

Université du Québec

Thèse

présentée à

L'Institut National de la Recherche Scientifique  
INRS-Energie

Comme exigence partielle  
du Doctorat ès Sciences (Energie)

Par

Denis Fauteux

Maîtrise ès sciences appliquées

Diagramme de phase, propriétés de transport  
et stabilité électrochimique d'électrolytes polymères

16 mai 1986

## RÉSUMÉ

Depuis quelques années les progrès technologiques ont suscité une demande croissante pour des sources d'énergie électrique légères, compactes et portatives. Les accumulateurs électrochimiques existant ne pouvant pas satisfaire pleinement ces nouveaux besoins, plusieurs programmes de recherche et de développement de nouveaux accumulateurs ont été mis en place, dont le projet ACEP; conjoint IREQ-SNEA. C'est à l'intérieur de ce projet d'envergure que notre travail s'inscrit. Deux propriétés y sont étudiées: la conductivité ionique des électrolytes polymères et la stabilité chimique/électrochimique des interfaces lithium-électrolytes polymères. Nos conclusions vont à l'encontre des préceptes faisant des électrolytes polymères une classe distincte d'électrolytes solides. Nous établissons que les électrolytes polymères à base de poly(oxyde d'éthylène) sont des matériaux analogues aux électrolytes liquides aprotiques. Ils sont régis par les mêmes lois thermodynamiques, cinétiques et mécanistiques.

Johanne et David

REMERCIEMENTS

J'aimerais premièrement remercier tout particulièrement Dr. M.B. Armand (L.I.E.S., Grenoble), Dr. G. Bélanger (IREQ, Varennes), Dr. J.P. Dodelet (INRS-Energie, Varennes) et Dr. M. Kleitz (L.I.E.S., Grenoble) pour leur participation au jury de cette thèse. Je remercie aussi Dr. M. Gauthier pour son rôle de directeur de thèse.

Que C.D. Robitaille, Dr. M.D. Lupien, B. Marsan, Y. Boisvert et D. Lebeuf trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'amitié et l'aide qu'ils ont su m'apporter.

J'aimerais aussi remercier Hydro-Québec (IREQ) qui a permis la réalisation de ce travail, ainsi que tous mes collègues chercheurs et techniciens du service Hydrogène et Electrochimie.

**TABLE DES MATIÈRES**

	<u>Page</u>
RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	vi
INTRODUCTION	xix
<b>CHAPITRE I: PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>	
I-1: Préparatives et techniques expérimentales	I-1
I-1.1: Élaboration des électrolytes	I-1
I-1.2: Microscopie	I-2
I-1.3: Diffraction des rayons X	I-2
I-1.4: Analyse harmonique	I-3
I-1.5: Radio-traçage	I-5
I-1.6: Polarisation isothermiques	I-10
I-2: Synthèse chimique d'alliages de lithium	I-10
I-2.1: Expérimentale	I-12
Références	I-19
<b>CHAPITRE II: PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES ÉLECTROLYTES POLYMÈRES</b>	
II-1: Introduction	II-1
II-2: Système POE-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	II-3
II-2.1: Système POEanionique-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	II-16
II-3: Système POE-LiClO <sub>4</sub>	II-22
II-3.1: Système POEanionique-LiClO <sub>4</sub>	II-31
II-4: Système POE-LiAsF <sub>6</sub>	II-55
II-5: Système POE-NaI	II-41
II-5.1: Diffusion isotopique	II-52
II-6: Système POE-LiI	II-55
II-6.1: Diffusion isotopique	II-60

**TABLE DES MATIÈRES** (Suite)

	<u>Page</u>
II-7: Discussion	II-60
II-7.1: Diagrammes de phase	II-60
II-7.2: Transport ionique	II-65
II-8: Conclusion	II-71
Références	II-73
<b>CHAPITRE III: STABILITÉ ÉLECTROCHIMIQUE DES INTERFACES ÉLECTRODES NÉGATIVES/ÉLECTROLYTES</b>	
III-1: Introduction	III-1
III-1.1: Passivation du lithium dans les électrolytes liquides aprotiques	III-2
III-1.2: Lois de vitesse	III-2
III-1.3: Propriétés des couches passivantes sous courant	III-6
III-2: Système Li/POE-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	III-14
III-3: Système Li/POE-LiAsF <sub>6</sub>	III-22
III-4: Système Li/POE-LiI	III-25
III-5: Système Li/POE-LiCPO <sub>4</sub>	III-28
III-6: Système Li/POEanionique-LiX	III-39
III-6.1: Li/POEa-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	III-39
III-6.2: Li/POEa-LiClO <sub>4</sub>	III-42
III-7: Alliage de lithium	III-48
III-7.1: LiAl/POEa-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	III-51
III-7.2: LiAl/POEa-LiClO <sub>4</sub>	III-55
III-7.3: LiSb/POEa-LiClO <sub>4</sub>	III-64
III-8: Discussion	III-71
III-9: Conclusion	III-81
Références	III-83
CONCLUSIONS	IV.1
ANNEXES	A.1
A.1 : Liste des symboles	A.1
A.2 : Publications	A.2

CHAPITRE ILISTE DES FIGURES

- Figure I.1 Courbe de conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), pour le POE<sub>14</sub>NaI (O), le POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> ( $\Delta$ ) et le POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ( $\bullet$ ).
- Figure I.2 Photographie du montage expérimental utilisé pour la mise en forme des matrices d'électrolytes, préalable aux essais de diffusion de radio-traceurs.
- Figure I.3 Exemple des résultats expérimentaux pour un essai de diffusion de <sup>125</sup>I à 66°C, dans une matrice de POE<sub>53</sub>NaI.
- Figure I.4 Exemple des résultats expérimentaux pour un essai de diffusion du <sup>22</sup>Na à 66°C, dans une matrice de POE<sub>53</sub>NaI.
- Figure I.5 Schéma de la cellule électrochimique utilisée lors des essais de polarisation galvanostatique/potentiostatique, pour caractériser les interfaces Li<sup>0</sup>/électrolyte, et LiM/électrolyte.
- Figure I.6 Échelle d'électro-activité de divers réactifs, selon la référence (17). (R) réversible, (NR) irréversible.
- Figure I.7 Schéma du montage expérimental, conçu pour mesurer l'activité du lithium dans les solutions radicalaires. a) tubes concentriques d'alumine, b) tige de Ni, c) lithium, d) électrolyte polymère, e) grillage de Ni, f) fil et support de Ni, g) voltmètre.

Figure I.8 Variation de l'activité du lithium en solution (en mV versus le  $\text{Li}^0$ ) en fonction de la concentration des constituants de la solution radicalaire.

Figure I.9 Exemple de la variation du gain de poids (mg) d'un feuillard d'aluminium en fonction du temps, lorsque celui-ci est plongé dans une solution radicalaire ou  $a_{\text{Li}} = 280 \text{ mV vs Li}^0$ . Pour des temps supérieurs à  $\approx 30 \text{ h}$  la désagrégation de la surface des feuillards d'aluminium explique les pertes de poids observées.

## CHAPITRE II

### LISTE DES FIGURES

- Figure II.1 Lieu des transitions observées selon diverses techniques expérimentales, pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> : RMN ◻ (10), DTA/DSC ● (10) Δ (19) ⊗ (20), conductivité ○ (10) ▲ (19); microscopie optique ■ (21), modélisation ⊙ (8).  
Nos résultats: microscopie optique + et conductivité x  
Diagramme de phase (—) pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.
- Figure II.2 Microphotographies, en lumière polarisée, du mélange POE<sub>36</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, pour un grossissement de 67X.  
a) T = 50°C, temps d'exposition 5 sec.  
b) T = 61°C, temps d'exposition 180 sec.  
c) T = 81°C, temps d'exposition 180 sec.
- Figure II.3 Cliché de diffraction des rayons X, à T = 25°C, φ = 0.5 mm.  
a) POE  
b) mélange POE<sub>4</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>  
c) LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>
- Figure II.4 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.
- Figure II.5 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ayant des rapports molaires (y) variables.
- Figure II.6 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> dans l'électrolyte ⊞ (19), ◻ (11) et nos résultats ⊙ . Pour 60 < T < 130°C.

- Figure II.7 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte,  $\boxplus$  (19),  $\boxminus$  (11) et nos résultats (—).
- Figure II.8 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température pour des électrolytes à base de  $\text{POE}_a\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$  ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.
- Figure II.9 Variation de l'amplitude du saut de conductivité ( $\Delta\sigma$ ) en fonction du % de phase amorphe formée (% paf) lors de la fusion eutectique, pour les systèmes  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $\bullet$ ) et  $\text{POE}_a\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $\circ$ ).
- Figure II.10 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte, à base de POE-anionique. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .
- Figure II.11 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte, à base de POE-anionique.
- Figure II.12 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système  $\text{POE-LiClO}_4$ .
- Figure II.13 Lieu des transitions observées, par microscopie optique  $\bullet$ , et par conductivité +, et diagramme de phase (—) pour le système  $\text{POE-LiClO}_4$ .
- Figure II.14 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de  $\text{POE-LiClO}_4$  ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.
- Figure II.15 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ .

- Figure II.16 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte.
- Figure II.17 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température pour des électrolytes à base de  $\text{POE}_a\text{-LiClO}_4$ , ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.
- Figure II.18 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte à base de POE-anionique ( $\Delta$ ). Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .
- Figure II.19 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte à base de POE-anionique.
- Figure II.20 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système  $\text{POE-LiAsF}_6$ .
- Figure II.21 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour les deux composés définis isomorphes,  $\text{P}(\text{OE}_6\text{LiAsF}_6)$  et  $\text{P}(\text{OE}_6\text{LiClO}_4)$ .
- Figure II.22 Lieu des transitions observées, par microscopie optique ●, et par conductivité +, et diagramme de phase (—) pour le système  $\text{POE-LiAsF}_6$ .
- Figure II.23 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de  $\text{POE-LiAsF}_6$  ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.
- Figure II.24 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$  dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ . Pour  $X > 0.35$  les électrolytes sont thermiquement instables.

- Figure II.25 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$ .
- Figure II.26 Lieu des transitions observées par RMN ▲, DSC ●, ○, nos résultats: microscopie optique + et conductivité □. Diagramme de phase (—) pour le système POE-NaI.
- Figure II.27 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-NaI. Pour le  $\text{POE}_5\text{NaI}$  un capillaire de  $\phi = 0.3$  mm a été utilisé, ce qui permet d'observer le doublet à  $2\theta \approx 0.34$  rad.
- Figure II.28 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X pour des  $\text{POE}_5\text{NaI}$ .
- a) obtenus après que l'électrolyte ait été chauffé à  $T > 200^\circ\text{C}$
- b) obtenus avant que l'électrolyte ait été chauffé.
- On note sur a) l'apparition d'une raie à  $2\theta = 0.485$  attribuable au NaI.
- Figure II.29 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-NaI ayant des rapports molaires (y) variables.
- Figure II.30 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de NaI dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ . (---) (29), □ (30), nos résultats 0.
- Figure II.31 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de NaI dans l'électrolyte.
- Figure II.32 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_-$  et  $D_+$  obtenus par radio-traçage et  $D_\sigma$  obtenus par l'équation II.5, pour le  $\text{POE}_{53}\text{NaI}$  ( $X = 0.06$ ).

- Figure II.33 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_-$  et  $D_+$  obtenus par radio-traçage et  $D_0$  obtenus par l'équation II.5, pour le  $\text{POE}_{19}\text{NaI}$  ( $X = 0.15$ ).
- Figure II.34 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-LiI.
- Figure II.35 Lieu des transitions observées par microscopie optique ●, et par conductivité +, et diagramme de phase (—) approximatif du système POE-LiI.
- Figure II.36 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-LiI ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.
- Figure II.37 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .
- Figure II.38 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte.
- Figure II.39 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_-$  obtenus par radio-traçage et  $D_0$  obtenus par l'équation II.5 pour le POE-LiI ( $X = 0.06$ ).
- Figure II.40 Représentation de la conductance équivalente à  $105^\circ\text{C}$ , en fonction de la concentration en sel dans l'électrolyte, pour les systèmes:  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{POE-LiClO}_4$ ,  $\text{POE-LiAsF}_6$ ,  $\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$ , et  $\text{POEa-LiClO}_4$ .

### CHAPITRE III

#### LISTE DES FIGURES

- Figure III-1 Diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$  en fonction du temps de séjour à  $T = 100^\circ\text{C}$ , ( $\bullet$ )  $t = 0.5$  h, (+)  $t = 1.5$  h, ( $\ast$ )  $t = 7.5$  h et ( $\circ$ )  $t = 24$  h.
- Figure III-2 Diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$  en fonction du courant anodique, à  $T = 105^\circ\text{C}$ .
- Figure III-3 Diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$  en fonction du courant cathodique, à  $T = 105^\circ\text{C}$ .
- Figure III-4 Diagramme d'impédance du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , à  $48^\circ\text{C}$ . Ce diagramme montre la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et la résistance de l'interface ( $R_i$ ). Les  $\odot$  indiquent les décades de fréquences.
- Figure III-5 Diagramme d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Comportement lors de la première montée de température ( $--+-$ ), lors de la stabilisation à  $105^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ) et comportement stabilité réversible ( $\text{---}\bullet\text{---}$ ).
- Figure III-6 Diagrammes d'impédances pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , à  $105^\circ\text{C}$ , qui montrent la variation de la résistance d'interface en fonction du temps. Les  $\odot$  indiquent les décades de fréquences.

Figure III-7 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte. Nos résultats expérimentaux ( $\bullet$ ), et les valeurs calculées selon l'équation [III.21] pour les résultats de Sequeira et Hooper ( $\circ$ ) (36).

Figure III-8 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$  dans l'électrolyte.

Figure III-9 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de  $\text{LiI}$  dans l'électrolyte.

Figure III-10 Diagramme d'Arrhénus de  $(R_i^{-1})$  en fonction de  $(1/T)$  pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{20}\text{LiI}$ . Effet de la température et du temps de stabilisation sur la valeur de  $(R_i^{-1})$ . Montée initiale ( $--\circ--$ ), après séjour de 48 h à  $105^\circ\text{C}$  ( $-\square-$ ) après séjour additionnel de 24 h à  $125^\circ\text{C}$  ( $-\triangle-$ ).

Figure III-11 Diagramme d'Arrhénus de l'inverse de la résistance d'interface  $(R_i^{-1})$  en fonction de l'inverse de la température  $(1/T)$ , pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$ . Comportement lors de la première montée de température ( $-\circ-$ ), lors de la stabilisation à  $105^\circ\text{C}$  ( $\blacksquare$ ) et comportement stabilisé réversible ( $-\odot-$ ).

Figure III-12 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte.

Figure III-13 Variation de  $R_i$  en fonction du temps d'exposition pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $105^\circ\text{C}$ . Interface  $\alpha$  ( $-\odot-$ ), interface  $\beta$  ( $-\bullet-$ ) et sommation des  $R_i^\alpha + R_i^\beta$  ( $-\+-$ ).

Figure III-14 Diagramme d'impédance pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , avant polarisation galvanostatique ( $\odot$ ) et après polarisation galvanostatique ( $\oplus$ ). Illustration de l'asymétrie des interfaces  $\alpha$  et  $\beta$ .

Figure III-15 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , après vieillissement de 180 h à  $105^\circ\text{C}$ . Surtension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ), pour les interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  lors des polarisations anodique et cathodique successives.

Figure III-16 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , en fonction du temps de vieillissement. Surtension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ), anodique et cathodique.

Figure III-17 Courbes pseudo-Tafel pour des systèmes  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , obtenus à partir des résultats présentés aux figures III-15 et III-16.

Figure III-18 Diagramme d'Arrhénius de ( $R_1^{-1}$ ) en fonction de ( $1/T$ ) pour les systèmes  $\text{Li}^0/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$ , après stabilisation à  $105^\circ\text{C}$ .  $\text{Li}^0/\text{POEa}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $\blacktriangledown$ ),  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{20}\text{LiCF}_2\text{SO}_3$  ( $\blacktriangle$ ) et  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{100}\text{LiCF}_2\text{SO}_3$  ( $\bigcirc$ ).

Figure III-19 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_2\text{SO}_3$  en fonction de la température. Le  $i_{\text{lim}}$  calculé à partir des  $\sigma$  (Fig. II-11) du  $\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  sont voisines de 2mA à  $70^\circ\text{C}$ .

Figure III-20 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  et de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans des électrolytes à base de POE anionique.

Figure III-21 Diagramme d'Arrhénius de ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de ( $1/T$ ) pour les systèmes  $\text{Li}^0\text{POEa}_8\text{LiClO}_4$  (—○—) et  $\text{Li}^0\text{POEa}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (—■—). Effet de la nature de l'anion sur les valeurs de ( $R_i^{-1}$ ).

Figure III-22 Valeur de  $R_i$  en fonction de la fraction massique de sel ( $\text{LiClO}_4$ ), pour des électrolytes à base de POE anionique.

Figure III-23 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. En polarisation anodique, la variation de ( $\eta$ ) en fonction de ( $I$ ) peut être décrite selon l'équation [III-16]. En polarisation cathodique dépendance ohmique de ( $\eta$ ) en fonction de ( $I$ ).

Figure III-24 Diagrammes d'impédance du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  en fonction de la température, a)  $100^\circ\text{C}$ , b)  $90^\circ\text{C}$ , c)  $78^\circ\text{C}$  et d)  $60^\circ\text{C}$ .

Figure III-25 Diagrammes d'impédance du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  en fonction du courant, lors des polarisations intensiostatiques, à  $T = 100^\circ\text{C}$ , a) anodique, b) cathodique.

Figure III-26 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  en fonction de la température. Sur-tension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ) anodique et cathodique. ( $\Delta$ )  $T = 100^\circ\text{C}$ , ( $\circ$ )  $T = 85^\circ\text{C}$  et ( $\bullet$ )  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Figure III-27 Diagramme d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $T^{-1}$ ), pour le système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction du temps de séjour à  $100^\circ\text{C}$ .  
a)  $\Delta t \approx 1$  h, b)  $\Delta t \approx 2$  h et après polarisations intensiostatiques, c)  $\Delta t = 60$  h et après polarisations intensiostatiques, d)  $\Delta t = 105$  h et après polarisations intensiostatiques.

- Figure III-28 Diagrammes d'impédance du systèmes  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température, après 129 h à  $100^\circ\text{C}$ . Illustre la présence des deux réactions d'interfaces.
- Figure III-29 Diagrammes d'Arrhénius de l'inverse des résistances d'interface, pour le système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  décrit à la figure III-28.
- Figure III-30 Diagrammes d'impédance, en polarisations intensiostatiques, du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , à  $96^\circ\text{C}$ . a) cathodique, b) anodique.
- Figure III-31 Diagrammes d'impédance, en polarisation intensiostatiques, du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  à  $70^\circ\text{C}$ . a) cathodique, b) anodique.
- Figure III-32 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. Surtension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ). ( $\square$ )  $T = 100^\circ\text{C}$ , ( $\circ$ )  $T = 84^\circ\text{C}$  et ( $\bullet$ )  $T = 70^\circ\text{C}$ .
- Figure III-33 Diagrammes d'impédance du système  $\text{LiSb}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction du temps de séjour à  $100^\circ\text{C}$ . a)  $\Delta t \approx 0$  h, b)  $\Delta t = 0,75$  h, c)  $\Delta t = 2,25$  h, d)  $\Delta t = 4,25$  h, e)  $\Delta t = 6,75$  h et f)  $\Delta t = 20,75$  h.
- Figure III-34 Diagrammes d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_1^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température pour le système  $\text{LiSb}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , avant activation a), et après activation b).
- Figure III-35 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{LiSb}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. Surtension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ).

Figure III-36 Diagrammes d'impédance du système  $\text{LiSb}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  à  $70^\circ\text{C}$ . qui montrent l'activation de l'électrode de  $\text{LiSb}$ .

Figure III-37 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{LiSb}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  subséquentes à l'activation de l'électrode de  $\text{LiSb}$ .

Figure III-38 Cinétique de croissance des résistances de transfert. Variations du  $\log(R_t)$  en fonction du  $\log(t)$  [eq. III-5]. a)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$   $T = 100^\circ\text{C}$ , b)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$   $T = 100^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$   $T = 85^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$   $T = 105^\circ\text{C}$ .

Figure III-39 Cinétique de croissance de la résistance de transfert sur une électrode de platine maintenue à 10 mV versus  $\text{Li}^0$ ,  $\text{Pt}/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$  à a)  $85^\circ\text{C}$ , b)  $100^\circ\text{C}$  et c)  $120^\circ\text{C}$ .

Figure III-40 Voltamogramme  $\text{Pt}/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , présence d'un pic dû à la réduction de l'eau vers 2.0 - 1.5 Volt versus  $\text{Li}^0$ . Décroissance de l'intensité de celui-ci en fonction du cyclage.  $\Delta V/\Delta t = 180 \text{ mV}/\text{min}$ .

Figure III-41 Voltamogramme  $\text{Pt}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , présence d'un pic dû à la réduction de l'eau vers 2,0 - 1.5 Volt versus  $\text{Li}^0$ .  $\Delta V/\Delta t = 200 \text{ mV}/\text{min}$ .

## INTRODUCTION

Depuis la fin des années '60 le lithium est apparu comme un élément de choix pour la conception de nouveaux systèmes de stockage d'énergie. Sa faible masse, sa grande électropositivité ainsi que ses propriétés particulières ont conduit à son utilisation dans de nouvelles configurations d'accumulateurs électrochimiques. Déjà, plusieurs modèles de piles primaires à anode de lithium ont été commercialisés, et des efforts importants de développement de systèmes rechargeables sont en cours. De ces travaux, il n'est apparu aucune solution universelle. Plusieurs nouveaux matériaux ont été identifiés, dont les électrolytes solides polymères, conducteurs ioniques (1,2). Les propriétés apparentes de ces matériaux les distinguaient, à leur avantage, des électrolytes liquides simultanément étudiés (3,4), qui eux, correspondaient au créneau étroit des propriétés physico-chimiques jugées nécessaires. Ceux-ci sont constitués d'un solvant aprotique, stable thermodynamiquement ou métastable cinétiquement, liquide, de faible viscosité sur un grand domaine de température, ayant une constante diélectrique élevée et étant bon solvant d'un sel de lithium. Ces derniers doivent avoir un grand domaine de stabilité redox. Deux électrolytes liquides qui satisfont ces conditions ont été identifiés soit: le 1,3 dioxolane -  $\text{LiClO}_4$  (3) et le 2 méthyl-tetrahydrofurane -  $\text{LiAsF}_6$  (4). Le premier, quoique très conducteur ionique et permettant de cycliser le lithium, a été abandonné à cause de son explosivité (5). Le second permet de réaliser des accumulateurs de  $\approx 150$  Wh/kg de densité d'énergie et supportant une centaine de cycles profonds à un taux de décharge de C/3 (4). Par rapport à ces matériaux, les électrolytes polymères présenteraient en plus des qualités associées à l'état solide, la possibilité d'être utilisées en couche mince, l'absence de fuite et des faibles surtensions d'électrode.

Les résultats des travaux récemment publiés ont permis de démontrer la faisabilité de la technologie d'accumulateurs à électrolyte polymère (6).

Ceux-ci ont montré plus de 150 cycles de décharges profondes à un taux de C/1.7, pour des densités d'énergie supérieures à 100 Wh/kg. Malgré cette importante démonstration technologique, très peu d'information sur les propriétés physico-chimiques, de transport ionique et de stabilité thermodynamique de ces électrolytes polymères était disponible dans la littérature scientifique. Nous avons donc tenté par nos travaux de corriger cette situation, en particulier pour les thèmes propriétés de transport ionique et stabilité des électrolytes polymères à base de poly(oxyde d'éthylène).

Les résultats de notre étude de caractérisation physico-chimique des électrolytes polymères utilisés par la technologie ACEP a conduit dans un premier temps, suite à l'établissement des diagrammes de phase de plusieurs systèmes POE-sel de métaux alcalins, à une meilleure compréhension des mécanismes de transport régissant la conductivité ionique de ces électrolytes (7,8,9). Ces résultats permettent d'interpréter le comportement dynamique des électrolytes en accumulateurs, et donc, l'identification de certains des paramètres qui limitent leurs performances. Plus particulièrement, les systèmes POE-NaI et POE-Li ou  $X = CF_3SO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$  et  $I^-$  ont été étudiés. La stoéchiométrie des composés définis, ainsi que la présence de réactions eutectiques et péritectiques ont été établies pour ces systèmes. La représentation de la variation de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique en sel, sous la forme d'isothermes, invalide les modèles phénoménologiques antérieurement proposés, qui avaient identifié ces matériaux comme des électrolytes solides conducteurs cationiques. Le second volet de notre étude a permis d'évaluer la stabilité chimique et électrochimique des interfaces lithium/électrolytes polymères. La formation de films de passivation a été mise en évidence (10,11,12). L'influence de divers paramètres a été étudiée, dont la nature du sel électrolytique, la pureté du polymère et l'activité chimique du lithium de l'électrode. Le rôle qu'ils jouent sur les mécanismes de formation du film de passivation ainsi que sa nature ont été précisés.

**RÉFÉRENCES**

- 1) P.V. Wright, Br. Polymer J., 7, (1975), 319-327.
- 2) M.B. Armand, J.M. Chabagno et M.J. Duclot, dans "Fast ion transport in solids", P. Vashista, J.N. Mundy et G.K. Shenoy, éditeurs, North-Holland, New-York, (1979), pp. 131-136.
- 3) G.H. Newman, dans "Proceeding of the workshop on Lithium Non-Aqueous Battery electrochemistry", Electrochem. Soc., 80-7, (1980), pp. 143-157.
- 4) S.B. Brummer, dans "Lithium Battery Technology", H.V. Venkatesetty, éd., John, Wiley & Son, (1984), pp. 159-177.
- 5) G.H. Newman, R.W. Francis, L.H. Gaines et B.M.L. Rao, J. Electrochem. Soc., 127, (1980), 2025.
- 6) M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J.M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M.B. Armand et D. Deroo, J. Electrochem. Soc., 131, 5, (1985), 1333-1340.
- 7) D. Fauteux, et C.D. Robitaille, 167 th Meeting Electrochem. Soc. (Toronto, CDN) 12-17 mai 1985, abstract # 312.
- 8) C.D. Robitaille et D. Fauteux, J. Electrochem. Soc., 133, 2, (1986), 307-317.
- 9) D. Fauteux, Y. Boisvert, C.D. Robitaille et M.D. Lupien, 168 th Meeting Electrochem Soc. (Las Vegas, USA), 10-14 octobre 1985, abstract #121.
- 10) D. Fauteux et M. Gauthier, 168 th Meeting Electrochem. Soc., (Las Vegas, USA) 10-14 octobre 1985, abstract #120.
- 11) D. Fauteux, Solid State Ionics, 17, (1985), 133-138.

12) D. Fauteux, 52<sup>e</sup> congrès de l'ACFAS, (Québec, CDN) 9-11 mai 1984.

## CHAPITRE I

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'ensemble des résultats présentés et discutés dans ce travail, a été obtenu selon diverses techniques expérimentales. Nous n'en décrivons que les adaptations que nous avons dû réaliser, puisqu'aucune de ces techniques ne fait appel à de nouveaux concepts. La synthèse chimique des alliages de lithium est décrite plus en détail.

#### I-1: Préparatives et techniques expérimentales

##### I-1.1: Élaboration des électrolytes

Les électrolytes polymères à base de poly(oxyde d'éthylène), POE, et de sels de métaux alcalins, ont été élaborés soit avec du POE commercial de masse moléculaire de 900 k (Aldrich), soit avec du POE obtenu par synthèse anionique\* de masse moléculaire d'environ 1000 k (1). Les POE ont été préalablement à leur utilisation, séchés sous vide partiel de  $\approx 5$  mm Hg d'argon, à 45 - 50°C pendant  $\approx 48$  h.

Les sels de lithium suivants ont été recristallisés dans l'acétonitrile, puis séchés sous vide partiel, pendant  $\approx 48$  h, aux températures indiquées:  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (Pennwalt) 100 - 110°C,  $\text{LiAsF}_6$  (USS) 140 - 150°C et  $\text{LiClO}_4$  (Alfa) 100 - 110°C. Le  $\text{LiI}$  (Anderson) et le  $\text{NaI}$  (Merck) ont été utilisés tel quel.

Les membranes d'électrolytes, obtenues en films minces, ont été élaborées selon une procédure similaire à celle décrite dans la littérature (2, 3, 4). Celle-ci consiste à mettre en solution, dans l'acétonitrile (10 à 20% P/V), des quantités prédéterminées de POE et du sel de métaux alcalins, à épandre ces solutions sur des supports inertes et à évaporer à

\* synthèse réalisée par Dr. P.E. Harvey

25°C le solvant. On obtient ainsi des films d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces films ont été par la suite, séchés sous vide partiel, à 95 - 100°C, pendant au moins 48 h. Les membranes d'électrolytes, sèches et exemptes de solvant, ont été entreposées en boîte à gants à 25°C. La détermination de la teneur en eau des divers matériaux constituant les électrolytes, par la technique Karl-Fischer, a conduit dans tous les cas à des valeurs inférieures à  $\approx 25$  ppm. Le solvant utilisé pour l'élaboration des électrolytes avait préalablement été entreposé sur tamis moléculaires, sa teneur en eau était inférieure à 20 ppm.

Ces matériaux n'ont été utilisés qu'après cristallisation complète; il faut comprendre ici, qu'une proportion du polymère demeure cependant amorphe. Cette phase amorphe restante se situe principalement aux zones interlamellaires et intercristallines des sphérolites. Elle est due à la ségrégation des espèces qui a lieu lors de la recristallisation des électrolytes.

### **I-1.2: Microscopie**

Le comportement thermique des divers électrolytes a été étudié par microscopie optique en lumière polarisée à l'aide d'un microscope Zeiss. Une platine chauffante de fabrication maison a été utilisée à un taux de chauffe moyen de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ . Les échantillons ont été montés, en boîte à gants, entre deux lamelles de verre, lesquelles ont ensuite été scellées avec de la colle époxy à prise rapide. De tels montages sont suffisamment étanches pour permettre des observations microscopiques à l'air (5, 6, 7).

