$  mV

20 cycles  $\eta = \pm 50$  mV<sup>2</sup>  
 $Q = \pm 1$  C/cm<sup>2</sup>



100  $\mu$

Dissolution  $\eta_a = 50$  mV

5 cycles  $\eta = \pm 50$  mV<sup>2</sup>  
 $Q = \pm 5$  C/cm<sup>2</sup>

rendements de dissolution inférieurs à l'unité, même pour des densités de charge cyclées faibles.

#### 4. Morphologie de l'électrode après stockage

##### a. Electrode coupée au scalpel :

Pour ces expériences, l'électrode étudiée est maintenue immobile pendant les périodes de polarisation nulle, en circuit ouvert. L'évolution de l'état de surface, en fonction du temps d'exposition, d'une électrode simplement coupée au scalpel est représentée sur les micrographies (a) et (b) de la planche IV. L'électrode laissée 2 h dans l'électrolyte (micrographie (a)) est déjà recouverte de petits amas clairs, indiquant que, localement, la couche devient suffisamment épaisse pour réduire le pouvoir d'émission électronique secondaire. L'électrode qui est restée 100 h dans l'électrolyte (micrographie (b)) est, par contre, entièrement recouverte d'une couche épaisse et homogène, qui masque complètement la surface initiale du substrat du lithium.

##### b. Influence de la dissolution anodique :

Les micrographies (c) et (d) de la planche IV montrent les différents stades d'un substrat de lithium qui a subi la dissolution de  $10 \text{ C/cm}^2$ , à la surtension de 50 mV, ce qui correspond à la préparation anodique habituelle, et qui est resté dans l'électrolyte pendant 2 h (micrographie (c)) et 100 h (micrographie (d)). Nous pouvons constater que la surface de l'électrode se recouvre de petits précipités, dont la taille augmente avec le temps de stockage, puis, bientôt, par une couche isolante analogue à celle observée précédemment sur le substrat massif, bien que restant moins épaisse. Notre méthode de préparation de l'électrode paraît donc efficace pour obtenir une couche cohérente et homogène, assurant la meilleure protection chimique du lithium.

##### c. Influence du dépôt cathodique :

Les micrographies (e) et (f) de la planche IV montrent la formation progressive de la couche isolante sur un dépôt formé à la surtension de 50 mV. Les parties claires recouvrent peu à peu le dépôt, puis la majeure partie de la surface de l'électrode. Le lithium, déposé par voie électrolytique, bien que possédant pourtant ici sa structure morphologique la plus satisfaisante, est nettement plus actif vis à vis de l'électrolyte que le lithium massif ayant subi une dissolution anodique.

## II. ETUDE DE LA COMPOSITION DES COUCHES PASSIVANTES

L'étude préliminaire de la surface des électrodes au moyen d'un dispositif d'analyse en énergie des rayons X, émis sous l'impact du faisceau électronique lors des observations en microscopie à balayage, révèle que les couches, formées aussi bien après une polarisation qu'après un stockage, contiennent une concentration élevée de chlore, la même pour les deux types de couches. Cette analyse ne permettant pas de détecter les éléments de numéro atomique inférieur à 10 et ne donnant pas d'information sur les états de liaison des éléments détectés, nous avons utilisé la micro-diffraction électronique associée à la microscopie électronique à transmission et la spectroscopie de photoélectrons pour préciser la nature des couches.

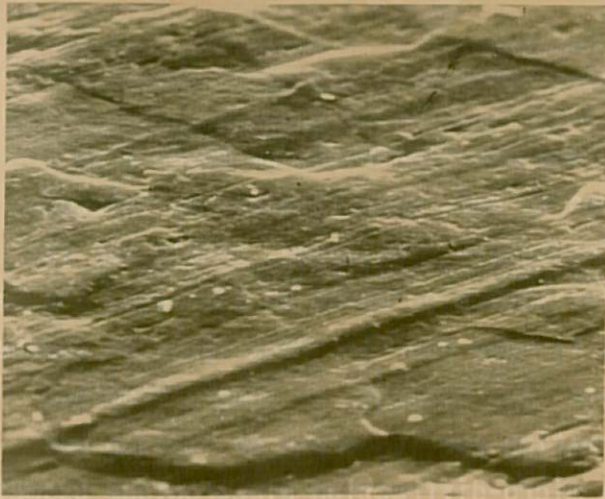
Une analyse chimique élémentaire des produits formés sur l'électrode met en évidence deux composants dans les couches. Le premier est soluble dans l'eau et donne lieu à un dégagement gazeux en milieu acide ; le second est complètement insoluble, même en milieu acide fortement concentré.

### 1. Analyse en micro-diffraction électronique

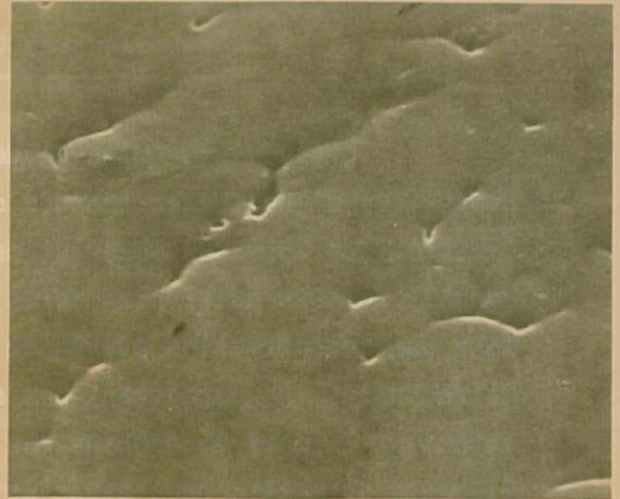
Nous avons pu prélever, sur toutes les électrodes étudiées, un film observable en microscopie électronique à transmission, même sur une électrode qui a subi une simple dissolution anodique à la surtension de 50 mV. Dans ce dernier cas, son épaisseur est cependant très faible devant celle du film obtenu sur une électrode polarisée à la surtension de 300 mV ou encore sur une électrode stockée. Les films observés présentent tous une épaisseur irrégulière et une certaine plasticité. L'observation effectuée à fort grossissement montre, par ailleurs, la présence d'une densité élevée de pores.

Les examens en micro-diffraction font apparaître, quelles que soient les conditions mises en oeuvre, la présence de cristallites de chlorure de lithium c.f.c., de paramètre  $a = 5,14 \text{ \AA}$  régulièrement répartis dans la couche (planche V, fig. (a)). La taille des cristallites est très faible car les diagrammes sont souvent formés d'anneaux élargis, notamment avec le film obtenu après une polarisation à la surtension de 50 mV. On observe, par ailleurs, la présence d'un anneau dont le rayon correspond à la réflexion (110) du carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  monoclinique. Enfin, dans les parties les plus épaisses, des anneaux supplémentaires apparaissent (planche V, fig. (b)), qui ne peuvent être attribués à aucun composé connu du lithium. Pensant qu'il pouvait s'agir de perchlorate de lithium sec  $\text{LiClO}_4$ ,

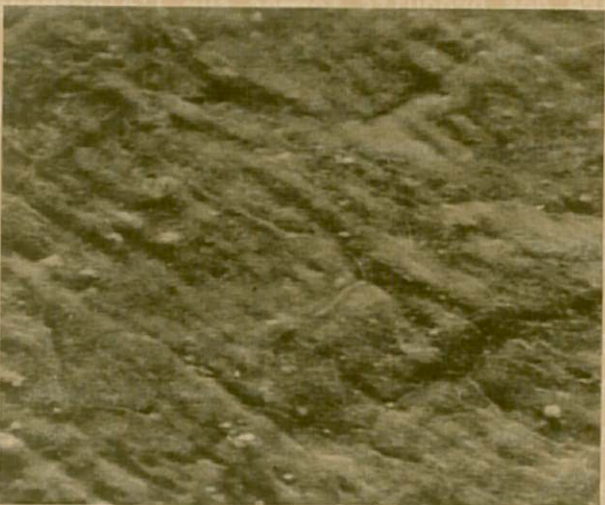
# PLANCHE IV



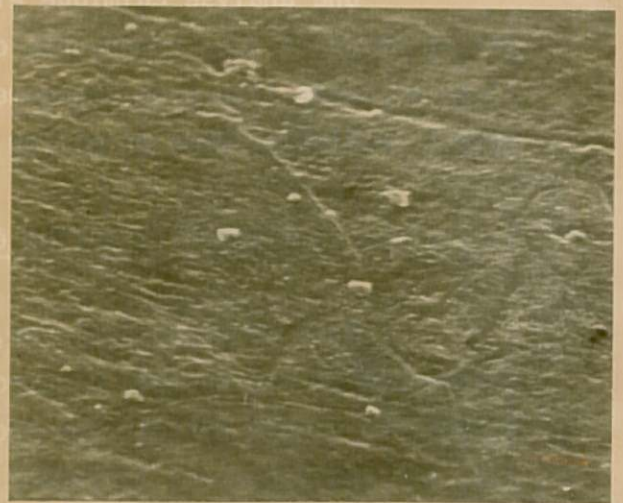
Lithium coupé au scalpel  
Exposition 2 h dans l'électrolyte.



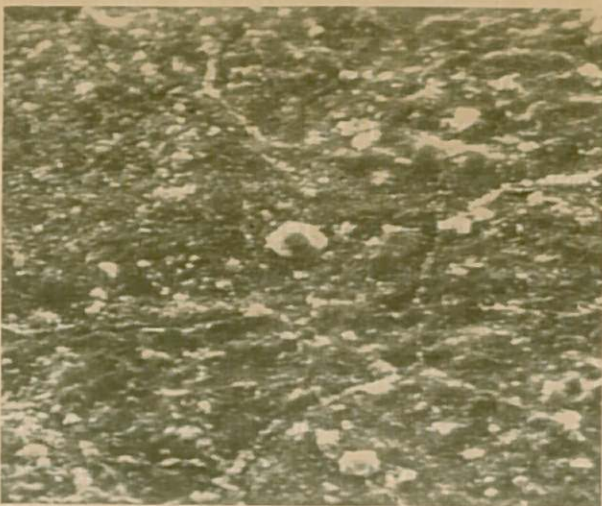
Lithium coupé au scalpel  
Exposition 100 h dans l'électrolyte.



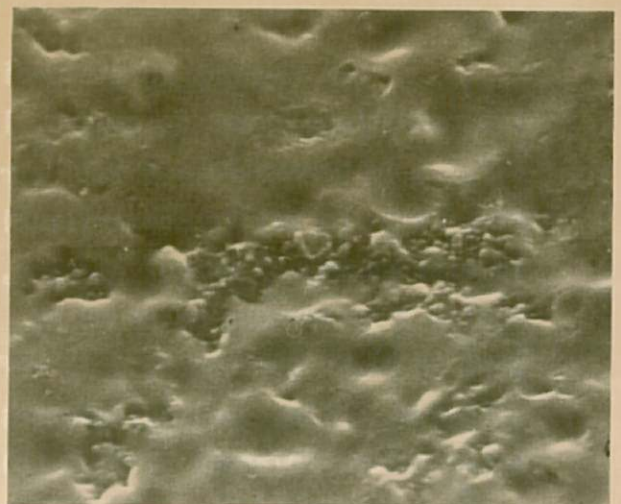
Dissolution  $\eta_a = 50$  mV  
Exposition 2 h dans l'électrolyte.



Dissolution  $\eta_a = 50$  mV  
Exposition 100 h dans l'électrolyte.

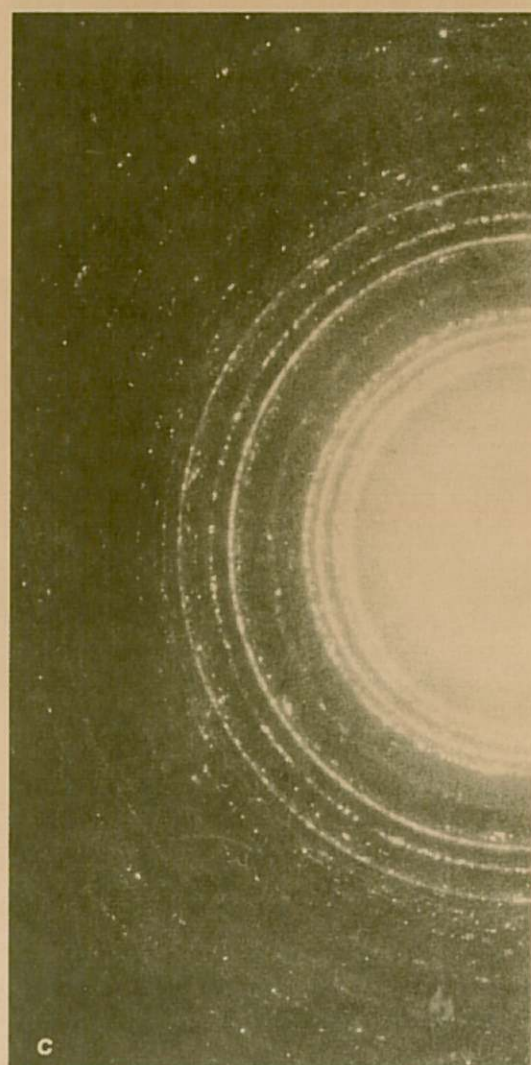
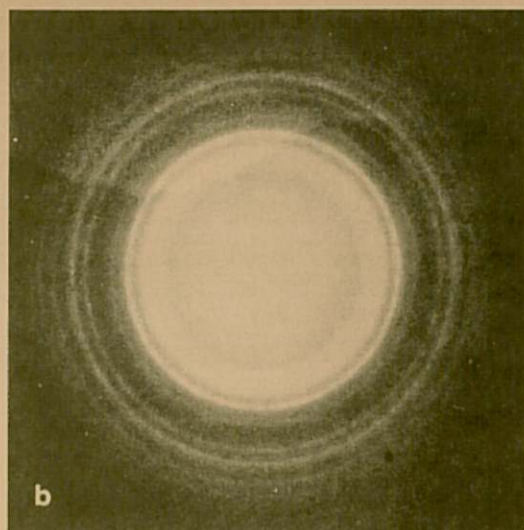
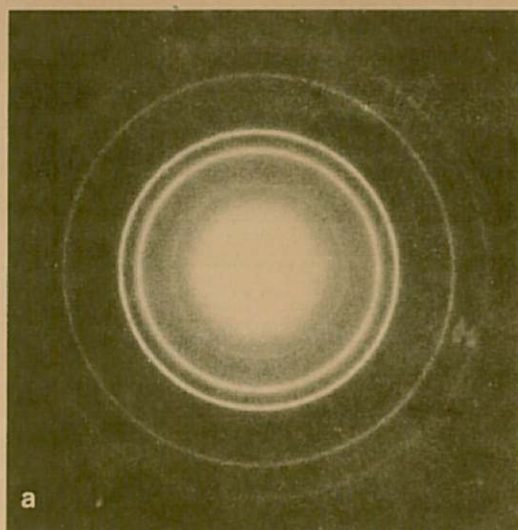


Dissolution  $\eta_a = 50$  mV  
Dépôt  $Q_C = 1 \text{ C/cm}^2$ ,  $\eta_C = 50$  mV  
Exposition 2 h dans l'électrolyte.



Dissolution  $\eta_a = 50$  mV  
Dépôt  $Q_C = 1 \text{ C/cm}^2$ ,  $\eta_C = -50$  mV  
Exposition 100 h dans l'électrolyte.

# PLANCHE V



—	420
—	331
—	400
—	222
—	311
—	220
—	200
—	111

$\text{LiCl}$

—	110
—	200
—	111
—	002
—	020
—	021
—	220
—	311
—	421
—	222
—	330
—	600

$\text{Li}_2\text{CO}_3$

—	$\bar{1}12$
—	$\bar{3}11$
—	112
—	202
—	130
—	$\bar{4}22$
—	513
—	132

mais ne possédant aucune information sur la structure de ce composé d'après les différents traités et fichiers consultés, nous avons effectué une analyse en diffraction X du perchlorate de lithium anhydre, en utilisant une capsule de transfert qui permet d'éviter une hydratation de ce composé très hygroscopique. Nous avons trouvé une série de réflexions dont les distances inter-réticulaires sont effectivement en bon accord avec celles déduites de l'examen du cliché électronique.

Lorsqu'on chauffe les couches à l'aide du faisceau électronique, un nouvel examen en micro-diffraction révèle la présence de LiCl régulièrement réparti et, dans certaines zones, apparaît en outre le diagramme complet du carbonate de lithium (planche V, fig. (c)). Par contre, le diagramme dû au perchlorate de lithium n'apparaît plus.

Ainsi, les trois sels de lithium -  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - ont pu être observés dans toutes les couches formées anodiquement, quels que soient les domaines de surtension utilisés au cours de leur formation ; la présence des ions  $\text{Cl}^-$  ne peut toutefois être rattachée avec certitude à une intervention des ions  $\text{ClO}_4^-$  dans le mécanisme de la formation de la couche, les ions chlorure pouvant également résulter de la décomposition des ions perchlorate sous l'action du faisceau électronique au cours des observations. Nous pouvons cependant conclure que les modifications, en fonction des domaines de surtension, de l'influence de la couche sur la cinétique à l'électrode, d'une part, et des aspects observés en microscopie électronique à balayage, d'autre part, ne semblent pas devoir être rattachées à une modification de la nature des constituants de la couche.

## 2. Analyse en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La caractérisation des couches superficielles a été poursuivie grâce à la spectroscopie de photoélectrons [44], [45]. Nous avons analysé des électrodes ayant subi une dissolution anodique aux surtensions de 50 mV et de 300 mV, ainsi qu'une électrode laissée en circuit ouvert dans l'électrolyte. Qualitativement, les résultats des analyses de ces trois échantillons sont identiques ; les espèces chimiques détectées sont  $\text{Li}^+$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{Cl}^-$ , confirmant ainsi les résultats obtenus en micro-diffraction électronique.

Le pic correspondant aux ions chlorure est détecté dès le début des analyses (figure III. 13 a). L'intensité de ce signal est augmentée lorsqu'on analyse une électrode ayant subi un nettoyage prolongé sous ultra-sons, afin de

réduire l'importance relative de la concentration des ions  $\text{ClO}_4^-$  retenus dans les pores de la couche, ce sel, contrairement aux ions  $\text{Cl}^-$ , étant soluble dans le carbonate de propylène. De plus, l'absence de signaux caractéristiques de  $\text{ClO}_3^-$ , qui devrait accompagner la décomposition de  $\text{ClO}_4^-$  sous rayonnement X, dans les spectres obtenus dès les premiers instants des analyses, constitue une présomption sérieuse en faveur de la présence effective du chlorure dans la couche analysée.

Le film obtenu à la surtension de 50 mV est suffisamment mince, de l'ordre de  $50 \text{ \AA}$ , pour que l'on puisse observer le signal caractéristique du lithium métallique (figure III. 13 b). Par contre, à la surtension de 300 mV, seul le signal du  $\text{Li}^+$  est observé, et l'on doit éroder, par bombardement ionique, l'échantillon pendant 45 minutes pour voir apparaître le signal du métal. Pour une électrode stockée dans l'électrolyte à surtension nulle, recouverte d'une couche plus épaisse, le lithium métallique n'apparaît sur les spectres qu'après un temps de bombardement ionique variant de 45 à 120 minutes, suivant le temps d'immersion de l'électrode.

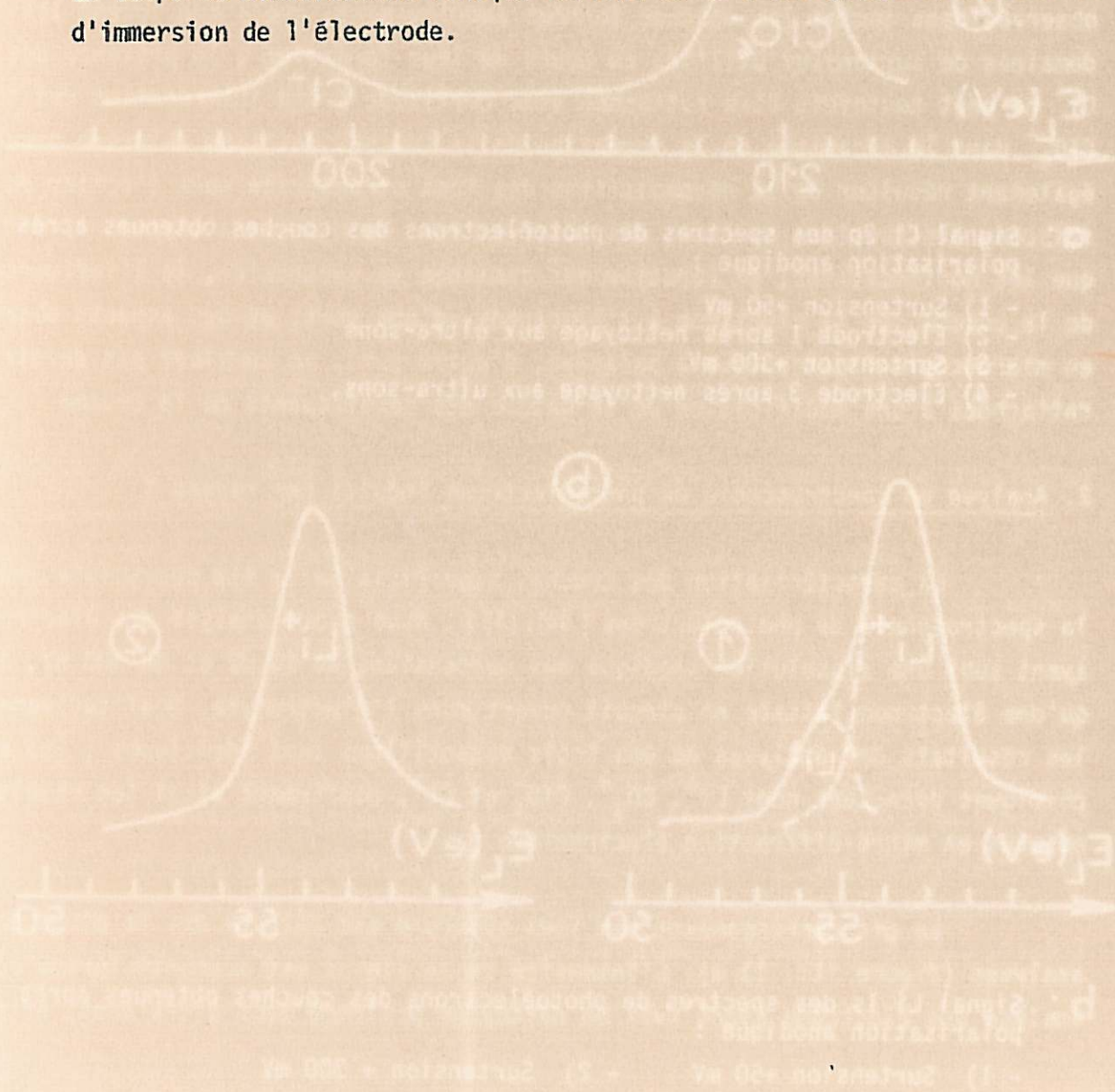
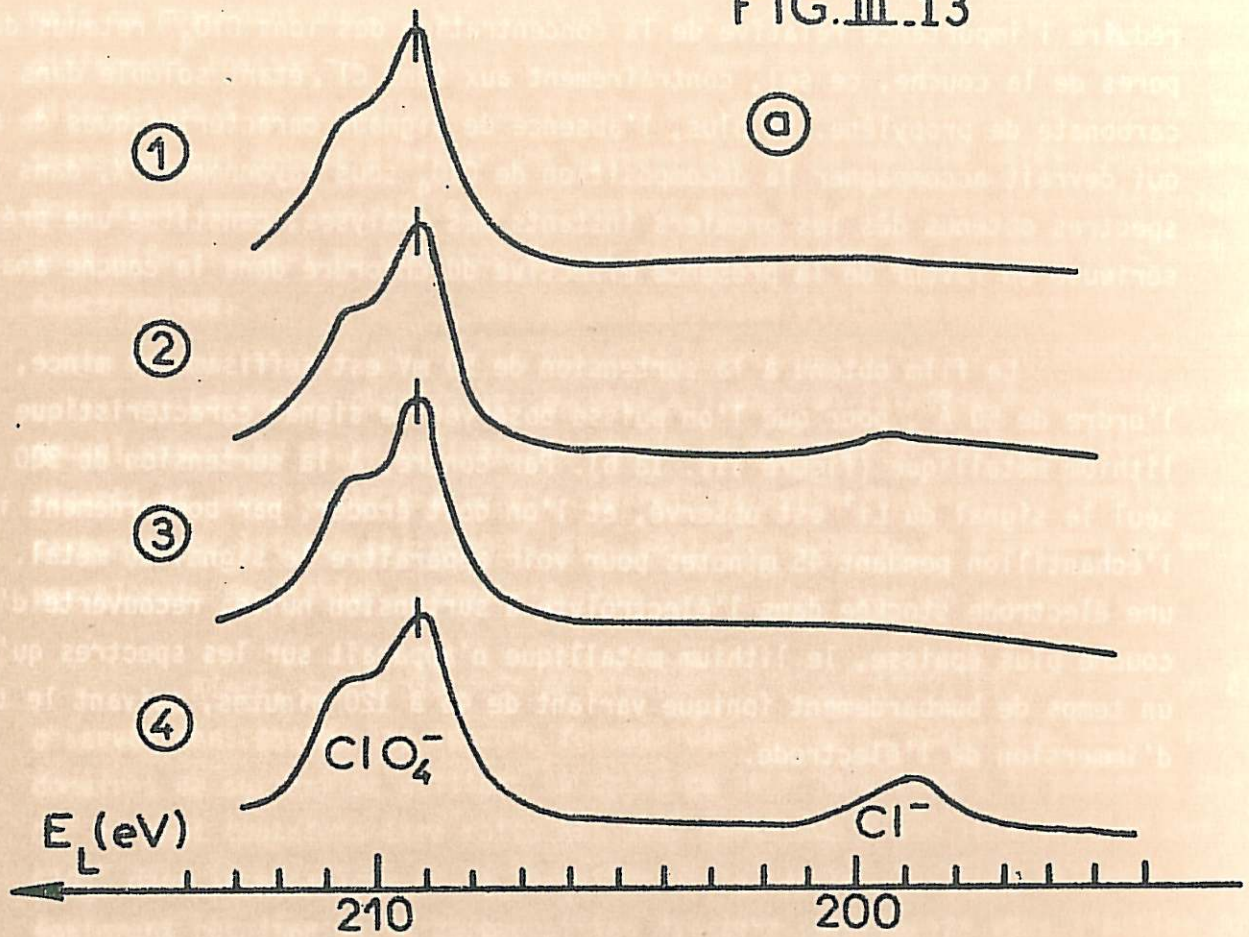


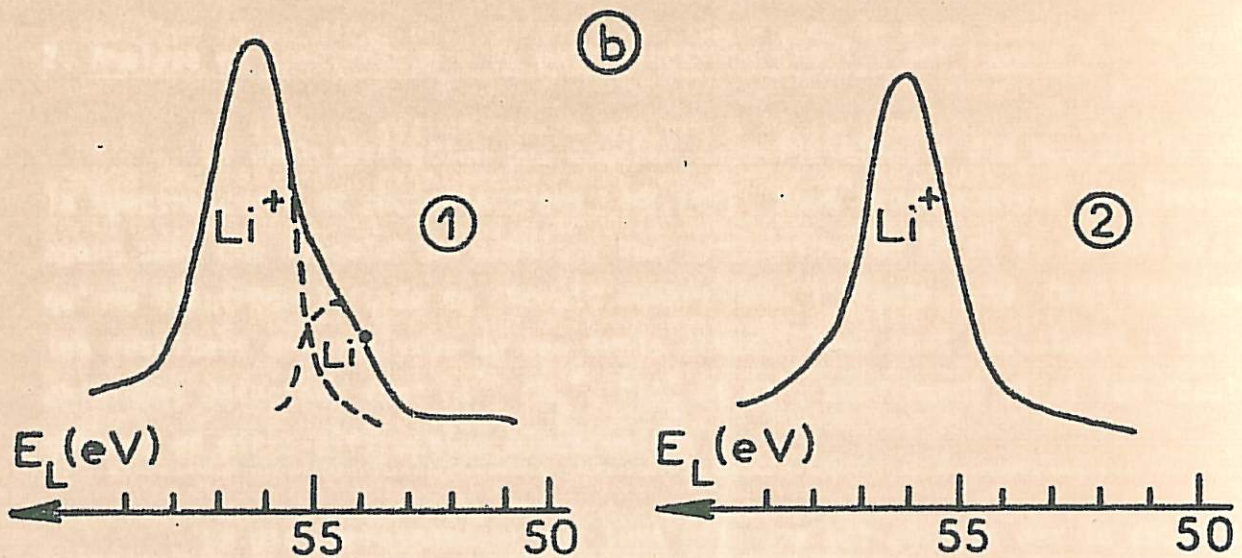


FIG. III.13



a: Signal Cl 2p des spectres de photoélectrons des couches obtenues après polarisation anodique :

- 1) Surtension +50 mV
- 2) Electrode 1 après nettoyage aux ultra-sons
- 3) Surtension +300 mV
- 4) Electrode 3 après nettoyage aux ultra-sons.



b: Signal Li 1s des spectres de photoélectrons des couches obtenues après polarisation anodique :

- 1) Surtension +50 mV
- 2) Surtension + 300 mV

## D. ETUDE DES POSSIBILITES DE CYCLAGE DE L'ELECTRODE DE LITHIUM

Les études conjuguées de la cinétique électrochimique et de la morphologie de l'électrode de lithium nous ont permis de mettre en évidence les principales causes d'irréversibilité intervenant dans le comportement de l'électrode de lithium. Nous avons ensuite déterminé, de façon plus précise, l'influence des différents paramètres responsables de ces difficultés sur les performances de l'électrode de lithium au cours des opérations de cyclage, en vue d'une détermination des conditions optimales de son utilisation dans un accumulateur.

### I. ETUDE DES POSSIBILITES DE CYCLAGE EN FONCTION DE LA DENSITE DE CHARGE

Compte-tenu des résultats obtenus au cours des études précédentes, la recherche des conditions optimales est facilitée par une étude des cyclages réalisés en utilisant un régime potentiostatique tel que la valeur absolue de la surtension imposée à l'électrode soit maintenue constante. L'altération de la surface au cours des cycles a été caractérisée par l'évolution du rapport

$$E = \frac{\bar{J}_a}{\bar{J}_c} \text{ où } \bar{J}_c \text{ et } \bar{J}_a \text{ désignent les densités de courant moyennes de 2 phases}$$

cathodique et anodique successives, réalisées avec la même valeur de la surtension.

Le lithium est déposé ou dissous à la surtension  $\eta = \pm 50$  mV, pour tenir compte des résultats précédents, avec une électrode tournant à 2 000 t/min, et en utilisant une quantité d'électricité identique pour chaque cycle de polarisation.

La courbe de cyclage obtenue avec une densité de charge cyclée de  $1 \text{ C/cm}^2$  est représentée sur la figure (III. 14 a). La courbe est symétrique et les densités moyennes de courant anodique et cathodique n'évoluent pratiquement pas au cours des premiers cycles. L'interface ne subit donc, comme prévu, aucune altération importante de ses propriétés électrochimiques, conduisant à une valeur du rapport E égale à 95 %. Toutefois, cette valeur est réduite à 80 % au bout d'une cinquantaine de cycles.

Pour des densités de charge cyclées plus importantes  $Q = 5 \text{ C/cm}^2$  et  $Q = 10 \text{ C/cm}^2$ , une réduction équivalente du rapport des densités de courant intervient pour un nombre de cycles très faible (fig. III. 14 b et c). Cette rapide altération de l'électrode de lithium doit être attribuée à la structure dendritique des dépôts, l'augmentation importante de la surface active étant confirmée par un accroissement notable de la densité de courant cathodique à la fin de la phase de dépôt. Les dépôts ne sont plus ensuite que très partiellement dissous lors d'une polarisation anodique ultérieure, conformément à ce qui était attendu d'après les observations en microscopie électronique.

## II. ETUDE DES POSSIBILITES DE CYCLAGE D'UNE ELECTRODE IMMOBILE

Nos résultats sur les cyclages avec une électrode tournante ont été complétés par l'étude des cyclages d'une électrode immobile, soumise à un régime galvanostatique, ces conditions étant plus communément utilisées lors des essais de fonctionnement des batteries au lithium. Les valeurs limites à respecter en mode galvanostatique ont été, en particulier, estimées d'après les résultats précédents, obtenus en régime potentiostatique. Toutefois, l'emploi du régime galvanostatique entraîne l'existence répétée, durant des périodes transitoires, de surtensions élevées, dont l'importance de l'effet ne peut être déterminée que par la réalisation effective des tests de cyclage.

Les cyclages réalisés avec différentes quantités d'électricité ont, tout d'abord, été effectués avec des densités de courant anodique et cathodique ne dépassant pas  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui correspond à une surtension de 50 mV, pour une électrode immobile en régime permanent. La figure (III. 15 a), qui représente schématiquement un cyclage avec une densité de charge cyclée de  $1 \text{ C/cm}^2$ , indique que le maintien dans le domaine de surtensions réversibles  $\eta = \pm 50 \text{ mV}$  n'est respecté que lors des premiers cycles : les surtensions anodiques et cathodiques atteignent près de 100 mV après seulement 10 cycles. Pour une densité de charge cyclée de  $2 \text{ C/cm}^2$ , ce seuil est atteint dès le 4<sup>ème</sup> cycle (fig. III. 15 b) ; de plus, la surtension cathodique décroît rapidement lors de la phase de dépôt, ce qui laisse supposer une augmentation de la surface active de l'électrode suivant le mécanisme précédemment indiqué : une formation de dendrites très sensibles à l'attaque chimique par l'électrolyte qui se recouvrent rapidement d'une couche plus isolante que celle présente sur le lithium massif et qui ne peuvent être

FIG. III\_14

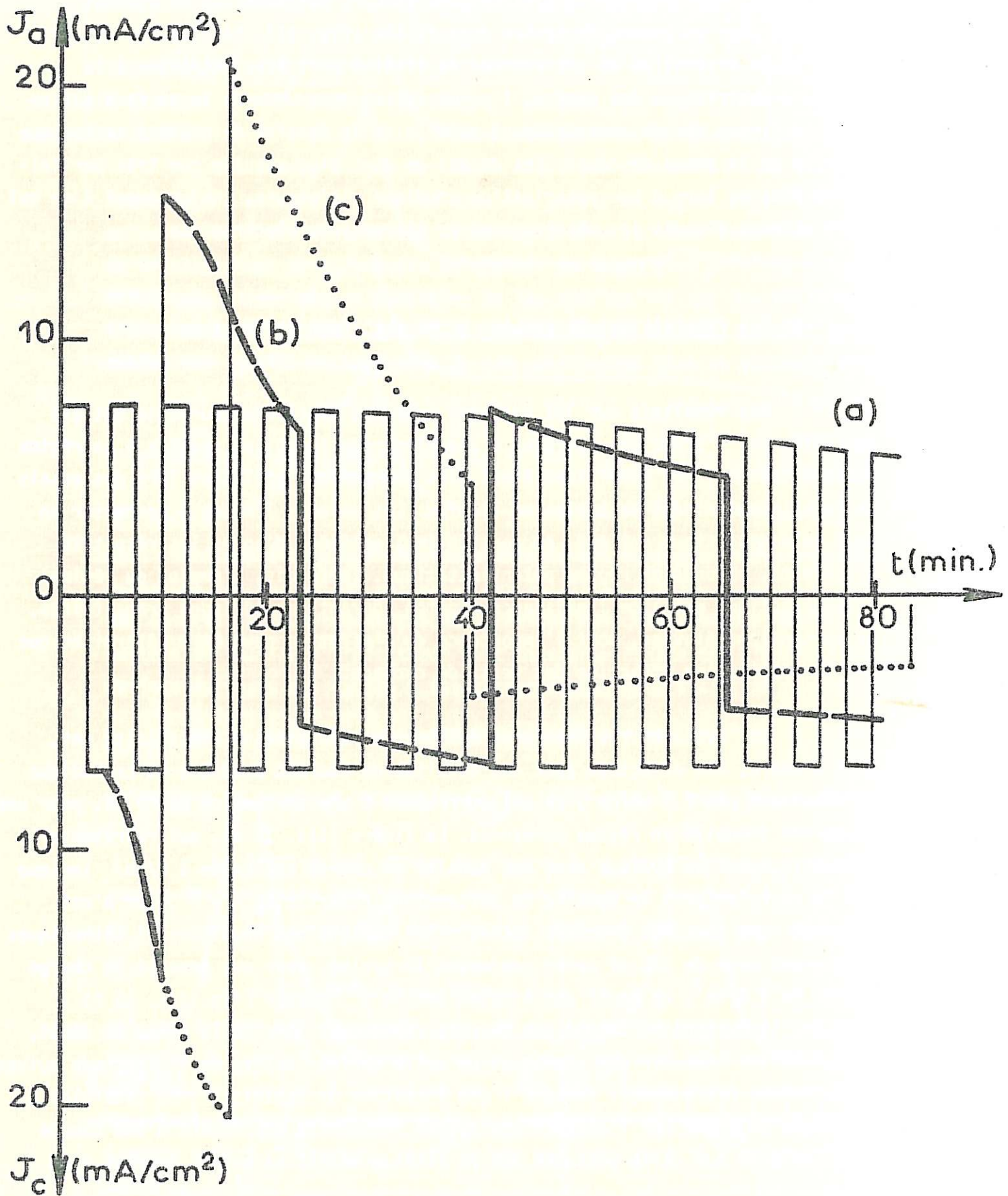
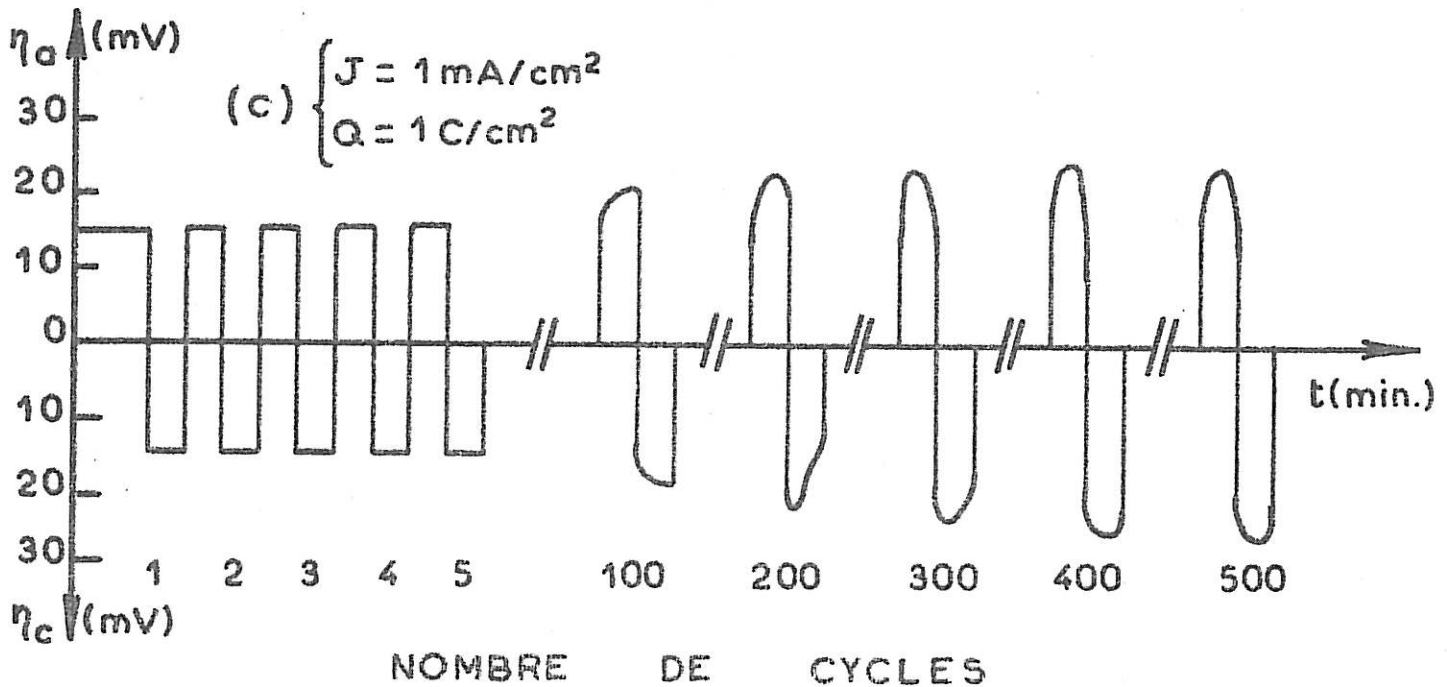
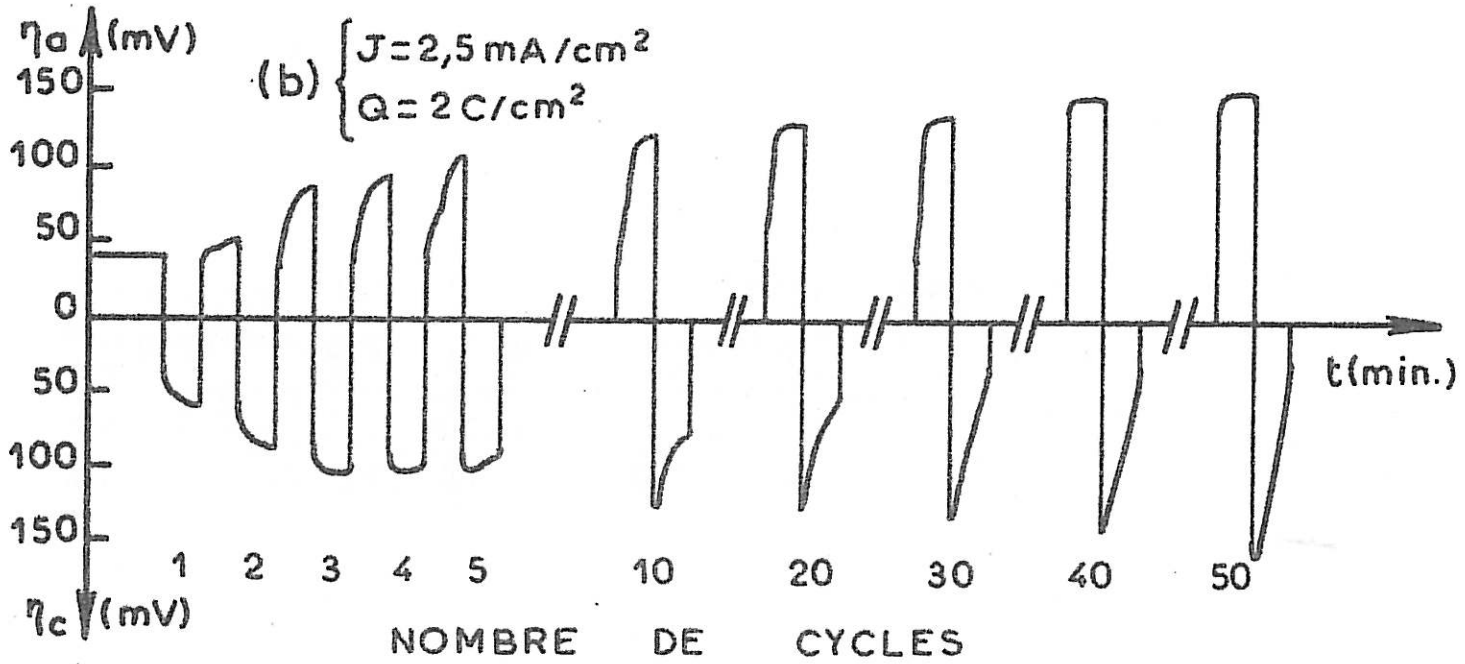
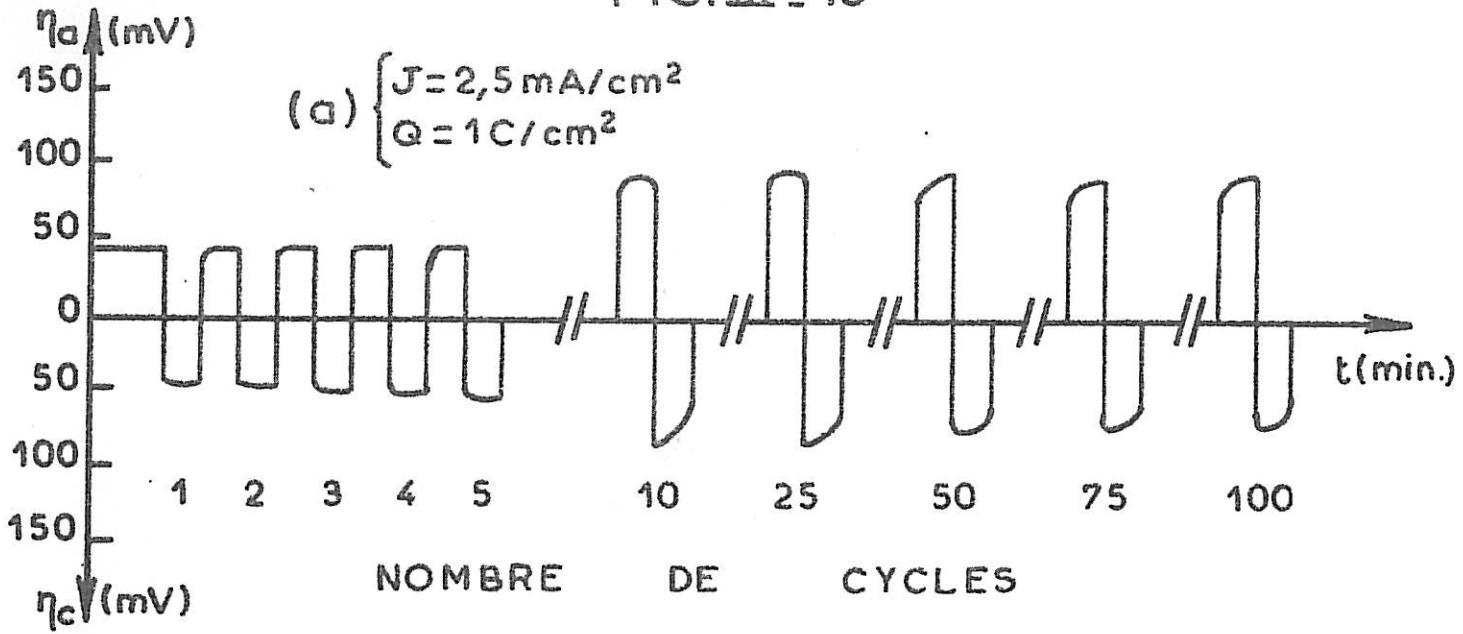


FIG. III - 15



ensuite dissoutes qu'avec des surtensions anodiques élevées. Un comportement plus satisfaisant de l'électrode n'est obtenu qu'en réduisant la densité de courant à  $1 \text{ mA/cm}^2$  et la densité de charge à  $1 \text{ C/cm}^2$  (fig. III. 15 c). Plus de 500 cycles consécutifs peuvent alors être réalisés sans altération notable des caractéristiques électrochimiques de l'interface lithium-électrolyte, la surtension évoluant de 15 à 25 mV entre le début et la fin du cyclage.

CHAPITRE IV

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM A PARTIR D'UN SUBSTRAT

D'ALUMINIUM

L'étude réalisée précédemment avec un substrat de lithium a montré qu'un contact prolongé du métal massif ou électrolytique avec la solution à base de carbonate de propylène provoquait, quelles que soient les conditions d'électrolyse, la formation d'une couche passivante sur l'électrode responsable de l'altération progressive des propriétés électrochimiques du lithium. Afin de réduire l'importance de cette réaction entre le lithium et l'électrolyte, nous avons utilisé une méthode qui consiste à substituer au substrat de lithium un substrat d'aluminium susceptible d'éviter un contact direct prolongé entre le dépôt de lithium et la solution en formant des composés d'insertion, tout en permettant la dissolution anodique réversible de la charge de lithium inséré.

#### A. ETUDE DE LA COURBE DE POLARISATION

La surface du substrat massif d'aluminium est polie mécaniquement à l'intérieur de la boîte à gants, à l'aide de papier abrasif 800. Cette méthode de préparation de l'électrode s'est avérée plus efficace, pour réaliser l'insertion du lithium dans l'aluminium, que le polissage électrolytique effectué dans une solution anhydre éthanol-perchlorate de lithium. Celui-ci a conduit, en effet, à la formation d'une couche d'alumine épaisse, provoquant la croissance dendritique du lithium dès le début de la charge.

#### I. PREPARATION ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE D'ALUMINIUM-LITHIUM

##### 1. Etude à partir d'un substrat massif d'aluminium

En régime galvanostatique, la tension totale  $V_T$ , mesurée entre l'électrode de travail et une électrode de référence de lithium, atteint un état stationnaire dès que la densité de charge de lithium atteint  $20 \text{ C/cm}^2$ , indépendamment des densités de courant utilisées (fig. IV. 1 a). La résistance de l'électrolyte, de l'ordre de  $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , reste pratiquement constante (fig. IV. 1 b). Cette stabilité



de la résistance de l'interface indique que le dépôt ne développe pas d'excroissances dendritiques importantes. Le régime cathodique cesse d'être stationnaire lorsque la densité de charge devient supérieure à un seuil dont la valeur est fonction de la densité de courant utilisée, par exemple  $Q_c = 50 \text{ C/cm}^2$  pour  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  ou  $Q_c = 100 \text{ C/cm}^2$  pour  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ . Les courbes de polarisation ont, par suite, été relevées à partir d'électrodes qui ont subi un dépôt effectué avec une densité de charge comprise entre  $20 \text{ C/cm}^2$  et  $50 \text{ C/cm}^2$ , permettant la formation d'une structure aluminium-lithium stable et reproductible.

Après coupure du courant d'électrolyse, l'électrode atteint un potentiel de repos en circuit ouvert  $V_{oc} \approx 335 \text{ mV}$ , quelque soit l'état de polarisation stationnaire réalisé pendant la phase de dépôt cathodique (fig. IV. 2a). Le potentiel stable n'est obtenu qu'après un temps de coupure  $\zeta$  d'autant plus long que la densité de courant cathodique de prépolarisation est faible ( $10 \text{ s} < \zeta < 100 \text{ s}$ ). Après avoir subi une légère dissolution anodique d'environ  $2 \text{ C/cm}^2$ , l'électrode atteint un autre potentiel de repos  $V_{oa} \approx 385 \text{ mV}$  (fig. IV. 2b). Cette dernière valeur du potentiel d'équilibre correspond à la valeur théorique déduite de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G = 8,9 \text{ kcal/mole}$  pour la formation du composé intermétallique LiAl [34]. La différence entre  $V_{oa}$  et  $V_{oc}$  traduit le fait qu'après un dépôt, la surface de l'électrode est constituée d'une phase plus riche en lithium. Il existerait donc deux compositions d'équilibre de l'électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique.

## 2. Etude à partir d'un substrat mince d'aluminium

L'étude de ces potentiels à courant nul a été poursuivie en utilisant une électrode constituée d'une feuille mince d'aluminium d'une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ , qui permet d'obtenir des gradients de concentration en lithium dans l'électrode moins importants que ceux qui interviennent dans une électrode massive. En négligeant ces gradients, on peut étudier l'évolution des concentrations atomiques moyennes du lithium inséré en fonction de la densité de charge. La mesure du potentiel à courant nul d'une telle électrode (fig. IV. 3) met en évidence que ce potentiel atteint la valeur de  $335 \text{ mV}$  dès les plus faibles concentrations atomiques en lithium. La tension d'équilibre reste ensuite constante et égale à  $335 \text{ mV}$  tant que la concentration moyenne en atomes de lithium dans l'électrode reste inférieure à  $45 \%$ . Pour les concentrations supérieures, le potentiel atteint rapidement la valeur zéro, caractéristique du lithium pur présent sur la surface de l'électrode. Lorsqu'on réduit ensuite progressivement la concentration en lithium dans l'électrode par une dissolution anodique, le potentiel à courant nul croît jusqu'à la

FIG. IV.1

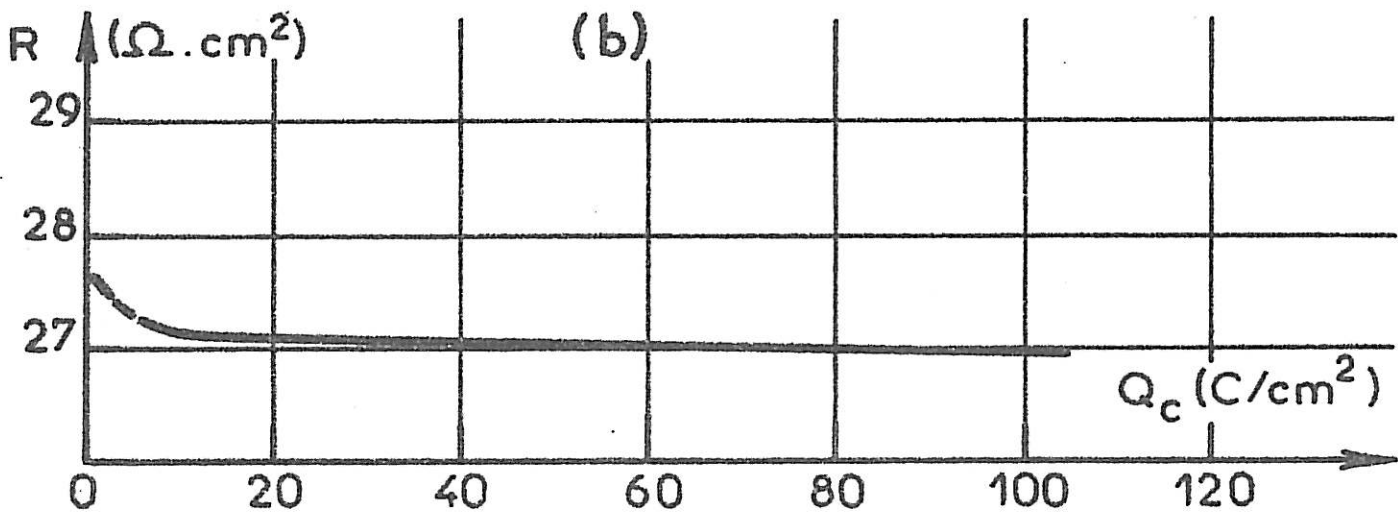
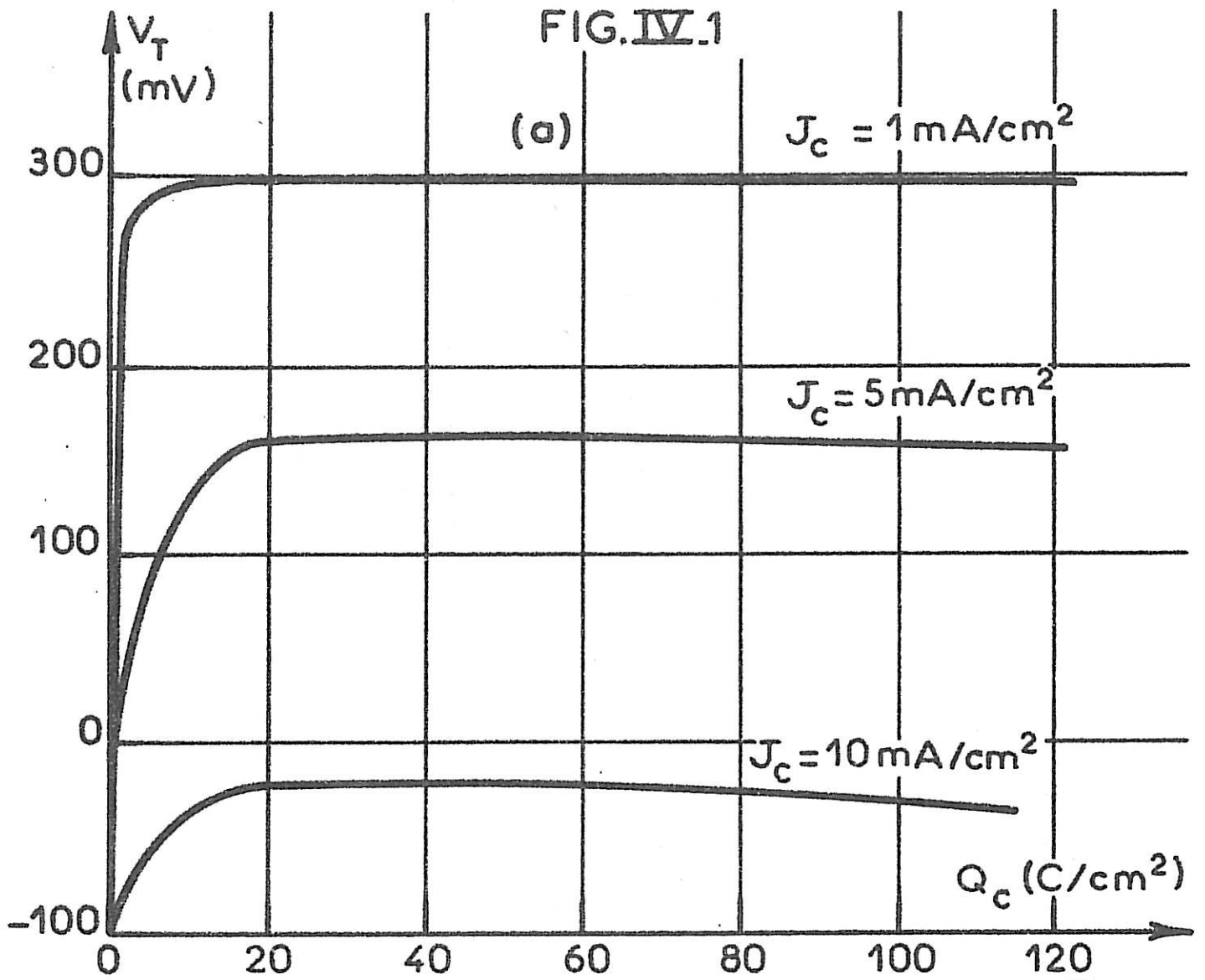