### **I-1.3: Diffraction des rayons-X**

Des capillaires ( $\phi = 0.5$  ou  $0.3$  mm) ont été remplis, en boîte à gants, avec de petits morceaux d'électrolytes. Ces capillaires scellés ont été exposés pendant 1.5 heure à température ambiante, à la radiation  $\text{CuK}\alpha$  filtrée par le nickel. Les spectres de diffraction ont été enregistrés

sur films Kodak AA5, à l'aide d'une caméra Debye-Scherrer de 114.6 mm. Les valeurs des angles de Bragg ont été mesurées à l'aide d'une plaque lumineuse munie d'un vernier gradué au 1/20 mm. L'intensité relative des raies est évaluée visuellement (5, 6, 7).

#### I-1.4: Analyse harmonique

Les caractéristiques électriques des cellules électrochimiques ont été mesurées par spectroscopie impédance en courant alternatif, sur une gamme de fréquences variant de 65 kHz à 1 mHz, avec un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250, couplé à un contrôleur HP-85, qui effectue l'acquisition et le traitement des données numériques (5, 6, 7, 8, 9, 10). Deux électrodes planes, symétriques et parallèles de 3.88 cm<sup>2</sup> de surface géométrique ont été utilisées. Elles étaient constituées soit d'acier inoxydable, de sodium ou de lithium. Lorsque le lithium ou le sodium étaient utilisés, les surfaces étaient fraîchement renouvelées, préalablement à leur mise en contact avec les électrolytes. Les cellules électrochimiques ont été assemblées à la température ambiante, et n'ont pas été préchauffées avant les mesures d'impédance, sauf pour les POE-NaI.

Les cellules électrochimiques étaient maintenues sous une pression mécanique d'environ 2 Kg cm<sup>-2</sup>. Un temps de stabilisation minimum d'environ 1 heure était alloué pour chacun des paliers de température.

Les courbes de conductivité ( $\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T(\text{K}^{-1})$ ), présentées à titre d'exemples, à la figure I.1, nous permettant d'évaluer l'acuité de la technique de mesure utilisée. Plus avant dans ce travail des courbes similaires seront présentées et discutées. Compte tenu de la faible dispersion des points expérimentaux autour de la droite moyenne et de leur grand nombre, ceux-ci n'y seront pas rapportés.

De plus, ce mode de présentation des résultats, n'est pas, à priori, lié à une interprétation mécanistique de la conductivité. Toutefois, les

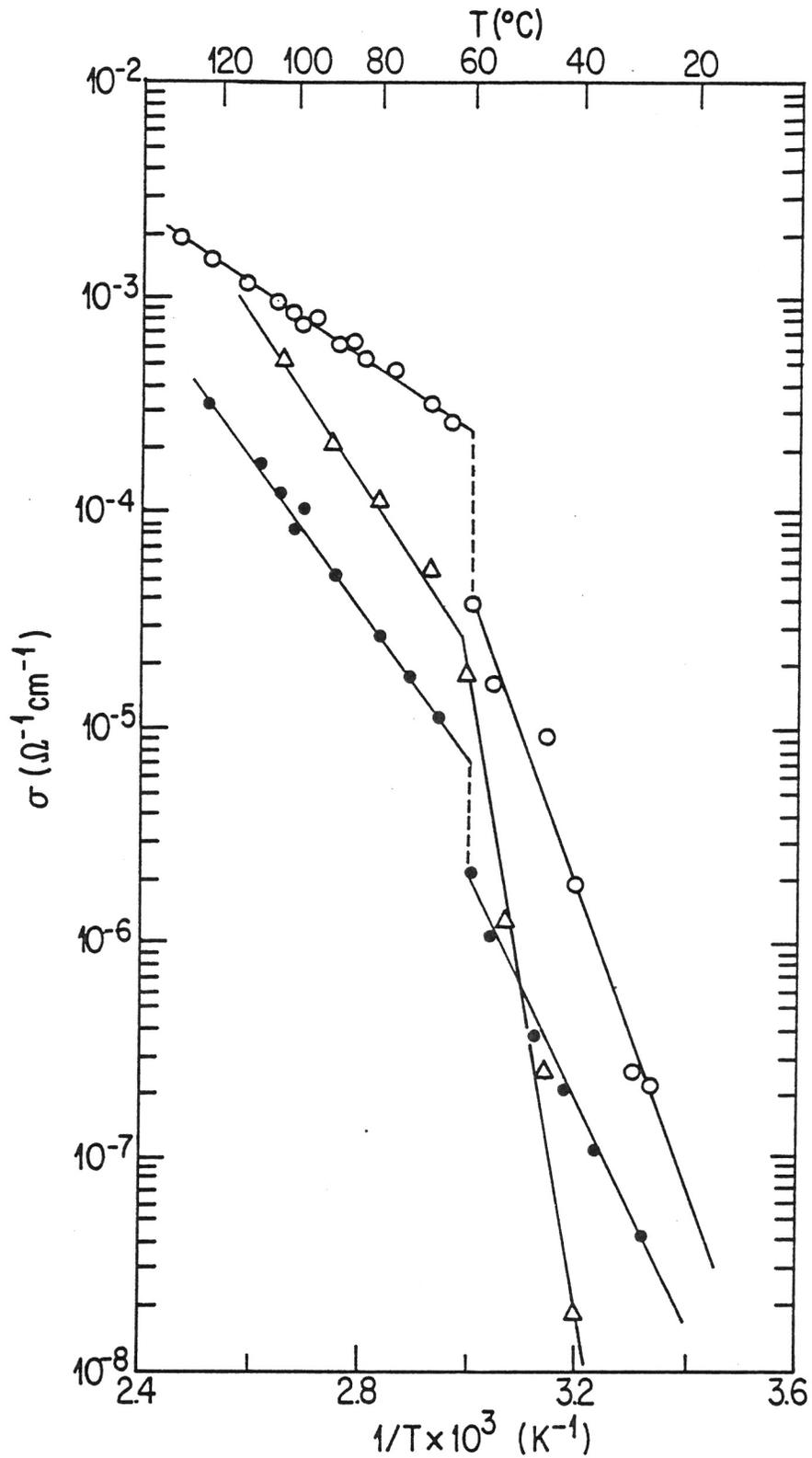


Figure I.1 Courbe de conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), pour le POE<sub>14</sub>NaI (○), le POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> (△) et le POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (●).

paramètres caractéristiques de ces courbes seront considérés lors de la discussion.

### I-1.5: Radio-traçage

Les coefficients de diffusion ioniques ont été mesurés par traçage de radio-isotopes, pour des électrolytes à base de POE-NaI et de POE-LiI (11).

Pour ce faire des films minces d'électrolytes polymères ( $l < 30 \mu\text{m}$ ) de rapports molaires prédéterminés contenant en plus, soit du  $^{22}\text{NaI}$  ou du  $\text{Na}^{125}\text{I}$ , ont été élaborés selon la procédure décrite précédemment (cf. I-1.1). La concentration des radio-traceurs dans ces films minces est inférieure à  $10^{-10}$  M. Des sections taillées à l'emporte-pièce, ont été utilisées comme source ponctuelles du radio-isotope. Les matrices d'électrolytes ont été obtenues par pressage à chaud des électrolytes dans des éprouvettes de teflon de longueur de 1.2 cm (fig. I.2).

Les essais de diffusion ont été réalisés à des températures constantes, comprisent entre  $60^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ , dans une enceinte thermostatée ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pour des périodes de temps prédéterminées. Après diffusion, chaque échantillon est rapidement entreposé dans l'azote liquide, avant que 80 à 150 tranches successives de 50 à 55  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs, en soient prélevées par microtomage. La concentration du radio-isotope de chaque tranche, est par la suite évaluée par comptage en scintillation liquide avec un compteur Rackbeta LKB-1219.

Les coefficients de diffusion sont évalués numériquement à partir des données expérimentales (fig. I.3, I.4) et de la solution des équations de Fick [eq. I.1] pour les conditions limites définies expérimentalement.

$$c = \beta \exp \left[ -\frac{l^2}{4Dt} \right] \quad [\text{I.1}]$$



Figure I.2 Photographie du montage expérimental utilisé pour la mise en forme des matrices d'électrolytes, préalable aux essais de diffusion de radio-traceurs.

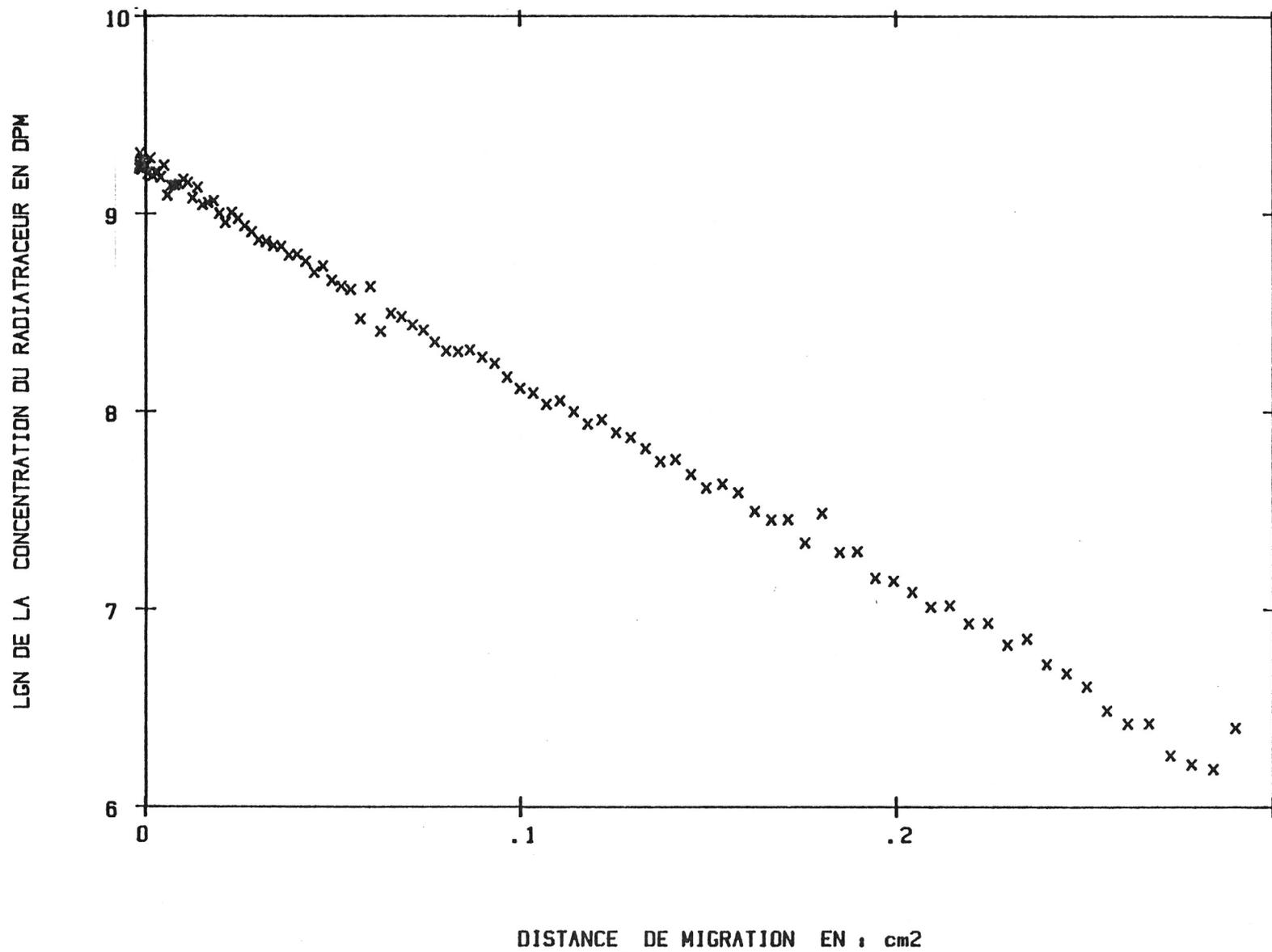


Figure I.3 Exemple des résultats expérimentaux pour un essai de diffusion de  $^{125}\text{I}$  à  $66^{\circ}\text{C}$ , dans une matrice de  $\text{POE}_{53}\text{NaI}$ .

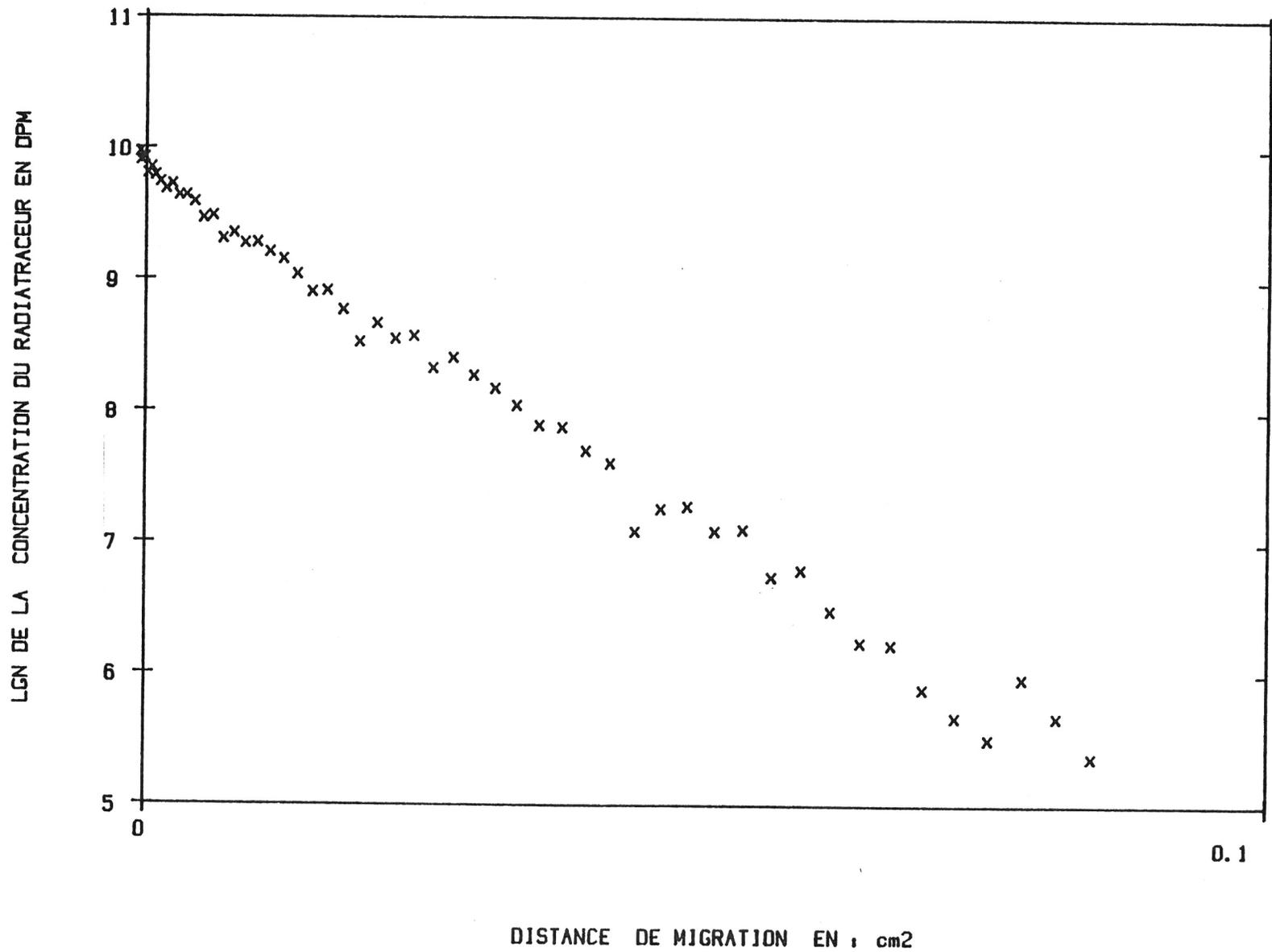
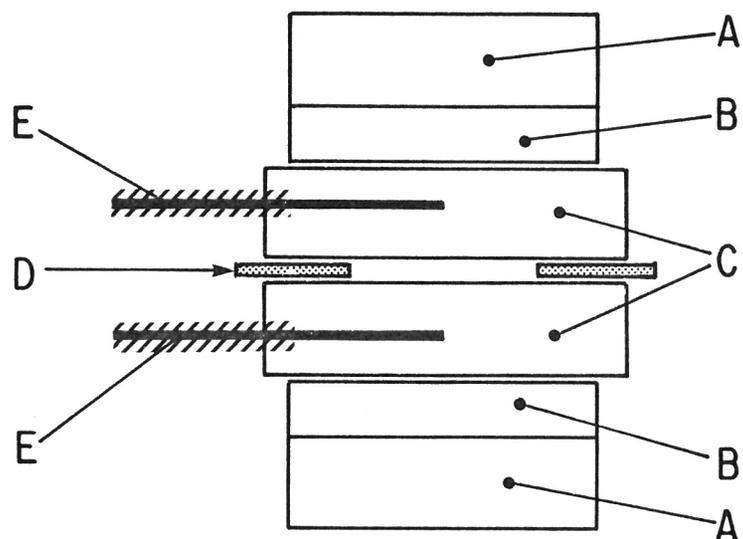


Figure I.4 Exemple des résultats expérimentaux pour un essai de diffusion du  $^{22}\text{Na}$  à  $66^\circ\text{C}$ , dans une matrice de  $\text{POE}_{53}\text{NaI}$ .



- A : disque d'acier inoxydable
- B : lithium métallique ( $\approx 1\text{mm}$ )
- C : électrolyte POE<sub>y</sub> Li X ( $\approx 2 \times 100\ \mu\text{m}$ )
- D : masque de polypropylène ( $8\ \mu\text{m}$ )
- E : électrodes de référence  
LiAl/Al ( $\approx 6\ \mu\text{m}$ )

Figure I.5 Schéma de la cellule électrochimique utilisée lors des essais de polarisation galvanostatique/potentiostatique, pour caractériser les interfaces Li<sup>0</sup>/électrolytes, et LiM/électrolytes.

### I-1.6: Polarisation galvanostatique/potentiostatique

Les effets de tension ou courant imposés sur les caractéristiques des divers termes résistifs, soit: la résistance de l'électrolyte, la résistance de l'interface et la résistance de transfert de charge, ont été étudiés (8, 9, 10). Un montage électrochimique à trois électrodes a été utilisé. Il est schématisé à la figure I.5. L'électrode de référence est obtenue par électrodissolution in situ de lithium dans une mince languette d'aluminium ( $6 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ ), jusqu'à l'obtention d'un potentiel de 350 à 380 mV vs  $\text{Li}^0$ . Ce potentiel qui correspond à la coexistence des phases  $\alpha\text{-Al}/\beta\text{-LiAl}$ , est constant sur un large domaine de composition. Une ou plusieurs électrodes de référence peuvent être positionnées entre l'électrode de travail ( $\text{Li}^0$ ,  $\text{LiAl}$ ,  $\text{LiSb}$ ) et l'électrode auxiliaire ( $\text{Li}^0$ ,  $\text{LiAl}$ ). Un potentiostat Solartron, Electrochemical Interface 1186, a été utilisé, couplé à l'analyseur de fréquence Solartron 1250 ou à un générateur de signaux triangulaires Tacussel.

### I-2: Synthèse chimique d'alliages et d'intercalaires de lithium

Une procédure expérimentale simple et polyvalente a été mise au point au cours de ce travail, afin de nous munir d'un outil de synthèse d'alliages ou d'intercalaires de lithium, ayant des activités chimiques définies en lithium. Généralement, ces alliages sont préparés selon des procédures standards de pyrométallurgie, produisant des lingots, qui doivent être par la suite mis en forme (broyage, laminage). Les synthèses d'alliages de  $\text{LiAl}$  et de  $\text{LiSb}$  ont été réalisées à partir d'une source d'aluminium ou d'antimoine de géométrie définie adaptée à la technologie ACEP films minces. Ces métaux ont été mis en contact avec des solutions radicalaires à base de tétra méthyl éthane diamine ( $\text{T}^{\cdot}$ ), de naphthalène ou de biphényl ( $\text{A}^{\cdot}$ ), de benzène et de lithium, à température ambiante sous atmosphère inerte. La procédure de synthèse a été décrite en détail par Gauthier et Fauteux (12).

Figure I.6 Echelle d'électro-activité de divers réactifs, selon la référence (17). (R) réversible, (NR) irréversible.

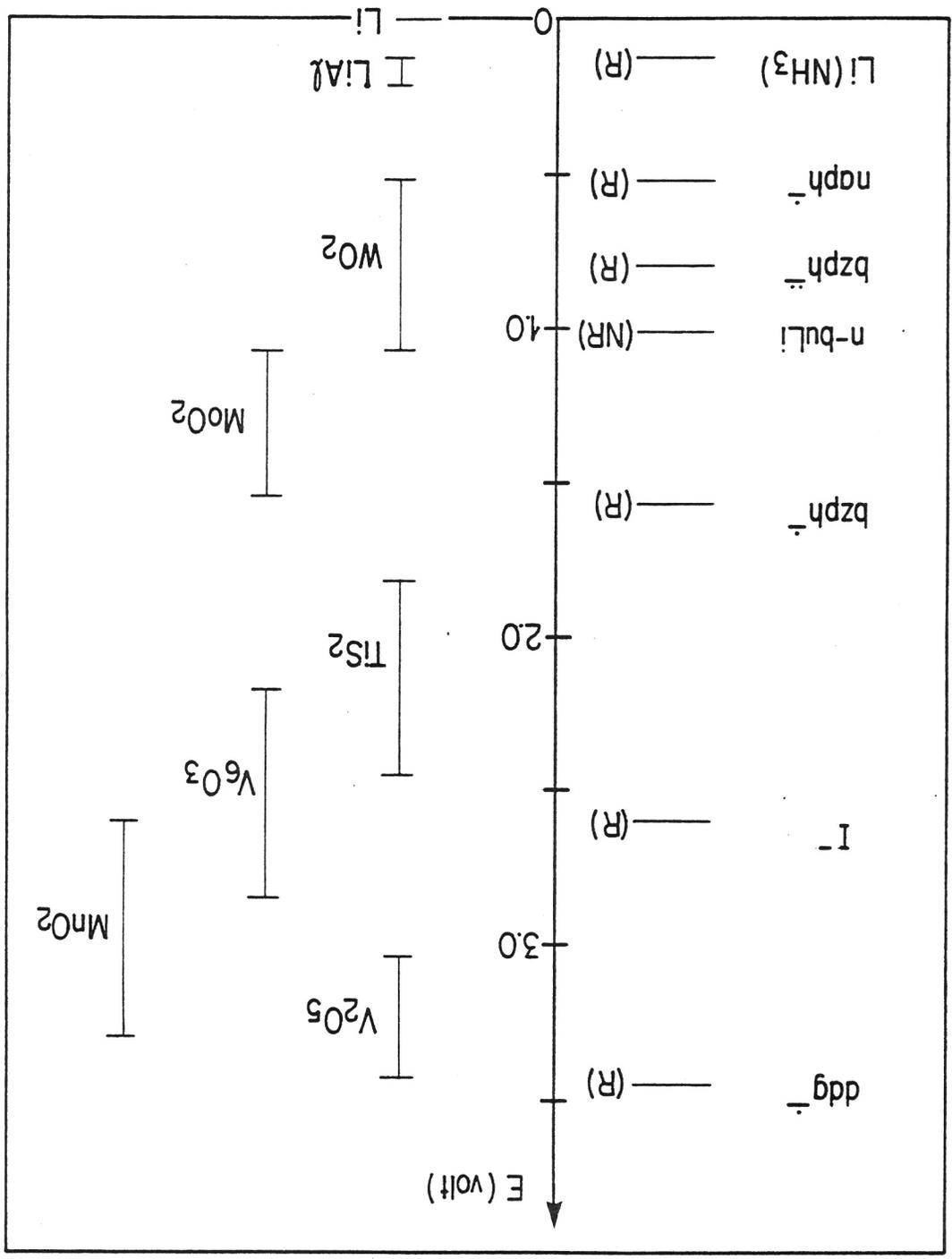
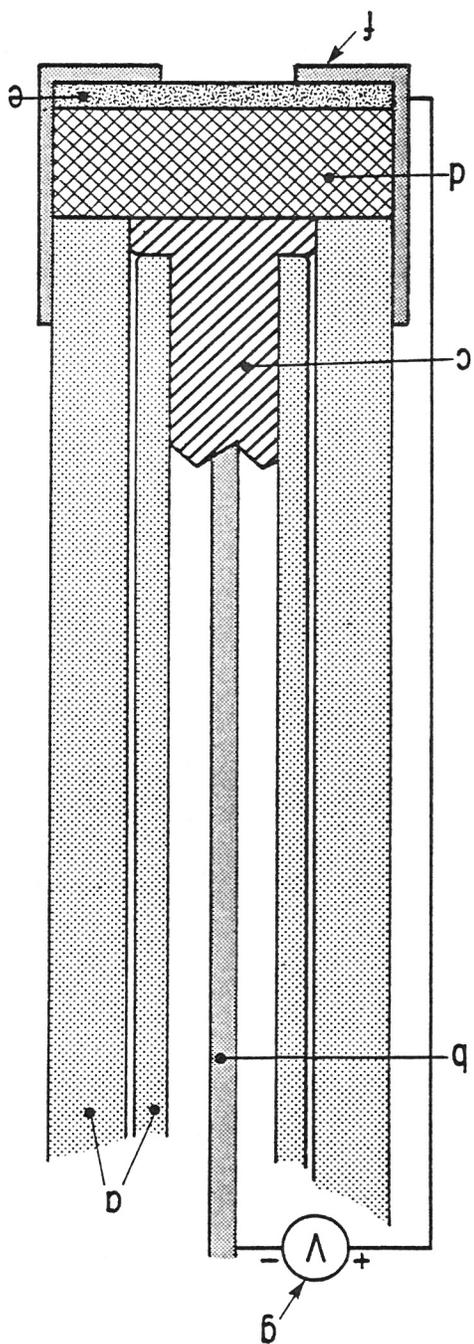




Figure I.7 Schéma du montage expérimental, conçu pour mesurer l'activité du lithium dans les solutions radicalaires. a) tubes concentriques d'alumine, b) tige de Ni, c) Lithium, d) électrolyte polymère, e) grillage de Ni, f) fil et support de Ni, g) voltmètre.



Le montage expérimental est illustré sur la figure I.7. En posant comme hypothèse que l'équilibre thermodynamique impliquant les réactions suivantes aux interfaces  $\alpha$  et  $\beta$ , est atteint



où  $\text{A}^{\cdot-}$  représente le radical anion aromatique, et  $\text{T}''$  l'agent de transfert. Nous posons comme hypothèse supplémentaire que le potentiel électrochimique des porteurs majoritaires de l'électrolyte polymère est invariable dans l'électrolyte, donc que:

$$\mu_{\text{Li}^{+}}^{-\alpha} = \mu_{\text{Li}^{+}}^{-\beta} \quad [\text{I.4}]$$

En exprimant les équations [I.2] et [I.3] en terme de leurs potentiels chimiques et électrochimiques, il nous sera possible d'isoler les termes dus aux potentiels électrochimiques des électrons.

$$\mu_{\text{Li}^{\circ}}^{\alpha} = \mu_{\text{Li}^{+}}^{-\alpha} + \mu_{\text{é}}^{-\alpha} \quad [\text{I.5}]$$

$$\mu_{\text{Li}^{+}}^{-\beta} + \mu_{\text{é}}^{-\beta} = \mu_{\text{Li}^{+}}^{\beta} + \mu_{\text{A}^{\cdot-}}^{\beta} + \mu_{\text{T}''}^{\beta} \quad [\text{I.6}]$$

donc,

$$\mu_{\text{é}}^{-\alpha} = \mu_{\text{Li}^{\circ}}^{\alpha} - \mu_{\text{Li}^{+}}^{-\alpha} \quad [\text{I.7}]$$

$$\mu_{\text{é}}^{-\beta} = \mu_{\text{Li}^{+}}^{\beta} + \mu_{\text{A}^{\cdot-}}^{\beta} + \mu_{\text{T}''}^{\beta} - \mu_{\text{Li}^{+}}^{-\beta} \quad [\text{I.8}]$$

L'interface  $\alpha$  ayant été définie comme celle de référence, par soustraction des équations [I.8] - [I.7] on obtient:

$$\mu_{\bar{e}}^{-\beta} - \mu_{\bar{e}}^{-\alpha} = \mu_{Li^+}^{\beta} + \mu_{A^{\cdot-}}^{\beta} + \mu_{T''}^{\beta} - \mu_{Li^+}^{-\beta} - \mu_{Li^0}^{\alpha} + \mu_{Li^+}^{-\alpha} \quad [I.9]$$

qui se simplifie, selon l'hypothèse [1.4], ainsi

$$\mu_{\bar{e}}^{-i} - \mu_{\bar{e}}^0 = \mu_{Li}^{\beta} + \mu_{A^{\cdot-}}^{\beta} + \mu_{T''}^{\beta} - \mu_{Li^0}^{\alpha} \quad [I.10]$$

Puisque les potentiels électrochimiques des électrons sont:

$$\mu_{\bar{e}}^{-i} = \mu_{\bar{e}}^0 + RT \ln a_{\bar{e}}^i + ZF\phi^i \quad [I.11]$$

et si nous posons qu'à priori les activités des électrons dans les deux matériaux assurant les mesures de potentiel aux interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  sont équivalentes, l'équation [I.10] devient:

$$\phi_{\bar{e}}^{\beta} - \phi_{\bar{e}}^{\alpha} = \frac{1}{ZF} \{ \mu_{Li^+}^{\beta} + \mu_{A^{\cdot-}}^{\beta} + \mu_{T''}^{\beta} - \mu_{Li^0}^{\alpha} \} \quad [I.12]$$

Puisque,

$$\mu_{Li^+}^{\beta} = \mu_{Li^+}^{\circ\beta} + RT \ln a_{Li^+}^{\beta} \quad [I.13]$$

$$\mu_{A^{\cdot-}}^{\beta} = \mu_{A^{\cdot-}}^{\circ\beta} + RT \ln a_{A^{\cdot-}}^{\beta} \quad [I.14]$$

$$\mu_{T''}^{\beta} = \mu_{T''}^{\circ\beta} + RT \ln a_{T''}^{\beta} \quad [I.15]$$

$$\mu_{Li^0}^{\alpha} = \mu_{Li^0}^{\circ\alpha} + RT \ln a_{Li^0}^{\alpha} \quad [I.16]$$

et que  $a_{Li^0}^{\alpha} = 1$ , l'équation [I.12] devient, par substitution:

$$\Delta E = \Delta \phi = \frac{1}{ZF} \left\{ \mu_{Li^+}^{\circ\beta} + \mu_{A^{\cdot-}}^{\circ\beta} + \mu_{T^{\cdot\cdot-}}^{\circ\beta} - \mu_{Li^{\circ}}^{\circ a} \right\} + \quad [I.17]$$

$$\frac{RT}{ZF} \left\{ \ln a_{Li^+}^{\beta} + \ln a_{A^{\cdot-}}^{\beta} + \ln a_{T^{\cdot\cdot-}}^{\beta} \right\}$$

ou

$$\Delta E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln (a_{Li^+}^{\beta} a_{A^{\cdot-}}^{\beta} a_{T^{\cdot\cdot-}}^{\beta}) \quad [I.18]$$

L'équation [I.18] décrit une situation où les trois constituants de la solution radicalaire jouent un rôle pour l'établissement du  $\Delta E$ . Cette situation a été observée pour des domaines limités de concentrations, et est présentée à la figure I.8. Les pentes des deux droites sont d'environ 0.17 V par décade de concentration de naphthalène. Ces solutions ne sont toutefois pas des solutions idéales. Donc les variations de l'activité chimique de chacun des constituants des solutions radicalaires, ne sont pas équivalentes aux variations de leurs concentrations respectives. Ceci est analogue aux systèmes sodium-naphthalène décrit par Ichikawa et Thompson (16).

Une courbe représentant la variation du poids de l'échantillon du métal hôte (Al) en fonction du temps de réaction, pour les conditions expérimentales indiquées, est présentée à la figure I.9. Quoique qualitative, cette courbe nous a permis d'évaluer la durée moyenne du temps de réaction nécessaire, pour l'obtention d'alliages ayant des activités, de surface, prédéterminées. Les contraintes mécaniques causées par la variation volumique lors de la formation de l'alliage provoquent une désagrégation du feuillard d'aluminium, tel qu'illustré. L'activité chimique en lithium de l'alliage, correspondant à un potentiel de  $\approx 360$  mV versus  $Li^{\circ}$ , est atteinte en environ 5 h. L'alliage n'est dans cette condition que formé à la surface de l'aluminium.

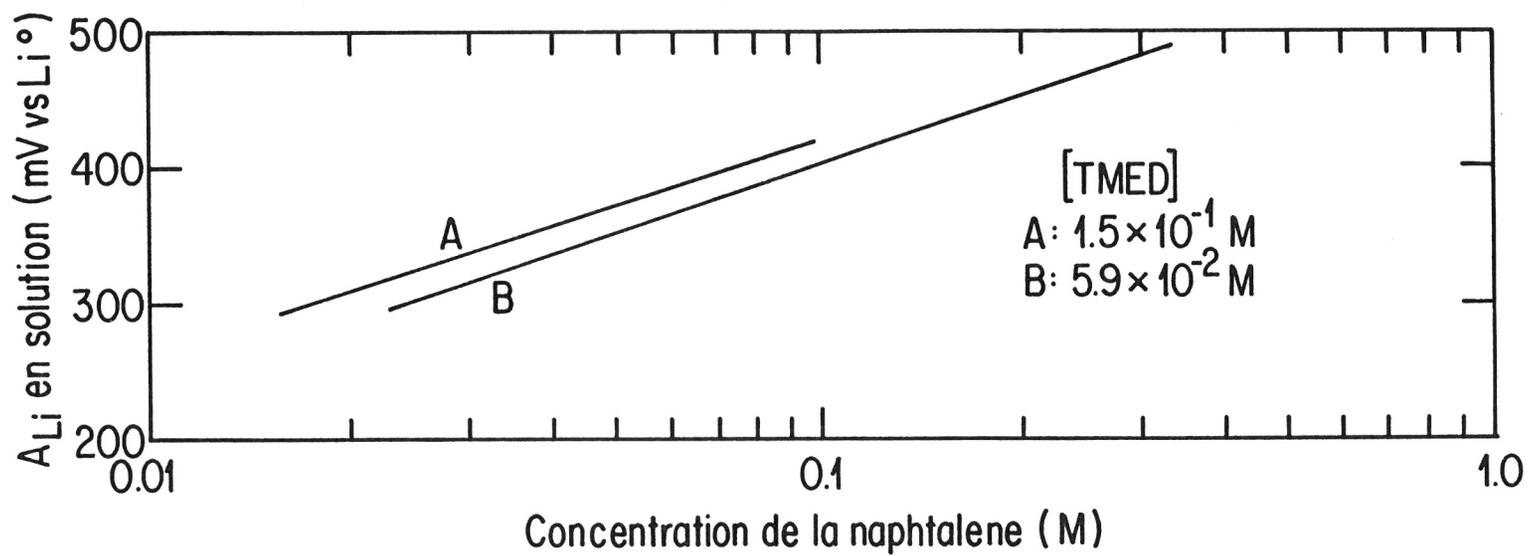


Figure I.8 Variation de l'activité du lithium en solution (en mV versus le  $\text{Li}^\circ$ ) en fonction de la concentration des constitutants de la solution radicalaire.

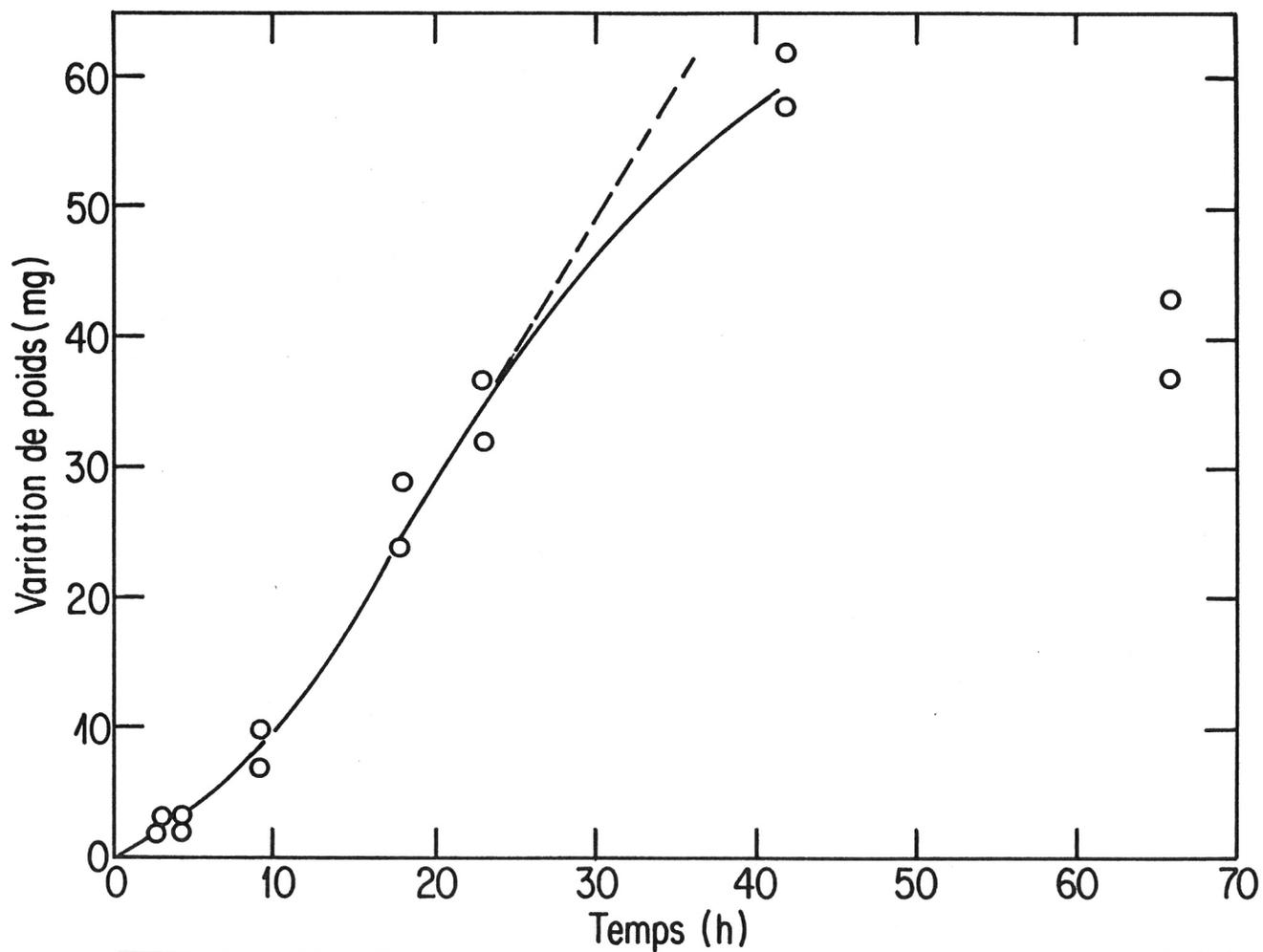


Figure I.9 Exemple de la variation du gain de poids (mg) d'un feuil-  
lard d'aluminium en fonction du temps, lorsque celui-ci est  
plongé dans une solution radicalaire ou  $a_{Li} = 280 \text{ mV vs}$   
 $Li^0$ . Pour des temps supérieurs à  $\approx 30 \text{ h}$  la désagrégation  
de la surface des feuilards d'aluminium explique les  
pertes de poids observées.

**RÉFÉRENCES**

- 1) J. Prud'homme et P.E. Harvey, rapport IREQ 8RT3228-C (1984).
- 2) M.B. Armand, J.M. Chabagno et M.J. Duclot, "Fast ion transport in solids", Vashista, Mundy et Shenoy, North-Holland, New-York, (1979), 131-136.
- 3) J.E. Weston et B.C.H. Steele, Solid state ionics, 2, (1981) 347-354.
- 4) J.E. Weston et B.C.H. Steele, Solid state ionics, 7, (1982), 81-88.
- 5) D. Fauteux et C.D. Robitaille, rapport IREQ-8RT-3251-G (1984).
- 6) D. Fauteux et C.D. Robitaille, 167th Meeting Electrochemical Society, Toronto, 12-17 mai 1985, abstract #312.
- 7) C.D. Robitaille et D. Fauteux, J. Electrochemical Soc., 133, 2, (1986), 307-317.
- 8) D. Fauteux, 52e congrès, ACFAS, Québec, 9-11 mai 1984.
- 9) D. Fauteux, rapport IREQ-8RT-3168-C (1984).
- 10) D. Fauteux et M. Gauthier, 168th Meeting, Electrochemical Society, Las Vegas, 13 - 18 oct. 1985, abstract #121.
- 11) D. Fauteux, Y. Boivert, C.D. Robitaille et M.D. Lupien, 168th Meeting, Electrochemical Society, Las Vegas, 13-18 oct. 1985, abstract #120.
- 12) M. Gauthier et D. Fauteux, "Procédés pour préparer des électrodes négatives alliées et dispositif utilisant ces électrodes", demande de brevet canadien #840411.

- 13) S. Makishima, J. of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University, 21, 3, (1938) 115-168.
- 14) J. Perichon, Hydrocarbons, XI-1, (1975) 71-157.
- 15) J. Jortner et N.R. Kestner, "Electrons in fluids", ed. Springer-Verlag (1973).
- 16) K. Ichikawa et J.C. Thompson, "Electrons in Fluids", ed. Springer-Verlag (1973), pp. 232-238.
- 17) D.W. Murphy et P.A. Christian, Sciences, 205, 4407, (1979), 651-656.

**CHAPITRE II****PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES ÉLECTROLYTES POLYMÈRES****II-1: Introduction**

Depuis la publication des travaux de Wright (1, 2) et de Armand et al. (3), les électrolytes à base de polyéthers et de sels de métaux alcalins ont été le sujet de nombreuses études de caractérisation de leurs propriétés de conductivité et de transport ionique. Armand (4), a récemment publié une brève revue traitant de quatre des principales propriétés électrochimiques des électrolytes polymères, dont deux sont extensivement traitées dans ce chapitre-ci: la conductivité et les nombres de transport.

Dans les études empiriques antérieures, trois types de dépendance de la conductivité en fonction de la température ont été observés (3,4). Très brièvement, pour un électrolyte ayant un haut degré de cristallinité, une relation de type Arrhénius [II.1] décrit cette dépendance, et ceci même lorsqu'une discontinuité est observée dans la courbe du  $\log_{10}(\sigma)$  versus  $1/T$ . L'équation traditionnelle [II.1]

$$\sigma = A \exp \left[ -\frac{Ea}{RT} \right] \quad [\text{II.1}]$$

s'applique à tout segment de la courbe. Pour un électrolyte majoritairement amorphe, une équation de type Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [II.2]

$$\sigma = AT^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ \frac{-Ea}{(T - T_0)} \right] \quad [\text{II.2}]$$

décrit plus correctement la dépendance de la conductivité en fonction de la température. Ici  $T_0$  est une température qui peut être associée à la

température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'électrolyte, et  $E_a$  est une pseudo-énergie d'activation reliée à l'entropie de configuration du polymère électrolyte (5). Le troisième groupe d'électrolytes, ayant été décrit, présente une dépendance mixte de la variation de la conductivité en fonction de la température. Soit Arrhénius pour des températures inférieures à une température de transition, et VTF pour des températures supérieures à cette température de transition. Les résultats que nous présenterons ont été obtenus pour des électrolytes polymères majoritairement cristallins à température ambiante. Les changements de régime de conductivité observé pour ces matériaux, à des températures supérieures à  $\approx 45^\circ\text{C}$ , correspondent aux transitions prévues par les diagrammes de phase correspondant, établis lors de cette étude (6, 7).

Récemment Sorensen et Jacobsen (8), Gorecki (9) et Minier et al. (10) ont décrit à l'aide de diagrammes de phase la dépendance des interactions entre le POE et le  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Ils ont tenté ainsi de prévoir la variation de la conductivité ionique totale en fonction de la température et de la composition de l'électrolyte. Les systèmes binaires que sont les électrolytes polymères peuvent être représentés par des diagrammes de phase, et mettent en présence parfois plus d'un composé défini (6, 7, 9, 11, 12). De certains de ces travaux, il se dégage aussi que c'est au sein de la phase amorphe que la mobilité ionique est la plus élevée.

Parallèlement aux travaux précités ayant trait aux applications électrochimiques des électrolytes polymères, James et al. (13) et Robitaille et Prud'homme (14) ont caractérisé les interactions entre le POE et des sels de sodium. Dans un cas les travaux ont permis l'établissement du diagramme de phase du système POE-NaSCN, précisant ainsi la stoechiométrie du composé défini à  $\text{P}(\text{OE}_3\text{NaSCN})$ . Cette stoechiométrie a récemment été confirmée par Hibma (15). Pour le système POE-NaI, Gorecki (9), Berthier et al. (16) et Minier et al. (10) ont montré que la stoechiométrie du composé défini serait  $\text{P}(\text{OE}_3\text{NaI})$ , tandis que pour le système POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , le rapport molaire du composé défini serait de 3.5. Dupon et al. (17) ont identifié des électrolytes cristallins de composition  $\text{POE}_{3.4}\text{LiBH}_4$ .

Donc, contrairement à ce qui est généralement admis, par analogie au système POE-HgCl<sub>2</sub> (1, 18), la stoechiométrie des composés définis peut être inférieure au rapport molaire O/Li de 4.

Dans notre étude, des électrolytes polymères constitués de POE-LiX, où X est: CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup>, et de POE-NaI sont décrits à l'aide de diagrammes de phase. Ces diagrammes ont été établis par une combinaison des techniques suivantes: diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), microscopie optique en lumière polarisée, conductivité en courant alternatif et traçage radio-isotopique. La dépendance de la variation de la conductivité en fonction de (1/T) est discutée par rapport à ces diagrammes. Il apparaît à la lueur des résultats présentés ici que l'utilisation de modèles phénoménologiques simples ne permet pas une description correcte de la variation de la conductivité ionique. Une meilleure compréhension des interactions entre le polymère solvatant et les sels de métaux alcalins considérés, nous permet de mieux définir les facteurs déterminant les mécanismes de transport ionique, dans ces électrolytes.

Le premier système caractérisé, le POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, nous permet d'établir l'acuité de nos techniques expérimentales, par la comparaison de nos résultats et des résultats disponibles dans la littérature sur ce système.

## II-2: Système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

La figure II.1 regroupe les valeurs des diverses températures de transition de phase, publiées pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, pour des fractions massiques de sel comprises entre 0.47 et 0.11 (soit des rapports molaires O/Li = 4 et O/Li = 30 respectivement). Ces valeurs ont été obtenues par diverses techniques expérimentales (10, 19, 20, 21) ou par l'intermédiaire d'un modèle basé sur la conductivité ionique (8). Les résultats obtenus dans ce travail par microscopie optique et par conductivité AC y sont aussi présentés (6, 7).

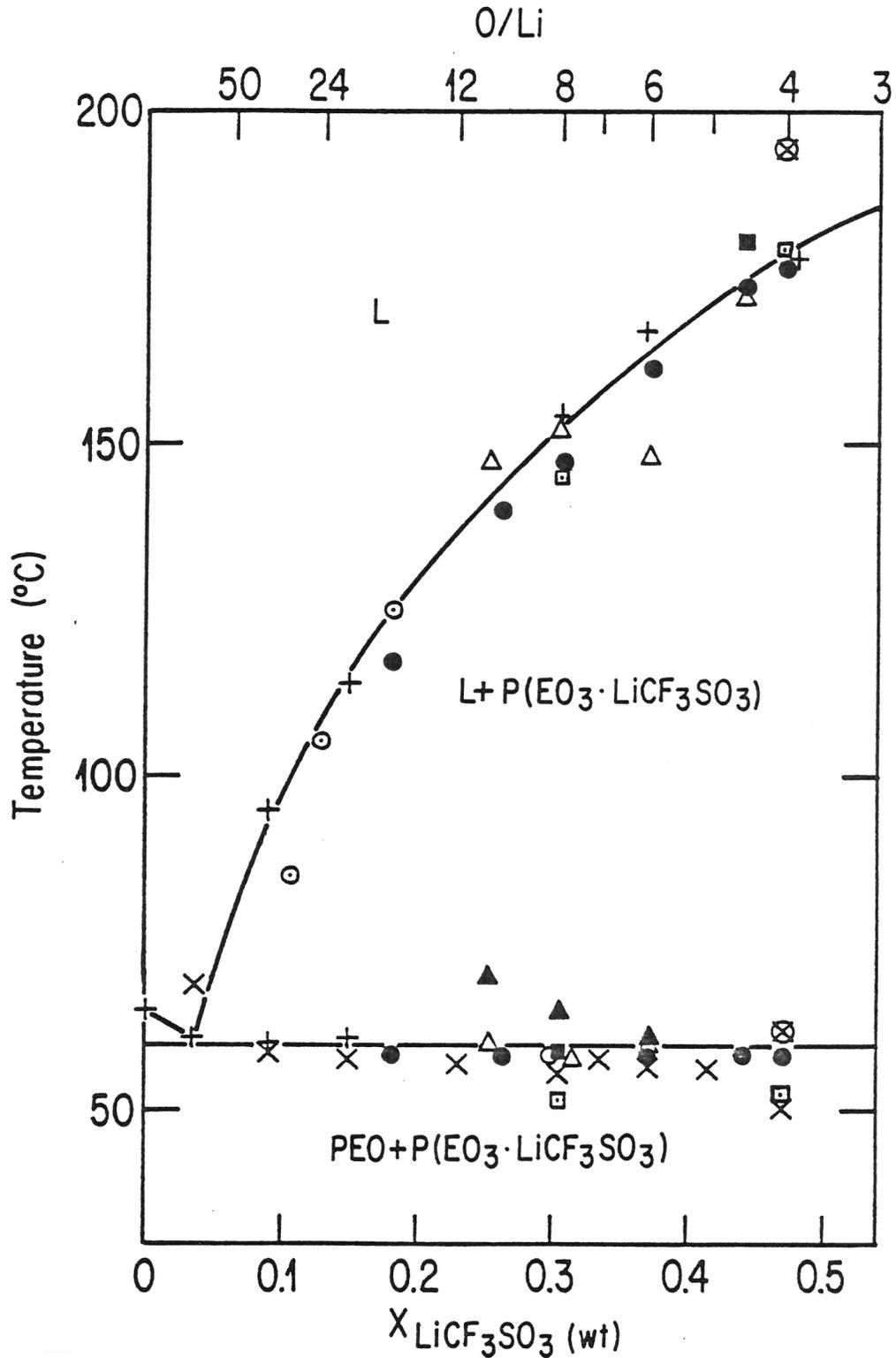
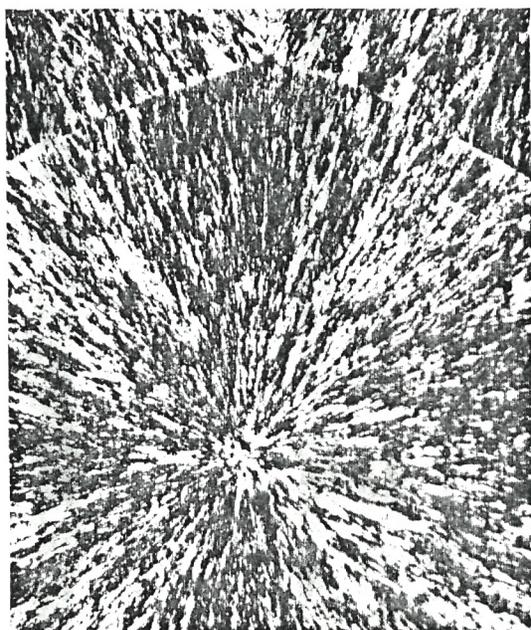


Figure II.1 Lieu des transitions observées selon diverses techniques expérimentales, pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> : RMN  $\square$  (10), DTA/DSC  $\bullet$  (10)  $\Delta$  (19)  $\boxtimes$  (20), conductivité  $\circ$  (10)  $\blacktriangle$  (19); microscopie optique  $\blacksquare$  (21), modélisation  $\odot$  (8). Nos résultats: microscopie optique + et conductivité x Diagramme de phase (—) pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

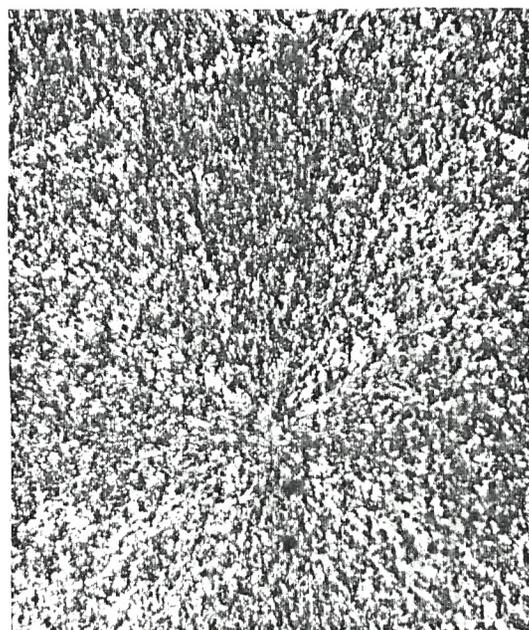
Deux points importants relatifs aux interactions entre le polymère et le sel ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), n'ont pas par le passé fait l'unanimité. Ce sont la stœchiométrie du composé défini (2, 3, 8, 9, 10) et l'existence d'un eutectique à de faibles concentrations en sel (8, 9, 10). Sur la figure II.1 nous présentons un diagramme de phase pour le système POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  construit à partir de nos résultats expérimentaux, qui est légèrement différent de celui déterminé par Minier et al. (10) puisqu'il présente un eutectique. Il est toutefois similaire au diagramme approximatif proposé par Sorensen et Jacobsen (8).

Nos résultats confirment la présence d'une composition eutectique aux environs d'un rapport molaire O/Li de 100 (6, 7).

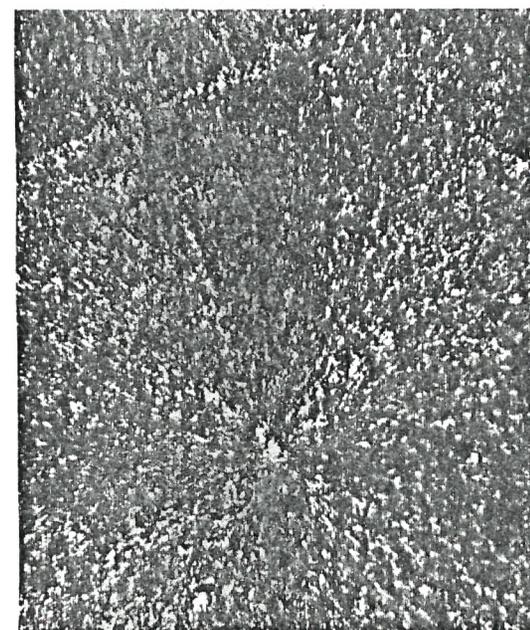
La fusion du mélange eutectique est aisément décelable par microscopie optique, lorsque celui-ci est présent en quantité suffisante dans l'échantillon. Ceci est mis en évidence à la figure II.2, laquelle présente quelques microphotographies du mélange  $\text{POE}_{36}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Ces photos ont été prises à diverses températures croissantes. L'intensité transmise ne diminue pas avant  $55^\circ\text{C}$ . À  $59^\circ\text{C}$  les 2/3 de l'échantillon sont fondus. À cette température la morphologie sphérolitique de l'échantillon est préservée (fig. II.2.a). La fusion de la presque totalité de l'échantillon se produit vers  $60^\circ\text{C}$ , conduisant à l'obtention d'un liquide de composition eutectique, en équilibre avec une faible quantité de composé défini, dont la macrostructure sphérolitique est encore conservée. Le temps d'exposition à  $61^\circ\text{C}$  (fig. II.2.b) est  $\approx 30$  fois plus long que pour la photo précédente (fig. II.2.a). L'intensité transmise par la faible quantité de composé défini diminue ensuite progressivement (fig. II.2.c) pour finalement disparaître vers  $95^\circ\text{C}$ . L'étalement de la dissolution de la faible fraction de composé défini, sur une plage de température aussi étendue ( $\approx 35^\circ\text{C}$ ), serait difficilement observable en DSC. La microscopie optique est une méthode bien adaptée à la détermination du lieu du liquidus, pour les compositions voisines de la composition eutectique. À l'opposé, elle est moins appropriée pour déceler la présence de faibles quantités d'eutectique, dans les échantillons ayant une concentration élevée en sel. La diffraction des rayons X aux grand angles (WAXS) comble cette lacune comme nous le montre la figure II.3. Cette



a)



b)



c)

Figure II.2 Microphotographies, en lumière polarisée, du mélange  $\text{POE}_{36}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , pour un grossissement de 67X.

- a)  $T = 50^\circ\text{C}$ , temps d'exposition 5 sec.
- b)  $T = 61^\circ\text{C}$ , temps d'exposition 180 sec.
- c)  $T = 81^\circ\text{C}$ , temps d'exposition 180 sec.

figure présente des clichés de poudre du POE (fig. II.3.a), du  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (fig. II.3.c) et de l'électrolyte  $\text{POE}_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (fig. II.3.b). Ce dernier cliché ne présente pas les raies caractéristiques du sel pur. Toutefois, on ne peut pas conclure à l'absence de POE au sein de cet électrolyte, puisqu'il est possible d'observer deux raies faibles correspondant aux deux réflexions les plus intenses du POE (6, 7).

La figure II.4 présente les histogrammes de l'ensemble des résultats de WAXS pour le système  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ . La moindre addition de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  au POE provoque l'apparition de plusieurs nouvelles raies dont les deux plus intenses se situent à des angles de Bragg  $2\theta$  de 0.21 et 0.37 radian. L'intensité de ces nouvelles raies croît de façon progressive, proportionnellement à la teneur en sel des mélanges, et ce au détriment de l'intensité des raies caractéristiques du POE. Pour l'électrolyte  $\text{POE}_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  on ne distingue plus que des raies de très faibles intensités correspondant au POE. De plus l'absence de toute réflexion à 0.34 et 0.58 radian, caractéristiques du sel, démontre l'absence de sel libre dans cet électrolyte. Ainsi, en accord avec les résultats de DSC et de RMN (9, 10, 16), il apparaît que la stoechiométrie du composé défini est inférieure à 4.

La figure II.5 regroupe les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes de rapports molaires compris entre 4 et 100, ainsi que du POE pur. Ces courbes de conductivité ionique totale, ont été obtenues en température croissante (de 25 à 130°C), pour des électrolytes ayant atteint leur taux maximum de cristallinité, tel que confirmé par microscopie optique, sans préchauffage préalable de la cellule électrochimique. Notre procédure diffère des procédures généralement utilisées et décrites entre autre, par Armand et al. (3) et par Weston et Steele (19, 22). Ces dernières consistent à préchauffer in situ, à haute température, 120-150°C, généralement sous vide, pendant plusieurs heures, 15-24 h, l'électrolyte sous essai. Nous avons observé que de longs cycles thermiques jusqu'à de hautes températures, ont des effets sur les électrolytes, dont:

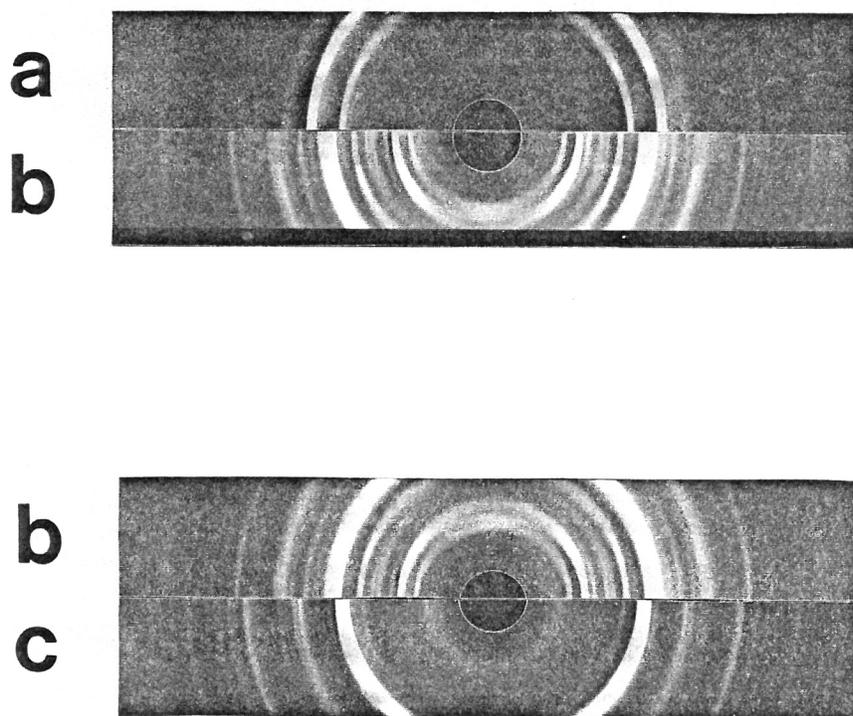


Figure II.3 Cliché de diffraction des rayons X, à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 0.5 \text{ mm}$ .