FIG. IV 2

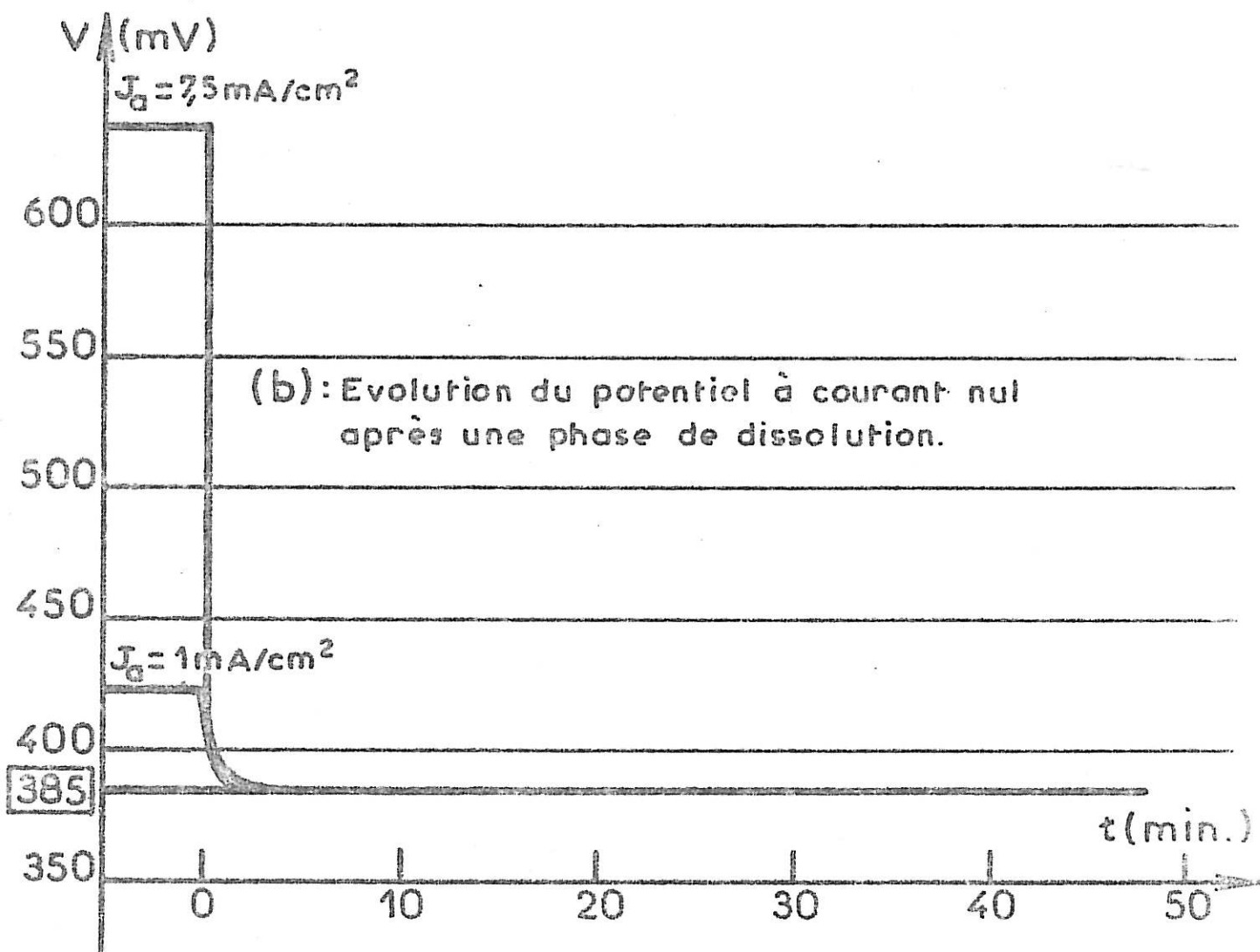
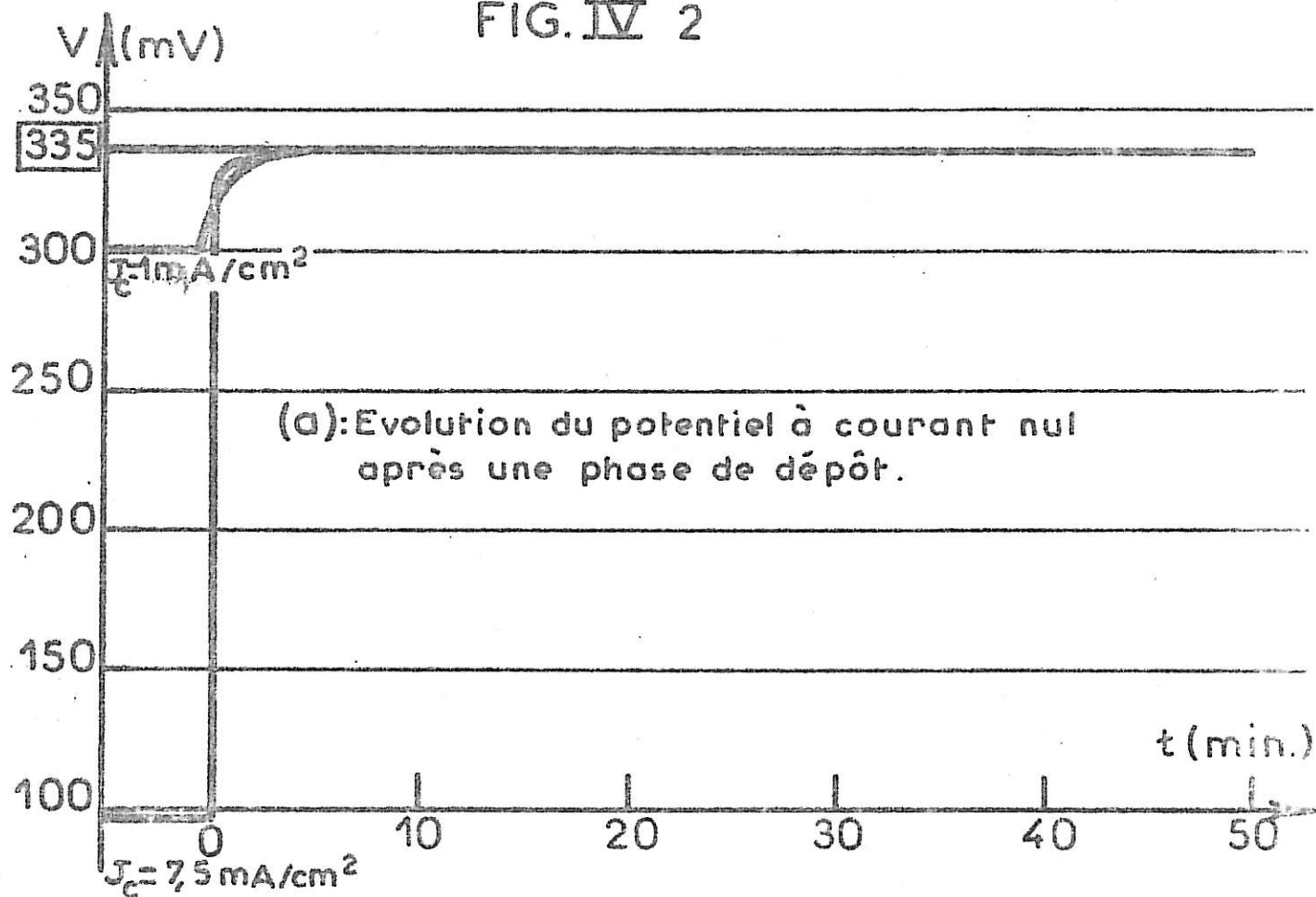
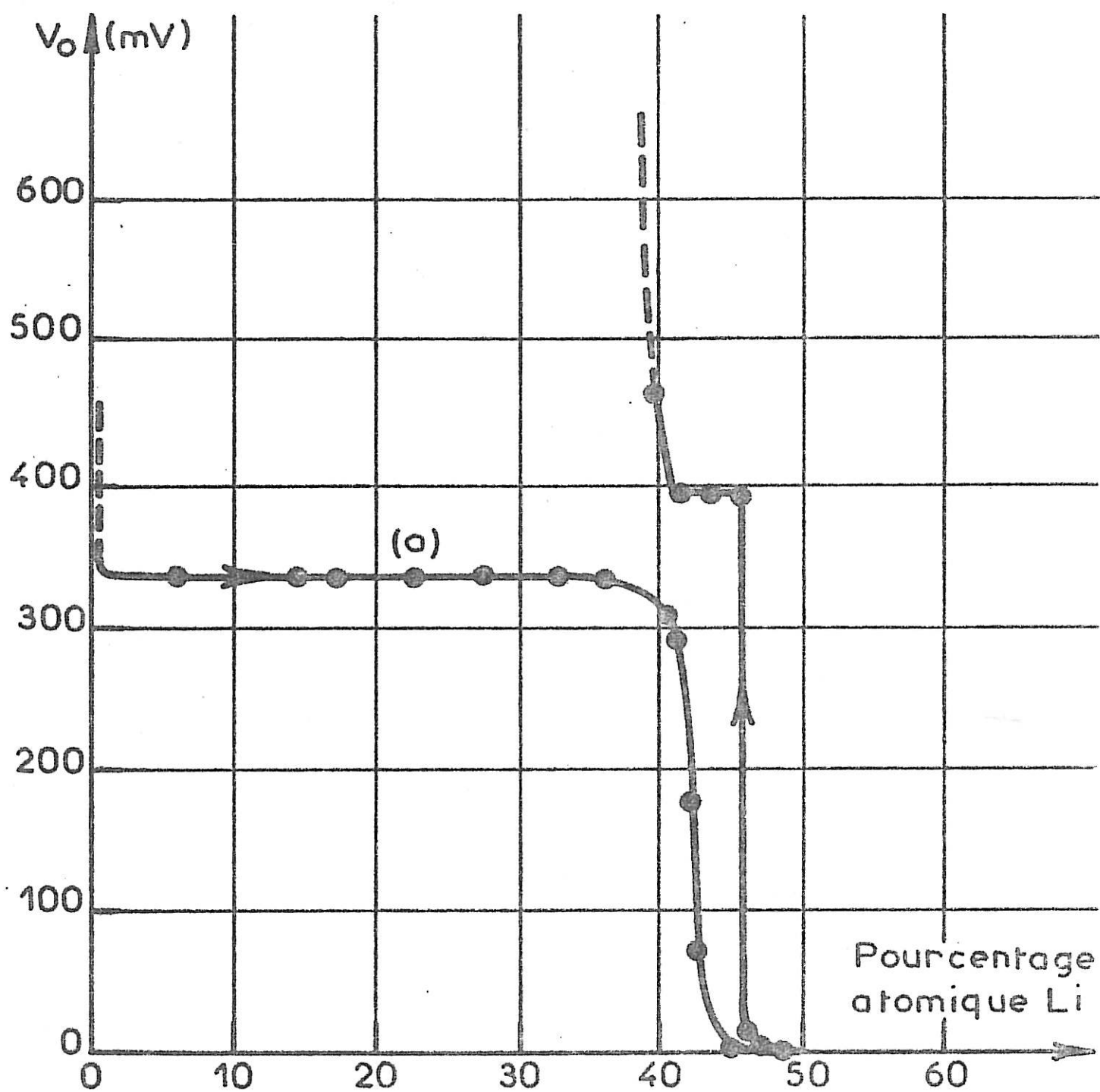


FIG. IV. 3



valeur de 385 mV dès que la concentration moyenne en lithium devient inférieure à 48 %. Cette étude confirme donc l'existence de deux phases superficielles : l'une caractérisée par un potentiel d'équilibre de 335 mV et une concentration moyenne inférieure ou égale approximativement à 45 %, et la seconde caractérisée par un potentiel d'équilibre de 385 mV et qui n'est mise en évidence qu'après une légère dissolution anodique. De plus, la présence du pallier (a) (fig. IV. 3) montre que les gradients de concentration établis dans la lame mince ne sont pas, comme nous l'avions supposé, trop importants ; ce n'est, en effet, que lorsque la concentration moyenne atteint la concentration limite compatible avec l'existence de l'équilibre caractérisé par le potentiel de 335 mV que le potentiel de l'électrode commence à diminuer, ce qui implique alors une concentration superficielle proche de la concentration moyenne.

Compte-tenu de ces résultats, l'étude de la courbe de polarisation sera donc réalisée à partir d'une électrode massive d'aluminium-lithium dont le potentiel de repos est égal à  $V_{oc} = 335$  mV pour le relevé de la branche cathodique et à  $V_{oa} = 385$  mV pour celui de la branche anodique, de façon à polariser des électrodes présentant des potentiels de repos en circuit ouvert bien définis et constants tant au cours des relevés des courbes cathodiques qu'anodiques.

## II. ETUDE DE LA COURBE DE POLARISATION

### 1. Solution molaire

Pour chaque densité de courant imposée, la surtension d'activation électrochimique  $\eta$  n'est définie que par la différence entre la tension totale  $V_T$  diminuée du terme de chute ohmique  $V_T - ReI$  et le potentiel instantané à courant nul  $V_o(J)$  selon la méthode présentée au chapitre II (paragraphe III.2). Ce potentiel  $V_o(J)$  est le potentiel que prendrait l'électrode en circuit ouvert en présence d'une interface ayant les compositions existant lorsque le courant traverse la cellule, si celles-ci pouvaient être "figées". L'ensemble des courbes de polarisations cathodiques et anodiques représentant la tension totale  $V_T$ , la tension totale diminuée du terme de chute ohmique et le potentiel instantané  $V_o(J)$  est donné sur la figure (IV. 4).

Une représentation en coordonnées linéaires de la courbe  $J = f(\eta)$  montre que les branches anodiques et cathodiques peuvent être assimilées à des droites symétriques (fig. IV. 5a), aux incertitudes de mesure près, ce qui permet de

définir un coefficient de transfert  $\alpha$  voisin de 0,5. Si les variations de l'activité superficielle en lithium provoquées par le passage du courant sont suffisamment faibles pour être négligées, la forme simplifiée de l'équation électrochimique classique dans le domaine de micropolarisation (annexe I, paragraphe I. 1) nous conduirait à une valeur de la densité de courant d'échange  $J_0$  proche de  $15 \text{ mA/cm}^2$ .

Cependant, le glissement du potentiel  $V_0(J) - V_0(0)$  du système  $(\text{Li})_{\text{LiAl}} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$  est suffisamment important pour correspondre à une variation d'activité du lithium dans l'aluminium non négligeable (annexe I, paragraphe II). Nous avons alors représenté les courbes (fig. IV. 5b et c), donnant la densité de courant standard  $J_{\text{St}}$  en fonction de la surtension ;  $J_{\text{St}}$  est la densité de courant qu'atteindrait le système en chaque point de polarisation si l'activité du lithium dans l'alliage restait égale à son activité standard. Elle est liée à la densité de courant mesurée par la relation :

$$J_{\text{St}} = J_{00} f\eta = J_0 \left( \frac{a_{\text{O Li}}}{a_{\text{Li}}} \right)^{1 - \alpha}$$

(annexe I, relation 15).

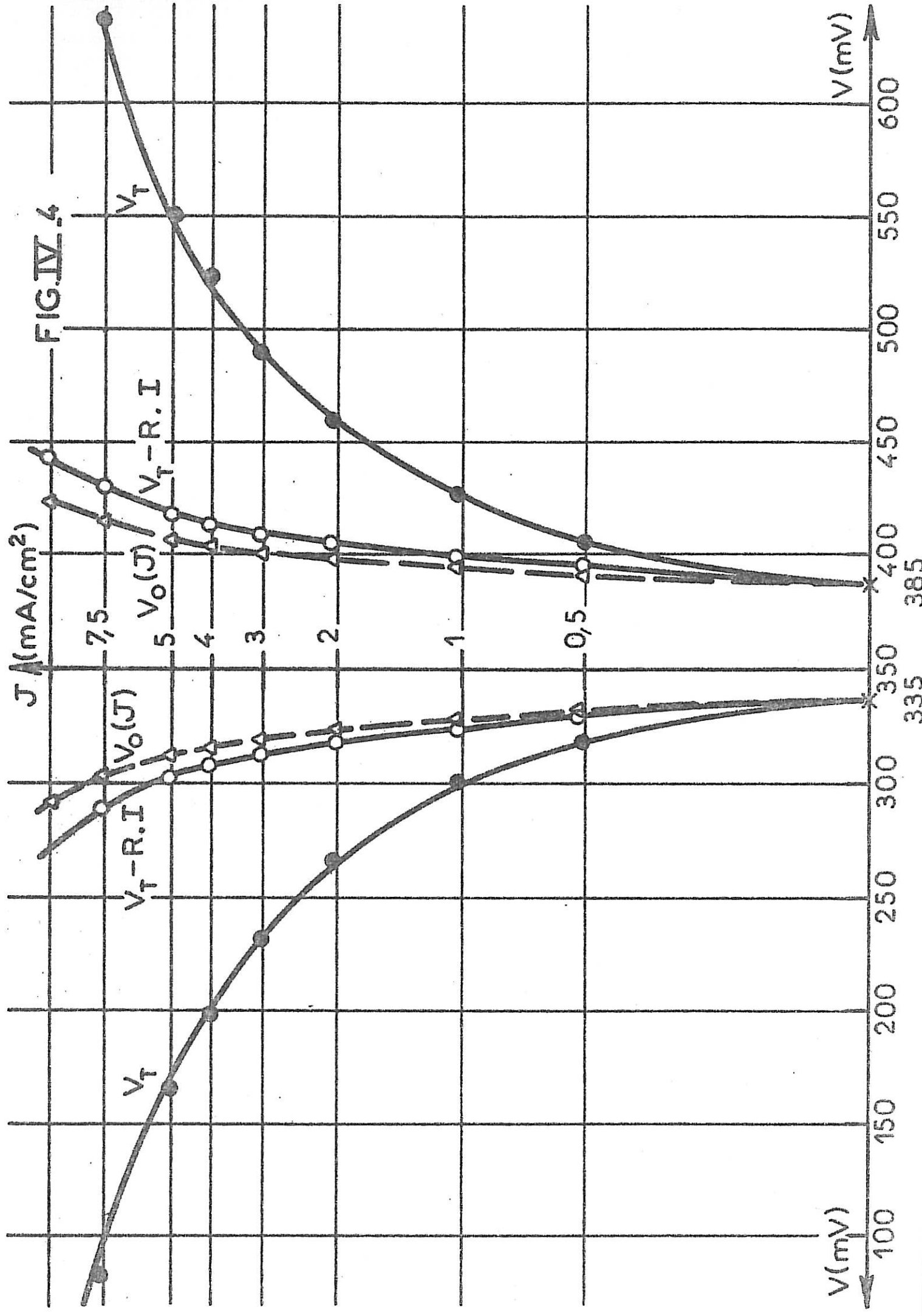
Les courbes b et c peuvent également, à l'incertitude de nos mesures près, être assimilées à des droites, conduisant à des valeurs de 20 et  $10 \text{ mA/cm}^2$  pour les parties anodiques et cathodiques. L'ensemble de ces résultats montrent qu'il est difficile de donner une valeur précise du courant d'échange, compte-tenu de l'incertitude relativement élevée existant sur la détermination de la surtension. On peut toutefois assurer que la cinétique de transfert sur le substrat d'aluminium est beaucoup plus rapide que celle obtenue sur le substrat de lithium ( $J_0 = 3,3 \text{ mA/cm}^2$ ).

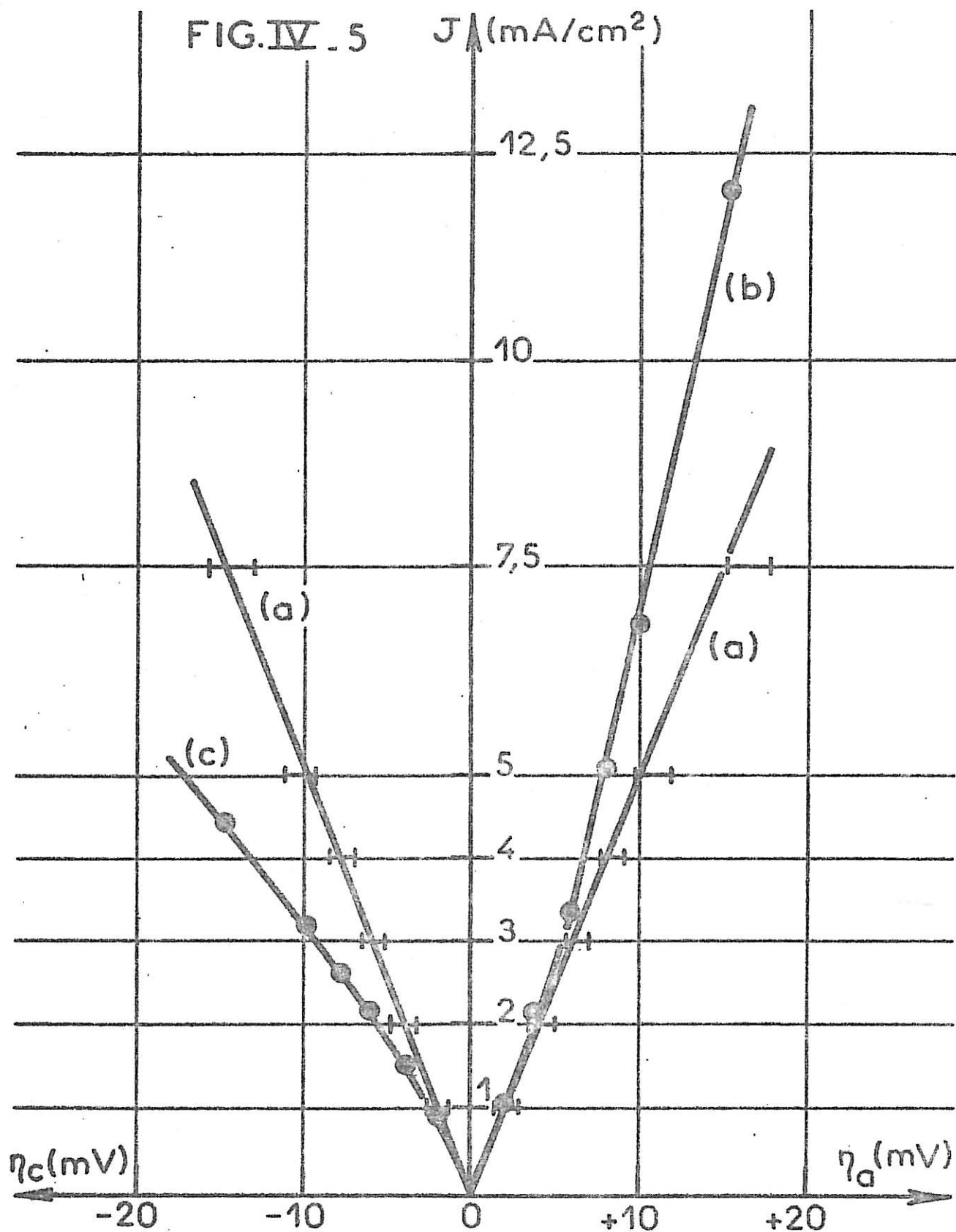
## 2. Influence de la vitesse de rotation

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation sur la cinétique de la réaction afin de vérifier que le phénomène diffusionnel révélé par l'étude de l'évolution du potentiel d'électrode à courant nul n'est pas dû à une diffusion au sein de l'électrolyte. Nous avons effectivement observé que les courbes de la figure (IV. 6) ne sont pas affectées par des variations de la vitesse de rotation de l'électrode dès que celle-ci est supérieure ou égale à 1000 t/min.

Pour des vitesses de rotation inférieures à 1000 t/min, les courbes de polarisation sont décalées vers des potentiels plus éloignés des valeurs d'équilibre  $V_{\text{oc}}$  et  $V_{\text{oa}}$  (fig. IV. 6). Cependant, la courbe  $J = f(\eta) = f[V_T - \text{ReI} - V_0(J)]$  reste semblable à celle obtenue avec des électrodes tournant aux vitesses élevées.

FIG. IV. 4





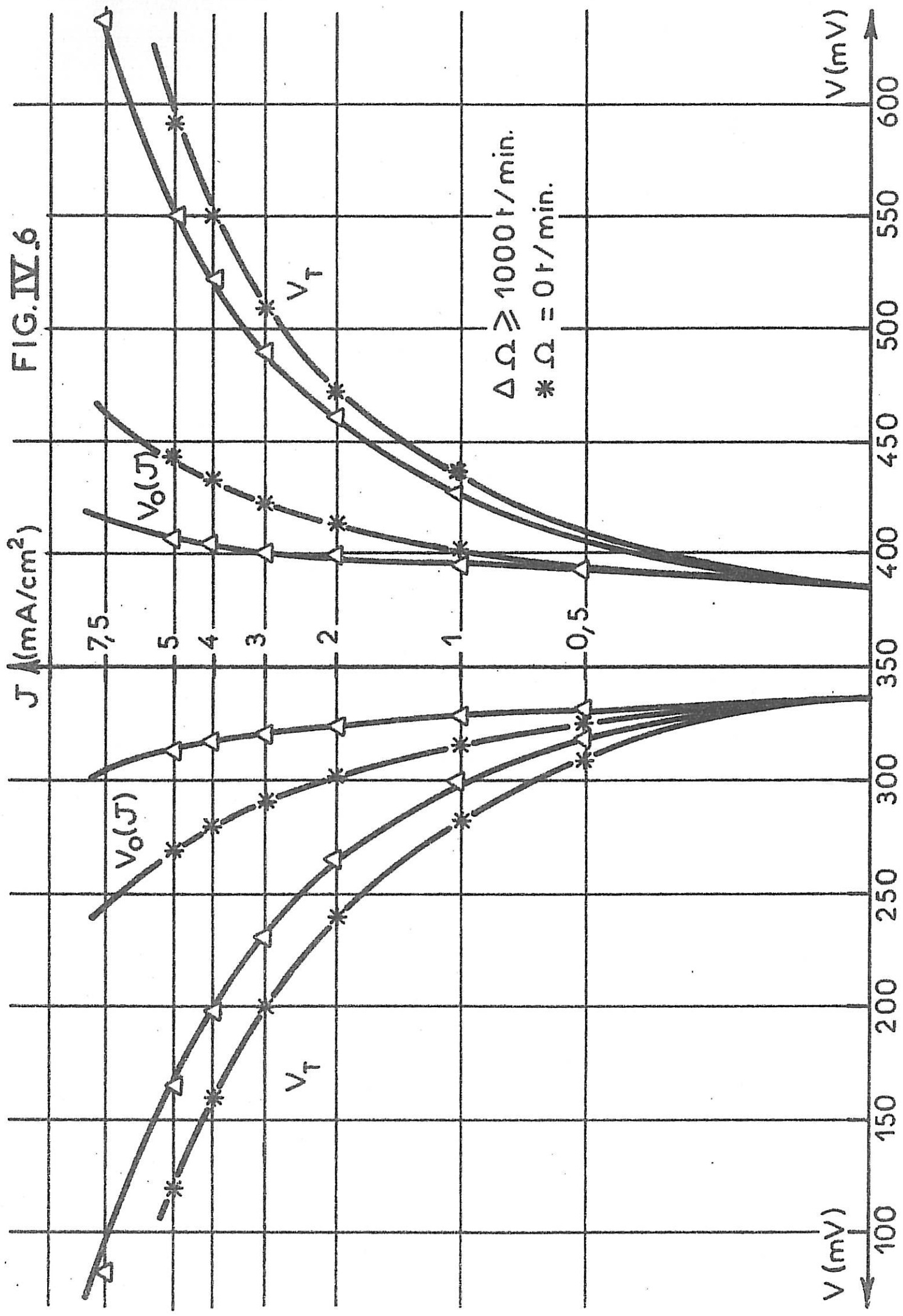
(a) : Courbe expérimentale.

(b) : Courbe expérimentale rapportée à l'activité standard  $(a_{Li})_{anodique}$

(c) : Courbe expérimentale rapportée à l'activité standard  $(a_{Li})_{cathodique}$



FIG. IV.6



Ainsi, la cinétique de la réaction de transfert de charge n'est pas modifiée lors de l'utilisation d'une électrode immobile, bien que l'augmentation des écarts de potentiel  $\Delta V_0(J) = V_0(J) - V_0(0)$  indique que l'activité superficielle du lithium dans l'alliage soit différente dans les deux cas.

### 3. Influence de la concentration en ions $\text{Li}^+$

Nous avons relevé les courbes de polarisation avec une solution contenant 0,25 M/l de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène. Une analyse de la courbe  $J = f(\eta)$  analogue à celle effectuée pour une solution molaire conduit à une valeur de la densité de courant d'échange  $J$  voisine de  $7 \text{ mA/cm}^2$ . Cette réduction est conforme à celle prévue d'après la relation  $\text{Log } J_0 = \alpha \text{Log } C_{\text{Li}^+} + f(a_{\text{Li}}) + \text{cste}$ , avec un coefficient de transfert de charge  $\alpha = 0,5$ , en supposant que l'activité superficielle  $a_{\text{Li}}$  du lithium dans l'alliage en chaque point de polarisation reste indépendante de la concentration en ions  $\text{Li}^+$  dans la solution. Cette hypothèse est vérifiée puisque les courbes représentant les potentiels instantanés  $V_0(J)$  sont identiques pour les concentrations de 1 M/l et 0,25 M/l.

## B. ETUDE DE L'IMPEDANCE DE L'ELECTRODE D'ALUMINIUM-LITHIUM

Afin de préciser et compléter les résultats de l'étude cinétique précédente, nous avons effectué une analyse des diagrammes d'impédance de l'électrode constituée d'un substrat massif d'aluminium ayant reçu une densité de charge cathodique préalable de l'ordre de  $30 \text{ C/cm}^2$ , afin d'obtenir, pour l'étude de l'impédance en différents points de polarisation, une électrode d'aluminium-lithium présentant une composition superficielle stable.

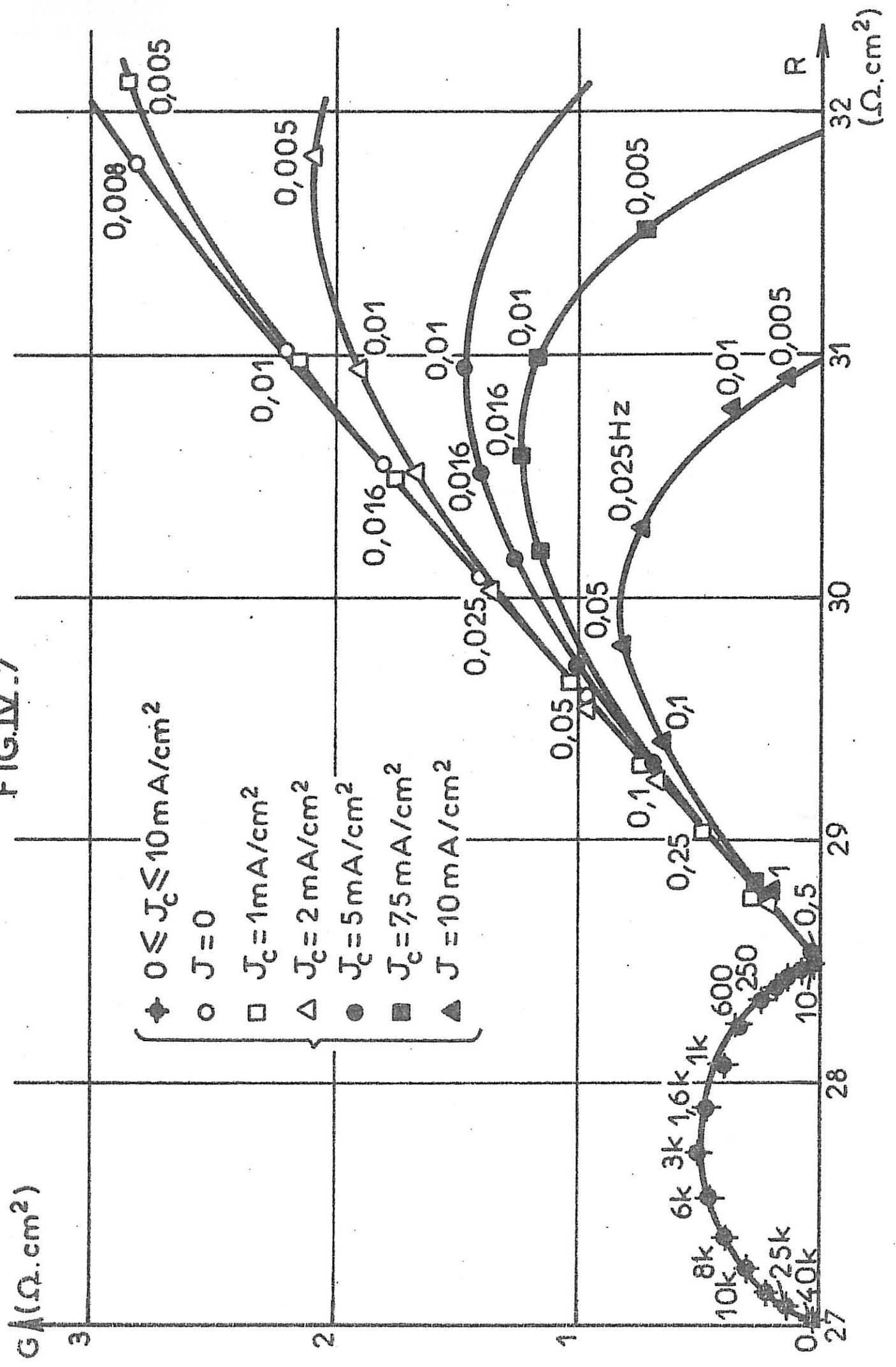
### I. ETUDE EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT

#### 1. Domaine de polarisation cathodique

Les diagrammes d'impédance obtenus avec une électrode tournant à la vitesse de 2000 t/min permettent, tout d'abord, de déterminer une résistance d'électrolyte, en hautes fréquences, égale à  $27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , confirmant le résultat obtenu par la technique de coupure du courant. Les diagrammes sont tous constitués de deux parties distinctes, pour des densités de courant cathodiques comprises entre 0 et  $10 \text{ mA/cm}^2$  (fig. IV. 7) :

a. une première boucle capacitive relevée entre les fréquences de  $4 \cdot 10^4 \text{ Hz}$  et  $2,5 \text{ Hz}$ . Cette boucle traduit l'existence d'une capacité de double couche  $C_d$  en parallèle sur une résistance de transfert  $R_t$ . Les valeurs de  $C_d$  ( $40 \mu\text{F/cm}^2$ ) et de  $R_t$  ( $1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) sont, aux incertitudes de mesure près, indépendantes de la densité de courant entre 0 et  $10 \text{ mA/cm}^2$ , résultat attendu d'un processus de transfert de charge s'effectuant dans le domaine de micropolarisation, à une interface où les activités des espèces électrochimiques sont constantes. La valeur de  $R_t$  conduit à une valeur de la densité de courant d'échange  $J_0$  égale à  $17 \text{ mA/cm}^2$  (Annexe II, relation 17). Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur de ce qui était attendu de l'analyse précédente des courbes de polarisation. Toutefois, l'invariance apparente de  $R_t$  n'est pas conforme à l'importance des variations de l'activité superficielle du lithium estimée à partir des écarts de potentiel d'équilibre  $V_0(J) - V_0(0)$ . Ce résultat laisse supposer l'existence

FIG.IV.7



d'une cinétique de transfert de charge plus complexe que celle que nous avons analysée en première hypothèse.