- a) POE
- b) mélange  $\text{POE}_4 \text{LiCF}_3 \text{SO}_3$
- c)  $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$

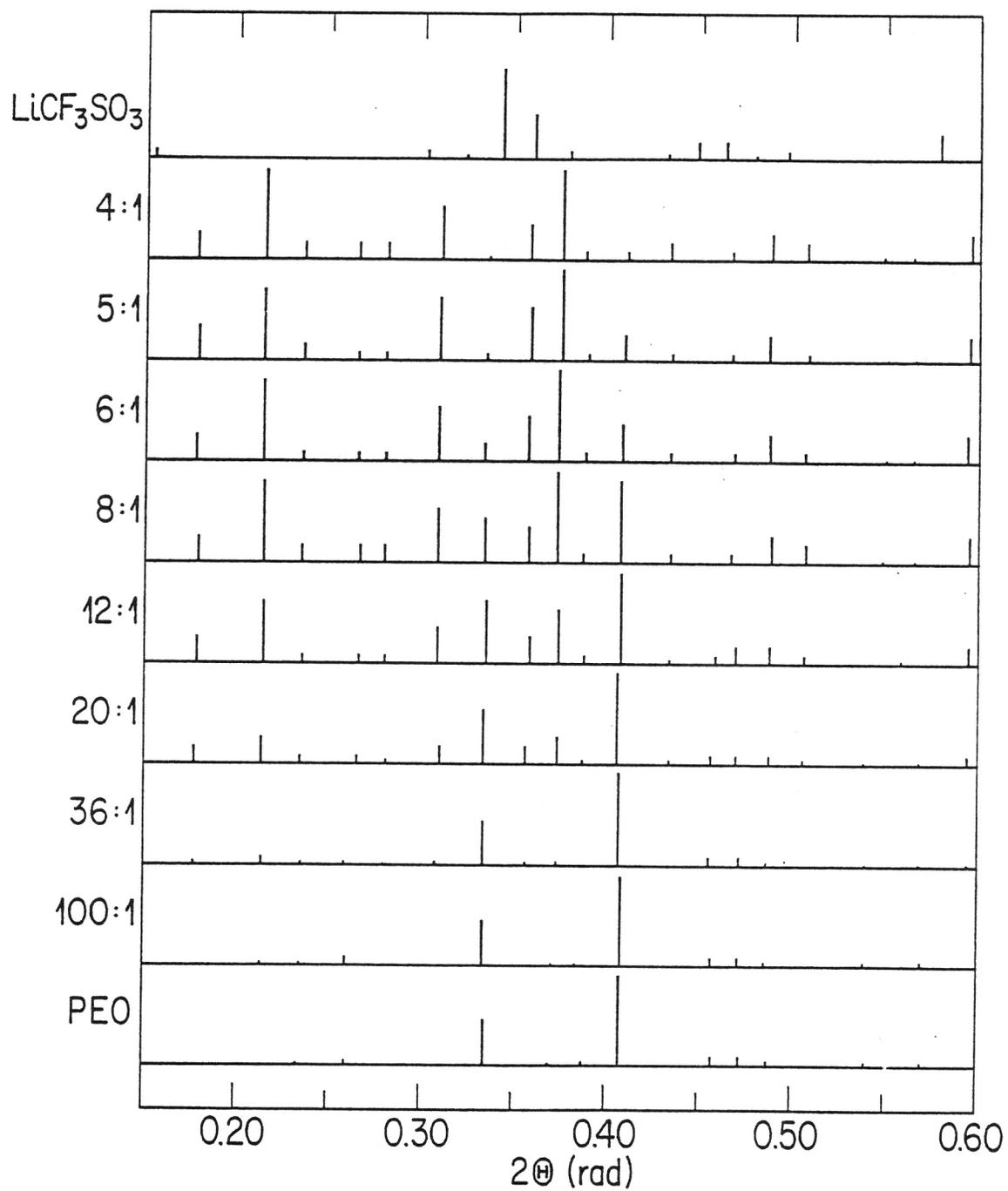


Figure II.4 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ .

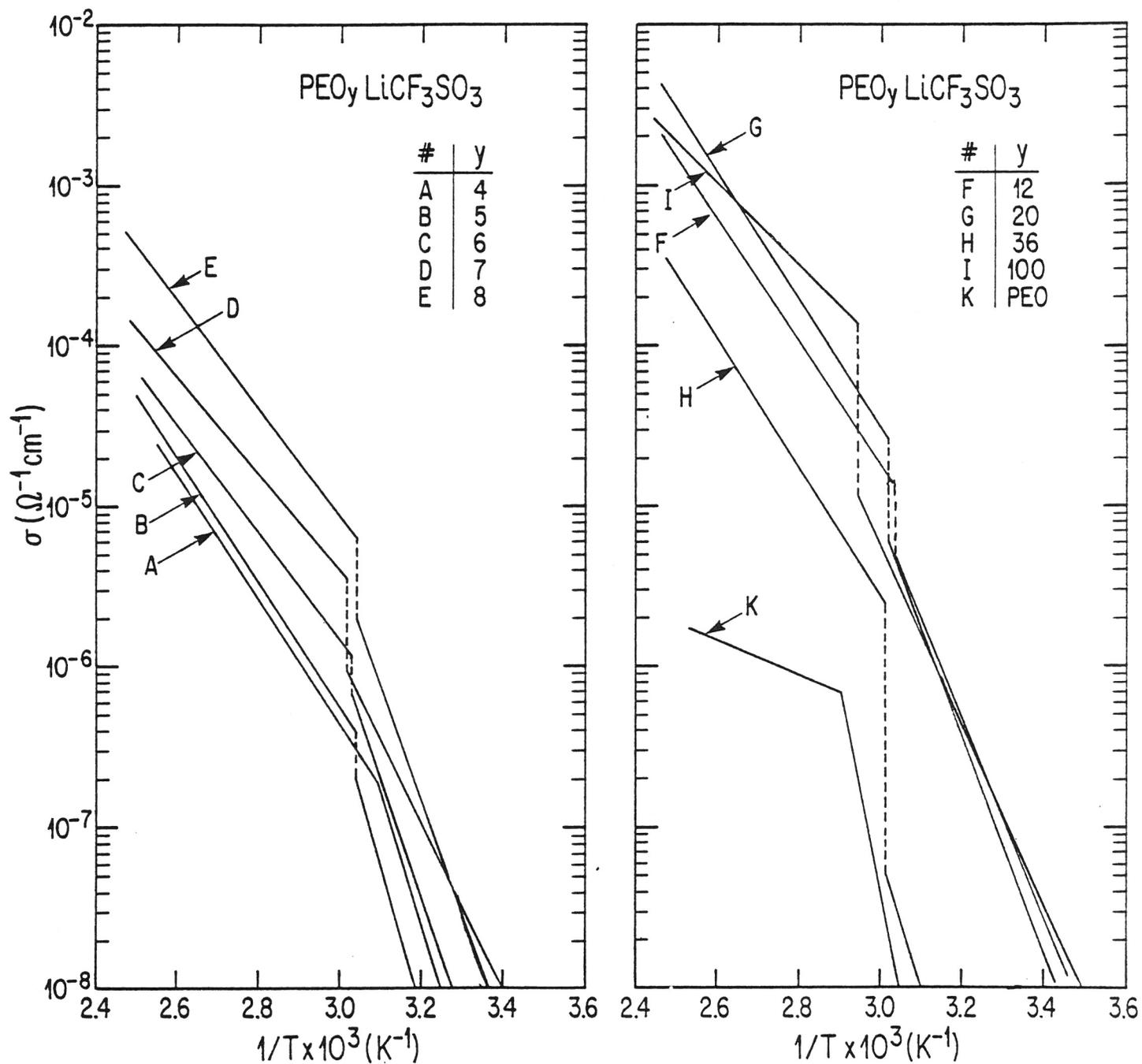


Figure II.5 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ayant des rapports molaires (y) variables.

- 1) une modification sensible du facteur géométrique de l'échantillon due au fluage radial de l'électrolyte,
- 2) des comportements en conductivité de type VTF, dus à des cinétiques de recristallisation pouvant être très lentes (plusieurs jours/semaines),
- 3) des modifications de la macrostructure cristalline des composés définis et du POE, lorsque ceux-ci sont présents (voir les diagrammes de phase),
- 4) des dégradations des chaînes macromoléculaires.

Les courbes de la figure II.5 montrent toute une discontinuité délimitant deux régions de dépendance linéaire de  $\sigma$  en fonction de  $1/T$ . L'équation [II.1] décrit correctement les courbes de chacune de ces deux régions. Les températures observées, pour les discontinuités ont été rapportées sur la figure II.1. Elles correspondent à la température de fusion de l'eutectique, sauf pour le  $\text{POE}_{100}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , pour lequel la température de transition observée est légèrement supérieure.

Il est intéressant de noter que l'amplitude de la variation brusque de la conductivité, observée à la température de transition est relativement proportionnelle à la fraction volumique de phase amorphe formée lors de la fusion eutectique (fig. II.9).

Sur la figure II.6 nous avons tracé les valeurs des énergies d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique en fonction de la concentration en sel pour  $T > 60^\circ\text{C}$ . Sont aussi incluses sur cette figure, les valeurs des énergies d'activation, pour les mêmes domaines de températures publiées par Berthier et al. (16) et par Weston et Steele (19) pour le  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ . Nous devons toutefois noter que ces valeurs ont été obtenues pour des conditions expérimentales non-équivalentes, notamment en ce qui concerne les profils de cyclage thermique. Mais puisque tous ces systèmes sont près de l'équilibre thermodynamique, les valeurs des énergies d'activation montrent de bonnes correspondances. Cette hypothèse d'équilibre thermodynamique atteint est supportée par l'observation expérimentale de la cinétique rapide de recristallisation des  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ , confirmée par des études de DSC (9, 10). Il apparaît, pour les

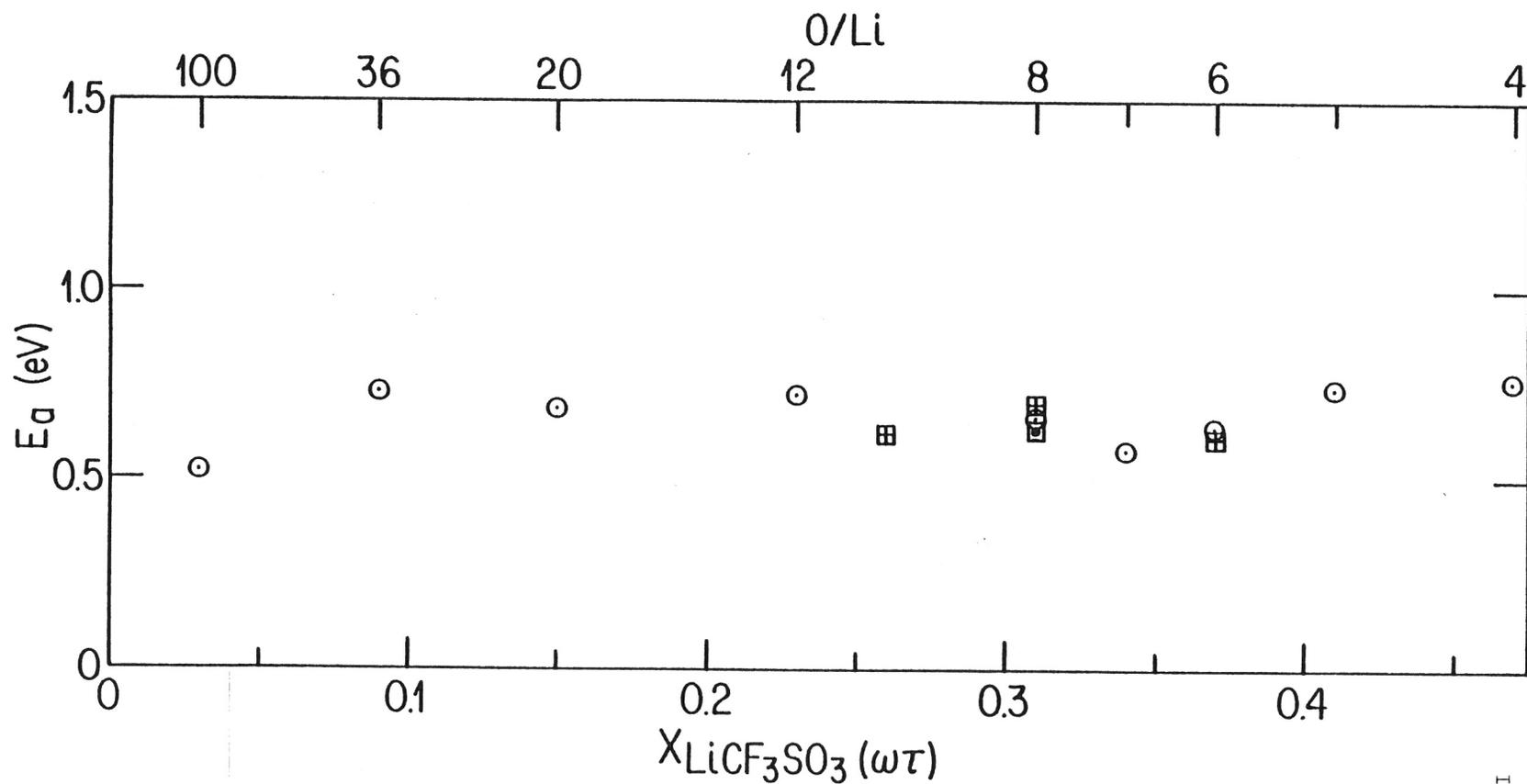


Figure II.6 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte  $\boxplus$  (19),  $\boxdot$  (11) et nos résultats  $\odot$ . Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .

électrolytes POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, de fractions massiques en sel supérieures à  $X \approx 0.05$ , donc biphasés, qu'un seul mécanisme de transport ionique est déterminant. L'énergie d'activation apparente de ce mécanisme est d'environ 0.7 eV. Pour le seul électrolyte monophasé amorphe dans ce domaine de température, soit POE<sub>100</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, l'énergie d'activation apparente est environ 0.5 eV. Pour des températures inférieures aux températures de transition, la cinétique de recristallisation ainsi que les différentes macrostructures cristallines, peuvent avoir un effet significatif sur les valeurs des conductivités mesurées, et par conséquent sur les valeurs des énergies d'activation des mécanismes apparents de conduction.

Sur la figure II.7, les variations isothermes de  $\sigma$  en fonction de la fraction massique de sel dans l'électrolyte sont présentées pour diverses températures supérieures à 60°C. Deux maximums de conductivité sont observés; l'un à  $X \approx 0.03$  ( $O/Li \approx 100$ ) et l'autre à  $X \approx 0.16$  ( $O/Li \approx 18$ ). Deux modèles phénoménologiques ont été proposés (8, 9, 10) pour décrire et prévoir les variations de la conductivité des électrolytes polymères, en fonction de la température et de la teneur en sel. Ces modèles ne peuvent pas décrire les dépendances observées (fig. II.7).

Nous devons à Gorecki (9) d'avoir bien énoncé l'ambiguïté relative au mécanisme de conduction du système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Ce système présente une composition biphasée, cristalline-amorphe, lorsque  $T > 60^\circ\text{C}$ . La mobilité ionique n'est importante qu'au sein de la phase amorphe. Toutefois, ces électrolytes ont un comportement apparent de type Arrhénius, plutôt que VTF. Ratner (23) mentionne que, si les mouvements moléculaires de grande amplitude sont empêchés, comme dans le cas des polymères très cristallins, la dépendance de l'entropie de configuration en fonction de la température sera faible et impose un comportement de type Arrhénius. À l'aide du diagramme de phase (fig. II.1) nous pouvons évaluer les proportions relatives des phases amorphe et cristalline présentes, pour  $T > 60^\circ\text{C}$ . Pour le POE<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, au moins 50% en volume de l'électrolyte est amorphe. Cette situation nous semble limite pour appliquer l'argumentation de Ratner (23). Il convient toutefois de prendre en compte l'effet dû à la présence de phase cristalline isolante dans un mélange biphasé. Selon Gorecki (9), Berthier et al. (16) et Minier et al. (10) la fraction

volumique corrigée de phase amorphe conductrice, est définie par l'équation,

$$L(T) = 1/2 [ 3A(T) - 1 ] \quad [\text{II.3}]$$

où  $A(T)$  est la proportion de phase amorphe, évaluée à partir du diagramme de phase. Selon cette équation,  $L(T)$  est égal à 0 lorsque  $A(T)$  est égal à  $1/3$ .

L'équation [II.3] issue des modèles de Landauer, de conductivité d'alliage métalliques binaires, ne s'applique rigoureusement, selon l'auteur (24), qu'aux structures simples de type sphérique. Ce modèle est, toujours selon Landauer (24), inapplicable à des structures dendritiques imbriquées. Les structures cristallines observées pour les systèmes POE-MX montrent bien la complexité géo-morphologique des électrolytes lorsque ceux-ci sont partiellement cristallins. Des modèles simples traduits par des équations du type [II.3] ne s'appliquent que qualitativement sur des domaines limités de température et de composition.

Ainsi l'équation de modélisation suivante proposée dans la littérature (9, 10, 16), ne peut s'appliquer dans le cas d'isothermes,

$$\sigma = L(T) N(T) / a(T) T \quad [\text{II.4}]$$

puisque  $T$ ,  $a(T)$  et  $N(T)$  sont constants, et que  $\sigma$  ne dépend que de  $L(T)$ , qui varie entre  $-0.5$  et  $1$  pour l'ensemble du domaine de concentration. Sorensen et Jacobsen (8) proposent un autre modèle simple qui ne tient toutefois pas compte de paramètres importants tels la variation de la mobilité des ions en fonction de la concentration en sel de la phase amorphe conductrice. Les énergies d'activation du mécanisme de conduction, calculées à partir de leurs résultats expérimentaux sont dépendantes de la concentration en sel, ceci contrairement aux résultats rapportés précédemment (19) et à ceux de la présente étude (6, 7). En addition, les coefficients de diffusion du  $\text{Li}^+$  et du  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  mesurés par RMN par Mali et al. (25) montrent que le cation et l'anion sont mobiles, et que les énergies d'activation des coefficients de diffusion des ions sont

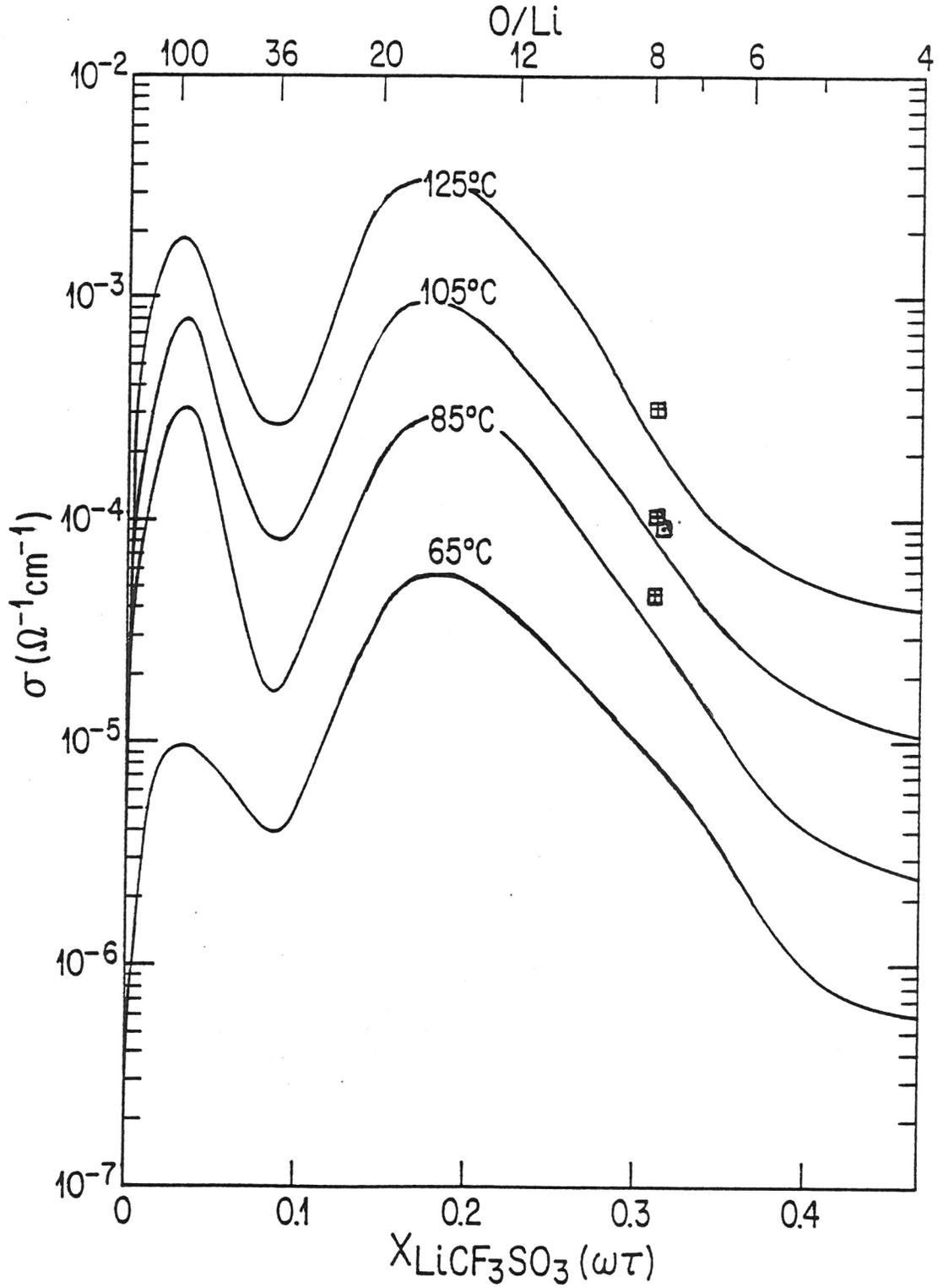


Figure II.7 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte,  $\square$  (19),  $\circ$  (11) et nos résultats (—).

plus faibles que l'énergie d'activation de la conductivité. Une étude non-modélistique (26) a suggéré que la mobilité anionique, dans les électrolytes à base de POE-LiX, soit dépendante de la viscosité de la phase amorphe. Toutefois, cette approche ne rend pas compte de façon simple et complète, du mécanisme régissant la conductivité ionique des électrolytes polymères à base de POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

Nos travaux confirment le rôle prépondérant que nous avons identifié (26), de la phase amorphe sur la conductivité ionique des électrolytes polymères (POE-MX). En plus de montrer que les modèles empiriques issus de l'approche "électrolytes solides", proposés jusqu'à date, ne peuvent s'appliquer.

### II-2.1: Système POE anionique-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Du POE pur de masse moléculaire moyenne voisine de 1000 k (27), obtenu par synthèse anionique\* a été utilisé avec du LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> pour élaborer des électrolytes dans des rapports molaires de O/Li = 8, 12, 20 et 100. Ceux-ci ont été, par la suite, caractérisés par des mesures de conductivité AC. Nous rapportons sur la figure II.8 les variations de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Ces matériaux ont un comportement similaire à celui observé pour les électrolytes de même rapports molaires mais obtenus à partir de POE commercial. Nous observons deux zones de dépendance linéaire de  $\sigma$  versus ( $1/T$ ), délimitées par une variation brusque de la conductivité, à une température de transition correspondante à celles prévues par le diagramme de phase (fig. II.1). Toutefois les valeurs des conductivités pour les POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, sont généralement inférieures aux conductivités mesurées pour les matériaux commerciaux à température et composition équivalente. Tout comme les POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, les POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> montrent une dépendance entre l'amplitude de la variation de conductivité, à  $T = T_{\tau}$ , et la fraction

\* Synthèse réalisée par Dr. P.E. Harvey.

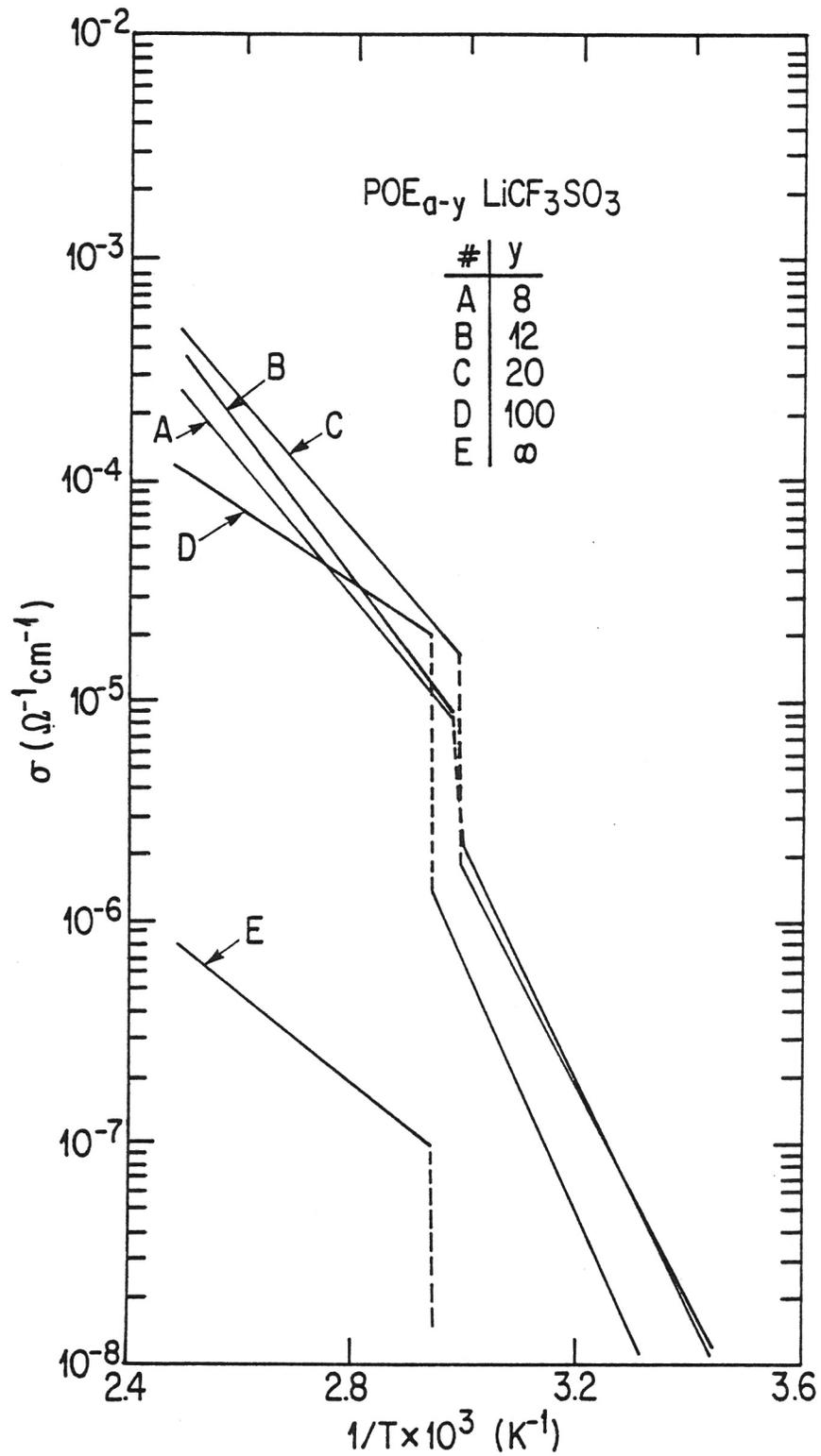


Figure II.8 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température pour des électrolytes à base de POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ayant des rapports molaires (y) variables.