La valeur élevée de la capacité de double couche, obtenue à la fréquence caractéristique  $F_0 = 3.10^3$  Hz, traduit la présence d'une surface active plus importante que dans le cas de l'électrode de lithium massive ( $C_d = 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), cette augmentation pouvant rendre compte de l'accroissement de  $J_0$  observé.

b. une seconde boucle également capacitive, obtenue pour les fréquences comprises entre 2,5 Hz et 0,001 Hz. La taille de ces boucles dépend cette fois de la densité de courant utilisée. Elles sont constituées, tout d'abord, par une droite inclinée à  $45^\circ$  pour les fréquences allant de 2,5 Hz à 0,25 Hz, puis par une boucle dont la taille est d'autant plus grande que la densité de courant est faible, la résistance de polarisation atteignant  $4 \Omega.\text{cm}^2$  pour une densité de courant  $J_c = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  et près de  $20 \Omega.\text{cm}^2$  à courant nul. Les valeurs de la résistance de polarisation sont en bonne concordance avec celles que l'on peut déduire des pentes de la courbe donnant la tension totale diminuée du terme de chute ohmique en fonction de la densité de courant.

Le caractère diffusionnel du second processus considéré précédemment est parfaitement confirmé par l'évolution avec la fréquence de l'impédance mesurée sur la droite inclinée à  $45^\circ$  ; celle-ci est bien une fonction linéaire de l'inverse de la racine carrée de la fréquence, indiquant ainsi qu'il s'agit d'une impédance de diffusion de Warburg. De plus, la diminution de la résistance de diffusion pour des densités de courant croissantes montre que ce mécanisme diffusionnel n'intervient pas au sein de la solution, mais caractérise bien un processus intervenant au sein de la phase solide de l'électrode. Ceci est en accord avec le fait que la résistance de diffusion déduite des diagrammes d'impédance est égale, en chaque point de polarisation, à la pente de la courbe  $V_0(J) - V_0(0) = f(J)$  qui caractérise les variations d'activité superficielle du lithium déterminées par le processus de transport dans l'alliage.

## 2. Domaine de polarisation anodique

Nous avons étudié les diagrammes d'impédance de l'électrode de lithium-aluminium pour quelques valeurs de densités de courant anodiques afin de confirmer ou non l'aspect symétrique des phases anodiques et cathodiques de la réaction  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sur le substrat d'aluminium (figure IV.8).

Les diagrammes relevés pour les densités de courant anodiques de  $1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $2 \text{ mA/cm}^2$  et  $5 \text{ mA/cm}^2$  sont comparables à ceux relevés dans le domaine de polarisation cathodique : la résistance de transfert  $R_t$  reste sensiblement égale à  $1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ; la seconde boucle capacitive présente une évolution en fonction de la densité de courant anodique semblable à celle observée lors de la phase cathodique. Le caractère symétrique de la réaction électrochimique déjà observé d'après l'analyse des courbes de polarisation est donc confirmé par cette étude des diagrammes d'impédance relevés pour différentes polarisations cathodiques et anodiques.

## II. INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION DE L'ELECTRODE

La figure (IV. 9) représente les diagrammes d'impédance obtenus pour une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$  avec une électrode tournant à une vitesse supérieure à  $2000 \text{ t/min}$  ou avec une électrode immobile. Au contraire du phénomène observé avec le substrat de lithium, la réaction de transfert n'est, cette fois, pas modifiée par la mise en rotation de l'électrode, l'arc de cercle capacitif obtenu aux fréquences élevées restant indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode.

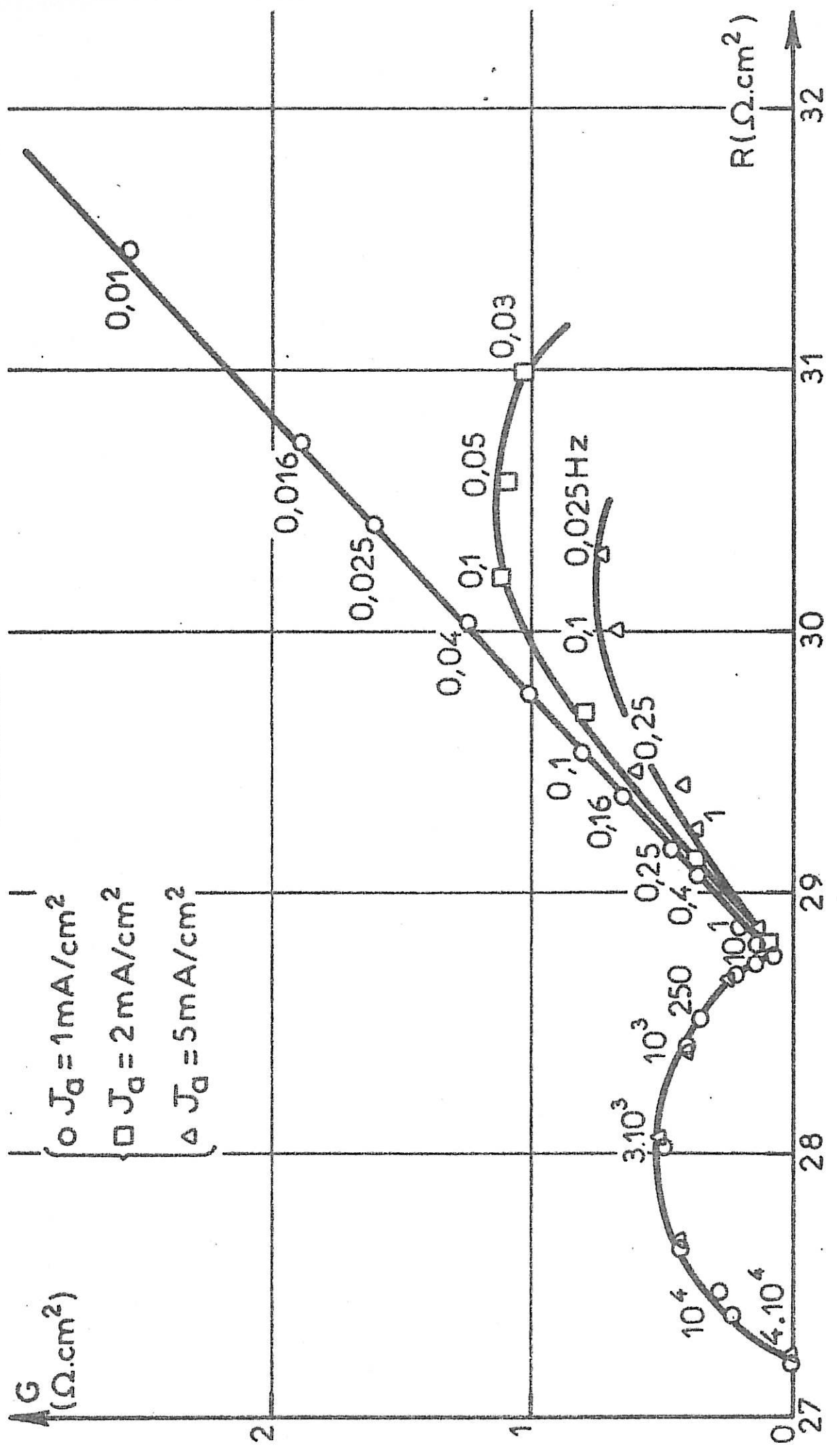
La boucle capacitive, pour les fréquences inférieures à  $2,5 \text{ Hz}$ , n'est modifiée que lorsque la vitesse de rotation devient inférieure à  $200 \text{ t/min}$ . L'existence de cette seconde boucle insensible à la vitesse de rotation au-delà d'un certain seuil de vitesse confirme le fait que l'évolution du potentiel à courant  $V_0(J)$  observée précédemment traduit bien une évolution de la composition du substrat et non une variation de concentration dans l'électrolyte. Pour les vitesses de rotation inférieures à  $200 \text{ t/min}$ , la boucle se trouve affectée par le gradient de concentration dans l'électrolyte.

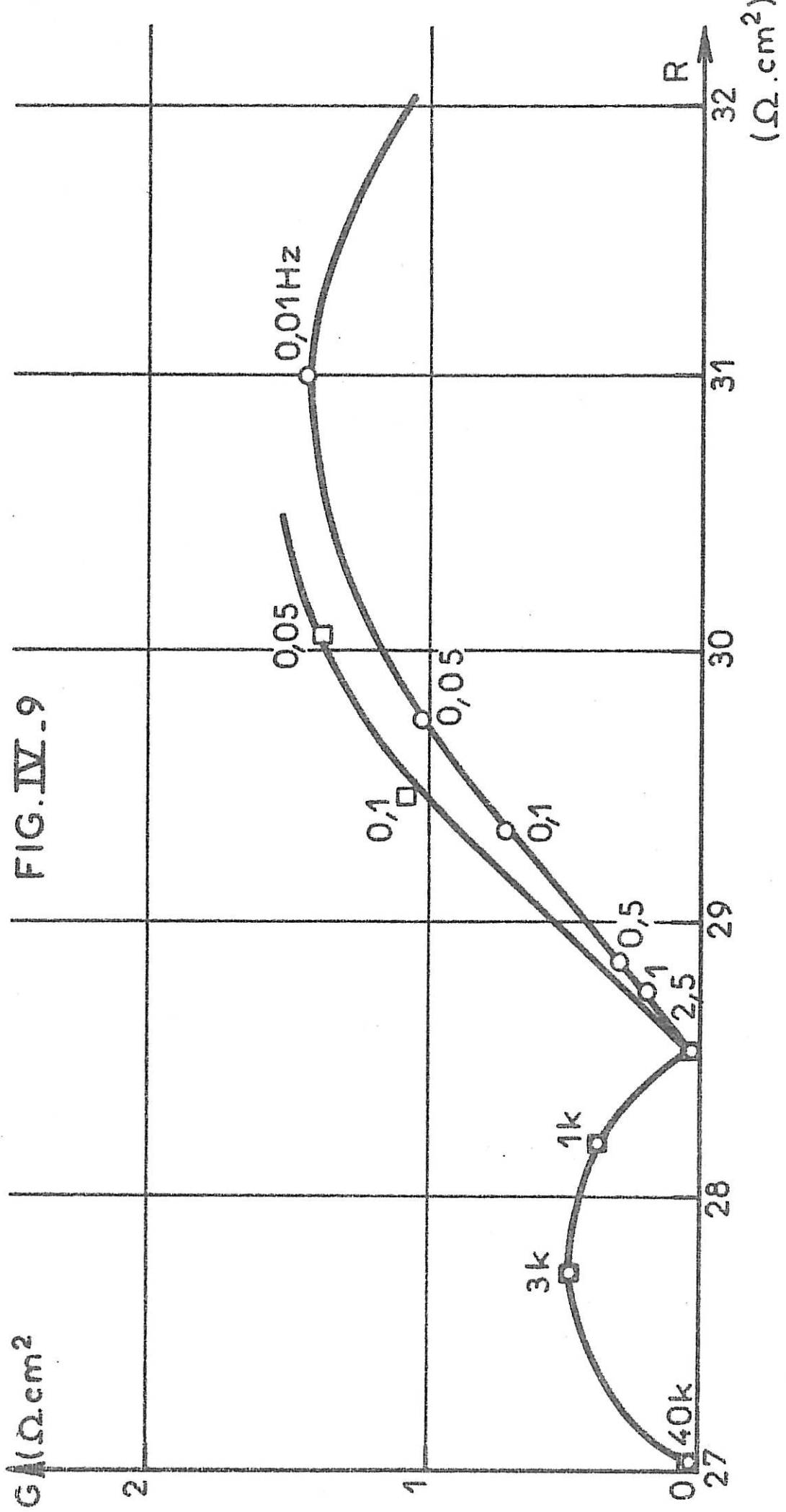
Contrairement à ce qui est observé avec le substrat de lithium, l'arrêt de la rotation de l'électrode ne permet pas de mettre en évidence l'intervention d'un phénomène résultant de la formation lente d'une couche passivante sur l'électrode, aucune nouvelle boucle d'impédance n'étant observée.

## III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS $\text{Li}^+$ DE L'ELECTROLYTE

Nous avons étudié les diagrammes d'impédance de l'électrode d'aluminium-

FIG. IV.8





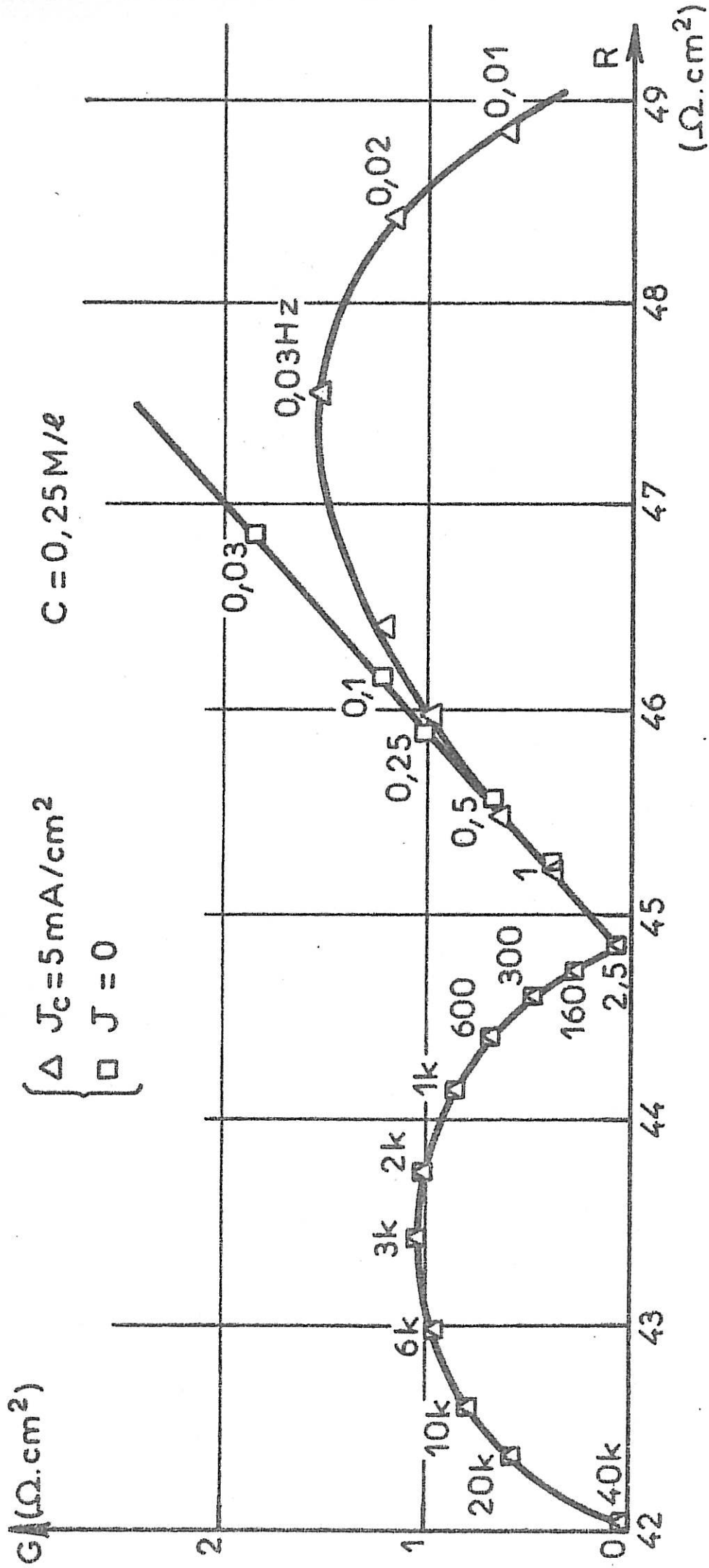
$\left\{ \begin{array}{l} \circ \Omega \geq 200 \text{ r/min.} \\ \square \Omega = 0 \text{ r/min.} \end{array} \right.$

$J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$

( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )



FIG. IV.10



lithium en fonction de la concentration en ions  $\text{Li}^+$  présents dans l'électrolyte en utilisant une solution contenant 0,25 M/l de  $\text{LiClO}_4$  dans le carbonate de propylène.

Les diagrammes relevés avec des électrodes polarisées cathodiquement ou à courant nul définissent tous une même résistance de transfert voisine de  $2,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (fig. IV. 10). Cette valeur permet de calculer une densité de courant d'échange qui suit la loi de variation en fonction de la concentration en ions  $\text{Li}^+$   $\text{Log } J_0 = \alpha \text{Log } C_{\text{Li}^+} + \text{cste}$ , avec  $\alpha = 0,5$ . L'allure de la seconde boucle basse fréquence n'est pas modifiée par rapport à celle obtenue avec une solution molaire, comme le laissait prévoir l'invariance de la courbe  $V_0(J) = f(J)$  obtenue lors de l'analyse des courbes de polarisation.

## C. ETUDE DE L'ETAT DE SURFACE DE L'ELECTRODE D'ALUMINIUM-LITHIUM

Nous avons étudié des électrodes d'aluminium-lithium à l'aide de l'ensemble de nos techniques d'observations et d'analyses afin de définir, d'une part, les perturbations intervenant dans la morphologie du substrat d'aluminium après différentes phases de polarisation anodique et cathodique et d'observer, d'autre part, les particularités de l'insertion du lithium dans l'aluminium.

### I. ETUDE EN FONCTION DES CONDITIONS DE POLARISATION

L'état de surface initial du substrat massif d'aluminium obtenu après le polissage mécanique à l'aide de papier abrasif 800 effectué à l'intérieur de la boîte à gants est présenté sur la micrographie (a) de la planche VI. Des défauts de surface, dus au polissage, d'une taille inférieure à  $5 \mu\text{m}$ , restent visibles sur la surface.

#### 1. Morphologie de l'électrode après dépôt cathodique

La micrographie (b) représente le même substrat d'aluminium après une phase cathodique correspondant à une densité de charge  $Q_C = 1 \text{ C/cm}^2$ , à la densité de courant  $J_C = 5 \text{ mA/cm}^2$ . Contrairement à ce qui est observé avec une électrode de lithium massif dans des conditions analogues (micrographie a, planche II), le substrat reste inchangé ; le lithium s'est donc entièrement inséré dans le substrat d'aluminium. Même lorsqu'une densité de charge plus élevée  $Q_C = 50 \text{ C/cm}^2$  est utilisée à la même densité de courant (planche VI, micrographie (c)), les défauts initiaux de la surface restent toujours visibles. Une perturbation importante de la surface est mise en évidence lorsque le dépôt correspond à une densité de charge plus élevée  $Q_C = 100 \text{ C/cm}^2$  (planche VI, micrographie (d)) : la surface initiale d'aluminium disparaît cette fois, en totalité, sous des dendrites pouvant atteindre une taille d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ . Le seuil de densité de charge au-delà duquel la croissance dendritique du dépôt intervient est d'autant plus élevé que la densité de courant est faible :  $Q_C = 100 \text{ C/cm}^2$  pour  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$  et  $Q_C = 50 \text{ C/cm}^2$  pour  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ .

# PLANCHE VI



100  $\mu$

- a -

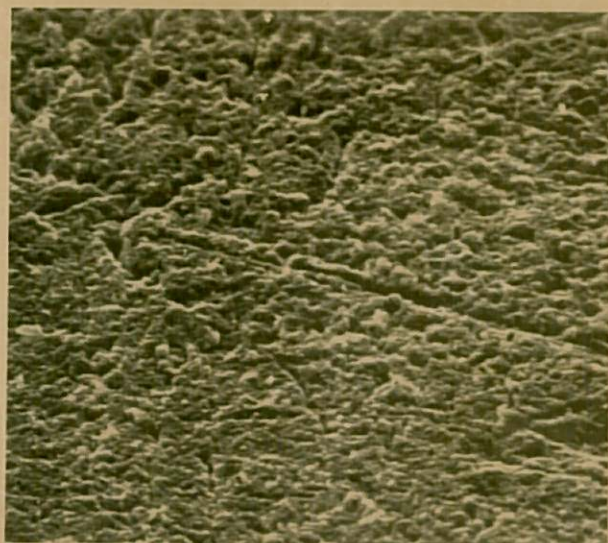
Substrat d'aluminium après  
polissage mécanique.



100  $\mu$

Dépôt de lithium

$$\begin{aligned} Q_C &= 1 \text{ C/cm}^2 \\ J_C &= 5 \text{ mA/cm}^2 \end{aligned}$$



100  $\mu$

- c -

Dépôt de lithium  $\begin{cases} Q_C = 50 \text{ C/cm}^2 \\ J_C = 5 \text{ mA/cm}^2 \end{cases}$



100  $\mu$

Dépôt de lithium

$$\begin{aligned} Q_C &= 100 \text{ C/cm}^2 \\ J_C &= 5 \text{ mA/cm}^2 \end{aligned}$$

Une analyse des électrodes effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X montre que le réseau cristallin du composé intermétallique Li-Al (structure cubique de type diamant,  $a = 6,37 \text{ \AA}$ ) est obtenu dès les plus faibles quantités d'électricité cathodiques. La microscopie électronique à balayage montre, par ailleurs, que l'électrode est recouverte, quelles que soient les conditions de polarisation, d'une fine couche ayant un caractère plastique qui a pu être mise en évidence, comme dans le cas du substrat de lithium, par sa déformation lors d'un chauffage important sous le faisceau électronique du microscope. Ainsi la formation d'une couche sur l'électrode ne peut être évitée ; nous montrerons plus loin par l'analyse ESCA que son épaisseur reste très faible devant celle observée avec un substrat de lithium.

## 2. Morphologie de l'électrode après dissolution anodique

La micrographie (a) de la planche VII représente une surface d'une électrode d'aluminium-lithium ( $Q_c = 50 \text{ C/cm}^2$ ,  $J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ ) qui a subi une dissolution correspondant à une densité de charge de  $5 \text{ C/cm}^2$ , sous une densité de courant  $J_a = 5 \text{ mA/cm}^2$ . L'aspect de la surface reste identique à celui observé juste après le dépôt. Par ailleurs, la dissolution n'élimine pas la couche superficielle qui peut toujours être détectée par sa déformation sous le faisceau électronique du microscope.

Lorsque la dissolution anodique du lithium atteint 60 % de la densité de charge insérée dans l'aluminium ( $Q_a = 30 \text{ C/cm}^2$ ), le potentiel d'électrode dépasse de 100 mV le potentiel stationnaire de dissolution initiale ; l'état de surface correspondant est représenté sur la micrographie (b) de la planche VII : la surface présente des craquelures d'une hauteur de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  séparant des domaines de dimensions similaires à celles définies par les joints de grains de l'aluminium. Ce comportement peut être provoqué par une dissolution intergranulaire préférentielle du lithium dans l'aluminium. Lorsque la densité de charge anodique atteint 90 % de celle utilisée lors de la phase de dépôt ( $Q_a = 45 \text{ C/cm}^2$ ), la tension  $V_T$  prise par l'électrode est supérieure à sa valeur stationnaire initiale de près de 1 Volt. L'altération de la surface est encore plus évidente que dans le cas précédent ; une observation d'une coupe perpendiculaire à la surface de l'électrode montre des failles de plus d'une centaine de microns de hauteur (planche VII, micrographie (c)). Ces observations des modifications apportées au substrat d'aluminium par un cycle de polarisation cathodique et anodique met clairement en évidence le fait que le lithium inséré dans l'aluminium ne peut être dissous en totalité de façon satisfaisante. Une perturbation

irréversible du substrat est mise en évidence lorsque le pourcentage de lithium dissous anodiquement dépasse un seuil qui est voisin de 50 % de la charge cathodique préalable, pour une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3. Etude de la nature des couches passivantes

Nous avons étudié la composition des couches formées sur la surface de l'électrode au cours des polarisations cathodiques ou anodiques par des analyses en microdiffraction électronique et en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

Les deux techniques d'analyse montrent que la couche obtenue sur l'électrode d'aluminium-lithium est constituée de cristallites de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{LiCl}$  inclus dans une membrane plastique, quelles que soient les conditions de polarisation. Cette couche est donc identique à celle déjà observée avec le substrat de lithium. La technique d'érosion ionique utilisée permet toutefois de montrer, d'après les temps nécessaires pour dégager le métal pur, que la couche passivante possède une épaisseur réduite d'un facteur 10 par rapport à celle formée sur le lithium massif dans des conditions de polarisation identiques.

En outre, la présence d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est détectée par l'analyse ESCA sur toutes les électrodes étudiées ; son épaisseur augmente considérablement au cours de la dissolution anodique effectuée à un potentiel élevé, puisqu'il devient alors impossible de mettre à nu l'aluminium métallique, même après un bombardement ionique de longue durée.

## II. ETUDE DE LA REPARTITION DU LITHIUM A L'INTERIEUR DU SUBSTRAT D'ALUMINIUM

### 1. Profondeur de pénétration du lithium

Nous avons cherché à estimer l'épaisseur du substrat d'aluminium qui se trouve concernée par l'insertion du lithium. La détermination de cette profondeur de pénétration peut être obtenue par l'examen de la coupe longitudinale de l'électrode en microscopie électronique à balayage. La distinction entre l'aluminium pur et l'alliage aluminium-lithium se fait d'après le contraste de brillance, les pouvoirs d'émission électronique secondaire des deux composés étant différents. Une autre méthode consiste à observer la coupe longitudinale de l'électrode après avoir plongé celle-ci dans l'eau pour éliminer le lithium déposé par voie électro-

lytique. La hauteur de la zone perturbée par la réaction chimique du lithium avec l'eau est semblable à celle mesurée d'après la différence d'émission électronique.

La figure (IV. 11) représente la profondeur de pénétration  $\delta$  du lithium dans le substrat en fonction de la densité de charge de lithium. La relation est sensiblement linéaire pour des densités de charge inférieures à  $100 \text{ C/cm}^2$ , effectuées avec une densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Au-delà d'une densité de charge de  $100 \text{ C/cm}^2$ , la profondeur de pénétration du lithium augmente moins rapidement avec la charge. Ce fait explique la formation de dendrites sur la surface pour les densités de charge élevées lorsque l'incorporation du métal déposé devient trop lente du fait de l'épaisseur croissante d'alliage que le lithium doit traverser.

Par ailleurs, l'étude de la profondeur de la zone perturbée après un cycle de polarisation cathodique et anodique indique que l'insertion du lithium provoque une modification irréversible du substrat ; ainsi, lorsqu'une électrode massive d'aluminium, ayant subi une insertion cathodique préalable, est soumise à une dissolution de 50 % de la charge, la zone perturbée reste identique à celle correspondant à la charge totale. Une dissolution plus importante fait ensuite apparaître des craquelures de hauteur égale à la profondeur de pénétration.