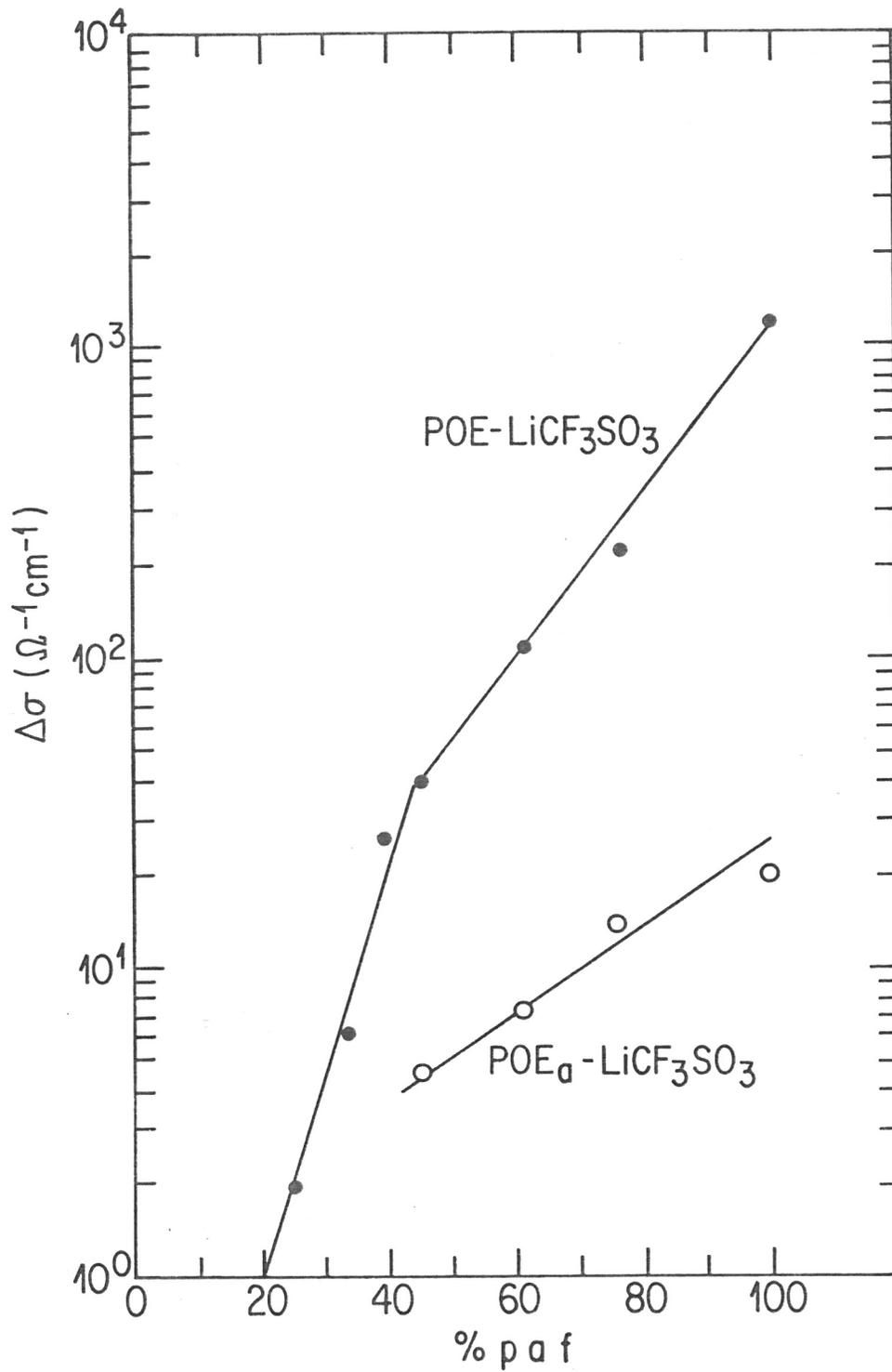


Figure II.9 Variation de l'amplitude du saut de conductivité ( $\Delta\sigma$ ) en fonction du % de phase amorphe formée (% paf) lors de la fusion eutectique, pour les systèmes POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (●) et POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (○).

volumique de phase amorphe formée par la fusion eutectique. Ceci est illustré sur la figure II.9, qui présente la variation de la conductivité ( $\Delta\sigma$ ) à la température de transition en fonction du pourcentage de phase amorphe formée (% paf) pour des électrolytes élaborés à partir de POE commercial et anionique. Pour ces deux matériaux il y a une dépendance linéaire du  $\ln(\Delta\sigma)$  en fonction du % paf, ceci confirme l'invalidité de l'équation [II.3]. Pour ce qui est des deux sections linéaires, obtenues pour les POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, les compositions des phases amorphes, interlamellaires et intercrystallines, imposées lors de la recristallisation des électrolytes peuvent justifier ce comportement, les cinétiques de recristallisation du POE et des P(OE<sub>3</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) étant différentes. Dans le cas où les électrolytes sont riches en sel, les phases amorphes imposées seront pauvres en sel si la cristallisation du composé défini P(OE<sub>3</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) est rapide. À l'inverse, pour des électrolytes pauvres en sel la cristallisation rapide du POE, enrichit en sel les phases amorphes imposées. Nos résultats indiquent aussi que des ions, dus aux résidus de catalyse, sont ségrégués vers les phases amorphes imposées.

Sur la figure II.10, nous présentons la variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction en fonction de la fraction massique en sel, pour les POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Pour les électrolytes biphasés  $E_a$  est approximativement constante et équivalente à la valeur d'énergie d'activation obtenue pour les électrolytes à base de POE commerciaux, quoique légèrement inférieure. Pour l'électrolyte monophasé amorphe qu'est le POE<sub>a100</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, la valeur de  $E_a$  est de  $\approx 0.32$  eV, comparativement à  $E_a = 0.5$  eV pour le POE<sub>100</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

Nous présentons à la figure II.11 les isothermes de conductivité pour les POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, tel qu'obtenu pour des températures supérieures aux températures de transition. Quoique partiel, ces isothermes traduisent bien les plus faibles variations de  $\sigma$  pour les POE<sub>a</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, comparativement au POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Nous y observons aussi qu'il n'y a pas de variation importante de la conductivité à faible concentration en sel.

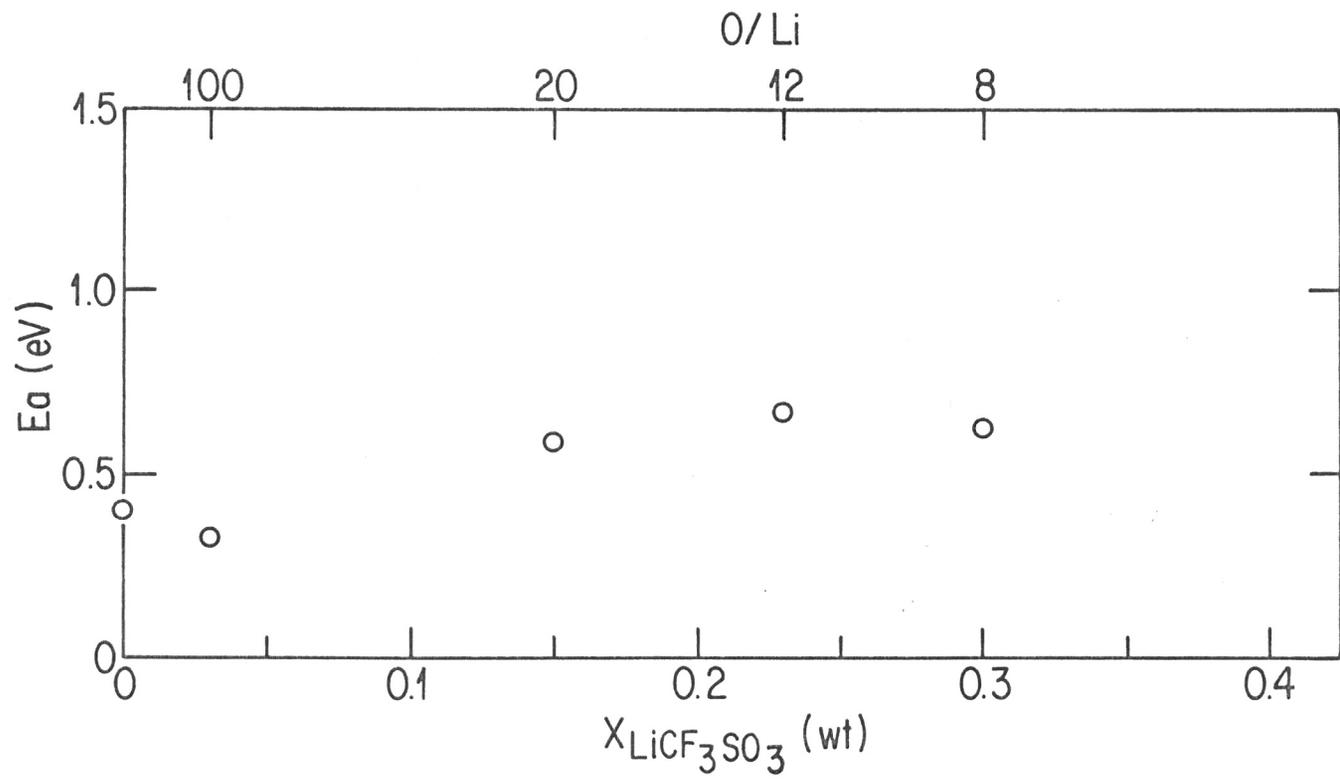
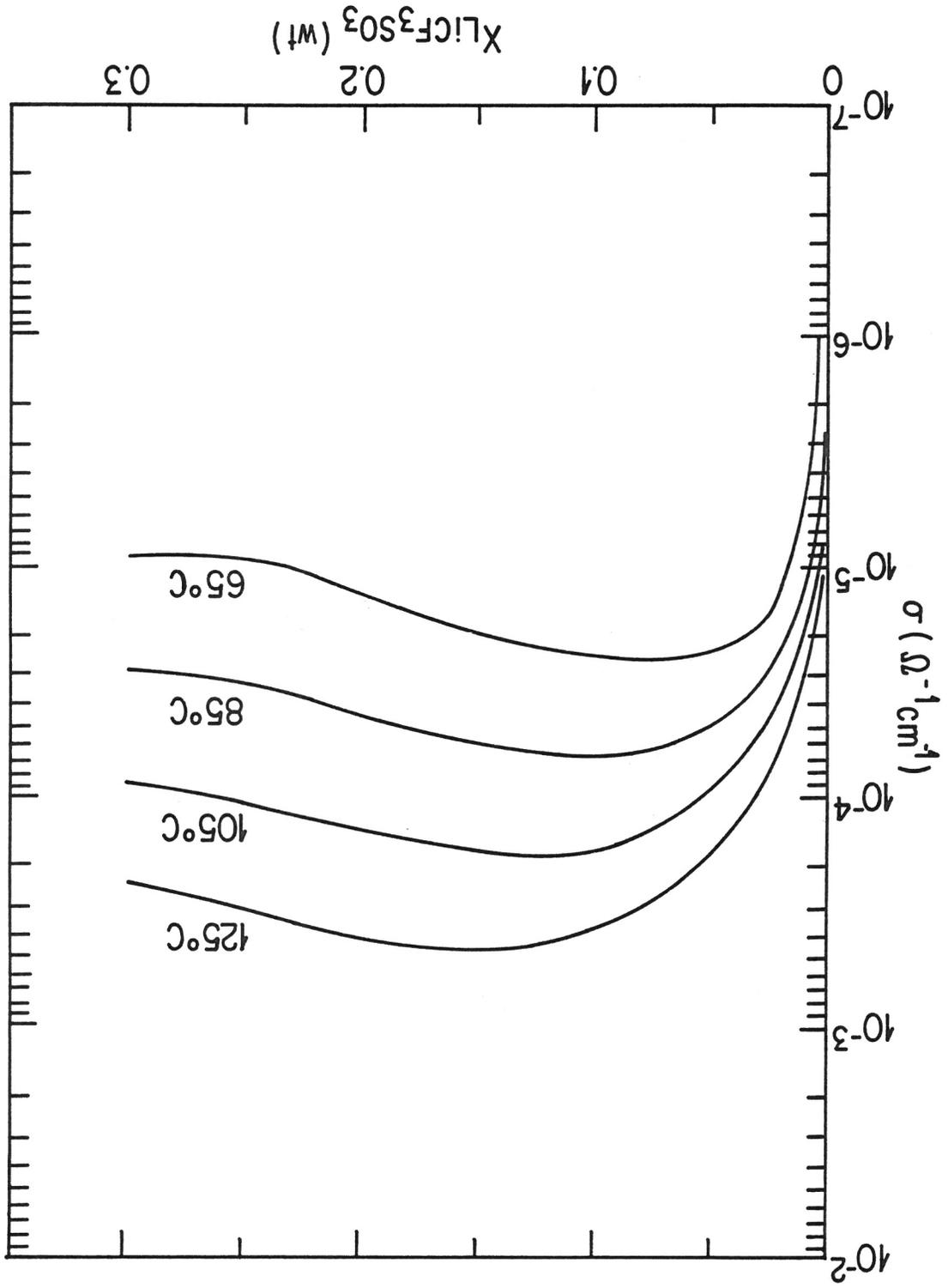


Figure II.10 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte, à base de POE-anionique. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .

Figure II.11 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte, à base de POE-anionique.



### II-3: Système POE-LiClO<sub>4</sub>

La figure II.12 regroupe l'ensemble des résultats de WAXS, obtenus à température ambiante, pour les électrolytes du système POE-LiClO<sub>4</sub> (6, 7). Comme le montre bien les histogrammes de la figure II.12, l'addition de sel a tout d'abord pour effet de faire apparaître des raies supplémentaires à celles du POE. Deux de ces raies, qui ne peuvent être confondues avec celles du POE, à  $2\theta = 0.18$  et  $0.29$  radian, sont déjà visibles sur le cliché du mélange POE<sub>20</sub>LiClO<sub>4</sub>. De plus, l'intensité de deux autres raies à  $2\theta = 0.26$  et  $0.39$  radian augmente aussi avec la concentration en sel, jusqu'à une concentration correspondante à celle du mélange POE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>. Il est important de noter, à cette stoechiométrie, l'absence de toute diffraction due au POE pur. Pour des concentrations supérieures en sel, à POE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>, on observe l'apparition de plusieurs nouvelles raies. Les plus intenses se situent vers  $2\theta = 0.21$ ,  $0.40$  et  $0.42$  radian. Elles ne correspondent pas aux raies du sel de lithium, LiClO<sub>4</sub>. L'intensité de ces raies croît proportionnellement à la concentration en sel, tandis que l'intensité des raies dues au POE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> décroît. Pour le mélange POE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>, on ne peut plus observer les raies caractéristiques du mélange POE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>.

Le système POE-LiClO<sub>4</sub> ne conduit pas à la formation d'un composé défini de rapport molaire de 4. Entre autres, des composés définis, cristallins, de stoechiométries P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) et P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>) sont formés. En se rapportant de nouveau à la figure II.12, nous remarquons que l'addition subséquente de sel au P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) ne conduit pas à l'obtention des raies de diffraction caractéristiques du sel pur. Tel qu'observé, le cliché de diffraction du mélange POE<sub>2</sub>LiClO<sub>4</sub>, semble indiquer la présence d'un nouveau complexe dont les deux raies les plus intenses seraient à  $2\theta = 0.20$  et  $0.39$  radian. Il apparaît donc que le système POE-LiClO<sub>4</sub> donne lieu à la formation d'au moins trois composés définis de stoechiométries différentes (6, 7). Gorecki (9) suite à la caractérisation d'un mélange POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>, par DSC et RMN, mentionne la possibilité de l'existence de deux complexes cristallins ayant des concentrations en LiClO<sub>4</sub> différentes.

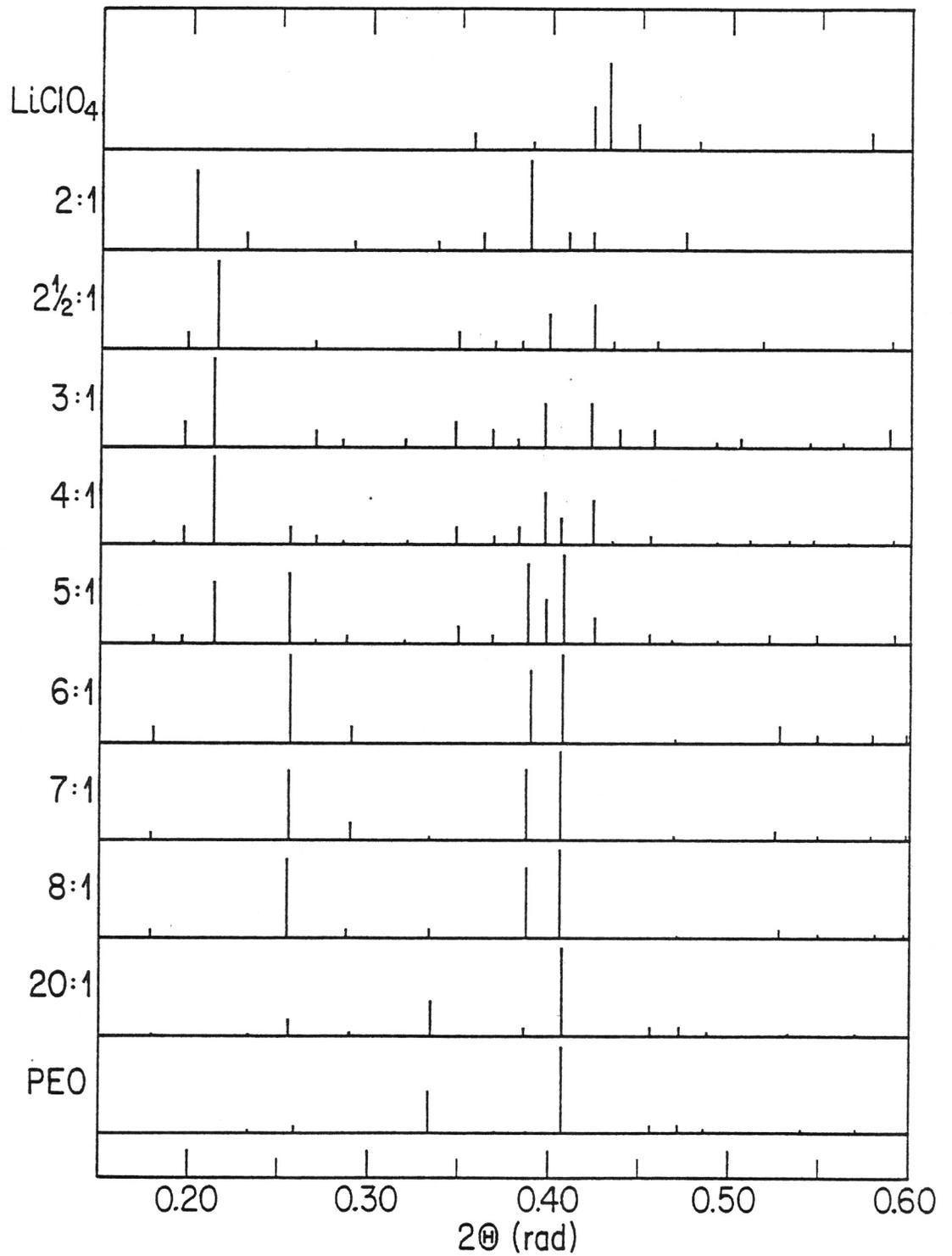


Figure II.12 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-LiClO<sub>4</sub>.

Les transitions de phase observées à la chauffe par microscopie, pour divers électrolytes du système POE-LiClO<sub>4</sub> sont présentées à la figure II.13. Ces résultats indiquent la présence d'un composé défini P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>), fondant vers 85°C, en accord avec les résultats de WAXS. Ce composé défini forme avec le POE, un eutectique dont la température de fusion est ≈ 50°C. L'eutectique se situe vers une composition de POE<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub>. Toutefois la présence d'un eutectique n'est pas observée entre les composés définis P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>) et P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>). Dans ce cas on observe plutôt un monotectique, c'est-à-dire le cas limite où la composition eutectique se confond avec la composition d'un des deux constituants (6, 7). La température eutectique est donc la température de fusion du P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>). La courbe de solubilité du P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) est relativement abrupte au voisinage de cette composition. Cette courbe ascendante converge vers la valeur de la température de fusion du P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>), soit 160°C. Les électrolytes dont la concentration en sel est supérieure au P(OE<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) n'ont pas été étudiés en microscopie.

Il nous apparaît important de souligner ici, suite à la publication des travaux de Weston et Steele (22) qui rapportent des comportements différents en conductivité et en DSC, pour des électrolytes POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> qualifiés de "low purity" et "high purity", que ces appellations ont été introduites à tort. Depuis plusieurs auteurs ont utilisés, par analogie, les appellations "low purity" et "high purity" pour décrire leurs électrolytes. Une analyse des résultats de Weston et Steele (22) à la lumière des diagrammes de phase des systèmes POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et POE-LiClO<sub>4</sub> que nous avons établis, nous permet d'identifier une erreur probable qui aurait conduit à cette différenciation. Weston et Steele (22) ont rapporté des comportements distincts pour des POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> élaborés à l'air avec des solvants "anhydre high purity" et un solvant "low purity". Notons que leurs analyses par infra-rouge démontrent que les solvants "high purity" contenaient plus d'eau que le solvant "low purity". Le tableau II.1 résume les principales caractéristiques des deux groupes d'électrolytes (19, 22). Il apparaît que l'électrolyte "low purity" se comporte en tout point de façon semblable au POE<sub>11</sub>Li-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. De plus, compte tenu des différences de masses moléculaires du LiClO<sub>4</sub> et du LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, les poids prédéterminés de POE et de LiClO<sub>4</sub> pour obtenir un

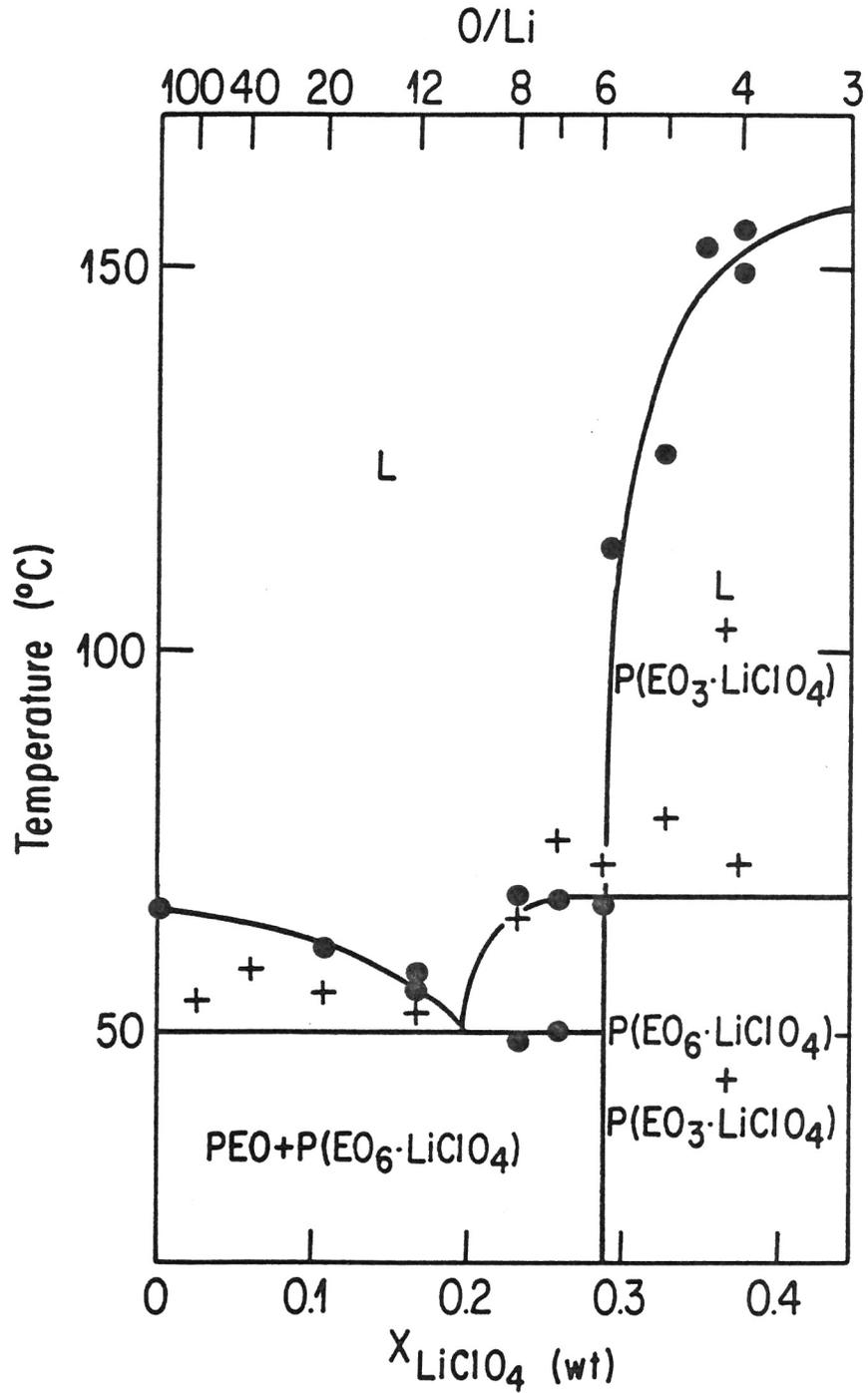


Figure II.13 Lieu des transitions observées, par microscopie optique ● , et par conductivité + , et diagramme de phase (—) pour le système POE-LiClO<sub>4</sub>.

Tableau II.1

	Low purity POE <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub>	High purity POE <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub>	POE <sub>11</sub> LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>
DSC 1ère transition (°C)	58	50	60
DSC 2ième transition(°C)	137	60	138
Cinétique de recristallisation	rapide	lente	rapide
Régime de conductivité	Arrhénus	VTF	Arrhénus
E <sub>a</sub> de conductivité (eV)	0.65	0.04	0.7

O/Li = 8 conduisent à un O/Li = 11 si le LiClO<sub>4</sub> est substitué par du LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Ces indications nous portent à croire que les électrolytes "low purity" (19, 22) de POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> ont été confondues avec des électrolytes de composition POE<sub>11</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Rappelons que les échantillons utilisés dans notre étude, ont été élaborés et conservés dans des conditions anhydres. Nos résultats (6, 7) décrivent correctement le comportement des électrolytes à base de POE-LiClO<sub>4</sub>. Tel qu'observé par microscopie optique, et en accord avec le diagramme de phase de la figure II.9, le mélange POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> fond majoritairement à la température eutectique pour ensuite dissoudre lentement le P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>) qui subsiste. La fin de la dissolution se produit vers 68°C. Berthier et al. (16) ont aussi rapporté qu'un mélange POE<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>, préparé dans des conditions anhydres, est totalement amorphe aux températures supérieures à la température de fusion du POE. Nos résultats sont aussi en accord avec ceux de Farrington et al. (28) et de Weston et Steele (19) pour ce qui est de l'efficacité d'un séchage à ≈ 100°C sous vide partiel pour éliminer l'eau des électrolytes.

Les électrolytes à base de POE-LiClO<sub>4</sub> ont été caractérisés par des mesures de conductivité AC. Les courbes de  $\sigma$  en fonction de (1/T), pour les diverses compositions étudiées, sont présentées sur la figure II.14. Ces

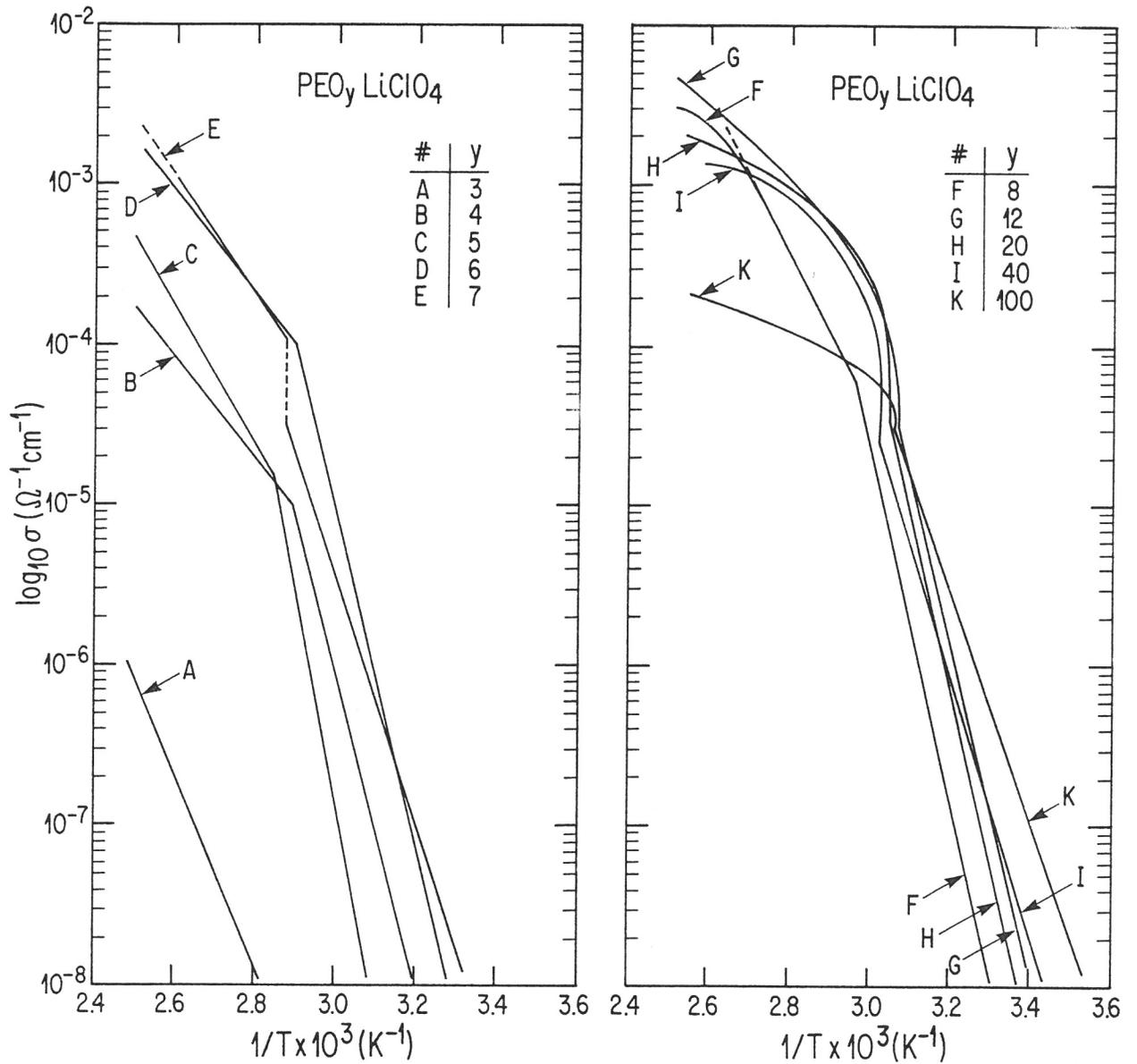


Figure II.14 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de PEO-LiClO<sub>4</sub> ayant des rapports molaires (y) variables.

valeurs de conductivité ont été obtenues lors de la première montée en température, pour des électrolytes ayant atteint un taux stable de cristallinité. Pour les températures inférieures aux températures de transition, la variation de  $\sigma$  en fonction de  $(1/T)$  présente une dépendance linéaire, correctement décrite par l'équation [II.1], et ce pour toutes les compositions étudiées. Les valeurs des températures de transition ont été rapportées sur la figure II.12. Il y a correspondance entre ces températures de transition et les températures de transition de phase prévues par le diagramme de phase (fig. II.12). Pour les températures supérieures aux températures de transition, la variation de  $\sigma$  en fonction de  $(1/T)$  peut être décrite par l'équation [II.1], pour les électrolytes ayant des  $O/Li$  inférieures à  $\approx 7$ ; soit les électrolytes biphasés. Pour les électrolytes moins concentrés (i.e.  $O/Li > 7$ ), les résultats expérimentaux montrent une dépendance linéaire, si l'on considère un saut dans la valeur de la conductivité à la température de transition. Vu la plage quelque peu restreinte de températures étudiées, les coefficients de linéarité obtenus sont près de 1 ( $r > 0.95$ ). Ceci même si ces électrolytes sont des matériaux monophasés amorphes, à  $T > T_{\tau}$ . Les énergies d'activation apparentes calculées [eq. II.1] sont présentées à la figure II.15, en fonction de la fraction massique en sel. On observe que  $E_a$  est approximativement constante et égale à  $\approx 0.7$  eV pour des fractions massiques de sel comprises entre 0.25 et 0.4. Pour les électrolytes dont la fraction massique en sel est inférieure à 0.25, soit les électrolytes monophasés amorphes à  $T > 60^{\circ}C$ , l'énergie d'activation apparente varie avec la fraction massique en sel.

La figure II.16 présente des variations isothermes de la conductivité en fonction de la fraction massique en  $LiClO_4$  de l'électrolyte à  $T > 60^{\circ}C$ . Comme les électrolytes à base de  $POE-LiCF_3SO_3$ , les électrolytes à base de  $POE-LiClO_4$  ont des conductivités élevées en milieu dilué, et présentent aussi un maximum pour des fractions massiques en sel de  $\approx 0.18$  ( $O/Li \approx 12$ ). Cette dernière analogie est probablement fortuite puisque dans le cas des  $POE-LiCF_3SO_3$ , nous avons un système biphasé à  $X \approx 0.18$ , sur la plage de température comprise entre  $65^{\circ}C$  et  $125^{\circ}C$ . Tandis que pour le système  $POE-LiClO_4$ , à  $X \approx 0.18$ , l'électrolyte est monophasé (amorphe) pour la

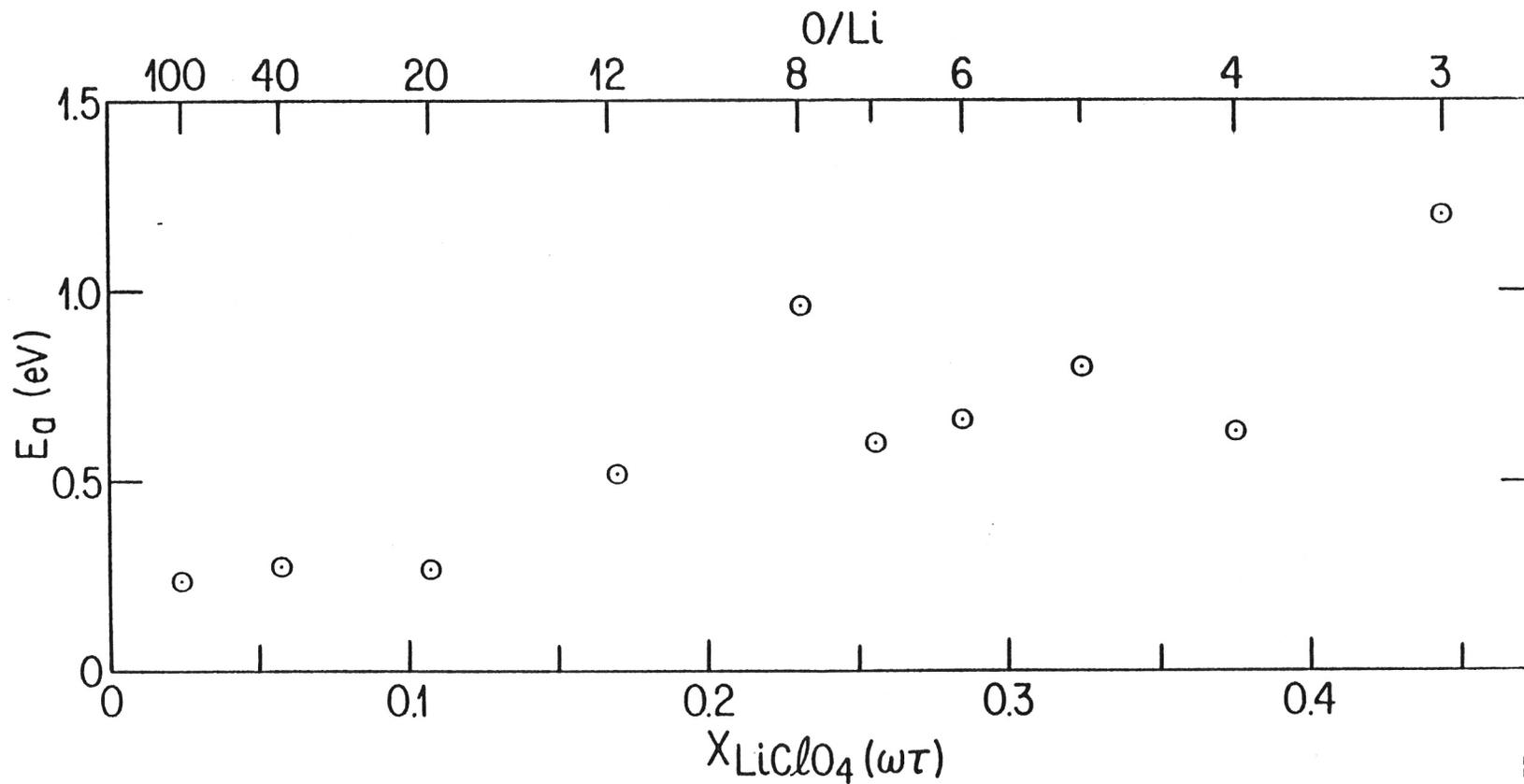


Figure II.15 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ .

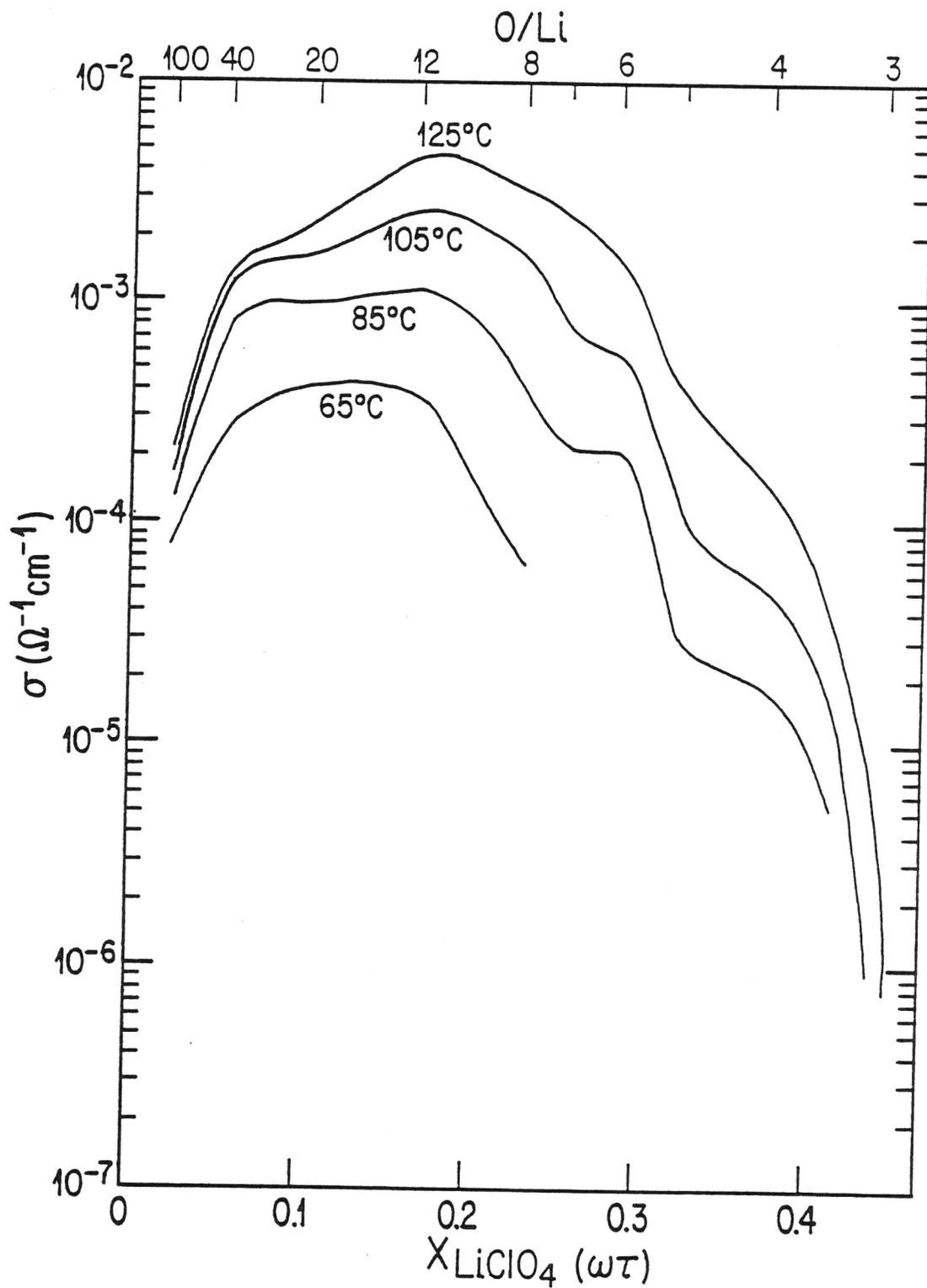


Figure II.16 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte.

même plage de température. Nous observons aussi (fig. II.16) que la conductivité du composé défini  $P(OE_6LiClO_4)$  présente un maximum. La rétention à l'état fondu d'une conformation de chaîne favorisant la mobilité des ions pourrait être responsable de ce maximum. Une augmentation de la température à  $T > 105^\circ C$ , provoque une diminution marquée de l'ampleur du maximum observé à  $x \approx 0.3$ .

### II-3.1: Système POE anionique-LiClO<sub>4</sub>

Des électrolytes à base de POE anionique et de  $LiClO_4$  ont été caractérisés par des mesures de conductivité AC. Les POE anioniques utilisés ont été décrits à la section II-2.1. Les courbes de  $\sigma$  en fonction de  $(1/T)$ , pour les diverses fractions massiques de sel étudiées, sont présentées sur la figure II.17. Ces courbes sont similaires à celles obtenues pour les électrolytes à base de POE commercial, pour les compositions équivalentes. Elles sont correctement décrites par l'équation [II.1]. Les énergies d'activations apparentes calculées, pour  $T > 60^\circ C$ , sont rapportées sur la figure II.18. Pour les domaines de compositions et de températures où les électrolytes sont monophasés et amorphes, les  $E_a$  calculées pour les  $POE_a-LiClO_4$  sont identiques aux  $E_a$  calculées pour les  $POE-LiClO_4$ . Les  $E_a$  dans ces domaines montrent une dépendance par rapport à la concentration en sel de l'électrolyte. La figure II.19 présente les isothermes de conductivité pour les  $POE_a-LiClO_4$  en fonction de la fraction massique de sel dans l'électrolyte. Ces isothermes, quoique moins détaillés que ceux de la figure II.16, montrent aussi des conductivités élevées pour des électrolytes dilués. De façon générale la conductivité des  $POE_a-LiClO_4$  est supérieure à la conductivité des  $POE-LiClO_4$  pour les électrolytes de fraction massique en sel inférieure à  $\approx 0.10$ . Toutefois, elle est généralement inférieure à la conductivité des  $POE-LiClO_4$  lorsque la fraction massique en sel est supérieure à  $\approx 0.15$ .

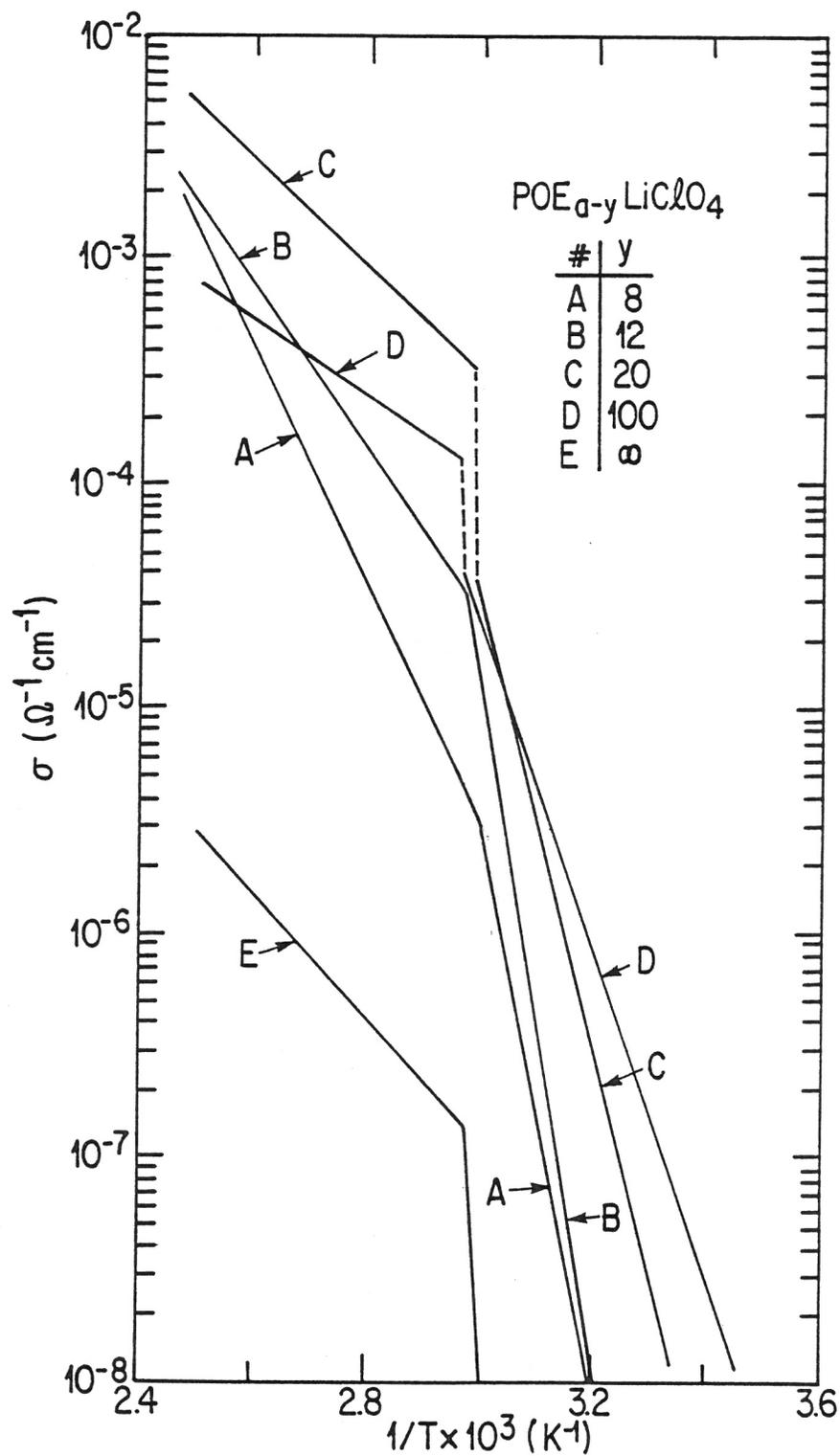


Figure II.17 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température pour des électrolytes à base de POE<sub>a</sub>-LiClO<sub>4</sub>, ayant des rapports molaires (y) variables.

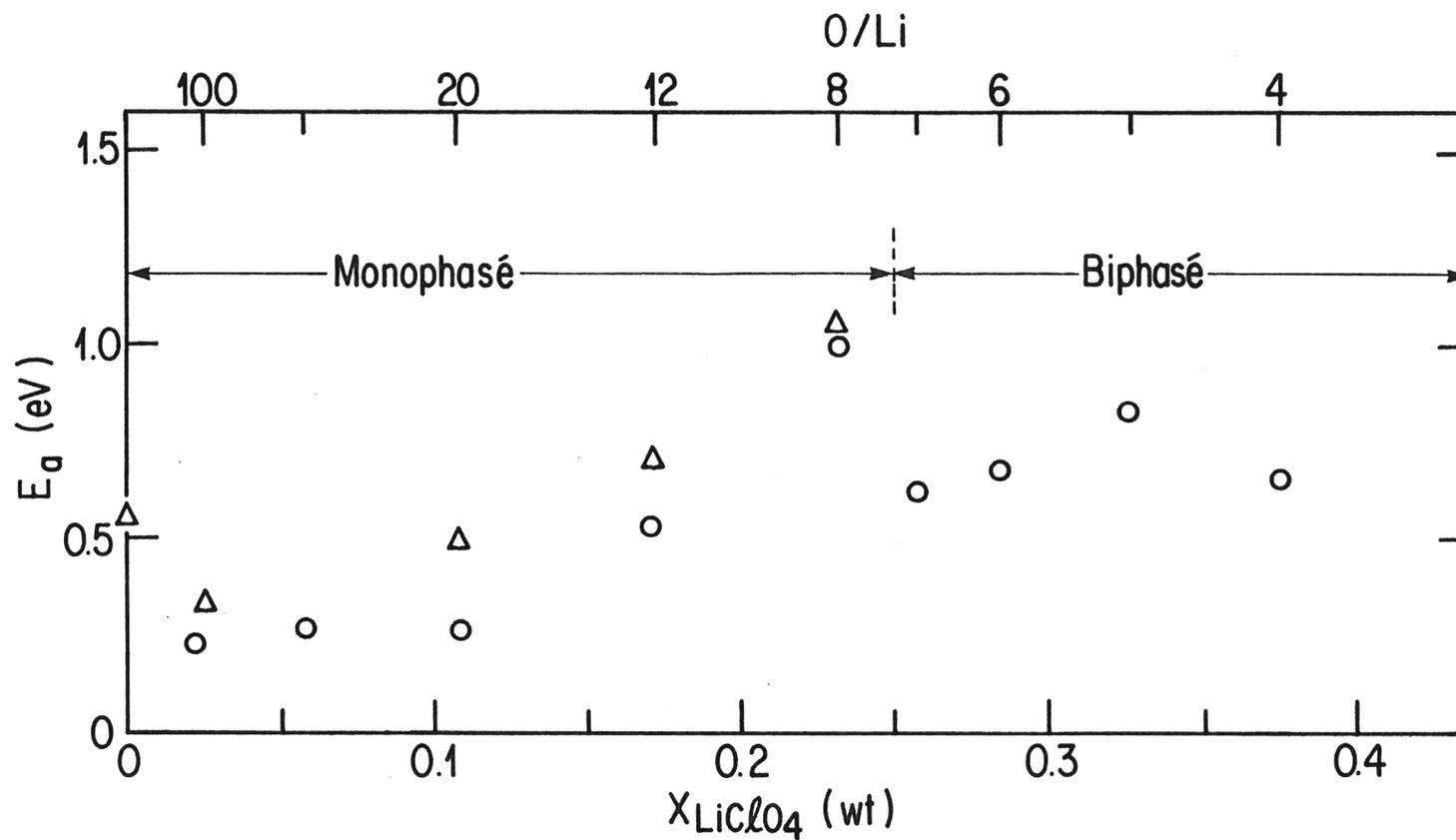
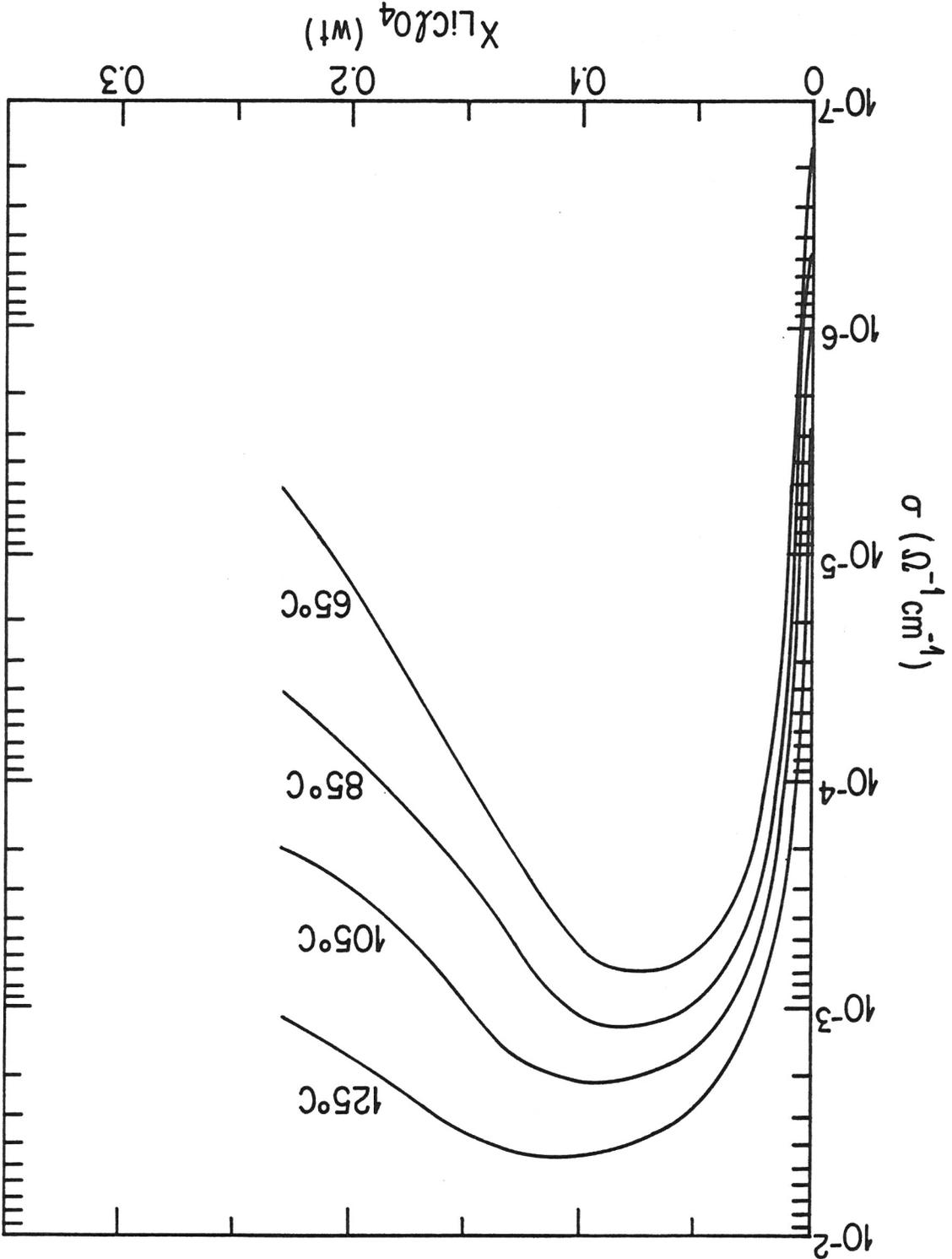


Figure II.18 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte à base de POE-anionique(△). Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .

Figure II.19 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte à base de POE-anionique.



#### II-4: Système POE-LiAsF<sub>6</sub>

Les histogrammes des clichés de WAXS du système POE-LiAsF<sub>6</sub> s'échellonnant du POE pur jusqu'au mélange POE<sub>3</sub>LiAsF<sub>6</sub> sont présentés à la figure II.20. Dans ce cas aussi, l'addition de sel provoque l'apparition de plusieurs nouvelles raies, différentes de celles des constituants purs. Les trois plus intenses sont situées à  $2\theta = 0.25, 0.38$  et  $0.395$  radian. Leur intensité croît avec l'augmentation de la teneur en sel des mélanges jusque vers un rapport molaire O/Li de 6-7. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'intensité diffractée par le POE, laquelle n'est plus détectable à partir du mélange POE<sub>7</sub>LiAsF<sub>6</sub>. Pour des concentrations en sel supérieures à POE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>, de nouvelles raies, différentes de celles du sel, apparaissent. Pour l'électrolyte POE<sub>3</sub>LiAsF<sub>6</sub>, les raies caractéristiques du POE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub> ne sont plus observées. Le système POE-LiAsF<sub>6</sub> montre donc un comportement similaire à celui du système POE-LiClO<sub>4</sub>, par la formation de deux composés définis de stoechiométries P(OE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>) et P(OE<sub>3</sub>LiAsF<sub>6</sub>) (6, 7).

Une observation qui vient confirmer la similitude entre les deux systèmes, POE-LiAsF<sub>6</sub> et POE-LiClO<sub>4</sub>, est l'isomorphisme d'un de leurs composés définis. En effet, comme le montre la figure II.21, le cliché de WAXS du composé défini P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>) est peu affecté lorsque l'anion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> est substitué par l'anion AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Ceci indique d'une part, que ces deux composés définis sont isomorphes, c'est-à-dire qu'ils possèdent la même structure cristalline, et d'autre part, que leurs paramètres de maille ont des valeurs très voisines. En fait, la figure II.21 indique que ces paramètres de maille sont légèrement plus grands dans le cas du composé défini P(OE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>). Ceci est en accord avec le volume estimé, légèrement supérieure de l'anion AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $V_{ClO_4} / V_{AsF_6} \approx 0.8$ ). La différence du pouvoir diffractant des deux anions peut expliquer la légère variation observée dans l'intensité relative des raies des deux composés définis (6, 7).

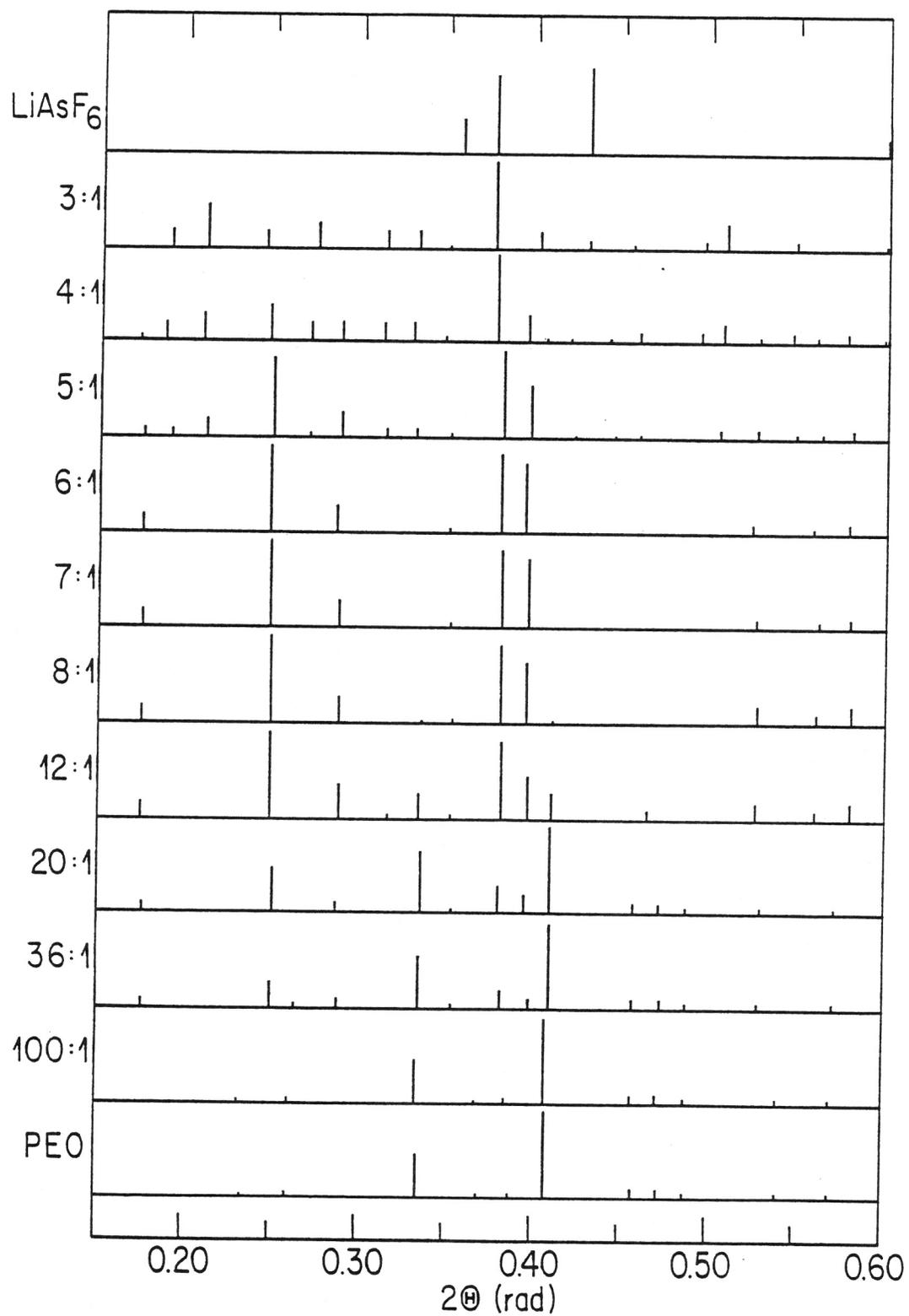


Figure II.20 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-LiAsF<sub>6</sub>.

Le comportement thermique des mélanges POE-LiAsF<sub>6</sub> corrobore les conclusions précédentes. En effet, tel que montré à la figure II.22, les différentes transitions observées par microscopie décrivent la formation d'un eutectique entre un composé défini, P(OE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>), et le POE pur. La température eutectique se situe aux environs de 55°C. La composition eutectique, approximativement POE<sub>22</sub>LiAsF<sub>6</sub>, est plus concentrée en sel que celle du système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Tout comme pour le système POE-LiClO<sub>4</sub>, on note une montée abrupte du liquidus du P(OE<sub>3</sub>LiAsF<sub>6</sub>). Il est à remarquer que la température de fusion du P(OE<sub>6</sub>LiAsF<sub>6</sub>), soit 136°C, est de ≈ 70°C supérieure à celle du P(OE<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>). Les électrolytes dont la teneur en sel est supérieure à POE<sub>5</sub>LiAsF<sub>6</sub> se sont révélés thermiquement instables lors des observations microscopique. Cette instabilité est aussi observée lors des mesures de conductivité. Elle est plus sévère en présence d'électrodes de lithium, et apparait même pour des électrolytes peu concentrés en sel. Elle se caractérise par le noircissement des électrolytes, de même que par une augmentation de la conductivité, en fonction du temps, à température constante lorsque T > 80°C.