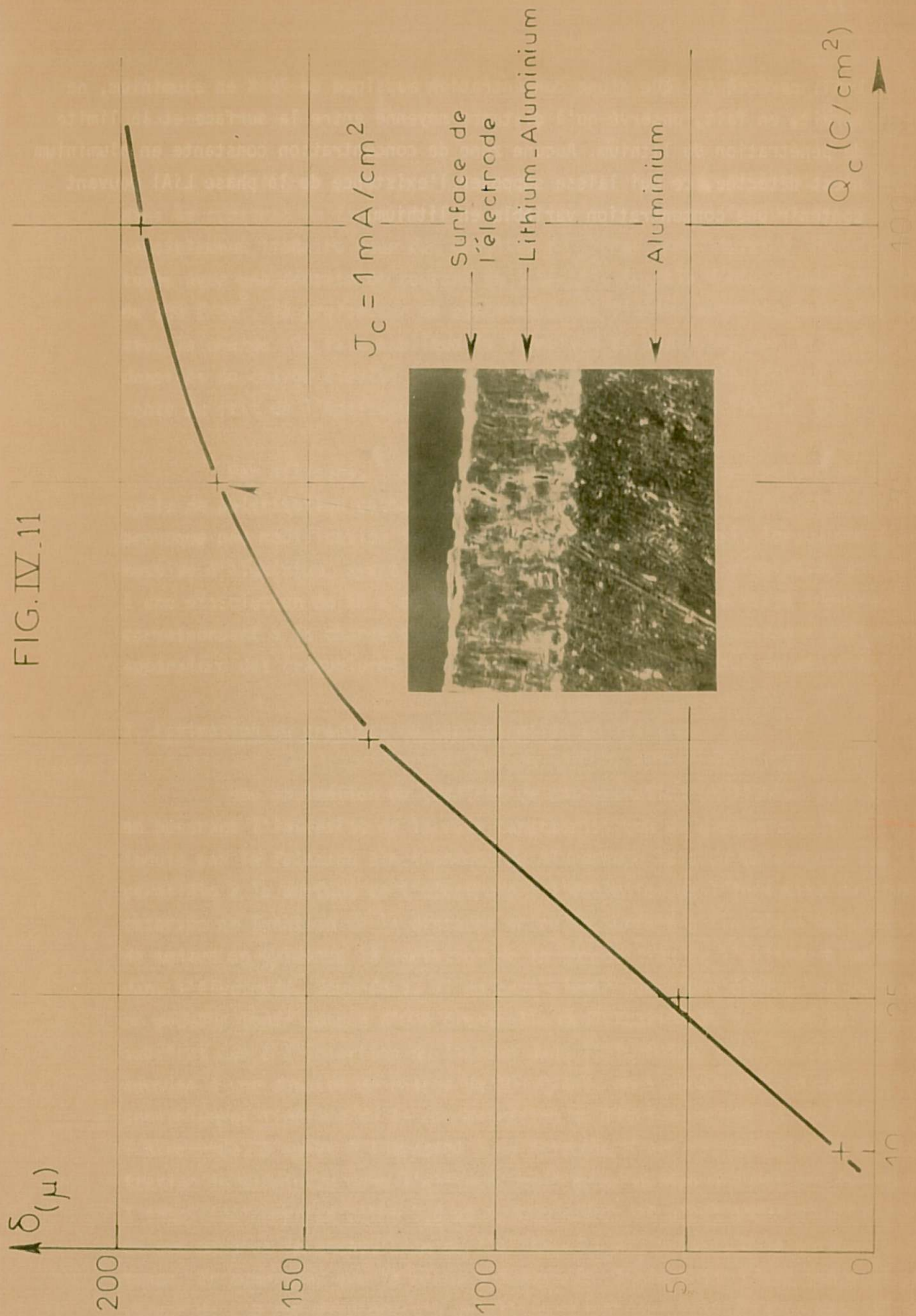
## 2. Estimation du gradient de concentration en lithium

Une estimation du gradient de concentration en lithium peut être réalisée en mesurant l'intensité de la raie caractéristique du rayonnement X de l'aluminium induit par le faisceau électronique du microscope lors du balayage d'une ligne parallèle à la surface de l'électrode ; l'évolution de l'intensité du rayonnement X observée en fonction de la distance entre la surface et la ligne balayée permet de mettre en évidence la variation de la composition de l'alliage aluminium-lithium dans l'électrode. Toutefois, il ne peut s'agir que d'une estimation puisque nous ne pouvons tenir compte d'une éventuelle modification de la masse volumique du substrat due à l'insertion du lithium dans l'aluminium. Dans le cas d'une électrode soumise à une densité de charge de  $100 \text{ C/cm}^2$ , nous observons une décroissance sensiblement linéaire de la concentration en lithium depuis la surface de l'électrode. D'après l'intensité  $I$  du faisceau X qui est fonction de la concentration en aluminium dans l'alliage, nous avons obtenu des valeurs relatives de l'intensité comprise entre 0,6 et 1. Cependant, il n'est guère possible de déduire de ces mesures la composition de l'alliage  $\text{Li}_x\text{Al}_y$  présent à la surface de l'électrode. En admettant que la masse volumique de l'électrode n'est pas modifiée, la valeur de 0,6 correspondrait à un alliage  $\text{Li}_2\text{Al}$  ou  $\text{Li}_9\text{Al}_4$ . Le composé du type

LiAl, caractéristique d'une concentration massique de 79 % en aluminium, ne serait, en fait, observé qu'à distance moyenne entre la surface et la limite de pénétration du lithium. Aucune zone de concentration constante en aluminium n'est détectée, ce qui laisse supposer l'existence de la phase LiAl pouvant contenir une concentration variable en lithium.



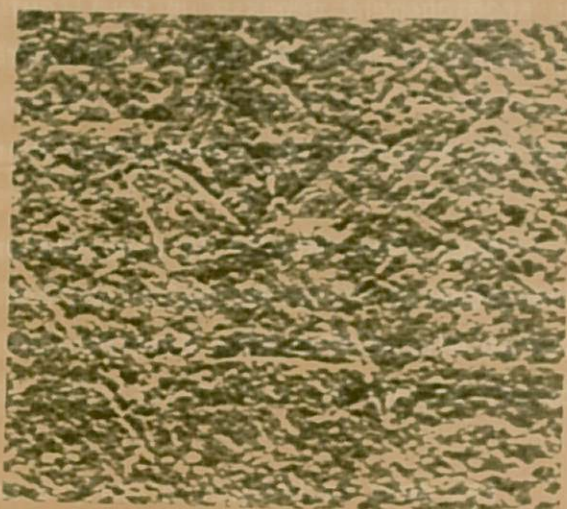
FIG. IV.11



# PLANCHE VII

Dépôt  $Q_c = 50 \text{ C/cm}^2$   
 $J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$

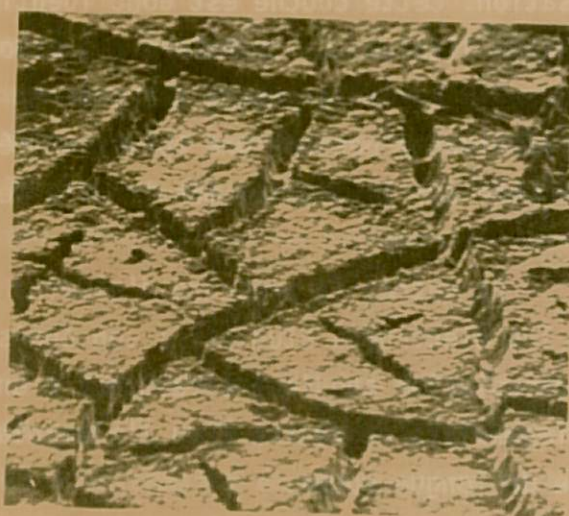
Dissolution  $Q_a = 5 \text{ C/cm}^2$   
 $J_a = 5 \text{ mA/cm}^2$



100  $\mu$  - a -

Dépôt  $Q_c = 50 \text{ C/cm}^2$   
 $J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$

Dissolution  $Q_a = 30 \text{ C/cm}^2$   
 $J_a = 5 \text{ mA/cm}^2$

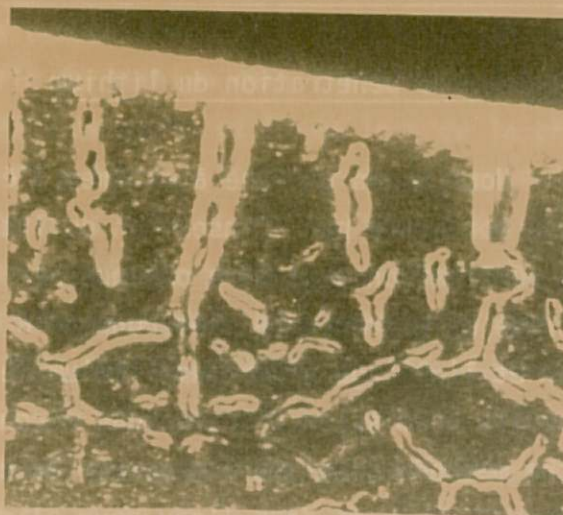


100  $\mu$  - b -

Dépôt  $Q_c = 50 \text{ C/cm}^2$   
 $J_c = 5 \text{ mA/cm}^2$

Dissolution  $Q_a = 4 \text{ C/cm}^2$   
 $J_a = 5 \text{ mA/cm}^2$

Coupe perpendiculaire à la surface.



200  $\mu$  - c -

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RESULTATS

## D. ETUDE DES POSSIBILITES DE CYCLAGE DE L'ELECTRODE D'ALUMINIUM-LITHIUM

Les études cinétiques et morphologiques précédentes ont montré que l'insertion ou la dissolution du lithium sont effectuées de façon satisfaisante avec un substrat d'aluminium, à condition de respecter certaines conditions concernant notamment les densités de charge et les densités de courant utilisées. Nous avons donc étudié l'influence de ces différents paramètres sur les possibilités de cyclage de l'électrode, en observant, tout d'abord, son fonctionnement lors de la dissolution de la charge initiale au cours des opérations de cyclage.

### I. ETUDE DU RENDEMENT DE DISSOLUTION DU DEPOT INITIAL

Le rendement de dissolution du lithium inséré est défini par le rapport

$R = \frac{Q_a}{Q_c}$  entre la quantité d'électricité anodique  $Q_a$  restituée lors de la dissolution et la quantité d'électricité cathodique  $Q_c$  fournie lors de la charge. Avant d'entreprendre les mesures, nous avons précisé les conditions de dissolution anodique du substrat d'aluminium pur.

#### 1. Etude de la dissolution de l'aluminium

Nous avons vérifié que la dissolution de l'aluminium (fig. IV. 12) ne peut intervenir aux tensions utilisées lors des études effectuées avec l'électrode de lithium-aluminium en relevant la courbe de polarisation anodique de l'électrode d'aluminium. En effet, cette courbe permet de constater que la tension de dissolution de l'aluminium atteint une valeur de près de 8 Volts pour les densités de courant utilisées lors des études précédentes, qui ne faisaient intervenir que des tensions de 500 mV. Ainsi, la contribution de la dissolution de l'aluminium, à une tension donnée, apparaît négligeable dans la densité de courant anodique du système électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$  étudié ( $\frac{I_{aAl}}{I_{aLi}} \ll 10^{-3}$ ). Afin que cette contribution reste insignifiante, nous avons arrêté la dissolution anodique de l'électrode d'aluminium-lithium dès que le potentiel augmente de 100 mV au-dessus de sa valeur initiale.

## 2. Influence de la densité de charge

Les rendements de dissolution du lithium obtenus avec une électrode d'aluminium-lithium à disque tournant sont donnés sur la figure (IV. 13) en fonction de la densité de charge cathodique utilisée pour l'insertion du lithium, pour une densité de courant cathodique et anodique de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Le rendement  $R$  atteint plus de 80 % pour une densité de charge de  $1 \text{ C/cm}^2$  ; il se stabilise à une valeur de l'ordre de 63 % pour les densités de charge supérieures à  $10 \text{ C/cm}^2$ .

Par ailleurs, l'étude de l'impédance d'électrode (fig. IV. 14) montre que la boucle obtenue en basses fréquences, qui représente la résistance de diffusion, augmente de façon considérable (plus de 5 fois) lorsque la tension dépasse de 100 mV la tension stationnaire, ce qui indique que cette augmentation de potentiel résulte d'une diffusion de plus en plus difficile du lithium dans le substrat d'aluminium-lithium.

## 3. Influence de la densité de courant

Nous avons comparé les rendements obtenus pour une même densité de charge  $Q_c = 30 \text{ C/cm}^2$ , mais avec des densités de courant cathodiques et anodiques différentes. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

$Q_c \text{ (C/cm}^2\text{)}$	$J_c \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$J_a \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$R = \frac{Q_a}{Q_c}$
30	5	5	63 %
30	0,5	5	63 %
30	5	0,5	77 %
30	0,5	0,5	90 %

Cette étude montre que l'inclusion plus lente du lithium dans l'aluminium ne modifie pas les caractéristiques de la dissolution ultérieure, si cette dissolution est effectuée avec une densité de courant importante. Une réduction de la densité de courant anodique permet d'augmenter sensiblement le rendement, indiquant ainsi que la diffusion du lithium vers la surface, au cours de la phase anodique, joue un rôle important sur les possibilités de dissolution du lithium préalablement inclus.

FIG. IV.12

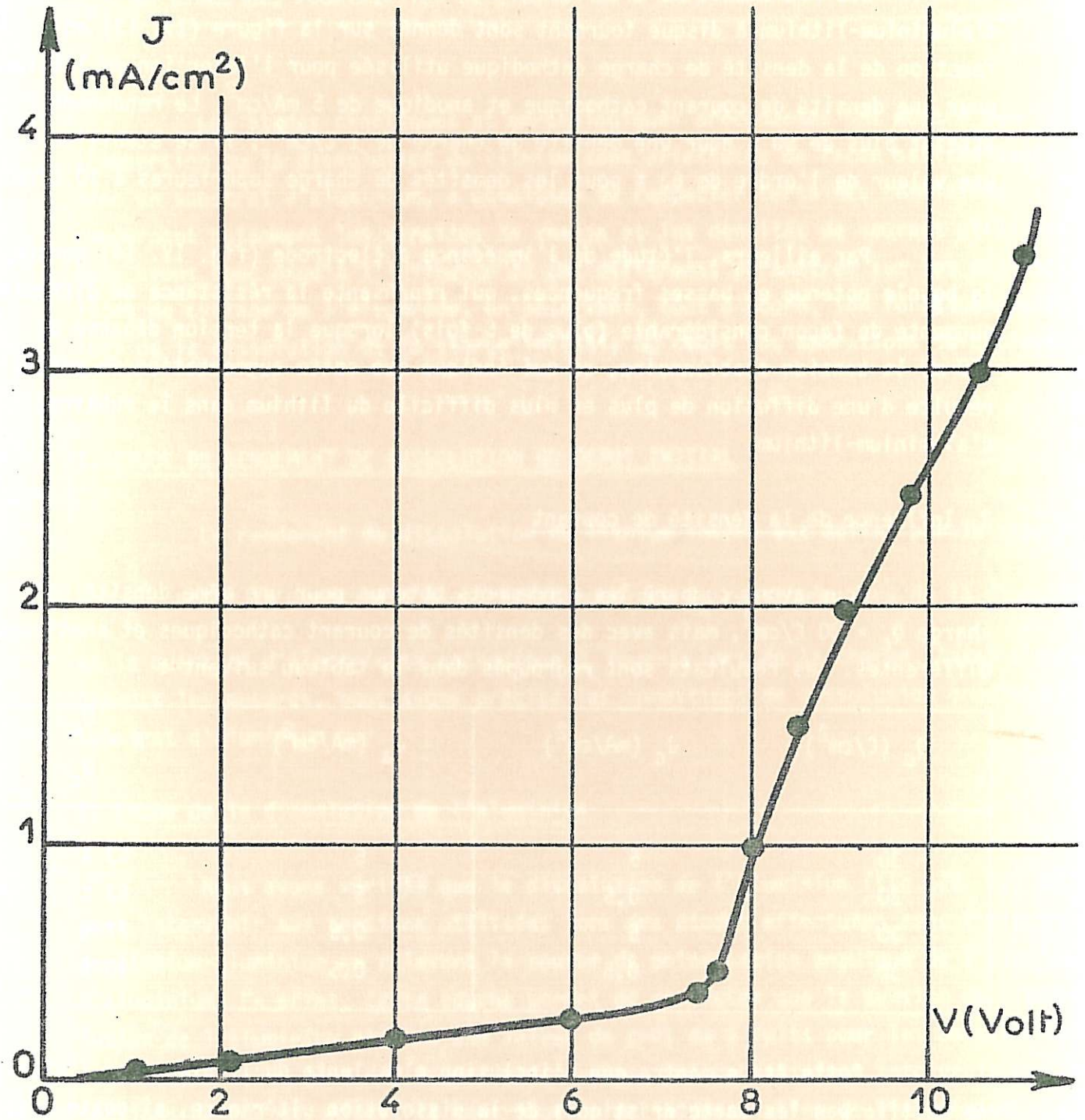


FIG. IV\_13

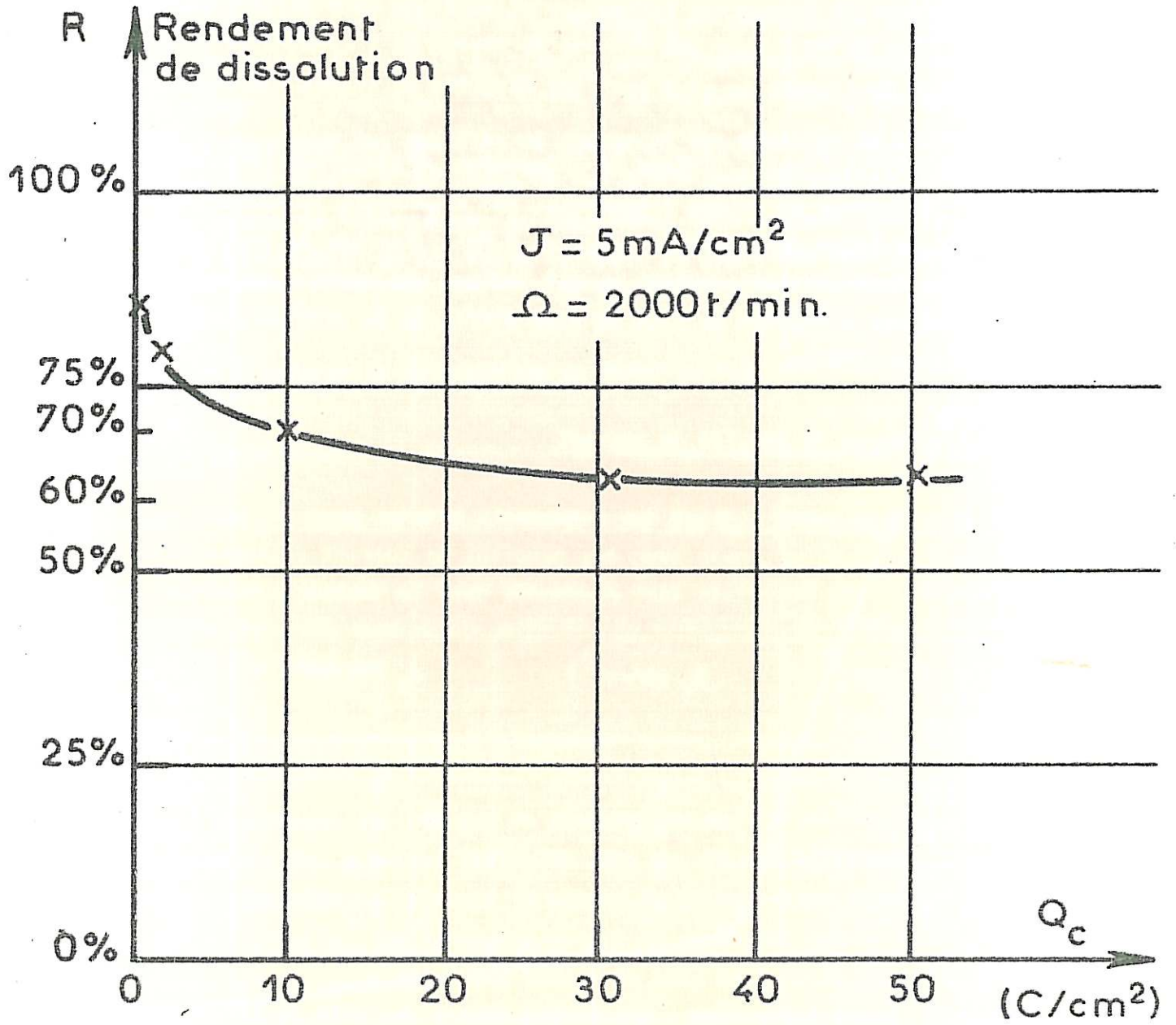
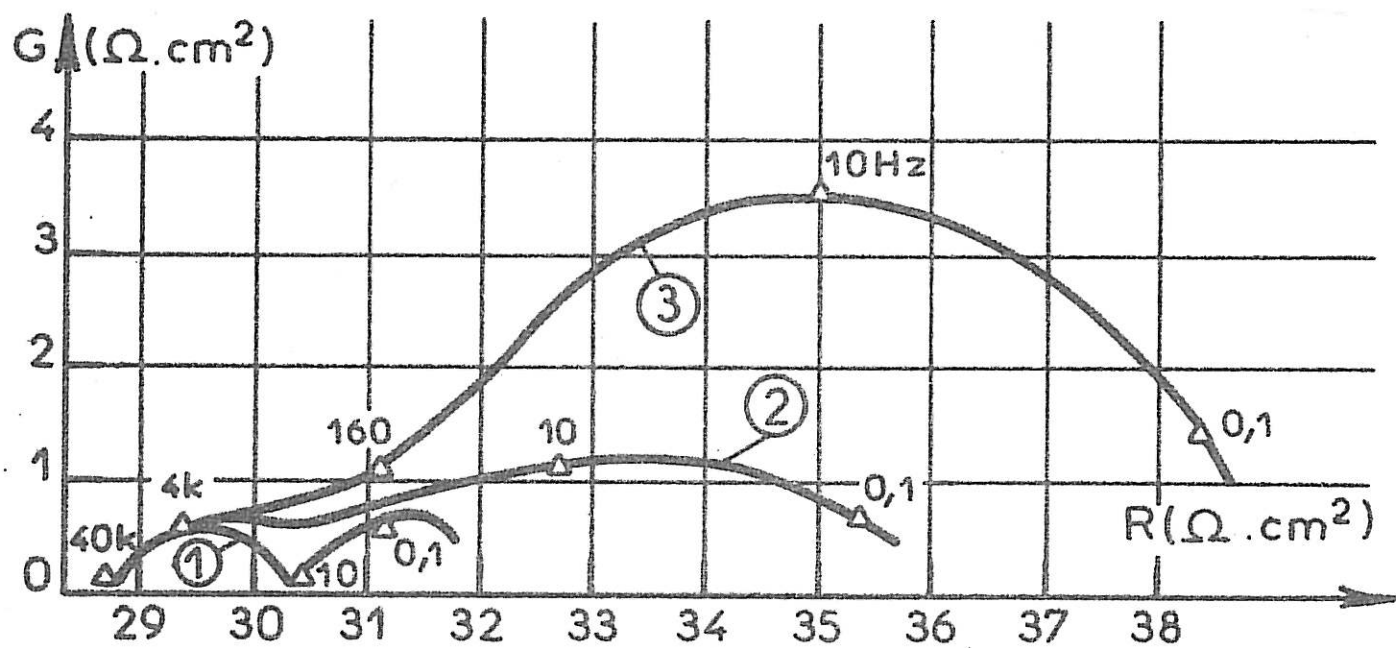
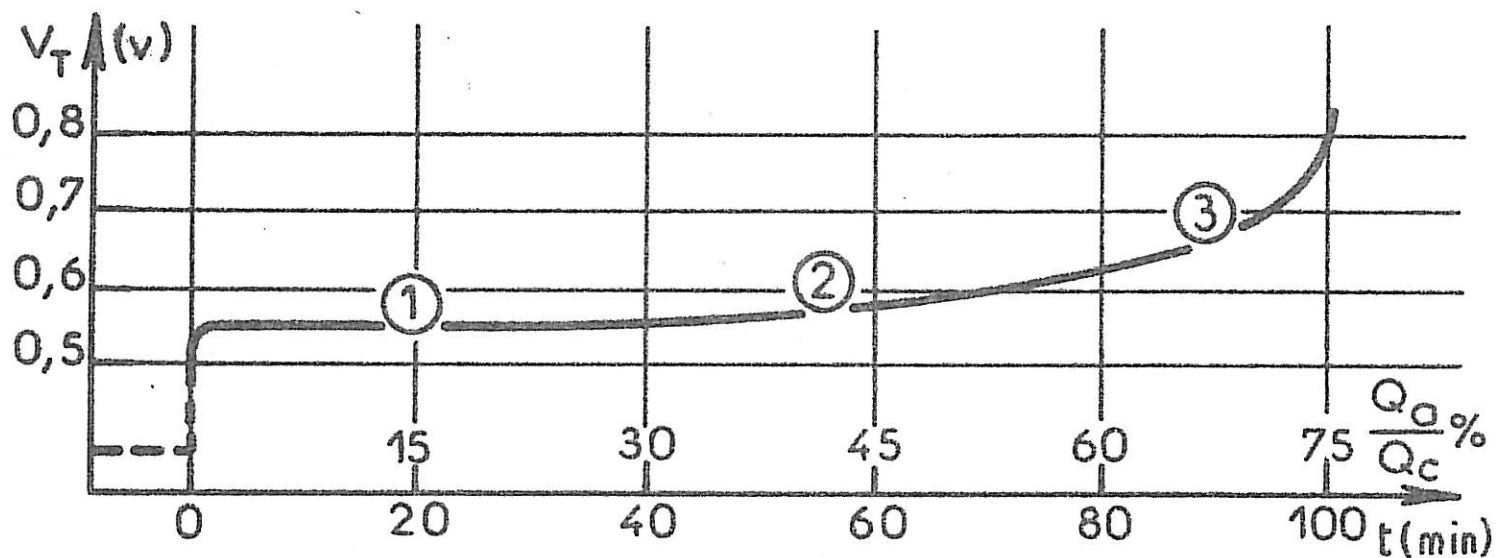


FIG. IV\_14





#### 4. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

L'utilisation d'une électrode immobile permet d'obtenir des rendements équivalents à ceux relevés avec une électrode tournante, en utilisant, cependant, des densités de courant cathodique et anodique diminuées. Ainsi, pour une densité de charge de  $10 \text{ C/cm}^2$ , la densité de courant doit être réduite à  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  au lieu de  $5 \text{ mA/cm}^2$  pour obtenir un rendement du même ordre de grandeur.

#### 5. Influence du stockage dans l'électrolyte

L'exposition en circuit ouvert d'une électrode d'aluminium-lithium, réalisée avec une densité de charge de  $10 \text{ C/cm}^2$ , conduit à une réduction du rendement de dissolution de près de 25 % au bout d'un stockage de 100 heures. Cette réduction peut avoir deux origines différentes : il semble que le lithium non allié soit encore à même de réagir chimiquement avec l'électrolyte pour former la couche passivante responsable de la diminution de la quantité de lithium dissous ; de plus, la diffusion du lithium vers l'intérieur du substrat, pendant la période de stockage, amène une difficulté accrue de restitution.

## II. ETUDE DU RENDEMENT LORS DE CYCLES MULTIPLES

Compte-tenu du fait que le rendement de première dissolution anodique est inférieure à l'unité, la réalisation d'un nombre important de cycles, effectués avec des densités de charge cathodique et anodique identiques, n'est donc pas envisageable. Par contre, une nette amélioration du rendement global au cours du cyclage a pu être obtenue par la réalisation d'une charge préalable en lithium dans le substrat d'aluminium, c'est-à-dire en utilisant une électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique. Nous avons donc suivi l'évolution des potentiels cathodique et anodique au cours du cyclage d'électrodes qui ont reçu une densité de charge cathodique initiale  $Q_i$  supérieure à la densité de charge cyclée  $Q_{CC}$ . Les opérations de cyclage sont arrêtées lorsque le potentiel anodique dépasse le potentiel stationnaire de la première dissolution de plus de 100 mV. Le rendement global ou efficacité du cyclage  $E$  est alors donné par le rapport

$$E = \frac{nQ_{CC}}{nQ_{CC} + Q_i}, \text{ n représentant le nombre de cycles.}$$

### 1. Etude avec une électrode tournante

La figure (IV. 15) représente l'évolution du potentiel de l'électrode au cours d'un cyclage effectué avec une densité de courant de  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge cyclée de  $12,5 \text{ C/cm}^2$ , le substrat d'aluminium ayant reçu une densité de charge préalable de  $50 \text{ C/cm}^2$  en lithium.

Au début du cyclage, les potentiels augmentent régulièrement de façon symétrique pour atteindre une valeur stationnaire ; les difficultés de cyclage sont mises en évidence par une dissymétrie de l'évolution des potentiels et notamment par l'existence de deux paliers de potentiels anodiques séparés de  $80 \text{ mV}$ . Le diagramme d'impédance, relevé au cours des phases cathodique et anodique du 60<sup>ième</sup> cycle (fig. IV. 15b), montre que l'existence de ces deux paliers est étroitement reliée aux possibilités de diffusion du lithium dans l'aluminium. On observe, en effet, une variation importante de la boucle basses fréquences, caractéristique de cette diffusion, le demi-cercle capacitif, représentatif du transfert de charge, restant identique au cours du cyclage. Ainsi, l'augmentation des tensions mises en jeu au cours du cyclage galvanostatique apparaît comme étant due à une perturbation progressive de la diffusion du lithium au sein de la phase solide. Lors des derniers cycles réalisés, le lithium n'étant plus disponible par voie électrolytique, le potentiel augmente de façon très importante. Une étude de l'influence de la densité de charge cyclée et de la densité de courant montre que plus de 200 cycles peuvent être obtenus avec une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge cyclée de  $5 \text{ C/cm}^2$ , avec une même charge initiale  $Q_i = 50 \text{ C/cm}^2$  ; le rendement global est égal à  $94 \%$ .

### 2. Etude avec une électrode immobile

Un même nombre de cycles est atteint avec une électrode immobile, mais en réduisant la densité de charge à  $2,5 \text{ C/cm}^2$  et la densité de courant à  $2 \text{ mA/cm}^2$ , avec une densité de charge initiale de  $30 \text{ C/cm}^2$ . Dans les mêmes conditions, mais avec une densité de charge préalable de  $50 \text{ C/cm}^2$ , plus de 500 cycles peuvent être effectués (fig. IV. 16a) ; le résultat le plus satisfaisant en ce qui concerne le nombre de cycles ( $n = 1\ 500$  cycles,  $R = 97 \%$ ) est obtenu, pour une électrode immobile, avec une densité de charge cyclée de  $1 \text{ C/cm}^2$ , une densité de courant de  $2 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge initiale de  $50 \text{ C/cm}^2$  (fig. IV. 16b).

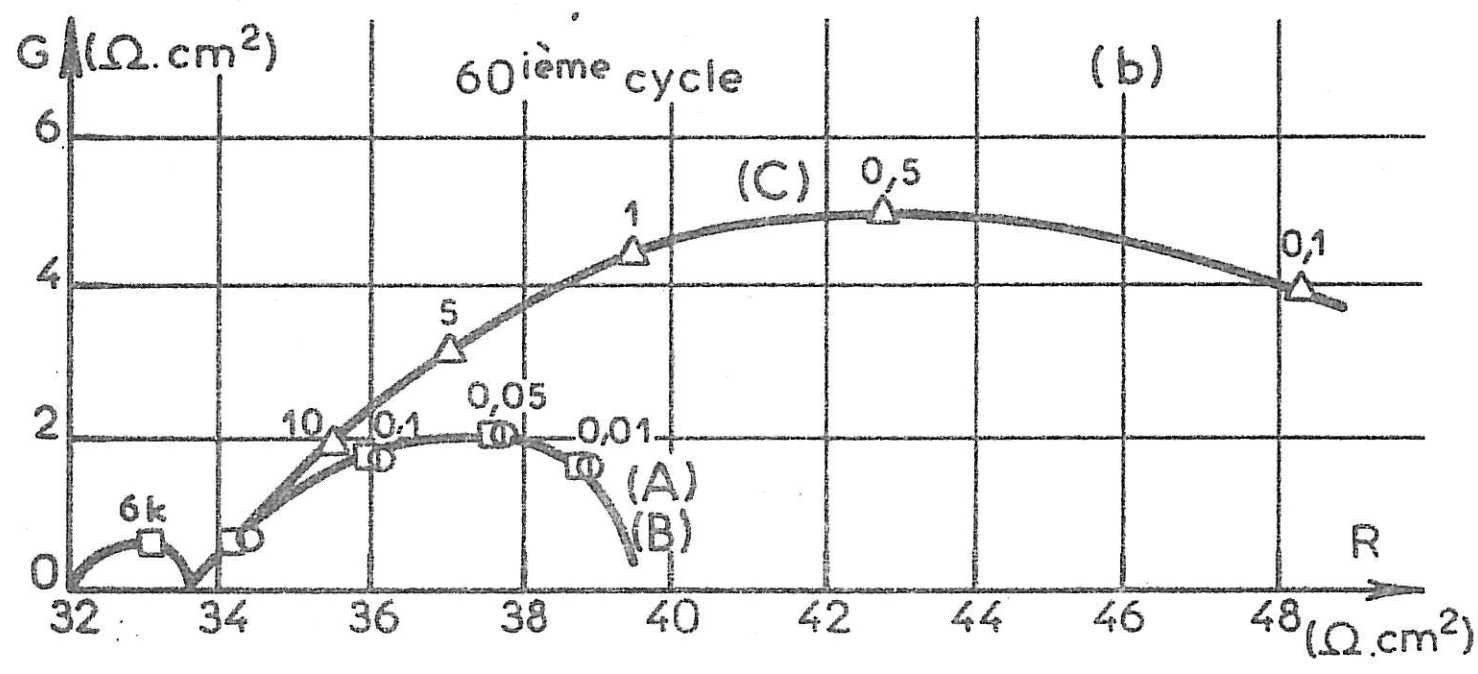
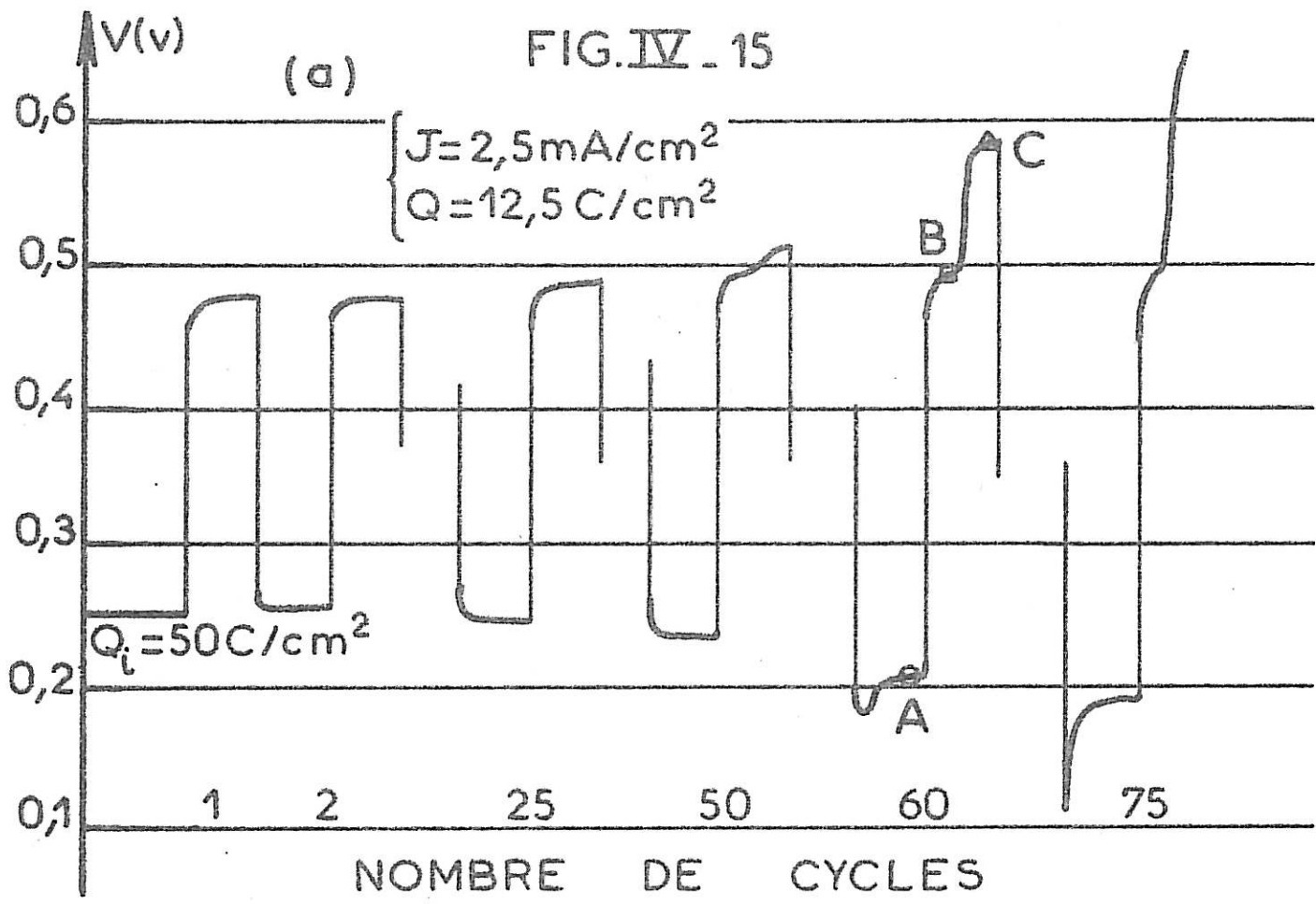


FIG. IV.16

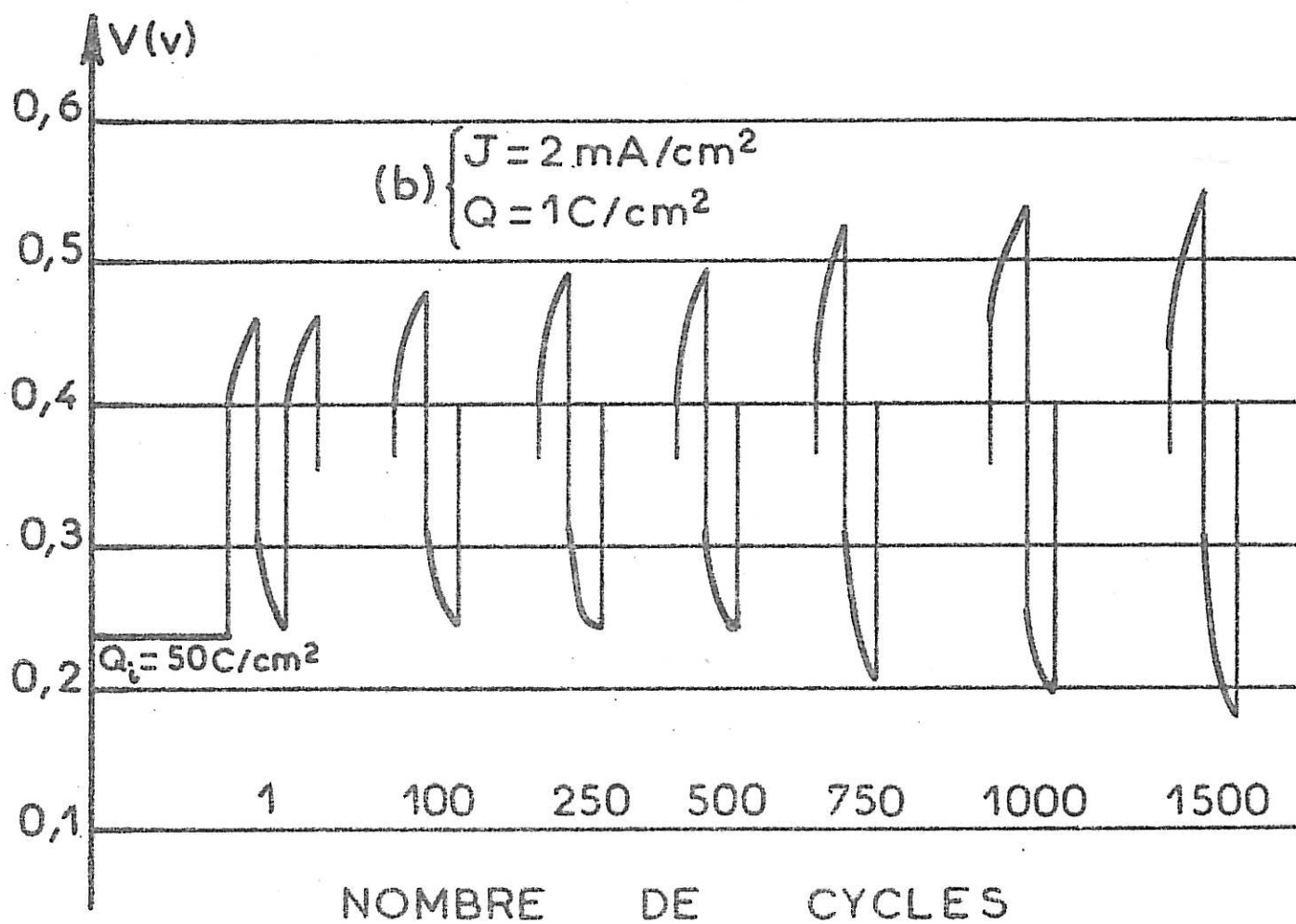
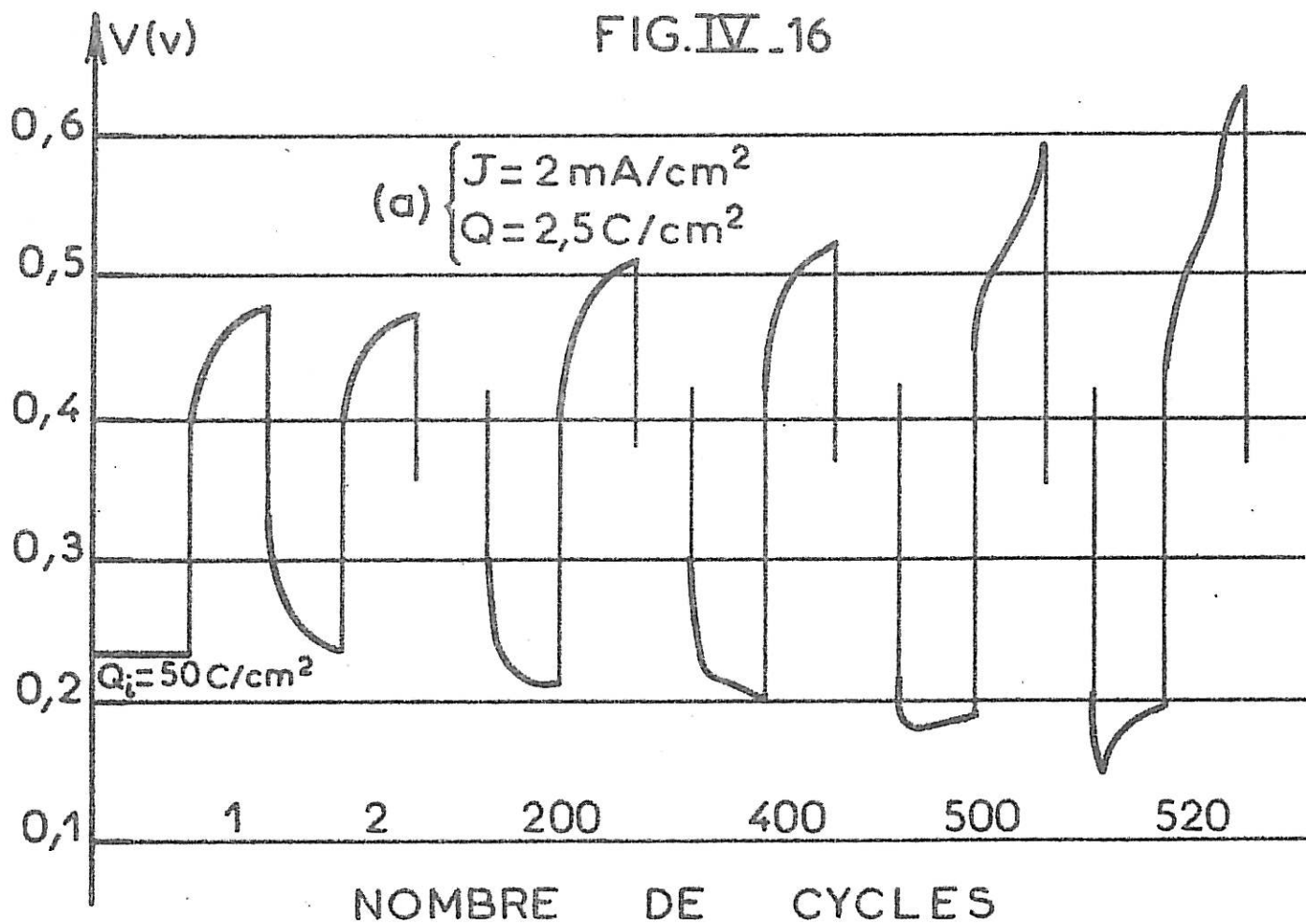
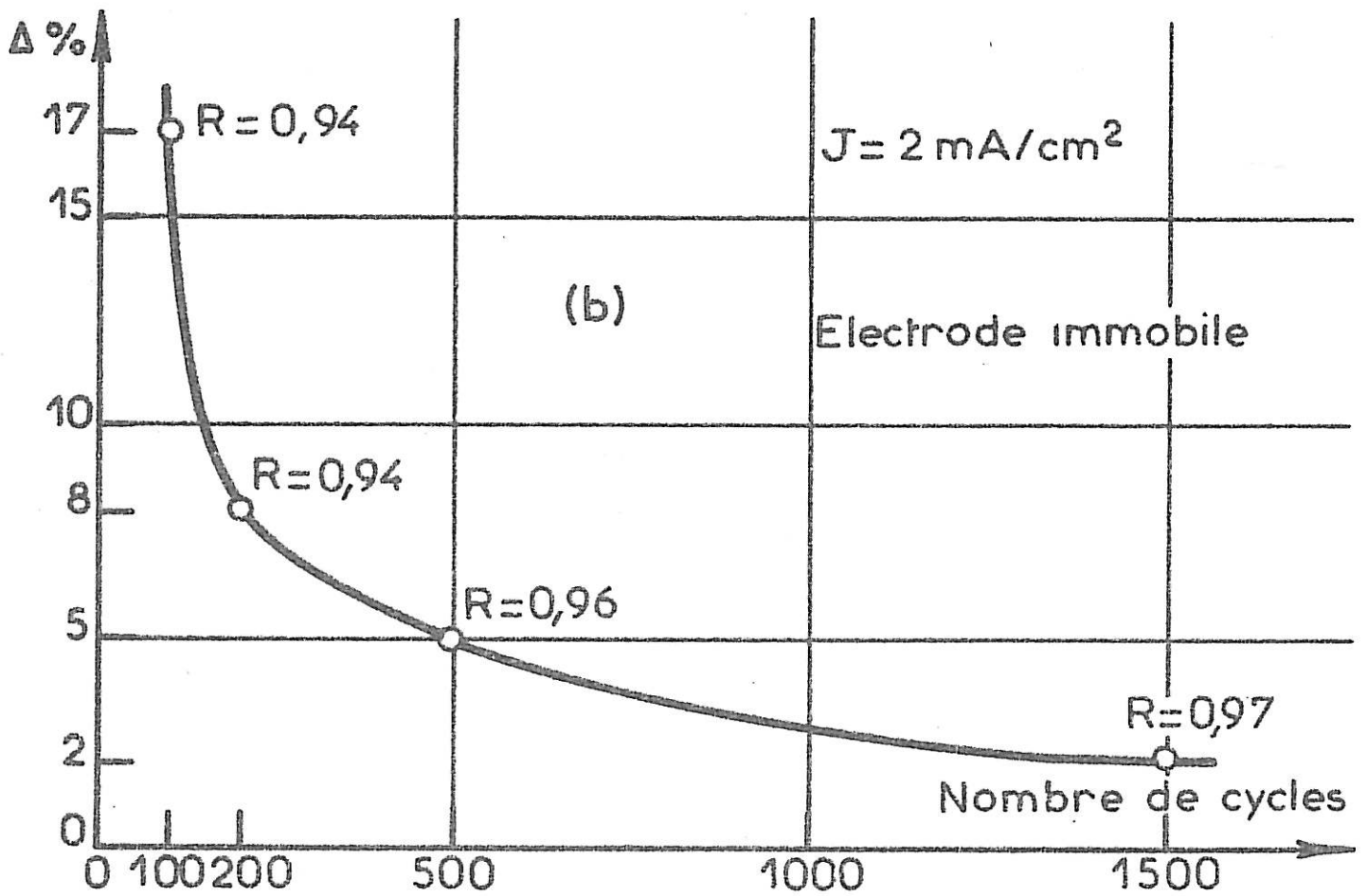
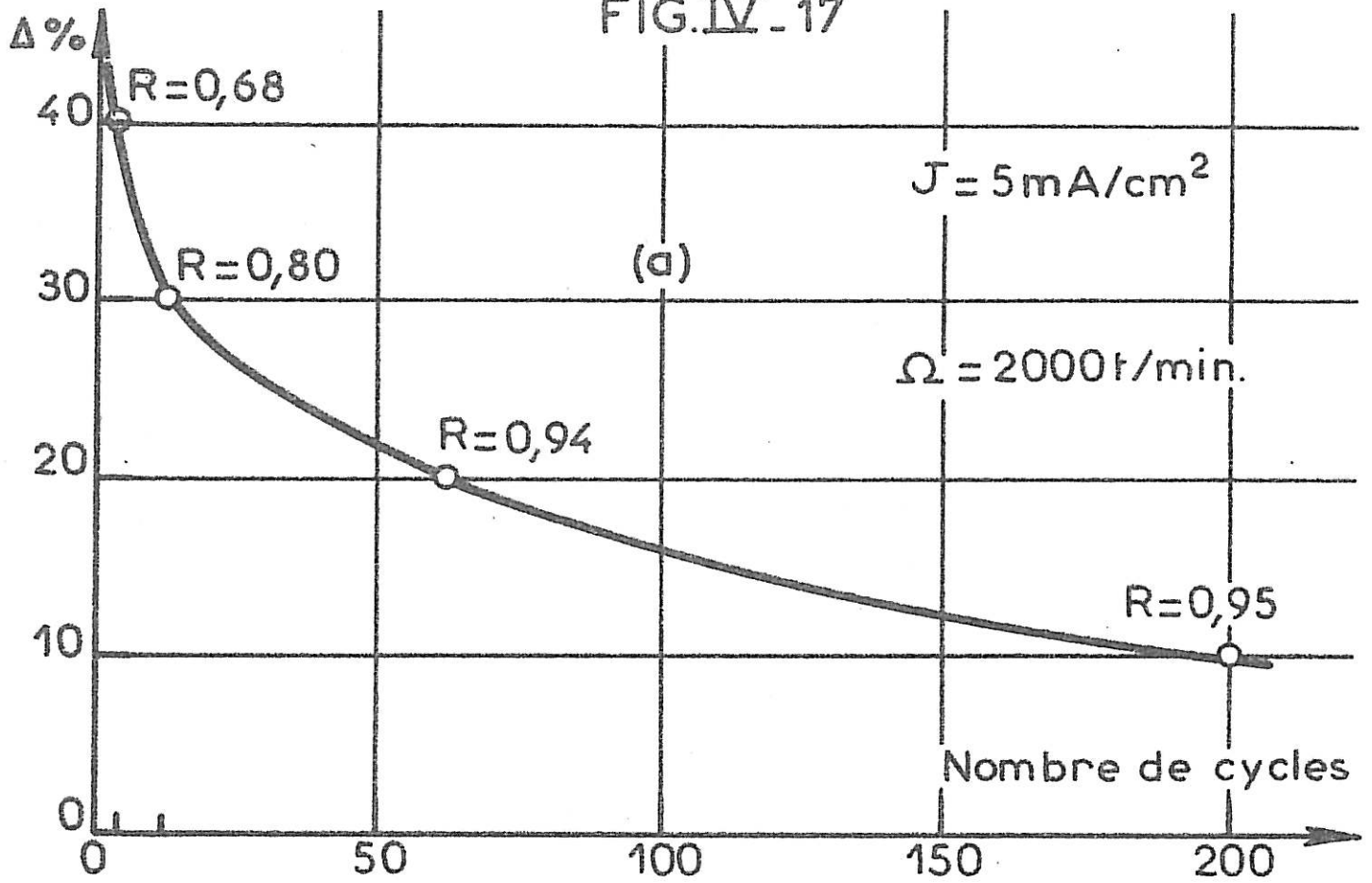


FIG. IV - 17



### 3. Influence de la densité de charge initiale de l'électrode

L'ensemble des résultats relevés lors des opérations de cyclage est représenté sur les figures (IV. 17 a et b) en fonction du rapport  $\Delta = \frac{Q_{cc}}{Q_i}$ .

Le nombre de cycles réalisables est d'autant plus élevé que ce rapport  $\Delta$  est faible, indépendamment des autres conditions de polarisation. Ceci indique que la charge initiale intervient principalement pour former une réserve de lithium destinée à compenser à chaque cycle les rendements de dissolution inférieurs à l'unité. Dans le cas des densités de charge relativement faibles, le nombre de cycles réalisables est essentiellement défini par ce mécanisme, le rendement global restant sensiblement constant ( $95 \pm 2 \%$ ) pour les différentes charges initiales utilisées, à condition toutefois que  $\Delta$  ne dépasse pas 20 %.

## E. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU LITHIUM SUR UN SUBSTRAT

### D'ALUMINIUM-LITHIUM PREPARE PAR VOIE METALLURGIQUE

La différence importante observée entre les rendements de dissolution globaux supérieurs à 95 % obtenus à la suite d'un nombre élevé de cycles réalisés avec une électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique et les rendements de dissolution inférieurs à 70 % au cours d'un cycle unique avec un substrat d'aluminium pur nous a amenés à étudier un substrat d'aluminium-lithium obtenu par procédé métallurgique afin de préciser l'influence du mode de formation du réseau aluminium-lithium sur le comportement électrochimique du lithium.

#### I. ETUDE DU POTENTIEL D'EQUILIBRE DE L'ELECTRODE

##### 1. Potentiel atteint après un traitement mécanique

Le potentiel de l'électrode d'aluminium-lithium ayant simplement subi un polissage mécanique à l'intérieur de la boîte à gants atteint des valeurs comprises entre 390 mV et 370 mV par rapport à l'électrode de référence de lithium. Le potentiel est parfaitement stationnaire dès l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Le potentiel est donc très voisin du potentiel d'équilibre de 385 mV du composé LiAl. La dispersion des potentiels observés autour de la valeur 385 mV semble devoir être attribuée à de légères variations de composition des substrats de LiAl étudiés. Dans le cas où le potentiel d'équilibre correspond à une surface d'électrode d'une teneur en lithium un peu trop riche ( $E = 370$  mV), une dissolution effectuée avec une très faible densité de charge de l'ordre de  $0,5 \text{ C/cm}^2$  à la densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$  permet effectivement de revenir à la valeur de 385 mV ; de même, dans le cas d'un appauvrissement en lithium, un très faible dépôt entraîne une évolution du potentiel d'équilibre de 390 mV à 385 mV, avec des densités de charge et de courant du même ordre de grandeur. Nous utiliserons, dans la suite de l'étude, des électrodes dont le potentiel d'équilibre a été amené à la valeur de 385 mV.

## 2. Influence d'une dissolution anodique sur le potentiel de repos

Une polarisation anodique de l'électrode LiAl, effectuée à une densité de courant de  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  et avec des densités de charge allant jusqu'à  $20 \text{ C/cm}^2$ , conduit à une tension totale de plus de 4 V et un potentiel instantané à courant nul  $V_0(J)$  de l'ordre de 1 V par rapport à l'électrode de référence de lithium (fig. IV. 18a). De plus, ce dernier potentiel ne revient à la valeur stationnaire  $V_0(0)$  de 385 mV qu'après une attente en circuit ouvert d'une durée de 12 heures (fig. IV. 18b). Ces résultats impliquent l'existence, lors de la dissolution anodique, d'une phase superficielle pauvre en lithium et donc une vitesse de diffusion du lithium à travers le substrat faible devant la cinétique de la dissolution.

## 3. Influence du dépôt cathodique sur le potentiel de repos

La figure (IV. 17c) montre que le potentiel de repos à courant nul de l'électrode de lithium-aluminium atteint la valeur de 335 mV dès le passage d'une densité de charge de  $1 \text{ C/cm}^2$ , effectuée avec une densité de courant de  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ . Ce potentiel est maintenu tant que la densité de charge ne dépasse pas  $20 \text{ C/cm}^2$ . Le dépôt de lithium se forme ensuite en surface pour donner un potentiel nul à courant nul par rapport à l'électrode de référence de lithium, indiquant la présence de lithium métallique à l'interface.

## II. ETUDE DES COURBES DE POLARISATION CATHODIQUE ET ANODIQUE

Les relevés des courbes de polarisation stationnaires ont été effectués en régime galvanostatique, en utilisant des densités de courant comprises entre 0 et  $5 \text{ mA/cm}^2$ , avec une électrode tournant à la vitesse de 2000 t/min. Les surtensions électrochimiques sont calculées (fig. IV. 18) de la même façon que pour un substrat d'aluminium-lithium formé par dépôt électrolytique de lithium, à partir des mesures de la tension totale  $V_T$ , du potentiel instantané à courant nul  $V_0(J)$  et du potentiel de chute ohmique  $R I$  (chapitre II, III - 2).

### 1. Courbe de polarisation cathodique

La courbe de polarisation stationnaire relevée à partir d'une électrode ayant subi une densité de charge cathodique de  $2 \text{ C/cm}^2$  ( $V_0(0) = 335 \text{ mV}$ ) présente une allure similaire aux courbes de polarisation obtenues avec les substrats de



lithium ou d'aluminium (fig. IV. 19). Cependant, les surtensions mises en jeu sont nettement plus élevées pour des densités de courant comparables (fig. IV. 20); à la densité de courant  $J_c = 1 \text{ mA/cm}^2$ , la surtension cathodique  $\eta_c$  est de l'ordre de 40 mV ( $\eta_c = 10 \text{ mV}$  pour le substrat de lithium,  $\eta_c \approx 2 \text{ mV}$  pour le substrat d'aluminium). De plus, les écarts de potentiel  $V_o(J) - V_o(0)$ , caractéristiques des variations d'activité superficielle du lithium, sont plus importants que ceux enregistrés avec le substrat d'aluminium, indiquant un processus de diffusion plus difficile dans l'alliage métallurgique.

## 2. Courbe de polarisation anodique

La courbe de polarisation stationnaire a été relevée, dans le domaine anodique, à partir d'une électrode sur laquelle ont été effectués, au préalable, un dépôt avec une quantité d'électricité de  $10 \text{ C/cm}^2$  puis une dissolution de  $2 \text{ C/cm}^2$  ( $V_o(0) = 385 \text{ mV}$ ). Elle est donc caractéristique de la dissolution du lithium inséré par électrolyse et non de la dissolution du lithium de l'alliage qui fait appel à des tensions très élevées et non stationnaires dès les plus faibles densités de charge anodiques.

La courbe de polarisation obtenue dans ces conditions (fig. IV. 20) n'est pas la symétrique de la courbe de polarisation cathodique : pour chaque densité de courant, la surtension anodique est plus élevée que la surtension cathodique. Les écarts de potentiel  $V_o(J) - V_o(0)$  sont également plus importants dans le domaine anodique : la diffusion vers la surface réactionnelle du lithium inséré se fait avec une vitesse moindre que celle de l'insertion cathodique.

## III. ETUDE DE L'IMPEDANCE D'ELECTRODE

Compte-tenu des fortes variations d'activité du lithium dans l'alliage, nous avons comparé les caractéristiques cinétiques correspondant aux différents états d'équilibre que peut prendre l'électrode en relevant les diagrammes d'impédance à une densité de courant nulle.