La figure II.23 présente les courbes  $\sigma$  en fonction de (1/T), pour des électrolytes de rapports molaires compris entre 4 et 100. Ces courbes sont décrites par l'équation [II.1]. La courbe obtenue pour le POE<sub>4</sub>LiAsF<sub>6</sub> n'est présentée qu'à titre indicatif. La valeur élevée de l'énergie d'activation apparente pour cet électrolyte est due, du moins en partie, à sa dégradation thermique. Les valeurs des températures de transition observées en conductivité sont rapportées à la figure II.22. Elles correspondent aux températures de fusion de l'eutectique, pour les électrolytes dont la concentration en sel est supérieure à la composition eutectique (POE<sub>22</sub>LiAsF<sub>6</sub>) et à la température de fin de dissolution du POE pour les électrolytes moins concentrés. Nous notons aussi dans le cas des POE-LiAsF<sub>6</sub>, tout comme pour les POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, que l'amplitude de la variation de la conductivité, à la température de transition semble être proportionnelle à la fraction volumique de phase amorphe formée.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes, obtenues pour des températures supérieures aux températures de transition observées en conductivité, sont présentées à la figure II.24. Seul les électrolytes ayant

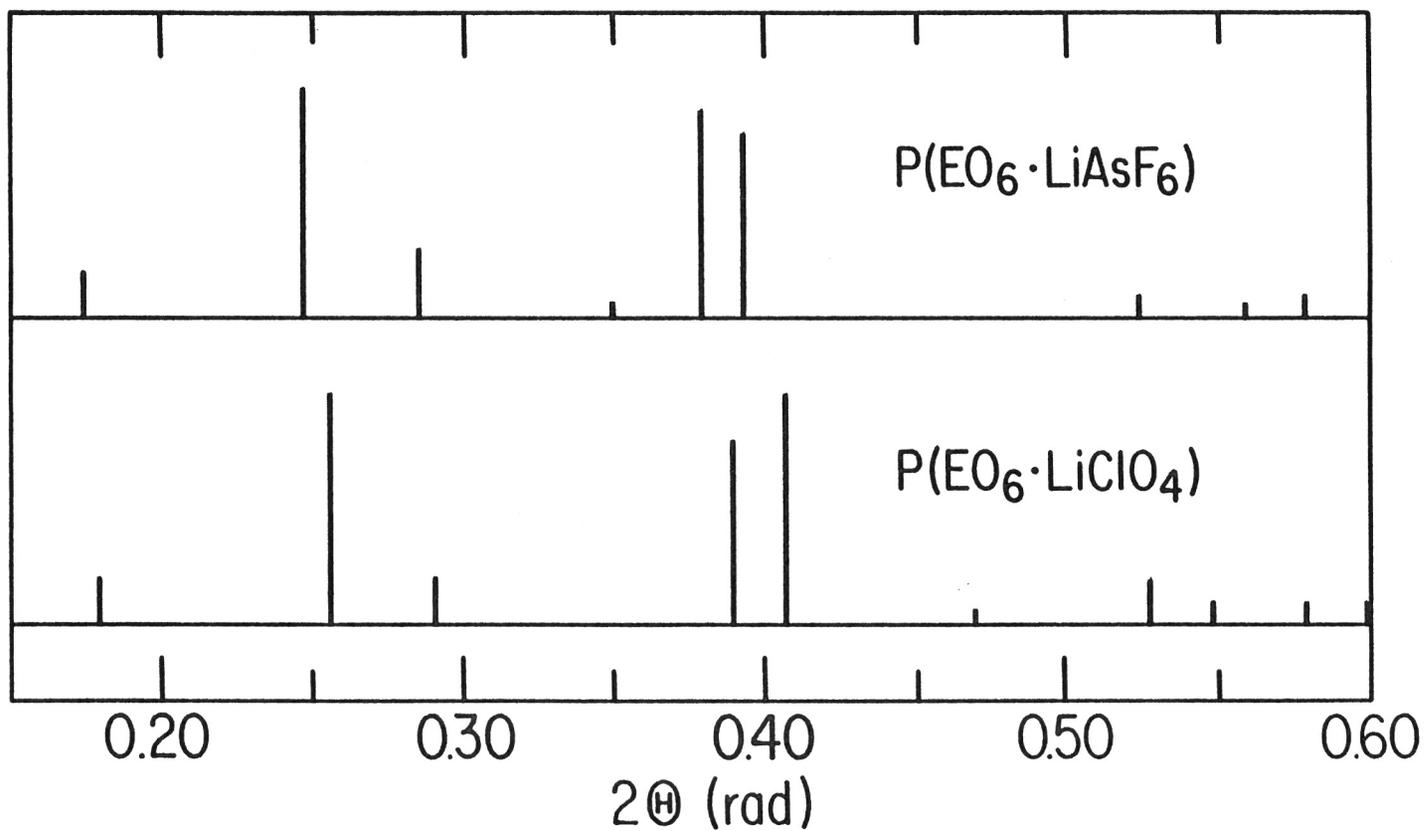


Figure II.21 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour les deux composés définis isomorphes,  $P(\text{OE}_6 \text{LiAsF}_6)$  et  $P(\text{OE}_6 \text{LiClO}_4)$ .

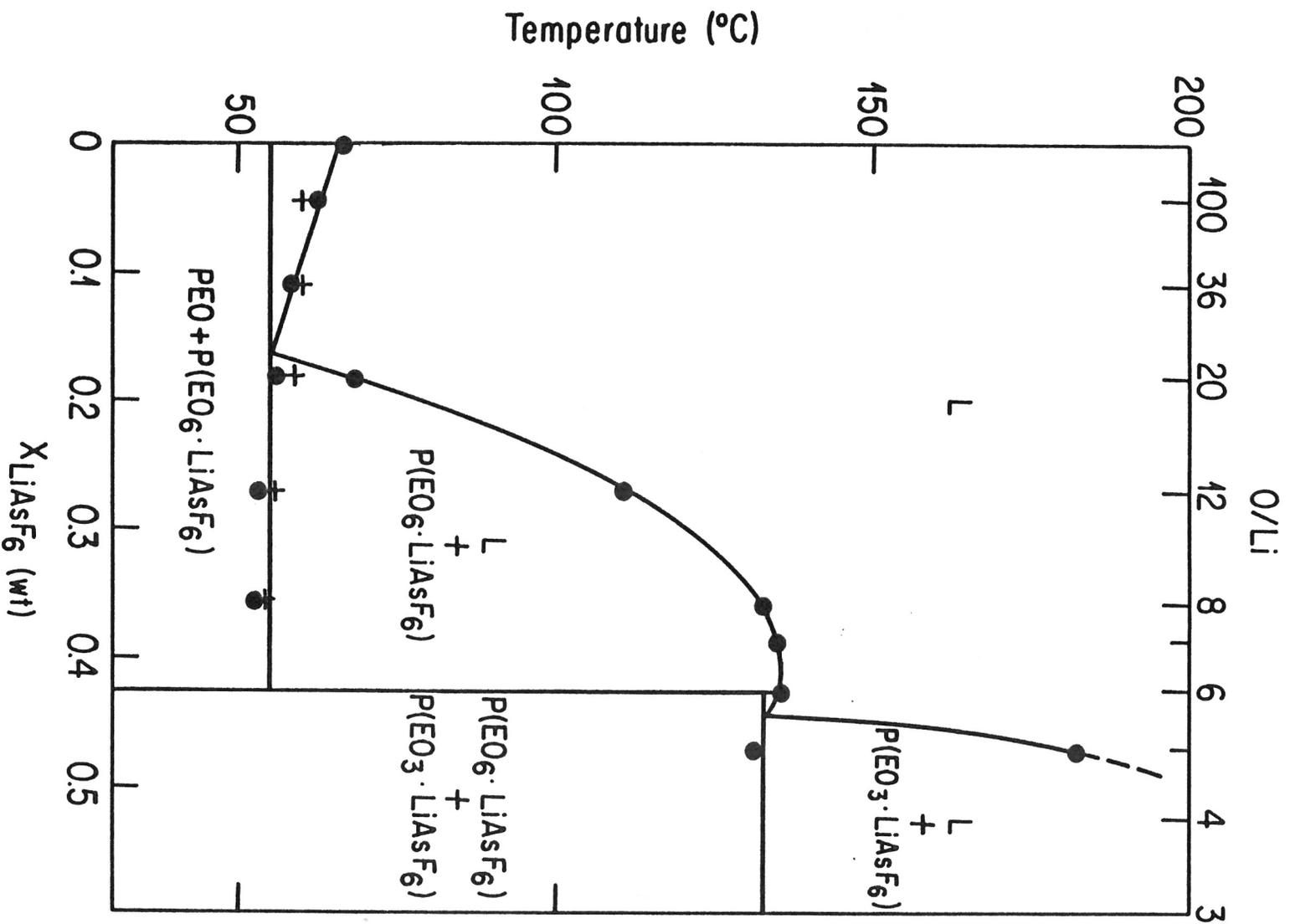


Figure II.22 Lieu des transitions observées, par microscopie optique ●, et par conductivité +, et diagramme de phase (—) pour le système POE-LiAsF<sub>6</sub>.

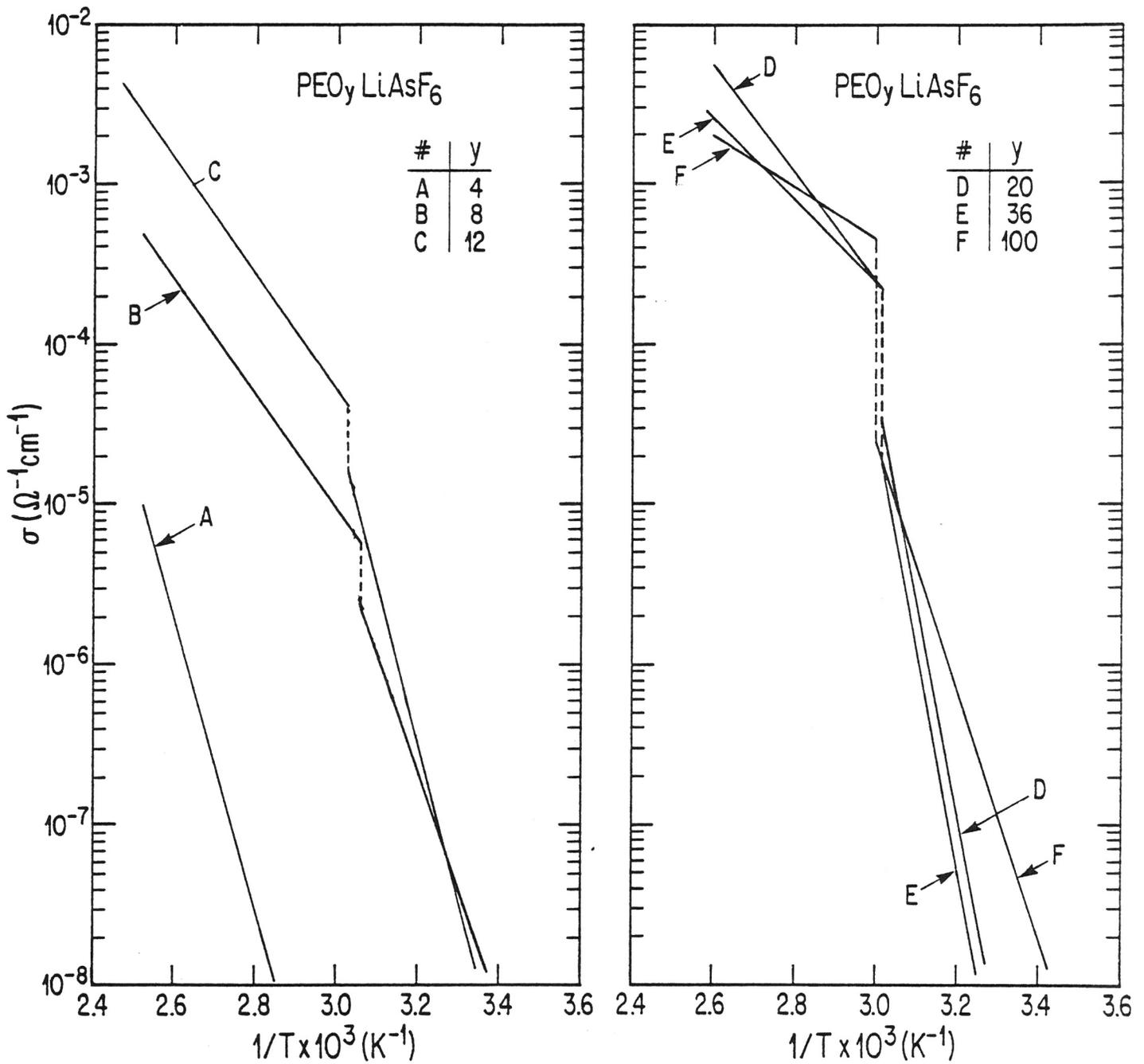


Figure II.23 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de  $\text{PEO-LiAsF}_6$  ayant des rapports molaires ( $y$ ) variables.

une fraction massique en sel inférieure à 0.35 ( $O/Li \approx 8$ ) sont considérés. L'instabilité préalablement mentionnée des électrolytes, induit une certaine irréproductibilité du comportement en conductivité. Ceci explique la marge d'incertitude plus grande pour les valeurs des énergies d'activation apparentes du mécanisme de conduction du système POE-LiAsF<sub>6</sub>. Une valeur approximativement constante, et d'environ 0.6 à 0.7 eV peut être retenue comme étant caractéristique, pour les électrolytes biphasés. Pour les électrolytes monophasés amorphes l'énergie d'activation apparente varie quelque peu selon la concentration en sel de l'électrolyte.

La figure II.25 montre les variations de  $\sigma$  en fonction de la fraction massique en sel. Ici encore, pour des électrolytes dilués, la conductivité présente un maximum. Un second maximum est observé vers  $X \approx 0.18$ , tout comme pour les deux systèmes précédents. L'instabilité des électrolytes nous empêche malheureusement de définir correctement la variation de  $\sigma$  pour des  $X > 0.35$ .

#### II-5: Système POE-NaI

Quoique les systèmes d'électrolytes à base de POE-NaI, ne soient pas à l'heure actuelle, considérés pour l'application "accumulateurs électrochimiques" dans la filière ACEP, ces électrolytes nous offrent la possibilité d'étudier simultanément par traçage radio-isotopique, les mobilités anionique et cationique. Ces électrolytes ont été caractérisés depuis peu, entre autre par DSC (2, 9, 10, 16, 29), par RMN (9, 16) et par conductivité AC (2, 16, 29, 30). Sur la figure II.26 nous rapportons les valeurs des températures de transitions obtenues à partir des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature (2, 9, 10, 16, 29, 30). Nous y rapportons aussi les valeurs des températures de transition que nous avons déterminées à partir d'observations microscopiques, en lumière polarisée, et à partir de mesures de conductivité AC (31).

L'analyse des résultats de WAXS (fig. II.27) nous permet de fixer à P(OE<sub>3</sub>NaI) la stoechiométrie du composé défini, en accord avec les résultats de Hibma (15) et de Gorecki (9). De façon équivalente aux systèmes

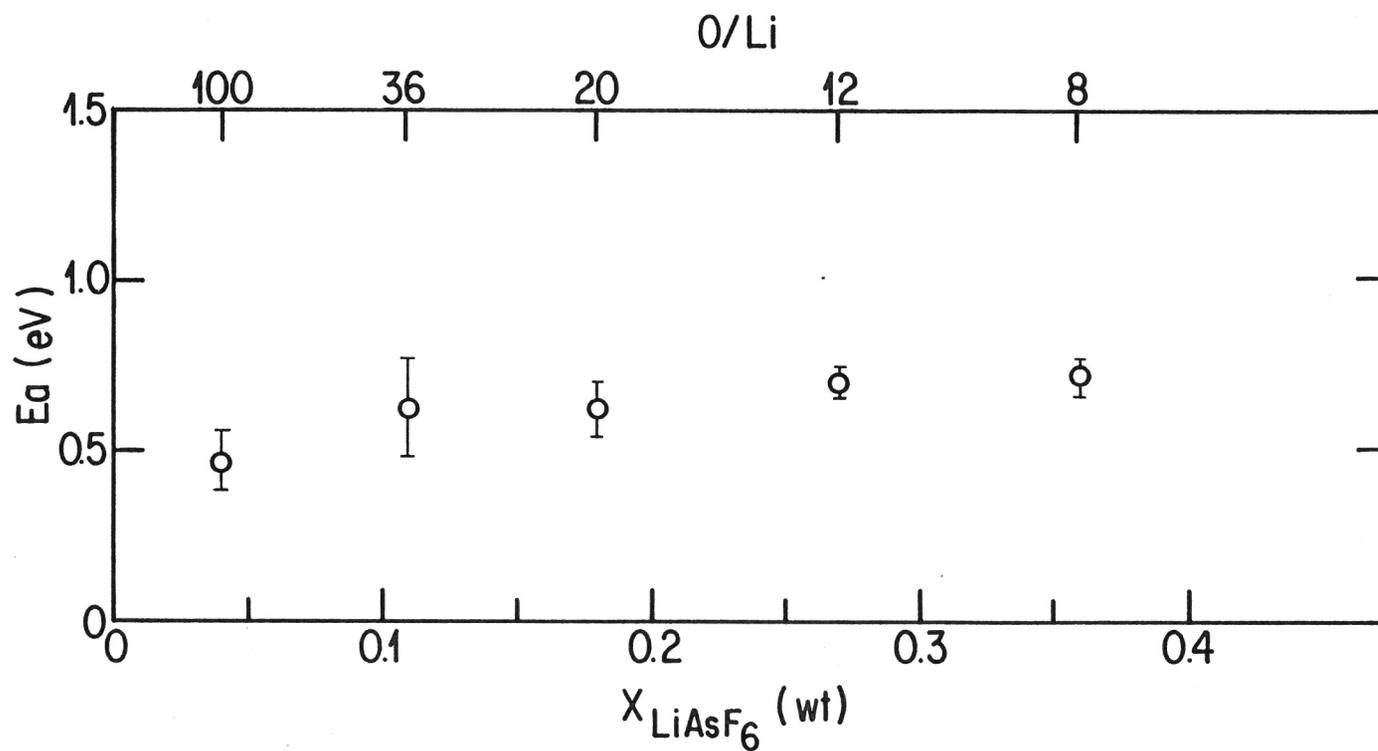


Figure II.24 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$  dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ . Pour  $X > 0.35$  les électrolytes sont thermiquement instables.

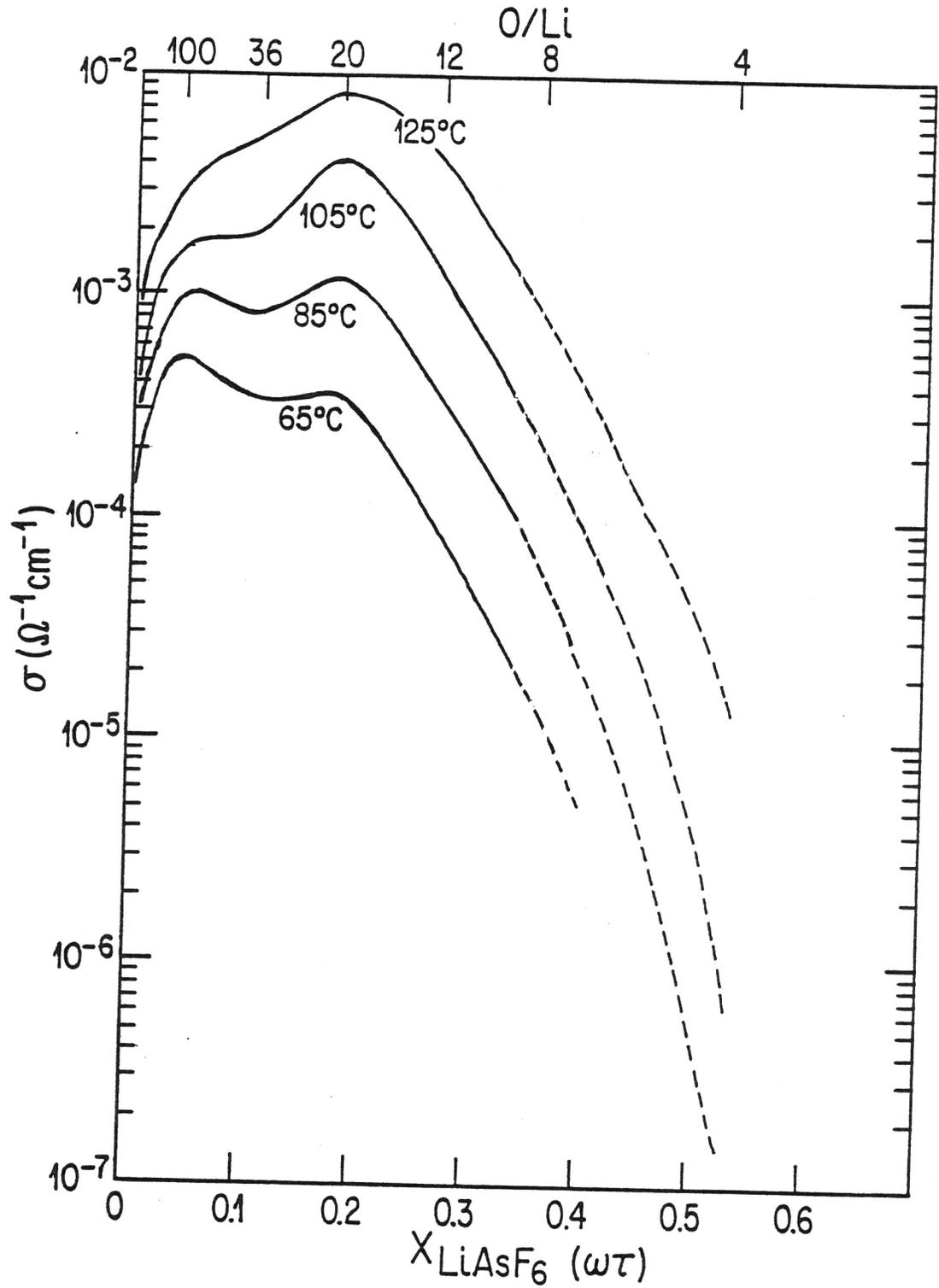


Figure II.25 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$ .

à base de sels de lithium, l'addition de NaI au POE fait apparaître des nouvelles raies supplémentaires aux raies caractéristiques du POE pur. Ceci est illustré sur la figure II.27, qui présente les histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-NaI.

À partir de cet ensemble de résultats, il nous est possible de tracer un diagramme de phase pour le système POE-NaI, figure II.26. Ce diagramme de phase est différent de celui proposé par Gorecki qui ne présente pas d'eutectique (9).

Le système POE-NaI est similaire aux systèmes POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et POE-LiI. Il présente qu'un seul composé défini de stoechiométrie P(OE<sub>3</sub>NaI) et un seul eutectique qui se forme entre le P(OE<sub>3</sub>NaI) et le POE, vers une composition de POE<sub>20</sub>NaI. La présence de la réaction eutectique n'a pas été rapportée antérieurement pour les POE-NaI. Toutefois Gorecki (9) et Minier et al. (10) ayant étudié, entre autres, les POE<sub>10</sub>NaI et les POE<sub>24</sub>NaI, ont rapporté des comportements distincts pour ces deux compositions; le POE<sub>24</sub>NaI ne présente en RMN et en DSC qu'une seule transition vers 50°C, tandis que le POE<sub>10</sub>NaI présente deux transitions l'une vers 55°C et l'autre vers 175°C. L'absence de transition à température plus haute que 50°C, pour le POE<sub>24</sub>NaI, entache le diagramme de phase présenté par Gorecki (9), d'une imprécision sur le lieu du liquidus. De plus, les résultats de DSC publiés par Chiang et al. (29) montrent pour des électrolytes dilués ( $O/Na > 10$ ), une seule transition, à basse température. Nos résultats expérimentaux confirment ces observations et nous permettent de soutenir la présence d'un eutectique tel que nous le présentons sur la figure II.26.

Sur cette même figure nous indiquons que le système POE-NaI forme une réaction péritectique vers 200°C, à une fraction massique en sel comprise entre 0.3 et 0.4. Lors de cette réaction l'électrolyte ( $X_{NaI} > 0.3$ ) se décompose pour précipiter du NaI dans une phase amorphe, dont la teneur en sel est supérieure à la composition péritectique. Ceci a été observé par microscopie ainsi que par Chiang et al. (29). Une étude attentive de

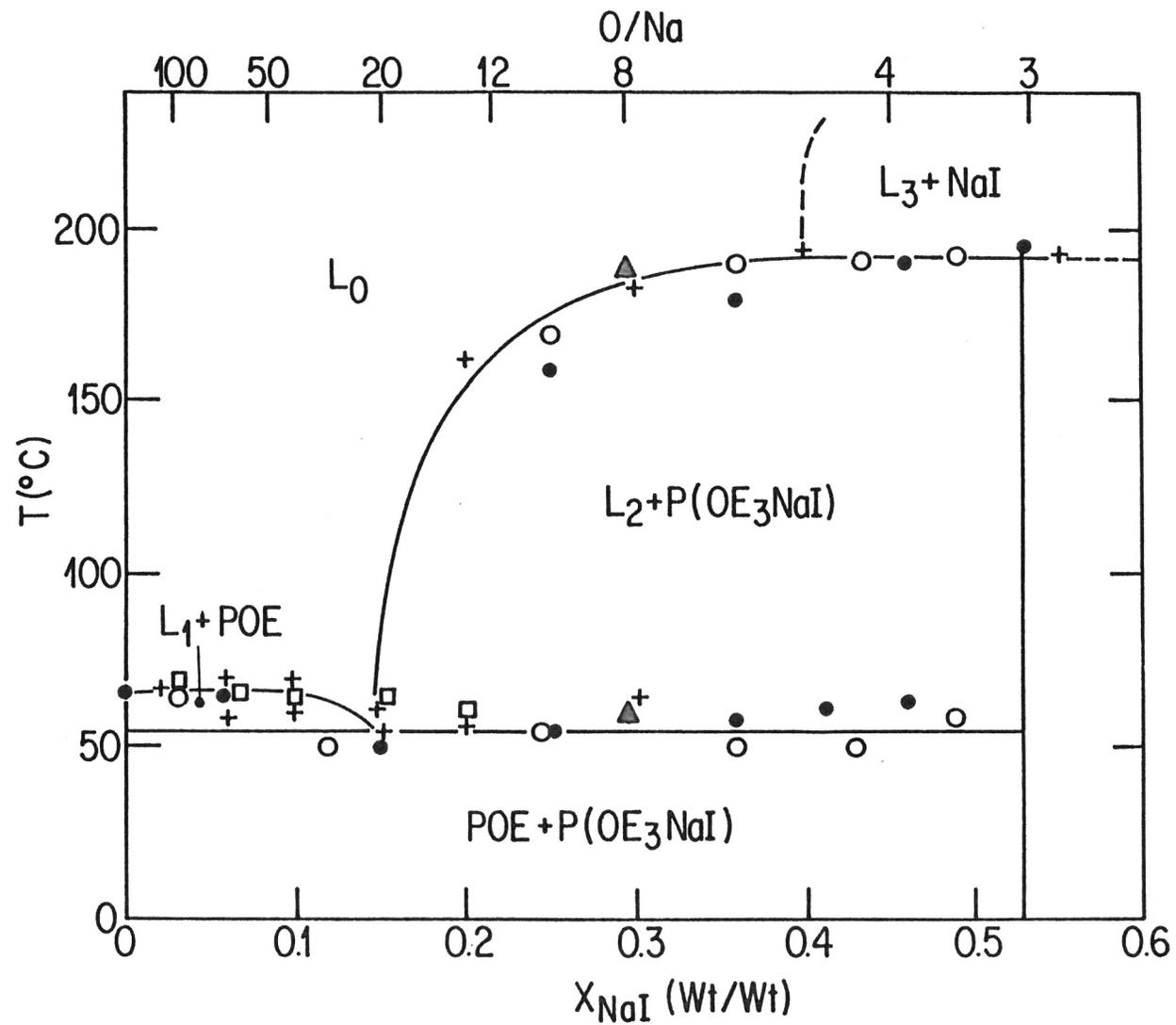


Figure II.26 Lieu des transitions observées par RMN  $\blacktriangle$ , DSC  $\bullet, \circ$ , nos résultats: microscopie optique  $+$  et conductivité  $\square$ .  
Diagramme de phase (—) pour le système POE-NaI.

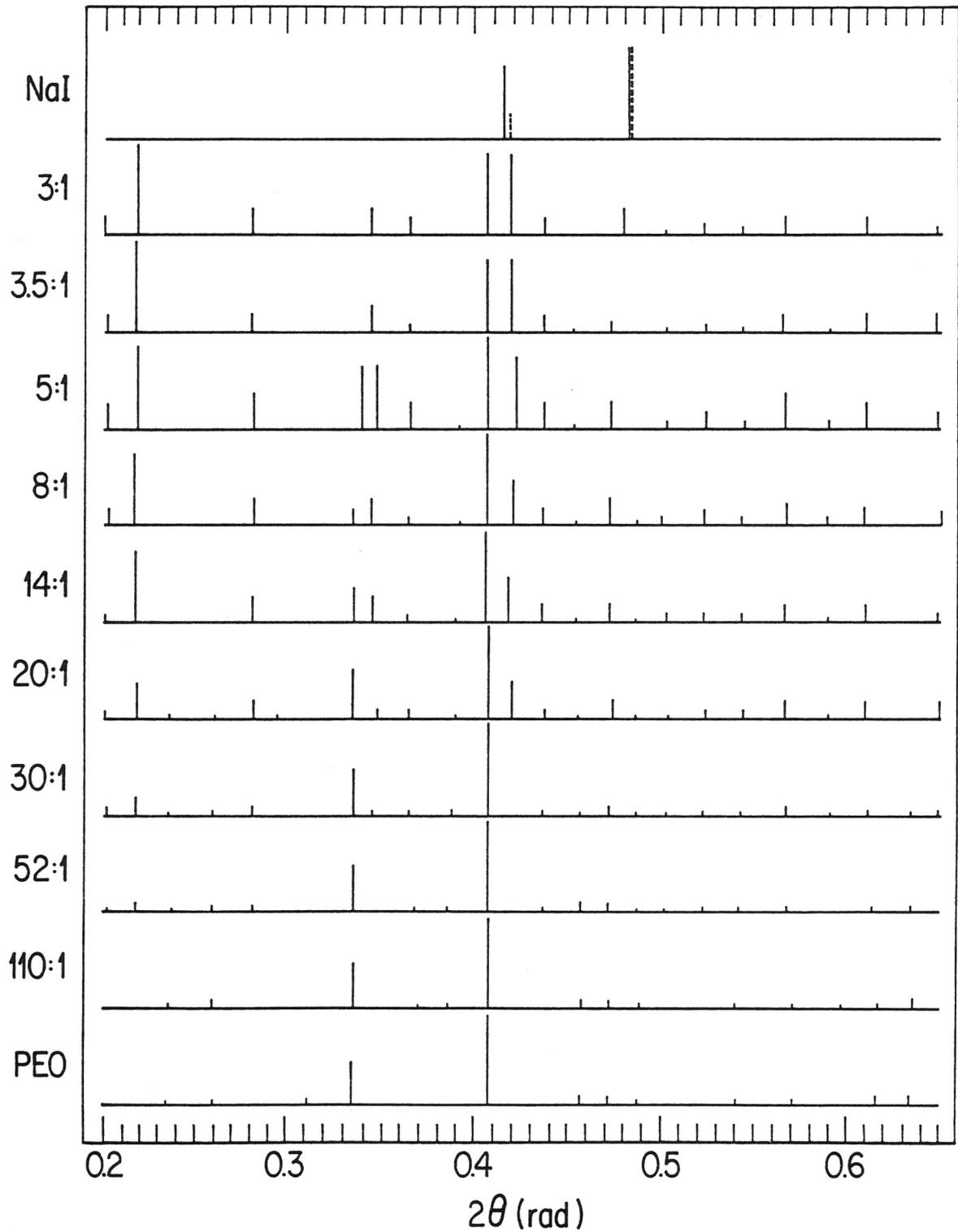


Figure II.27 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-NaI. Pour le  $\text{POE}_5\text{NaI}$  un capillaire de  $\phi = 0.3$  mm a été utilisé, ce qui permet d'observer le doublet à  $2\theta \approx 0.34$  rad.