### 1. Etude de l'impédance après dépôt cathodique

En l'absence d'une insertion suffisante de lithium, la résistance de transfert  $R_t$  atteint une valeur très élevée ( $R_t \approx 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Pour une densité

FIG. IV, 18

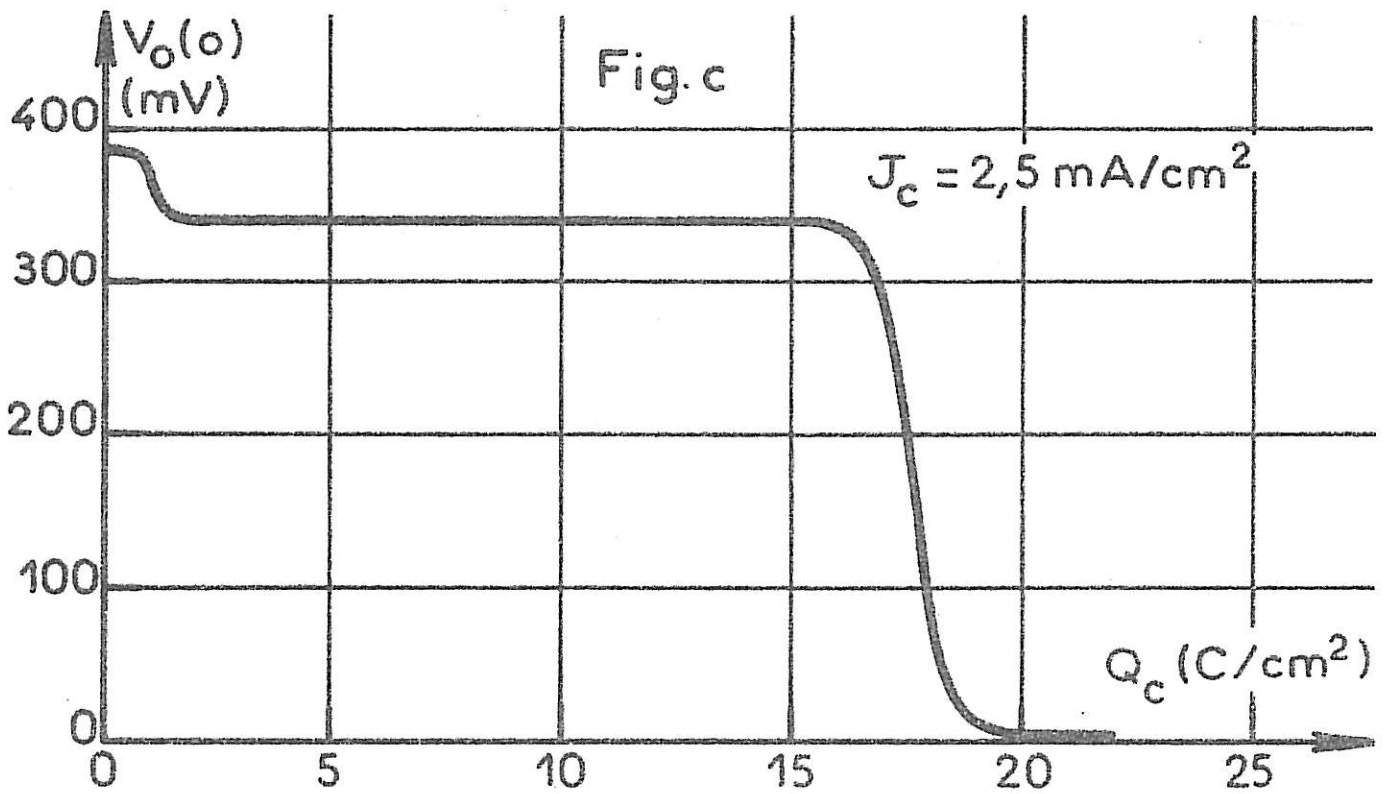
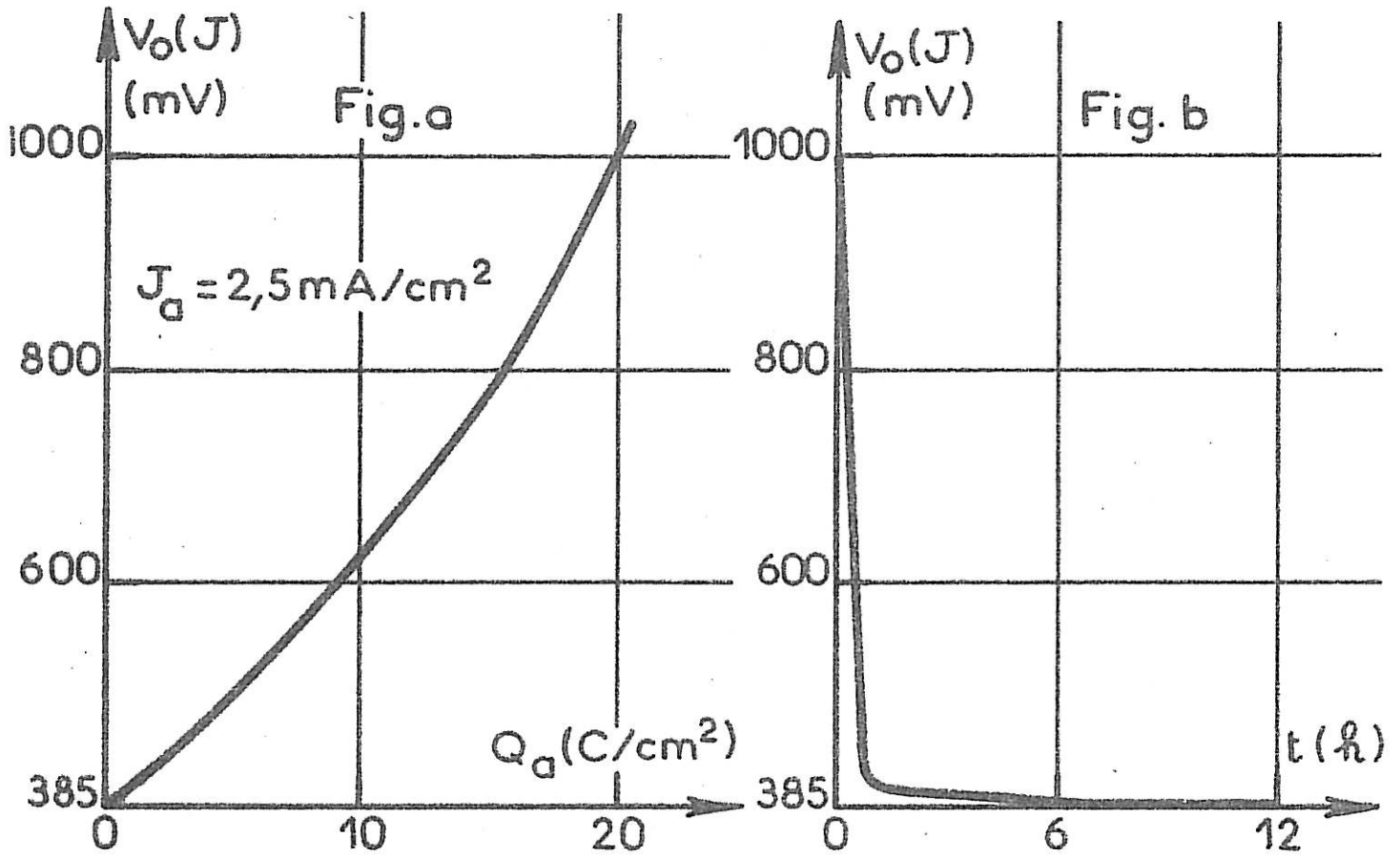


FIG. IV.19

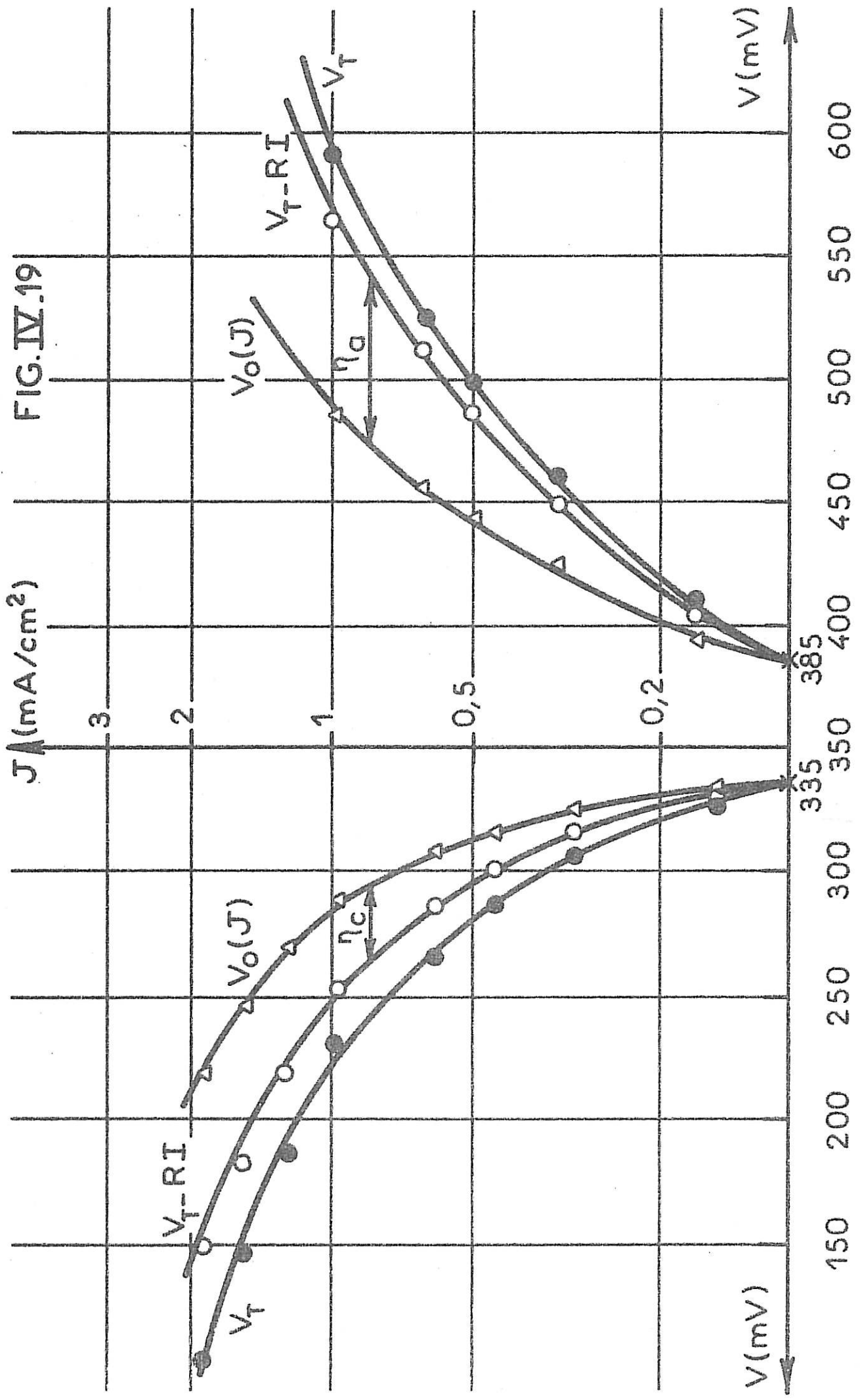


FIG. IV-20

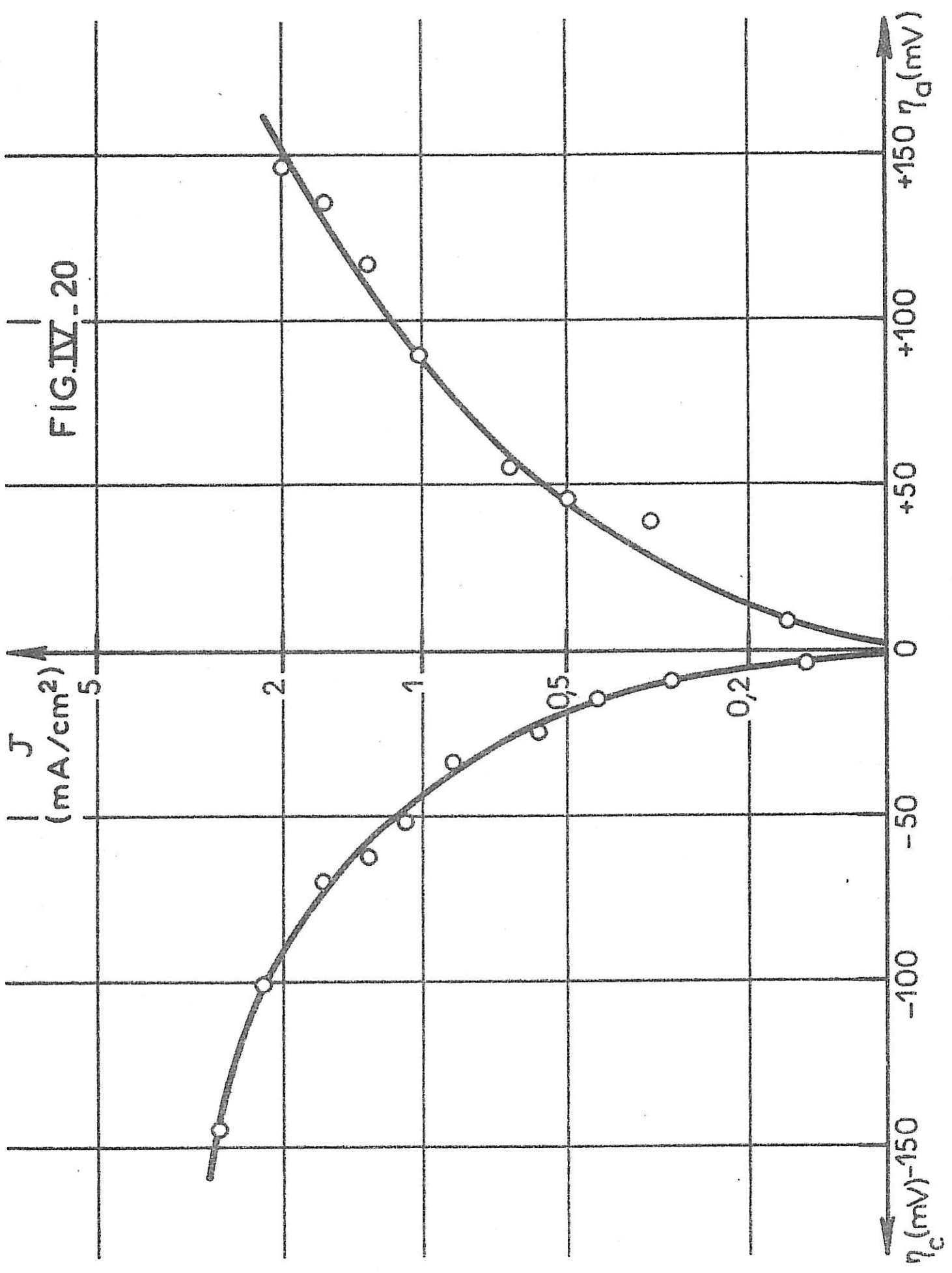
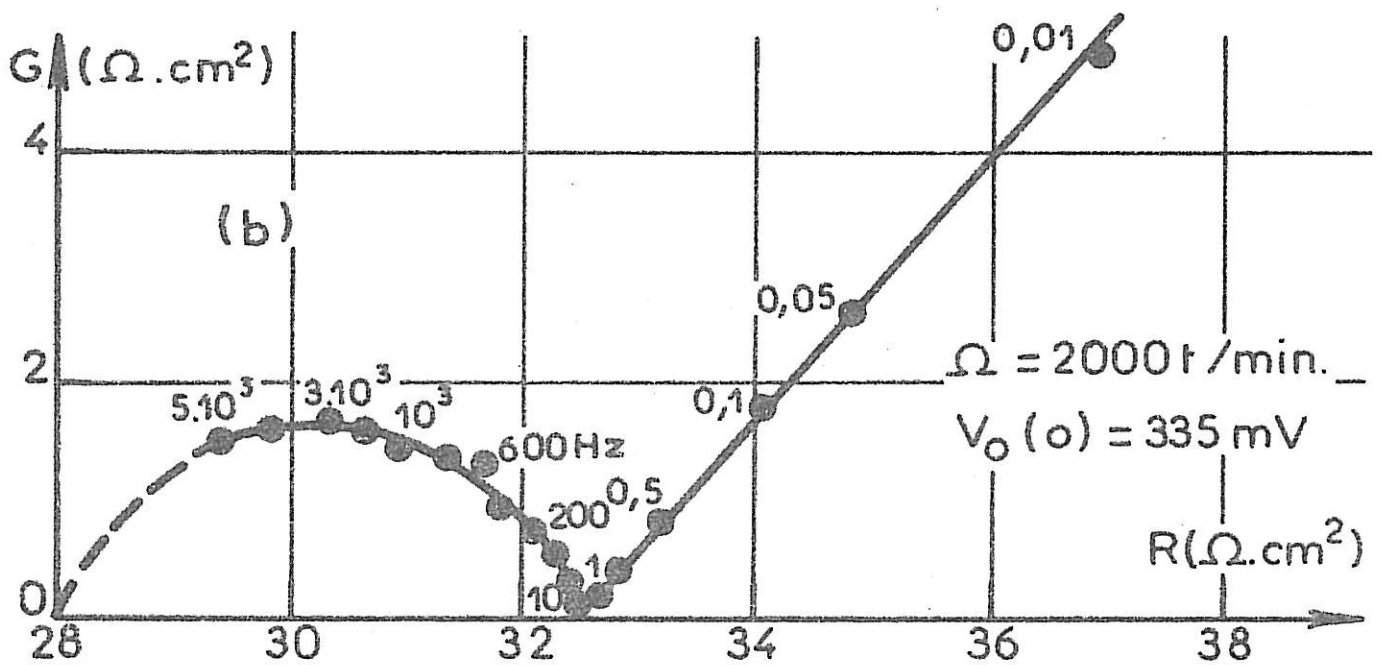
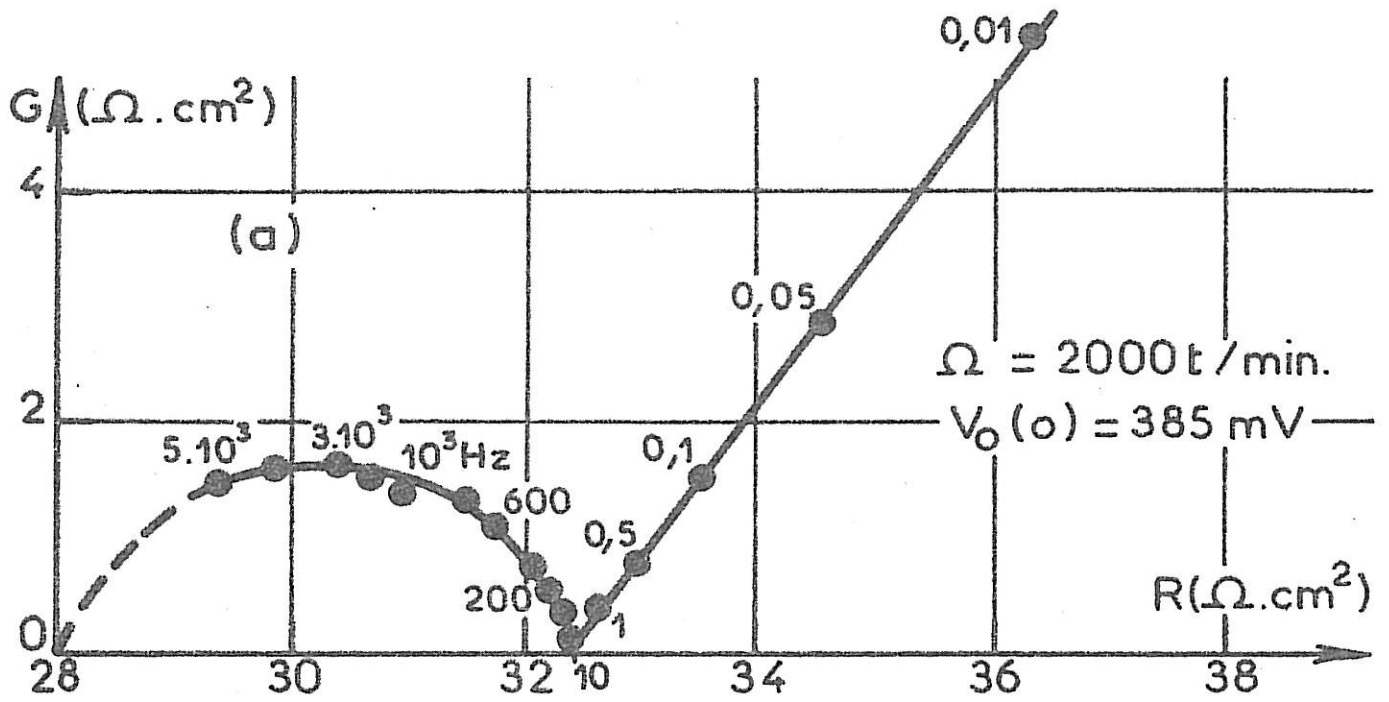


FIG. IV. 21



de charge en lithium de  $2 \text{ C/cm}^2$ , le diagramme d'impédance observé à courant nul est constitué d'un demi-cercle capacitif, avec une résistance de transfert de l'ordre de  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , et d'une droite inclinée à  $45^\circ$ , représentative d'un phénomène de diffusion. Lorsque la densité de charge en lithium est supérieure à  $10 \text{ C/cm}^2$ , la résistance de transfert prend la valeur stationnaire de  $4,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et la capacité de double couche est égale à  $12 \mu\text{F/cm}^2$ . La réaction de transfert de charge s'effectue donc sur une surface active moins importante, dans un rapport trois, que dans le cas d'un substrat d'aluminium puisque la résistance de transfert est trois fois plus élevée et la capacité de double couche trois fois moindre, la fréquence caractéristique étant la même pour les deux substrats.

## 2. Etude de l'impédance après dissolution anodique

Après une dissolution de  $2 \text{ C/cm}^2$ , le potentiel de repos atteint  $385 \text{ mV}$  et le diagramme d'impédance, toujours relevé à courant nul, est identique à celui obtenu après la phase cathodique (fig. IV. 21a). L'écart d'activité du lithium, dans les deux phases d'équilibre obtenues après dépôt cathodique ou dissolution anodique, n'entraîne pas de modification entre les cinétiques de transfert de charge anodique et cathodique. L'analyse conjuguée des diagrammes d'impédance et des courbes de polarisation permet de conclure que l'utilisation d'un substrat d'aluminium-lithium conduit à la fois à une cinétique de transfert et une vitesse de diffusion plus lentes que dans le cas d'un substrat d'aluminium pur ; les interfaces à l'équilibre sont analogues en ce qui concerne l'activité du lithium dans les deux types de substrats puisque faisant intervenir les mêmes potentiels de repos.

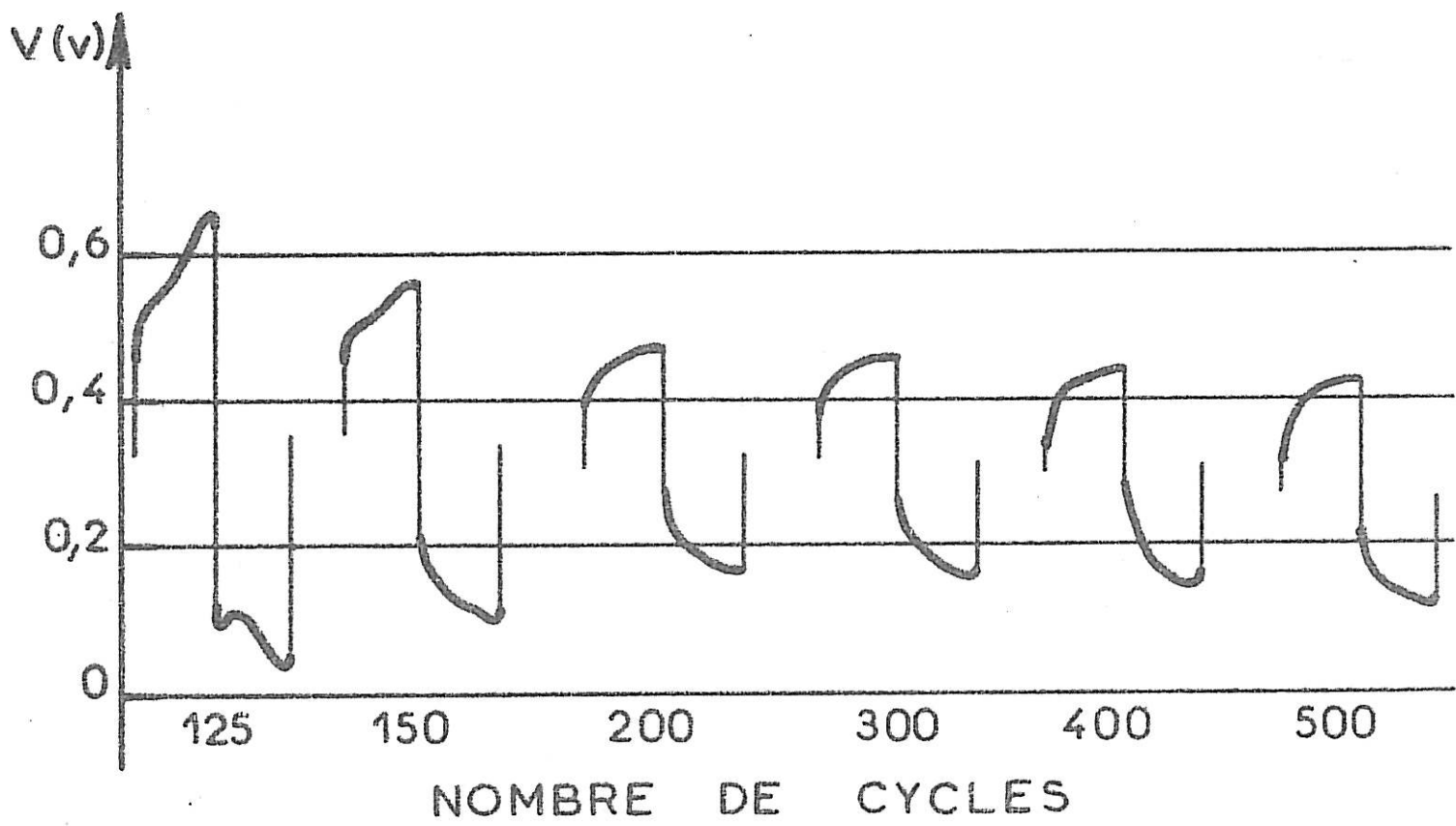
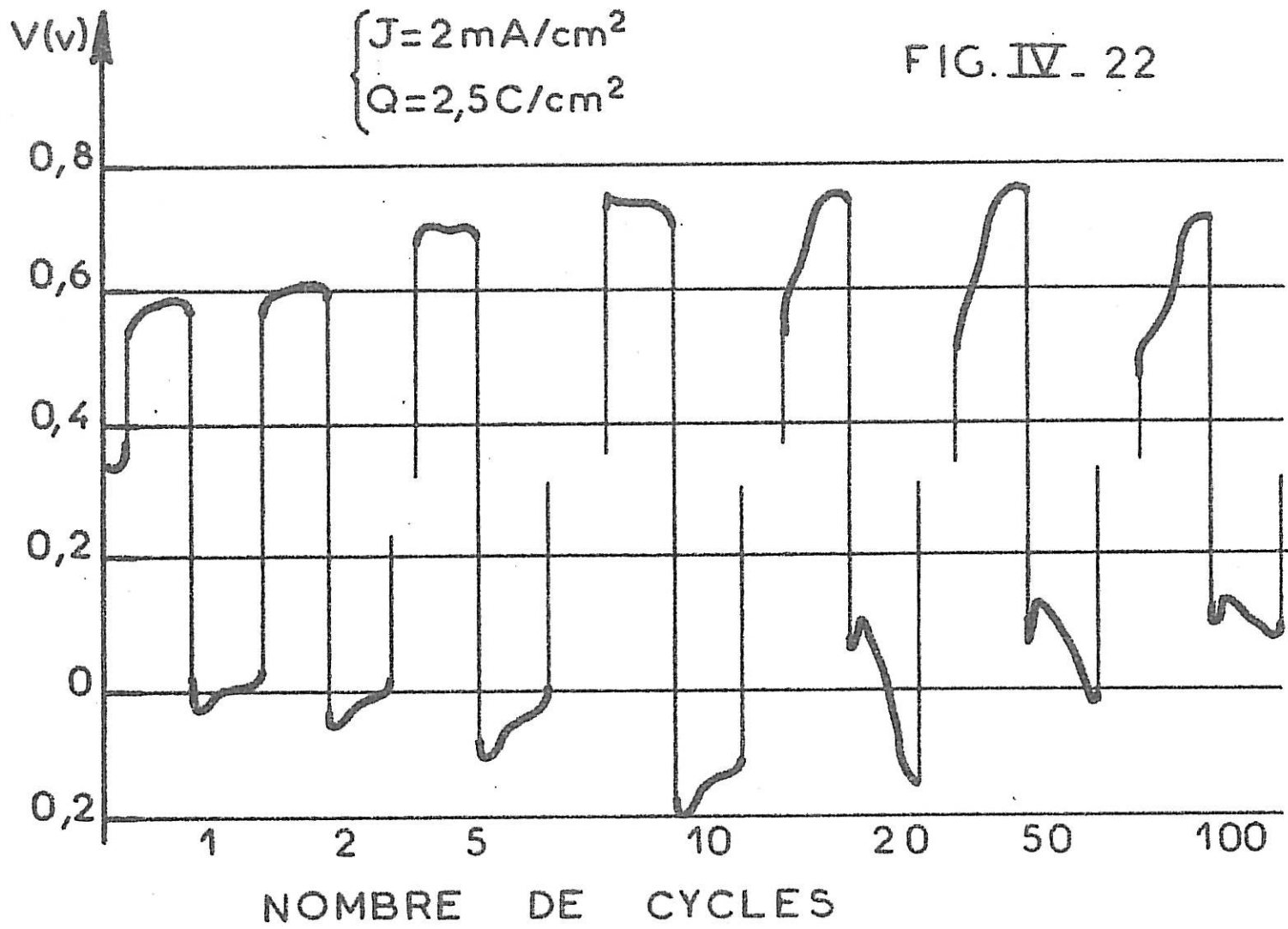
## IV. ETUDE DES POSSIBILITES DE CYCLAGE DE L'ELECTRODE

Le cyclage sur le substrat d'aluminium-lithium a été effectué à partir d'une électrode ayant reçu un dépôt cathodique de lithium correspondant à une densité de charge de  $5 \text{ C/cm}^2$ , afin de former la phase superficielle stable de potentiel d'équilibre  $335 \text{ mV}$ . La densité de charge cyclée est de  $2,5 \text{ C/cm}^2$  et la densité de courant de  $2 \text{ mA/cm}^2$  ; l'électrode est immobile. L'ensemble du cyclage est représenté sur la fig. (IV. 22) : lors des tous premiers cycles, l'écart entre les potentiels de dépôt et de dissolution augmente rapidement pour atteindre  $1 \text{ Volt}$  lors du dixième cycle, le potentiel de dissolution s'élevant à  $+ 800 \text{ mV}$  et le potentiel de dépôt à  $- 200 \text{ mV}$  par rapport à l'électrode de référence de lithium. Selon notre critère habituel ( $\Delta V_a = 100 \text{ mV}$  entre le potentiel de la première dissolution

et celui de la fin du cyclage), seulement cinq cycles sont réalisables. Si l'on poursuit néanmoins le cyclage, l'écart entre les tensions de dépôt et de dissolution diminue puisqu'il se stabilise à + 300 mV à partir du cycle 200 jusqu'au cycle 500. Ce résultat laisse supposer une lente période de modification de la structure du substrat qui devient de plus en plus favorable au cyclage. Le rendement moyen, calculé à partir de la masse de lithium contenu dans le cristal d'aluminium-lithium métallurgique, est supérieur à 70 % ; cette valeur ne représente qu'un seuil minimal puisqu'elle est calculée selon l'hypothèse la plus défavorable où tout le lithium contenu dans le cristal serait consommé au bout des 500 cycles.

$\begin{cases} J=2\text{ mA/cm}^2 \\ Q=2,5\text{ C/cm}^2 \end{cases}$

FIG. IV. 22





Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus en étudiant parallèlement la cinétique et la morphologie du lithium massif et du lithium électrolytique au cours des phases de polarisation anodique et cathodique dans un électrolyte constitué d'une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène nous ont permis de déterminer les caractéristiques essentielles de la dissolution et de l'électrocristallisation du lithium à partir des électrodes de lithium et d'aluminium-lithium, et de mettre en évidence différentes conditions à satisfaire pour le cyclage du lithium.

L'étude de la cinétique de la dissolution anodique du lithium massif montre, tout d'abord, que celle-ci conduit à un blocage irréversible de l'électrode lorsque la surtension appliquée dépasse 150 mV. Par contre, aux surtensions inférieures, la densité de courant obtenue à surtension constante croît rapidement au début de la dissolution [62]. Cette étude confirme les premiers résultats obtenus par Scarr [17], et permet de plus d'observer que l'activation maximale de la surface de lithium est obtenue en utilisant des surtensions inférieures ou égale à 50 mV. La couche qui se forme à l'interface dans ces conditions possède la structure la moins défavorable pour la réaction électrochimique  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Cette valeur de 50 mV constitue également le seuil supérieur du domaine de polarisation où la cinétique de l'électrode peut être décrite simplement par la loi d'activation électrochimique classique qui régit les réactions de transfert de charge réversibles. L'analyse de la courbe de polarisation stationnaire permet d'évaluer la densité de courant d'échange  $J_0 = 3,3 \text{ mA/cm}^2$  et le coefficient de transfert de charge  $\alpha = 0,5$ ; la valeur de  $J_0$  est confirmée par une étude de sa variation en fonction de la concentration en ions lithium, conformément à la relation de Nernst [63], [64]. Elle est deux à trois

fois supérieure à celle donnée dans les travaux de la littérature. Cette augmentation doit être expliquée par une insuffisance des études préalables des conditions de préparation initiale des électrodes utilisées et par le manque d'analyse de l'influence de la surtension sur les possibilités d'activation électrochimique du lithium. La détermination des paramètres cinétiques n'est possible que dans le domaine restreint de surtensions comprises entre 15 mV et 50 mV, la cinétique de l'électrode étant très perturbée par l'évolution de la couche passivante en dehors de ce domaine.

L'étude de l'impédance électrochimique de l'électrode de lithium conduit à des valeurs de résistances de transfert dont l'évolution en fonction de la surtension est en bon accord avec celle prévue par l'analyse théorique de la courbe de polarisation, confirmant ainsi les résultats précédemment obtenus dans le domaine de surtensions comprises entre 15 mV et 50 mV. Une valeur de la capacité de double couche  $C_d$ , de l'ordre de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , met en évidence l'existence d'une surface active relativement réduite. Pour les surtensions comprises entre 0 et 15 mV, le diagramme d'impédance montre l'intervention d'un processus de diffusion à travers la couche formée par réaction chimique entre le lithium et l'électrolyte. Il apparaît ainsi une influence appréciable de la dissolution anodique sur le déroulement de la réaction chimique et, par suite, sur les caractéristiques physiques de la couche.

L'ensemble des résultats déduits de l'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance indique que la couche passivante qui existe à l'interface lithium/électrolyte, pour les surtensions inférieures à 15 mV, se développe sur une grande épaisseur tout en restant suffisamment poreuse pour permettre la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  vers la solution. Aux surtensions plus élevées, la couche acquiert rapidement une structure physique plus cohérente, qui ne nécessite plus une épaisseur aussi importante pour obtenir l'arrêt de l'attaque chimique ; il s'ensuit à la fois un processus de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  moins marqué et un accès à une surface active plus réduite.

Les études effectuées à l'aide des méthodes complémentaires d'observations et d'analyses des surfaces permettent de confirmer ces conclusions concernant le processus de dissolution anodique du lithium et d'obtenir des informations sur l'électrocristallisation du lithium sur un substrat de lithium massif et de déterminer les constituants de la couche passivante. Dans le domaine de surtensions où le comportement de l'électrode est sensiblement réversible, un processus de dissolution préférentielle aux joints de grains peut être mis en évidence. D'autre part, même dans le cas d'un substrat de lithium facilitant la croissance épitaxiale du métal, la formation d'un dépôt compact intégralement utilisable pour une dissolution ultérieure n'est obtenue qu'avec l'utilisation d'un substrat ayant subi une prépolarisation anodique suffisante à la surtension de 50 mV et de densités de charge cathodiques n'excédant pas  $1 \text{ C/cm}^2$  [65], [68]. Les analyses effectuées en microdiffraction électronique et en spectroscopie de photoélectrons nous permettent, par ailleurs, de montrer que, quelles que soient les conditions mises en oeuvre, la couche formée sur les électrodes a toujours la même origine chimique [67]. Elle est constituée d'une membrane polymère dans laquelle sont inclus des microcristaux de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{LiCl}$ . L'hypothèse émise par Dey [39] selon laquelle le caractère isolant de la couche serait essentiellement dû à une accumulation de cristaux de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ne peut donc pas être retenue ; notre étude confirme par contre l'idée avancée par Bro [19] sur la décomposition du carbonate de propylène suivie d'une polymérisation du propylène. Cette polymérisation pourrait intervenir sur le lithium fraîchement dégagé par dissolution anodique ou chimique à la faveur soit de la formation de radicaux perchlorate soit de radicaux anions propylène suivant des mécanismes analogues à ceux déjà envisagés pour la polymérisation du tétrahydrofurane en milieu anhydre [49], [50], [51], [52], [53]. La couche polymérisée, très résistante sur le plan mécanique, serait suffisamment poreuse pour être traversée par un flux d'ions  $\text{Li}^+$  relativement important, sans être détériorée ; la nécessité de préserver l'intégrité de la couche serait à l'origine des limitations des densités de courant et de charge utilisables observées pour les opérations de cyclage.

Un comportement satisfaisant au cours des essais de cyclage n'est, en effet, obtenu que lorsque les conditions de l'électrolyse ne font pas intervenir de surtensions anodique et cathodique supérieures à un seuil limite de 50 mV. Cette condition relativement contraignante n'étant respectée qu'avec une densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$  et une densité de charge cyclée de  $1 \text{ C/cm}^2$  pour une électrode immobile, 500 cycles sont réalisés sans perturbation importante de l'interface métal/électrolyte [66], [69]. L'utilisation de densités de courant et de densités de charge plus importantes et de surfaces non soumises à une prépolarisation anodique conduisent aux difficultés observées par différents auteurs [18], [21] qui, en l'absence d'une analyse préalable approfondie de la cinétique électrochimique du lithium, ont été amenés à négliger l'importance de ces paramètres.

Nous avons pu éviter un contact direct prolongé du lithium avec l'électrolyte responsable de la formation de la couche isolante en utilisant un substrat d'aluminium à l'intérieur duquel le lithium est inséré cathodiquement [70], [71], [72], [73]. L'électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique atteint un potentiel stable de +385 mV après une légère dissolution anodique. Cette valeur est en accord avec les prévisions déduites par extrapolation des diagrammes de phase obtenus à température élevée dans les solutions de sels fondus [54], [55], [56], [57] ; elle est liée à l'enthalpie libre de formation  $\Delta G_f$  du composé Li Al selon la relation établie par Yao [34] :

$$\frac{\Delta G_f}{F} = E_{\text{Al, "Li Al"}} - E_{\text{Li}} = 451 - 0,220 T \text{ (K) mV} .$$

Ce potentiel caractérise le système diphasique, de concentration en atomes de lithium comprise entre 7% et 47%, constitué par une solution solide saturée de lithium dans l'aluminium (phase  $\alpha$ ) et d'un composé variostoechiométrique de composition nominale Li Al (phase  $\beta$ ). Ce système diphasique n'est obtenu à la température ambiante qu'après une légère réduction de la concentration superficielle en lithium obtenue après une phase d'insertion. Contrairement aux travaux de Rao [33] qui ont seulement montré l'existence, à la température ordinaire, d'un système caractérisé par un potentiel d'équilibre compris entre 350 mV et 380 mV dans un domaine de concentration en lithium compris entre 20% et 60%, nous avons observé une seconde valeur

du potentiel d'équilibre égale à 335 mV, apparaissent après une polarisation cathodique de l'électrode. Ce potentiel diffère notablement de celui attendu de l'extrapolation des résultats relevés à haute température [58], [59] qui mettent en évidence l'existence d'un second système diphasique constitué de la phase  $\beta$  et d'un autre composé intermétallique (phase  $\gamma$ ). L'écart de potentiel entre les deux systèmes ( $\alpha+\beta$ ) et ( $\beta+\gamma$ ) défini à haute température est de 230 mV alors que nos expériences conduisent à un écart de 50 mV. L'étude du potentiel d'équilibre de l'électrode de faible épaisseur montre, par ailleurs, que le potentiel de 335 mV est obtenu pour un domaine de concentration en atomes de lithium compris entre quelques pourcents et 45%. Ces résultats s'expliquent par une distribution non homogène du lithium dans l'aluminium due à des vitesses de diffusion très faibles du lithium à température ambiante observée grâce à l'étude des gradients de concentration, d'après l'analyse du rayonnement X émis par l'électrode sous l'impact du faisceau du microscope électronique.

L'étude des courbes de polarisation, effectuée à partir des électrodes d'aluminium-lithium formées par voie électrolytique, permet de préciser les deux processus qui déterminent la cinétique de la réaction se déroulant à l'interface métal-électrolyte. Le premier est caractéristique du transfert de charge  $(\text{Li})_{\text{LiAl}} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$ , dont la densité de courant d'échange est comprise entre 10 et 20 mA/cm<sup>2</sup>, si l'on tient compte des variations d'activité du lithium dans l'aluminium pendant la dissolution et l'électrocrystallisation du lithium. Le second processus est provoqué par la diffusion du lithium dans l'aluminium qui conduit à l'existence de potentiels d'équilibre en circuit ouvert différents des potentiels instantanés après coupure du courant.

Les résultats obtenus d'après l'analyse des diagrammes d'impédance confirment l'existence d'une boucle capacitive hautes fréquences caractéristique d'une cinétique de transfert de charge plus rapide avec le substrat d'aluminium ( $J = 17 \text{ mA/cm}^2$ ) qu'avec le substrat de lithium ( $J = 3,3 \text{ mA/cm}^2$ ). Cette valeur élevée de la densité de courant d'échange est analogue à celle déterminée par Butler [15] en utilisant une technique de polarisation alternative et avec un substrat propre de lithium massif coupé juste avant l'expérience à l'intérieur de la cellule d'électrolyse. Ce résultat semble devoir être attribué au fait que l'incorporation du lithium dans le substrat d'aluminium s'effectue en utilisant une surface active plus importante que

dans le cas du substrat de lithium, la capacité de double couche atteignant dans les deux cas une valeur de  $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  au lieu de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  avec notre substrat de lithium. Toutefois, le fait que la résistance de transfert reste invariante, alors que l'activité du lithium dans l'alliage dépend de la densité de courant utilisé, conduit à supposer que la cinétique de transfert de charge est plus complexe que celle indiquée par cette analyse. Les diagrammes d'impédance révèlent l'existence d'une boucle capacitive basses fréquences qui rend compte d'un transport de matière au sein de la phase solide de l'électrode. Les variations de la résistance de diffusion en fonction de la densité de courant sont en bon accord avec celles observées d'après les courbes de polarisation du potentiel instantané. Elles indiquent l'existence d'une forte influence de la concentration locale en atomes de lithium sur le coefficient de diffusion de ce métal dans les différentes phases d'aluminium-lithium formées [59].

L'étude de l'état de surface de l'électrode d'aluminium-lithium permet de confirmer l'intervention d'une insertion du lithium dans le substrat d'aluminium suffisamment rapide pour éviter la formation de dendrites tant que la densité de charge n'atteint pas une valeur limite fonction de la densité de courant. L'épaisseur de pénétration du lithium dans l'aluminium peut être estimée à  $200 \mu\text{m}$  pour une densité de charge de  $100 \text{C}/\text{cm}^2$ , suivant un gradient de concentration en lithium sensiblement linéaire dans une électrode épaisse d'aluminium. Toutefois, l'insertion du lithium n'est pas assez rapide pour éviter complètement la formation de la couche passivante de faible épaisseur qui possède une composition identique à celle obtenue sur le substrat de lithium. La dissolution du lithium inséré dans l'aluminium s'effectue sans aucune perturbation apparente de la structure du substrat tant que la densité de charge anodique ne dépasse pas la moitié environ de la charge cathodique. Au-delà de ce seuil, la surface présente des craquelures séparant des domaines de dimensions similaires à celles définies par les joints de grains, ce qui laisse supposer que la diffusion intergranulaire jouerait un rôle important dans le processus d'insertion du lithium dans l'aluminium. Lors d'essais de dissolution complète de la charge en lithium, l'apparition de ces craquelures, déjà observée par Rommers [30] dans l'électrolyte  $\text{LiBF}_4$ -Carbonate de propylène, s'accompagne d'une augmentation importante du potentiel anodique de l'électrode.

Une très nette augmentation des possibilités de cyclage du lithium est mise en évidence avec une électrode d'aluminium-lithium par rapport à celles obtenues avec le substrat massif de lithium. L'utilisation d'une charge initiale en lithium comme réserve permet l'obtention de rendements de l'ordre de 95% lorsque la densité de charge cyclée ne dépasse pas 20% de cette charge préalable. Plus de 1500 cycles peuvent effectivement être réalisés avec une densité de charge de cyclage de  $1 \text{ C/cm}^2$  et une densité de charge préalable de  $50 \text{ C/cm}^2$ . Ces améliorations peuvent s'expliquer par le fait que la charge préalable, dont l'influence sur les performances de cyclage a été négligée dans les travaux de la littérature [30] [33], et la répétition des opérations de charge et décharge successives modifient la structure de l'alliage et facilitent la diffusion du lithium.

Les résultats obtenus avec le substrat d'aluminium-lithium préparé par voie métallurgique permettent de préciser le rôle joué par la structure du réseau métallique sur les caractéristiques cinétiques du système électrochimique  $\text{Li/Li}^+$ . Avec ce type d'électrode, le lithium n'est que très difficilement accessible par une dissolution électrolytique. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'une structure métallique différente de celle du lithium inséré cathodiquement dans l'aluminium ; dans l'électrode d'origine métallurgique, les atomes de lithium sont distribués d'une façon pratiquement exclusive aux noeuds du réseau cristallin correspondant au composé stoechiométrique  $\text{Li Al}$ , alors que dans l'électrode formée par voie électrolytique, le lithium appartient à la juxtaposition de deux composants très différents : une solution solide et un composé  $\text{Li Al}$  présentant des défauts de stoechiométrie. Cet ensemble diphasique apparaît comme mieux adapté à des variations rapides de concentration en lithium. Une déformation de la structure de l'électrode d'aluminium-lithium d'origine métallurgique par des phases de charge et de dissolution répétées permettrait toutefois de retrouver la structure plus favorable de l'électrode d'aluminium-lithium de formation électrolytique, ce qui expliquerait la réalisation d'un grand nombre de cycles que nous avons pu obtenir après une période transitoire initiale où les tensions mises en jeu sont très élevées,

Afin de situer l'intérêt de l'ensemble des résultats obtenus par rapport à l'objectif que nous nous étions initialement fixé, il s'avère nécessaire de comparer les performances présentées par les anodes des accumulateurs existants à celles qui peuvent être attendues des deux types d'électrodes Li Al précédemment étudiées. Pour cette comparaison, nous utiliserons les notations suivantes :

- Masse volumique de l'aluminium	: $\rho$
- Masse molaire du lithium	: $M$
- Surface de l'électrode	: $S$
- Epaisseur de l'électrode	: $e$
- Densité de courant	: $J$
- Densité de charge initiale	: $Q_i$
- Densité de charge cyclée	: $Q_{CC}$
- Profondeur de décharge	: $\Delta, \Delta = \frac{Q_{CC}}{Q_i}$
- F.e.m. de l'élément	: $E$
- Energie stockée	: $W$
- Energie massique stockée (densité d'énergie)	: $w$
- Puissance massique stockée	: $p$

L'énergie associée à un élément de batterie est donnée par la relation :  $w = E S J t = E S Q_{CC}$ . Dans le cas d'une électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique, cette énergie est stockée dans une masse de métal égale à :  $m_{Al} + m_{Li} = e S \rho + M \frac{Q_i S}{F}$ .

Il s'ensuit une énergie massique :

$$\boxed{w = \frac{W}{m} = \frac{E Q_{CC}}{e \rho + M \frac{Q_i}{F}}} \quad \text{ou encore} \quad \boxed{w = \frac{E \Delta Q_i}{e \rho + M \frac{Q_i}{F}}} \quad (1)$$

Nous avons vu (chapitre IV, C.II.1) que la profondeur de pénétration du lithium  $\delta$  est liée de façon linéaire à la densité de charge initiale  $Q_i$ , tant que celle-ci reste inférieure ou égale à  $100 \text{ C/cm}^2$  ce qui représente le seuil d'apparition des dendrites de lithium, selon ;  $\boxed{Q_i = a \cdot \delta}$  (2),



avec  $a = 4 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^3$ . Si on limite l'épaisseur de l'électrode à la profondeur de pénétration utilisée par le lithium lors de la phase de charge initiale, la relation (1) s'écrit :

$$w = \frac{E \cdot \Delta}{\frac{\rho}{a} + \frac{M}{F}} \quad (3)$$

Nous avons, par ailleurs, montré (chapitre IV, D.II.3) que la profondeur de décharge  $\Delta$  ne doit pas dépasser 20% pour garantir un rendement de cyclage élevé de l'électrode d'aluminium-lithium formée par voie électrolytique. Cette condition conduit à une limitation de  $w$  ; pour  $e = 2 \text{ V}$ , nous obtenons :

$$w \leq 150 \text{ Wh/kg}$$

Pour comparer ce résultat à ceux correspondant aux anodes des accumulateurs existants ou à l'étude [74], on doit tenir compte du fait que l'anode ne contribue que pour une part de la masse totale de l'accumulateur. Dans le tableau ci-dessous, nous avons donné une estimation de l'énergie associée à une anode de masse unitaire en prenant comme hypothèse que la masse de cette anode n'intervient que pour le tiers dans la masse totale de l'accumulateur.

Batterie	Anode	Densité d'énergie (Wh/kg d'anode)	Energie volumique (Wh/dm <sup>3</sup> d'anode)	Nombre de cycles
Pb/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PbO <sub>2</sub>	Pb	60 - 90	700 - 1030	500
Zn/KOH/Ni	Zn	135 - 200	1000 - 1400	1200
LiAl /LiCl -KCl /Al FeS 450°C	LiAl	120 - 200	320 - 540	250
Anode de lithium (estimation)	LiAl électrolytique	150	400	100

Si la valeur de la profondeur de décharge  $\Delta = 0,2$  devait se révéler être une limite définitive pour l'électrode d'aluminium-lithium et si les conditions de charge initiale restaient associées à un coefficient  $a$  de l'ordre de  $4 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^3$ , le gain en ce qui concerne la densité d'énergie ne serait donc pas encore très appréciable.

En ce qui concerne la puissance requise de la batterie, il faut que l'interface soit capable de supporter la densité de courant permettant d'effectuer la décharge de l'accumulateur dans le temps  $t$  requis. Cette densité de courant est donnée par la relation :

$$J = \frac{Q_{CC}}{t} = \frac{\Delta Q_i}{t} = \frac{\Delta \delta a}{t} \quad (4)$$

Dans l'exemple de la traction électrique, le temps de décharge minimal, dans les conditions les plus exigeantes, ne saurait être inférieur à 1 h. Cette durée conduit à une puissance massique de 150 W/kg. La densité de courant, pour une épaisseur  $e = 250 \mu\text{m}$ , atteint  $5 \text{ mA/cm}^2$  (valeur maximale). Cette dernière condition est satisfaite lors de nos essais et compatible avec ce qui semble pouvoir être attendu des électrodes positives actuellement à l'étude [5]. Il faudrait par contre reconsidérer l'influence de la densité de courant en tant que paramètre pouvant conduire à une limitation de la puissance massique si les valeurs relativement faibles proposées actuellement pour  $\Delta$  et  $a$  s'avéraient pouvoir être remplacées par des valeurs plus élevées. La recherche d'un solvant ou d'un sel plus appropriés que le carbonate de propylène et le perchlorate de lithium pourrait être envisagée pour tenter de dépasser le seuil des  $5 - 10 \text{ mA/cm}^2$  correspondant au système électrochimique que nous avons étudié.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement électrochimique du lithium en présence d'un électrolyte aprotique constitué par une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène, en vue de l'utilisation de ce métal comme électrode négative dans des batteries rechargeables à haute densité d'énergie. A cette fin, nous avons mis en oeuvre des méthodes d'analyse de la cinétique électrochimique (courbes de polarisation, diagrammes d'impédance) et mis au point des méthodes d'observation de la morphologie de l'électrode (microscopies électroniques, spectroscopies de photoélectrons).

Nous avons ainsi montré par l'étude de l'électrocristallisation et de la dissolution du lithium effectuée à partir d'un substrat massif de lithium que ce métal alcalin a un comportement sensiblement réversible dans un domaine limité de surtensions, pour lequel nous avons observé des croissances et dissolutions homogènes du dépôt cathodique. Les opérations de cyclage, que nous avons ensuite effectuées, ont mis en évidence que la réalisation de plusieurs centaines de cycles n'est toutefois obtenue sans altération significative de l'interface dans ce domaine de surtensions qu'en utilisant des densités de courant et de charge très réduites. L'analyse des surfaces a révélé que la couche passivante recouvrant l'électrode, qui est à l'origine de ces limitations, se forme quelles que soient les conditions de polarisation. Cette couche est constituée d'une membrane polymère incluant principalement dans ses pores des microcristaux de carbonate de lithium dus à l'intervention de la décomposition chimique du carbonate de propylène au contact du lithium.

Une amélioration du comportement de l'électrode a ensuite été obtenue en réduisant l'importance des effets de l'attaque chimique en évitant le contact direct du métal alcalin vis à vis de l'électrolyte par l'utilisation d'une électrode d'aluminium-lithium. L'analyse des courbes de polarisation de cette électrode a permis de montrer que l'insertion du lithium dans l'aluminium ne conduit pas, comme on pouvait le craindre, à une cinétique de transfert de charge plus lente que celle observée sur un substrat de lithium massif. Une structure plus favorable de la couche passivante amène, au contraire, un accroissement appréciable du courant d'échange. La cinétique globale de la réaction est toutefois

ralentie par un phénomène de diffusion au sein de l'électrode, qui a été clairement mis en évidence par les mesures d'impédance électrochimique. Ces difficultés rencontrées par le lithium pour diffuser dans la masse du substrat tendent, par ailleurs, à limiter l'épaisseur utile de l'électrode à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et les densités de charge utilisables pour les cycles à environ  $20 \text{ C/cm}^2$ . Dans ces conditions, plusieurs centaines de cycles peuvent être effectués avec un rendement global de l'ordre de 95 %.

Ces résultats encourageants nous conduisent à penser qu'une meilleure optimisation des conditions de fonctionnement de l'électrode pourrait conduire à la mise au point d'un accumulateur à haute densité d'énergie d'intérêt pratique. Une étude plus approfondie du phénomène de formation des différentes phases qui constituent cette électrode et du processus de diffusion du lithium dans ces phases devrait en particulier permettre de définir ces conditions optimales de fonctionnement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. QUOBEX, J.P. GABANO  
Revue Générale d'Electricité, 84, 491 (1974).
- [2] J.P. GABANO, V. DECHENAU, G. GERBIER, J. JAMET  
J. of Electrochem. Soc., 119, 459 (1972).
- [3] A.N. DEY  
Electrochimica Acta, 21, 855 (1976).
- [4] A.N. DEY  
Electrochimica Acta, 21, 377 (1976).
- [5] A. LE MEHAUTE  
Thèse d'Etat, Nantes (1979).
- [6] W.H. TIEDEMANN, D.N. BENNION  
J. of Electrochem. Soc., 120, 1624 (1973).
- [7] A.V. CHEKAVTSEV, I.G. KISELEVA, B.N. KABANOV  
Institute of Electrochemistry, translated from Elektrokimiya,  
14, 1092 (1978).
- [8] R.F. NELSON, R.N. ADAMS  
J. Electroanal. Chem., 13, 184 (1967).
- [9] A. CAIOLA, J.Y. FAUDOU, J.C. SOMM  
Electrochimica Acta, 17, 1401 (1972).
- [10] R. JASINKI  
J. Electroanal. Chem., 15, 89 (1967).
- [11] P. DELAHRY, C.W. TOBIAS  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,  
8, 253 (1971).
- [12] J.N. BUTLER, D.R. COGLEY, E. GRUNWALD  
Colloque sur l'Electrochimie en Milieu Non-Aqueux (1970) Paris.
- [13] S.G. MEIBUHR  
J. Electrochem. Soc., 118, 1320 (1971).
- [14] A.H. THOMPSON, M.S. WHITTINGHAM  
Mat. Res. Bull., 12, 741 (1977).
- [15] J.N. BUTLER, D.R. COGLEY, J.C. SYNNOTT  
J. Phys. Chem., 73, 4026 (1969).
- [16] S.G. MEIBUHR  
J. Electrochem. Soc., 117, 56 (1970).

- [17] R.F. SCARR  
J. Electrochem. Soc., 117, 295 (1970).
- [18] V.R. KOCH, S.B. BRUMMER  
Electrochimica Acta, 23, 55 (1978).
- [19] R. SELIM, P. BRO  
J. Electrochem. Soc., 121, 1457 (1974).
- [20] F.W. DAMPIER, S.B. BRUMMER  
Electrochimica Acta, 22, 1339 (1977).
- [21] R.D. RAUH, S.B. BRUMMER  
Electrochimica Acta, 22, 75 (1977).
- [22] V.R. KOCH, J.H. YOUNG  
J. Electrochem. Soc., 125, 1371 (1978).
- [23] V.R. KOCH, J.H. YOUNG  
Science, 204, 499 (1979).
- [24] A.V. LOSEV  
Elektrokhimiya, 14-2, 278 (1978).
- [25] R.D. RAUH, T.F. REISE, S.B. BRUMMER  
J. Electrochem. Soc., 125, 186 (1978).
- [26] B.N. KABANOV, I.I. ASTAKHOV, I.G. KISELEVA  
Electrochimica Acta, 24, 167 (1979).
- [27] M.M. NICHOLSON  
J. Electrochem. Soc., 121, 734 (1974).
- [28] A.N. DEY  
J. Electrochem. Soc., 118, 1547 (1971).
- [29] B.M.L. RAO, R.W. FRANCIS, M.A. CHRISTOPHER  
J. Electrochem. Soc., 124, 1490 (1977).
- [30] J.R. VAN BEEK, P.J. ROMMERS  
11th Power Sources Symposium, Brighton, 37 (1978).
- [31] J. JORNE, C.W. TOBIAS  
J. Electrochem. Soc., 122, 1486 (1975).
- [32] J.O. BESENHARD  
J. Electroanal. Chem., 94, 77 (1978).
- [33] B.M.L. RAO  
United States Patent 4002492 (1977).
- [34] N.P. YAO, L.A. HEREDY, R.C. SAUNDERS  
J. Electrochem. Soc., 118, 1039 (1971).

- [35] J. BROADHEAD, F.A. TRUMBORE  
Power Symposium Brighton, 42, 661 (1974).
- [36] A. BRENNER  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,  
5, 205 (1968).
- [37] J. JORNE, C.W. TOBIAS  
J. Electrochem. Soc., 121, 994 (1974).
- [38] J. JORNE, C.W. TOBIAS  
J. of Applied Electrochemistry, 5, 279 (1975).
- [39] A.N. DEY  
Thm. Solid Films 43, 131 (1977).
- [40] A.N. DEY, V.P. SULLIVAN  
J. of Electrochem. Soc., 117, 222 (1970).
- [41] J.O. BESENHARD, G. EICHINGER  
J. Electroanal. Chem., 68, 1 (1976)  
72, 1 (1976).
- [42] B. BURROWS, S. KIRKLAND  
J. Electrochem. Soc., 115, 1164 (1968).
- [43] J.P. HOARE, C.R. WIESE  
J. Electrochem. Soc., 121, 83 (1974).
- [44] B. BURROWS, R. JASINKI  
J. Electrochem. Soc., 115, 367 (1968).
- [45] J.P. CONTOUR, A. SALESSE, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN et D. WARIN  
J. de Microscopie et Spectroscopie Electroniques, 4, 483 (1979).
- [46] A. SALESSE  
Thèse Ingénieur CNAM, Paris (1980).
- [47] C. GABRIELLI, M. KSOURI, R. WIART  
Electrochimica Acta, 22, 255 (1977).
- [48] N.A. HAMPSON, S.A.G.R, KARUNATHILAKA, R.LEEK  
J. of Applied Electrochem., 10, 3 (1980).
- [49] J.E. DUBOIS, G. TOURILLON, P.C. LACAZE  
J. of Electrochem. Soc., 125, 1257 et 1262 (1978).
- [50] N. YAMAZAKI, S. NAKAHAMA, S. KAMBARA  
Polymer Letters, 3, 57 (1965).
- [51] A. SOFFER, E. YEAGER  
Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, 7, 1367 (1979).



- [52] F.W. DAMPIER  
J. Electrochem. Soc., 126, 507 (1979),
- [53] V.R. KOCH  
J. Electrochem. Soc., 126, 181 (1979),
- [54] C.A. MELENDRES  
J. Electrochem. Soc., 124, 650 (1977).
- [55] J.R. SELMAN, D.K. DENUCCIO, C.J. SY, R.K. STEUNENBERG  
J. Electrochem. Soc., 124, 1160 (1977).
- [56] S.D. JAMES  
Electrochimica Acta, 21, 157 (1976).
- [57] C. GAY, D.R. VISSERS, F.J. MARTINO, K.E. ANDERSON  
J. Electrochem. Soc., 123, 1591 (1976).
- [58] M. HANSEN, K. ANDERKO  
"Constitution of Binary Alloys", Mc Graw-Hill Inc., New-York (1958).
- [59] C.J. WEN, B.A. BOUKAMP, R. HUGGINS, W. WEPPNER  
J. Electrochem. Soc., 126, 2258 (1979).
- [60] H. CACHET, A. CYROT, M. FEKIR, J.C. LESTRADE  
The Journal of Physical Chem., 83, 2419 (1979).
- [61] M. FEKIR  
Thèse 3ème cycle, Paris XI (1979).
- [62] C. CLAIRET  
D.E.A. Electrochimie, Paris (1977).
- [63] C. CLAIRET, M. GARREAU, J. THEVENIN  
C.R. Acad. Scien., Paris, 284C, 557 (1977).
- [64] I. EPELBOIN, M. GARREAU, J. THEVENIN  
Electrochem. Soc. Atlanta, Congrès Abstract 77-2, 16 (1977).
- [65] M. GARREAU, J. THEVENIN  
J. de Microscopie et Spectroscopie Electroniques, 3, 27 (1978).
- [66] M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
C.R. Acad. Sc. Paris, 286C, 545 (1978).
- [67] M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
J. de Microscopie et Spectroscopie Electroniques, 4, 111 (1979).
- [68] M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
J. Electrochem. Soc., 125, 1990 (1978).
- [69] M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
Progress in Batteries and Solar Cells, 2, 54 (1979).

- [70] I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
N A T O Advanced Study Institute, Aussois (1979).
- [71] I. EPELBOIN, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
156<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Los Angeles (1979).
- [72] I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN  
J. Electrochem. Soc., (sous presse) (1980).
- [73] M. GARREAU, J. THEVENIN, D. WARIN, P. CAMPION  
International Workshop on Lithium nonaqueous Batteries,  
Cleveland (1980).
- [74] D.A.J. RAND  
J. of Power Sources, 4, 101 (1979).