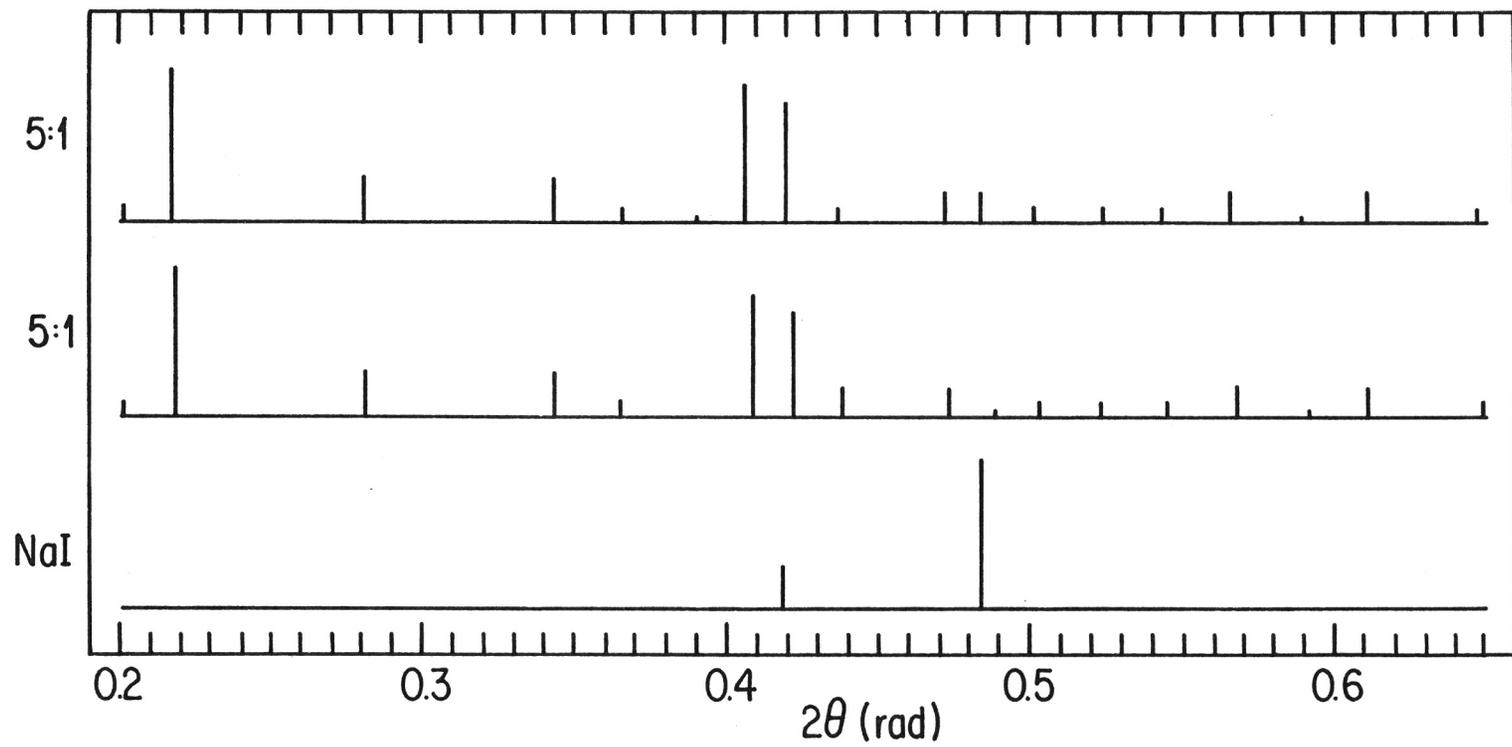


Figure II.28 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X pour des POE<sub>5</sub>NaI.

a) obtenus après que l'électrolyte ait été chauffé à  $T > 200^{\circ}\text{C}$

b) obtenus avant que l'électrolyte ait été chauffé.

On note sur a) l'apparition d'une raie à  $2\theta = 0.485$  attribuable au NaI.

nos résultats de DSC, pour le  $\text{POE}_5\text{NaI}$  indique qu'en plus des deux réactions endothermiques à  $\approx 55^\circ\text{C}$  et  $\approx 190^\circ\text{C}$ , il y a une réaction exothermique vers  $210$  à  $215^\circ\text{C}$ , pouvant correspondre à la recristallisation du  $\text{NaI}$ . Les deux histogrammes des clichés de diffraction présentés à la figure II.28, appuient l'hypothèse d'une réaction péritectique. Le premier cliché a été obtenu sur un échantillon de  $\text{POE}_5\text{NaI}$  élaboré selon la procédure standard. Le second cliché a été obtenu pour le même échantillon après que celui-ci ait été chauffé jusqu'à  $\approx 210^\circ\text{C}$ , recuit à  $160^\circ\text{C}$  pendant 12 h, puis refroidit. Sur ce cliché contrairement au précédent, il apparaît à  $2\theta = 0.485$  radian une raie de faible intensité caractéristique du  $\text{NaI}$ . Ceci est interprété comme étant dû au fait que l'électrolyte ne solubilise pas complètement, à basse température, le  $\text{NaI}$  précipité à température supérieure à la température péritectique.

La figure II.29 présente les courbes de la conductivité ionique en fonction de  $(1/T)$  pour les électrolytes de rapports molaires compris entre 3 et 110. L'équation [II.1] décrit ces courbes, qui montrent une dépendance de  $\sigma$  en fonction de  $(1/T)$  quelque peu différente de celle rapportée par Chiang et al. (29). Celui-ci conclue à une indépendance de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, par rapport à la concentration en sel de l'électrolyte. Toutefois un examen attentif de ses résultats (fig. 4, ref. (29)) ne semble pas confirmer ses conclusions. La figure II.30 présente nos résultats de variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique total pour le système  $\text{POE-NaI}$ , en fonction de la concentration en sel, pour  $T > 60^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation apparente croît proportionnellement à la concentration du sel, d'une valeur de  $\approx 0.2$  eV pour un électrolyte dilué ( $0/\text{Li} > 100$ ), jusqu'à une valeur de  $\approx 0.40$  eV pour des électrolytes plus concentrés ( $0/\text{Li} < 10$ ). Cette valeur maximale d'énergie d'activation apparente est en accord avec celle rapportée par Chiang et al. (29) et correspond à environ une demie fois la valeur de l'énergie d'activation observées pour les systèmes concentrés à bases de sels de lithium.

La figure II.31 présente les isothermes de conductivité en fonction de la teneur en sel de l'électrolyte pour diverses températures. Le système  $\text{POE-NaI}$ , tout comme les autres systèmes à base de sel de lithium, montre

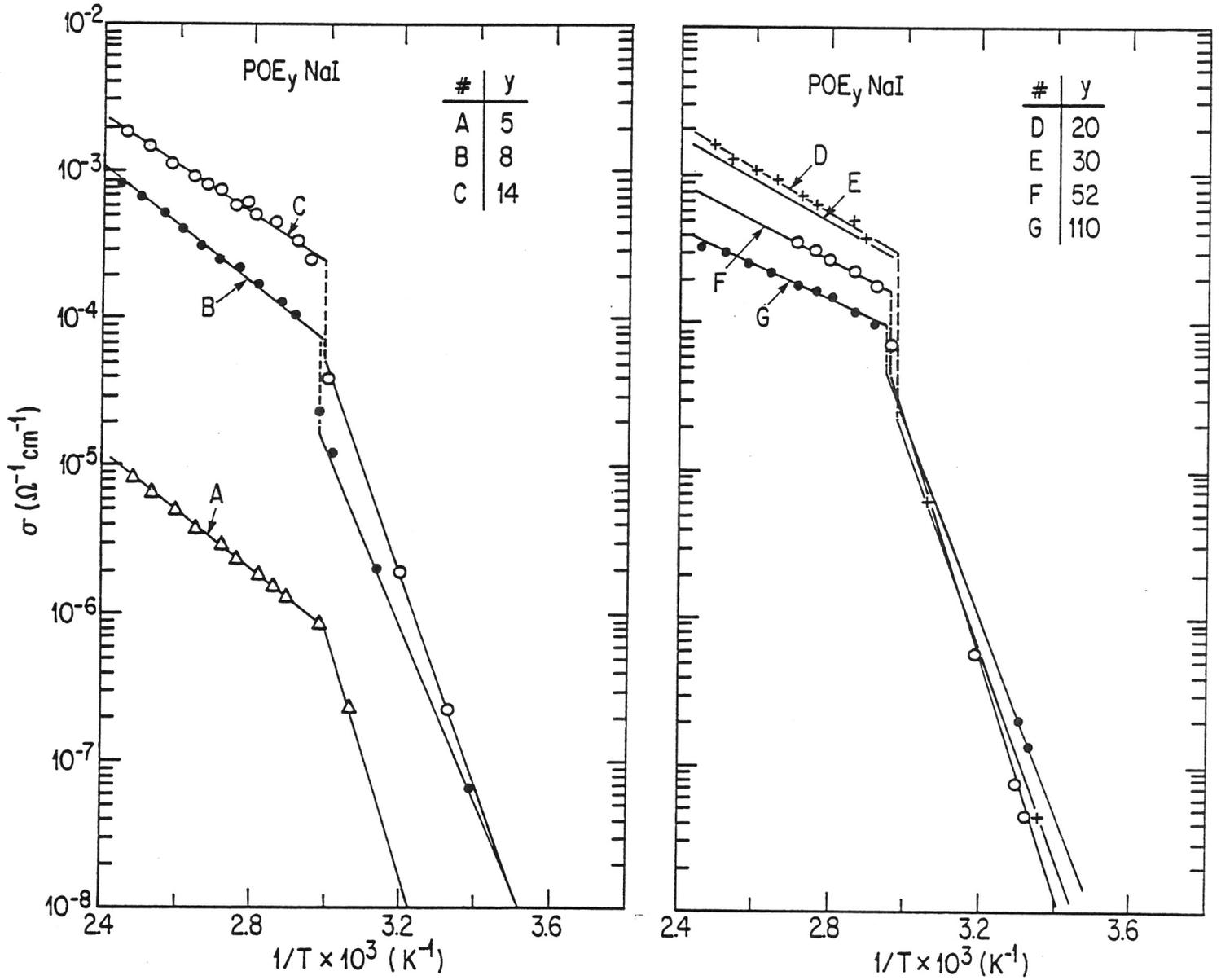


Figure II.29 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-NaI ayant des rapports molaires (y) variables.

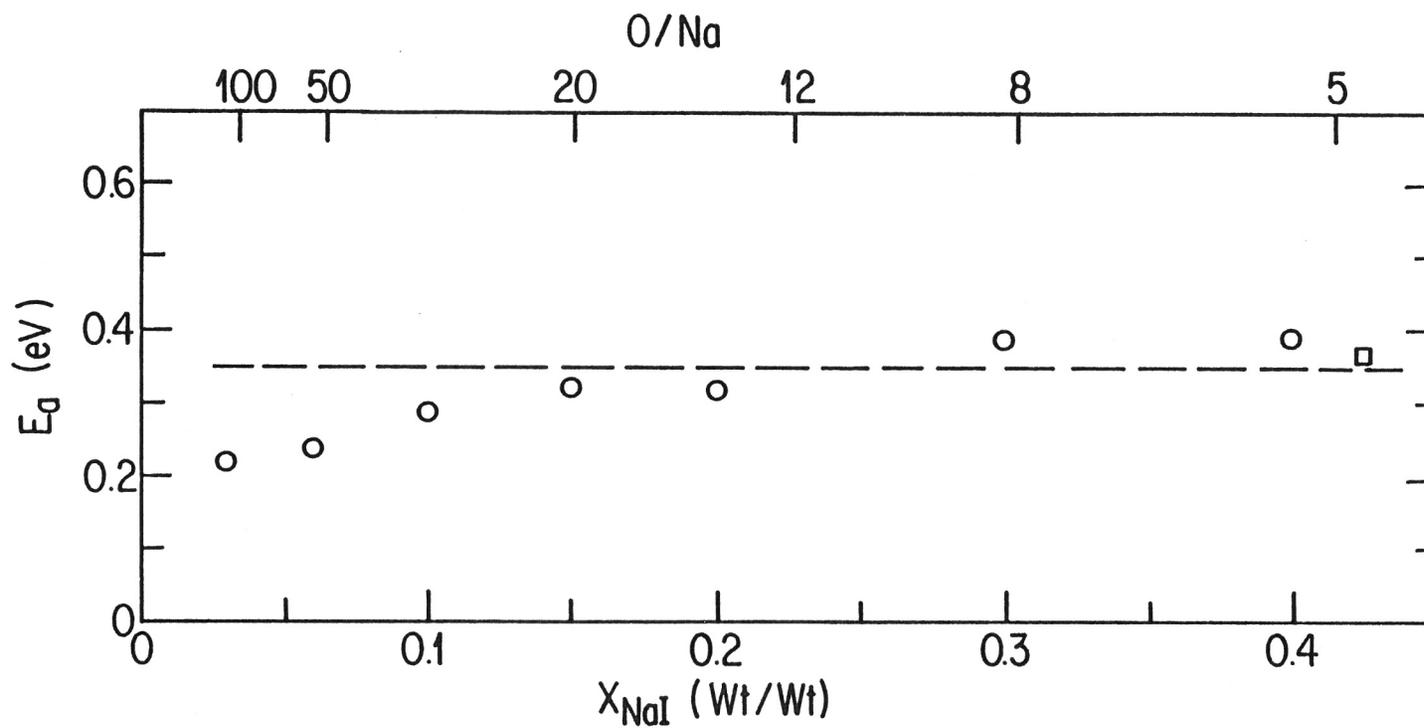


Figure II.30 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de NaI dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .  
 (---) (29),  $\square$  (30), nos résultats 0.

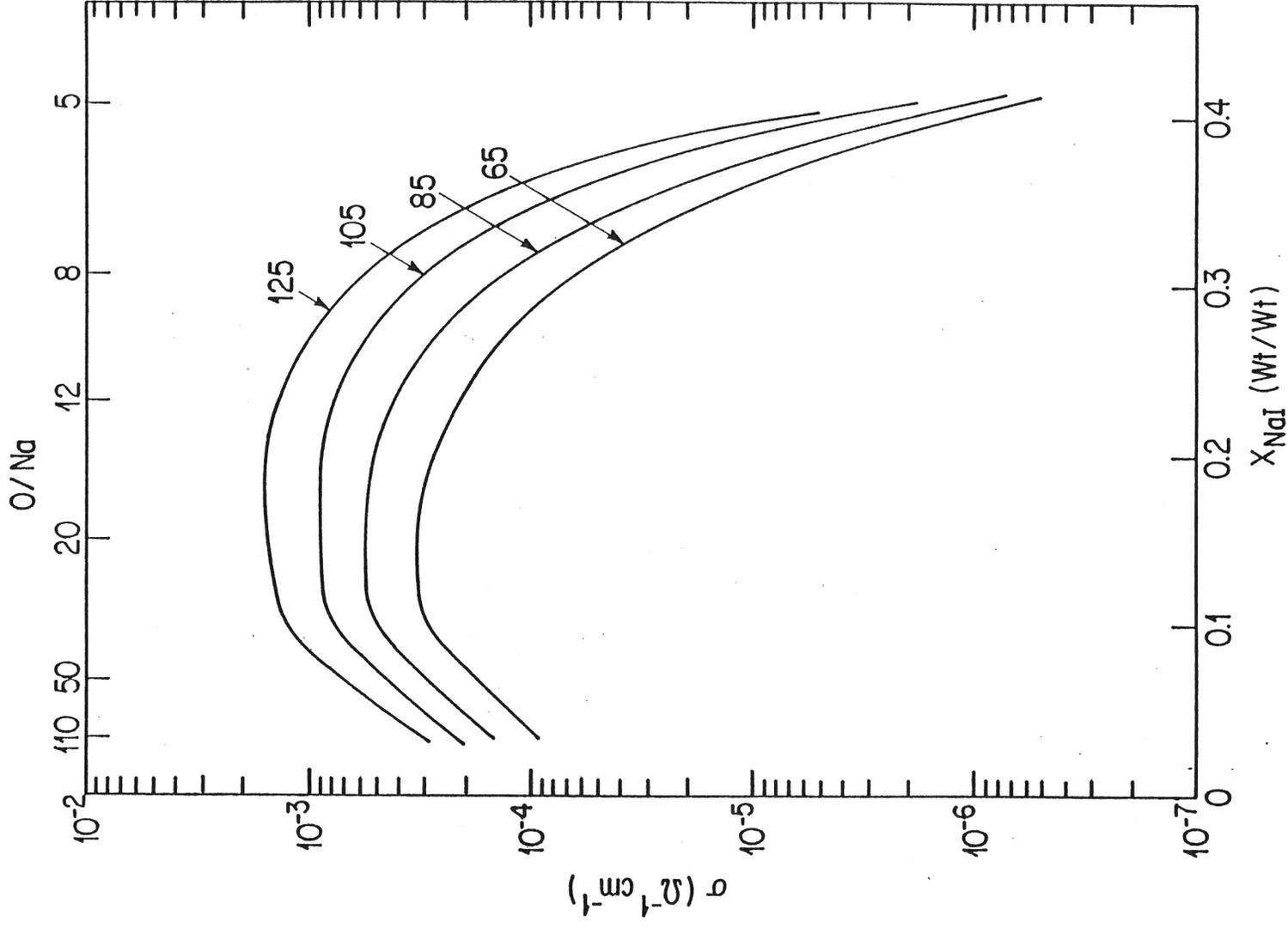


Figure II.31 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de NaI dans l'électrolyte.

une conductivité ionique élevée pour des électrolytes dilués. Ceci est en accord avec les résultats de Chiang et al. (29).

Pour les électrolytes POE<sub>52</sub>NaI et POE<sub>19</sub>NaI, soit X = 0.06 et 0.15, les coefficients de diffusion ionique totale ont été calculés à partir des valeurs de conductivité AC et de l'équation de Nernst-Einstein [II.5], et sont rapportés sur les figures II.32 et II.33.

$$D = \frac{\sigma kT}{Ne^2} \quad [\text{II.5}]$$

L'évaluation du nombre de porteur (N) implique une connaissance de la densité de l'électrolyte. Celle-ci a été évaluée par interpolation linéaire entre la densité du POE (1.2 g cm<sup>-3</sup>) (32) et la densité du composé défini P(OE<sub>3</sub>NaI) (1.64 g cm<sup>-3</sup>) (15), pour les deux électrolytes que nous avons considérés. Une correction de -8 X 10<sup>-4</sup> g cm<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup> est apportée pour compenser l'effet de la température (33).

### II-5.1: Diffusion isotopique

Les figures II.32 et II.33 regroupent les résultats des mesures des coefficients de diffusion cationique et anionique tel qu'obtenus par traçage radio-isotopique (31), en fonction de la température pour des électrolytes contenant des fractions massiques de sel de 0.06 et 0.15. Selon le diagramme de phase (fig. II.26), ces électrolytes sont monophasés amorphe à T > 60°C. Sont aussi présentés sur ces figures les valeurs des coefficients de diffusion ionique totale, tel que calculés à partir des valeurs de conductivité AC. Le nombre de transport anionique varie, pour le POE-NaI X = 0.06, de t<sub>-</sub> = 0.75 à 75°C à t<sub>-</sub> = 0.73 à 105°C, et pour le POE-NaI X = 0.15, de t<sub>-</sub> = 0.78 à 75°C à t<sub>-</sub> = 0.80 à 105°C. Nous devons souligner que les résultats que nous présentons sont beaucoup plus cohérents que ceux présentés par Chadwick et al. (34) pour les POE-NaSCN, et obtenus selon une technique analogue. Nos résultats de conductivité et de diffusion coïncident. Un autre point à noter est que les énergies d'activation des mécanismes de diffusion anionique et cationique et des

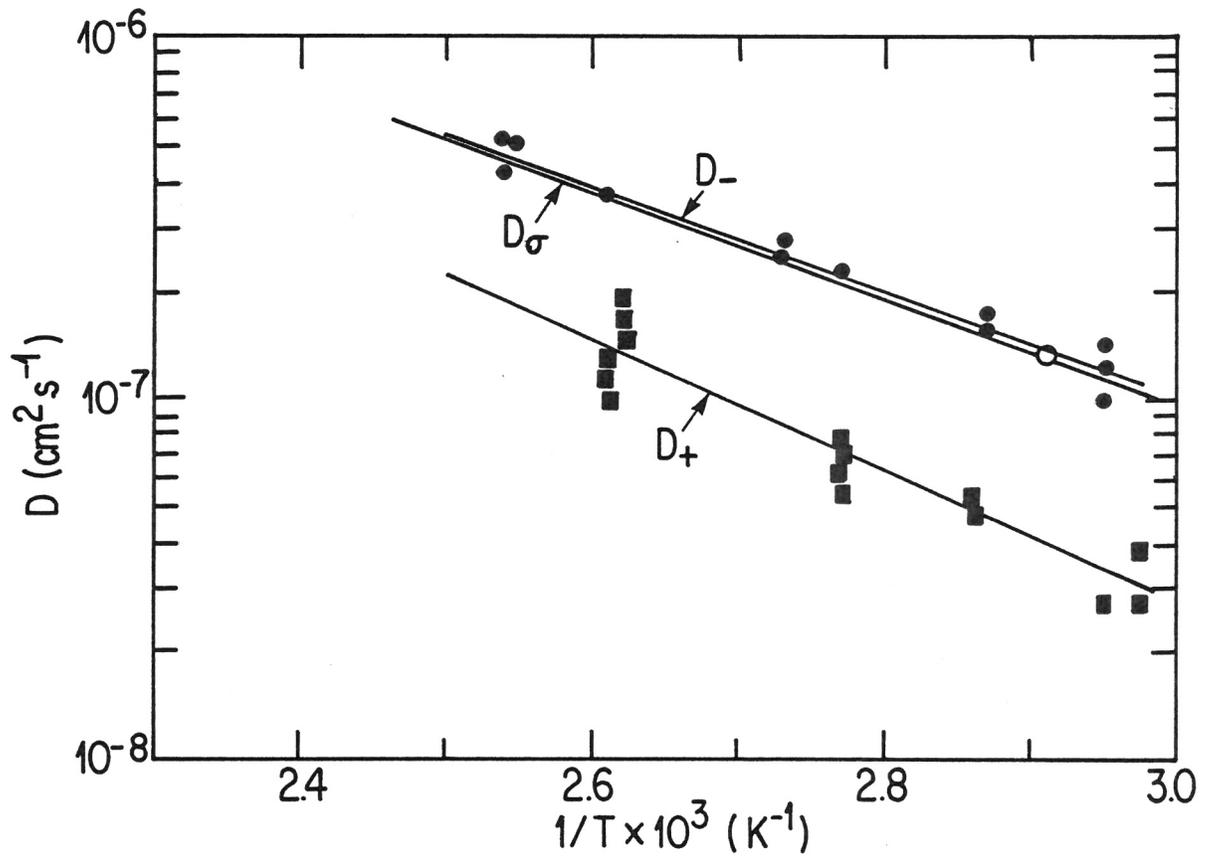


Figure II.32 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_{-}$  et  $D_{+}$  obtenus par radio-traçage et  $D_{\sigma}$  obtenus par l'équation II.5, pour le  $\text{POE}_{53}\text{NaI}$  ( $X = 0.06$ ).

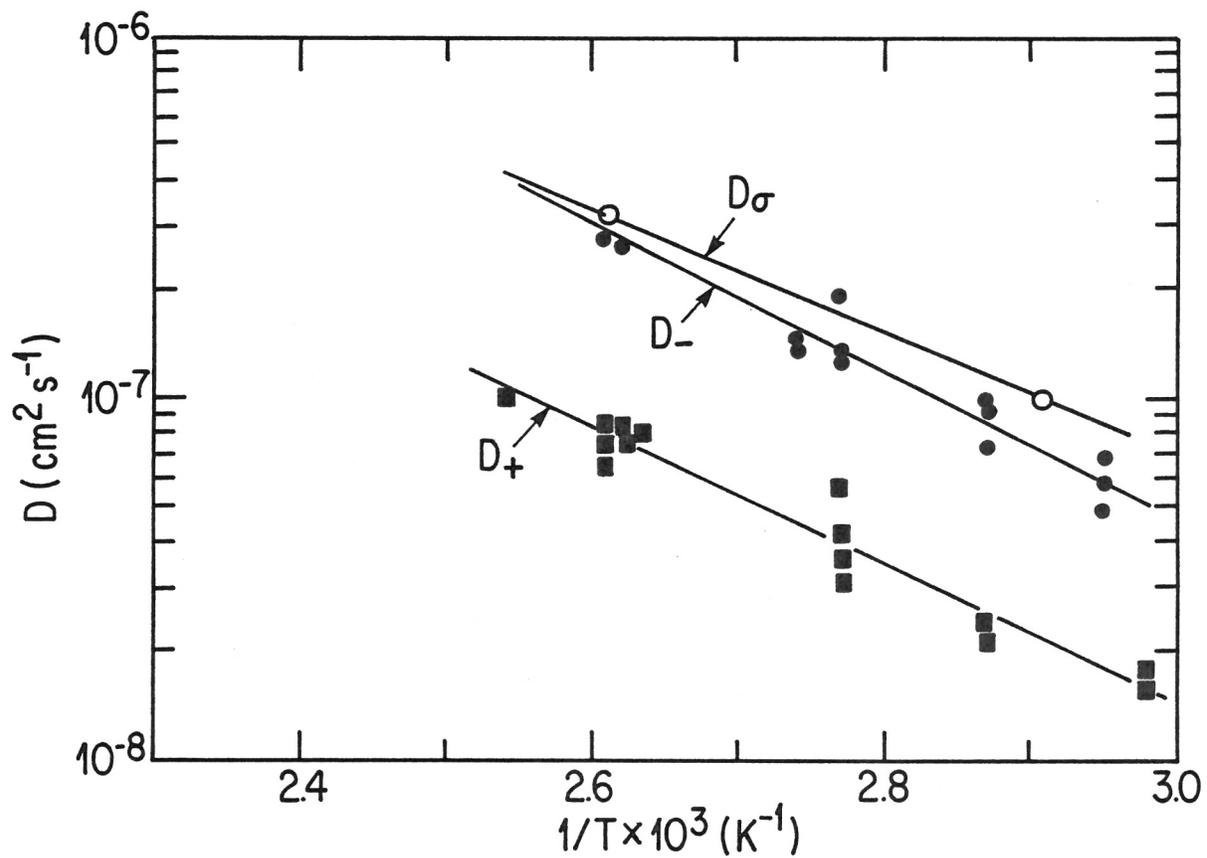


Figure II.33 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_-$  et  $D_+$  obtenus par radio-traçage et  $D_\sigma$  obtenus par l'équation II.5, pour le  $\text{POE}_{19}\text{NaI}$  ( $X = 0.15$ ).

mécanismes de conduction sont approximativement équivalentes. L'anion et le cation ne se distinguent pas.

Ce dernier point nous semble particulièrement significatif. Il indique que l'énergie nécessaire pour déplacer les porteurs de charge positive et les porteurs de charge négative est la même; donc qu'elle n'est pas fonction de coordination ou de solvatation préférentielle du cation ou de l'anion. Ceci va à l'encontre de l'hypothèse de conduction par cation solvaté par la chaîne macromoléculaire, telle que proposée entre autres pour les matériaux cristallins (3). Le rapport des coefficients de diffusion ionique ( $D^-/D^+ \approx 3$ ) implique une mobilité anionique majoritaire. L'égalité des énergies d'activation apparentes ( $E_a \approx 0.3$  eV) suggère que l'étape limitante de la conductivité ionique est soit un mouvement coopératif des ions ou d'agglomérats d'ions, soit la création de porteur de charge par la dissociation des agglomérats d'ions. Cette dernière situation est communément observée dans des solvants liquides organiques de faible constante diélectrique. Elle permet aussi une interprétation simple et cohérente de la valeur des nombres de transport mesurés, ceux-ci étant représentatifs de la mobilité effective des ions dissociés. Cette interprétation s'applique aux résultats de Mali et al. (25), pour le système POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> qui est biphasé.

## II-6: Système POE-LiI

Le système POE-LiI est intéressant pour au moins deux raisons: l'anion I<sup>-</sup> est non-réductible et il se présente comme un analogue au POE-NaI pour les mesures du coefficient de diffusion de l'iodure. Par contre ce sel de lithium est sensible à la lumière, et encore plus sensible aux rayons X. Les échantillons et le sel pur présentent, après exposition aux rayons X, une coloration brunâtre dont l'intensité pour les électrolytes est proportionnelle à la concentration de LiI. La figure II.34 présente quelques histogrammes des clichés de diffraction des rayons X pour le système POE-LiI. La présence du composé défini n'est observée que pour des concentrations supérieures au rapport molaire O/Li = 20, à  $2\theta = 0.43$  rad. L'absence de la raie intense caractéristique du sel à  $2\theta = 0.52$

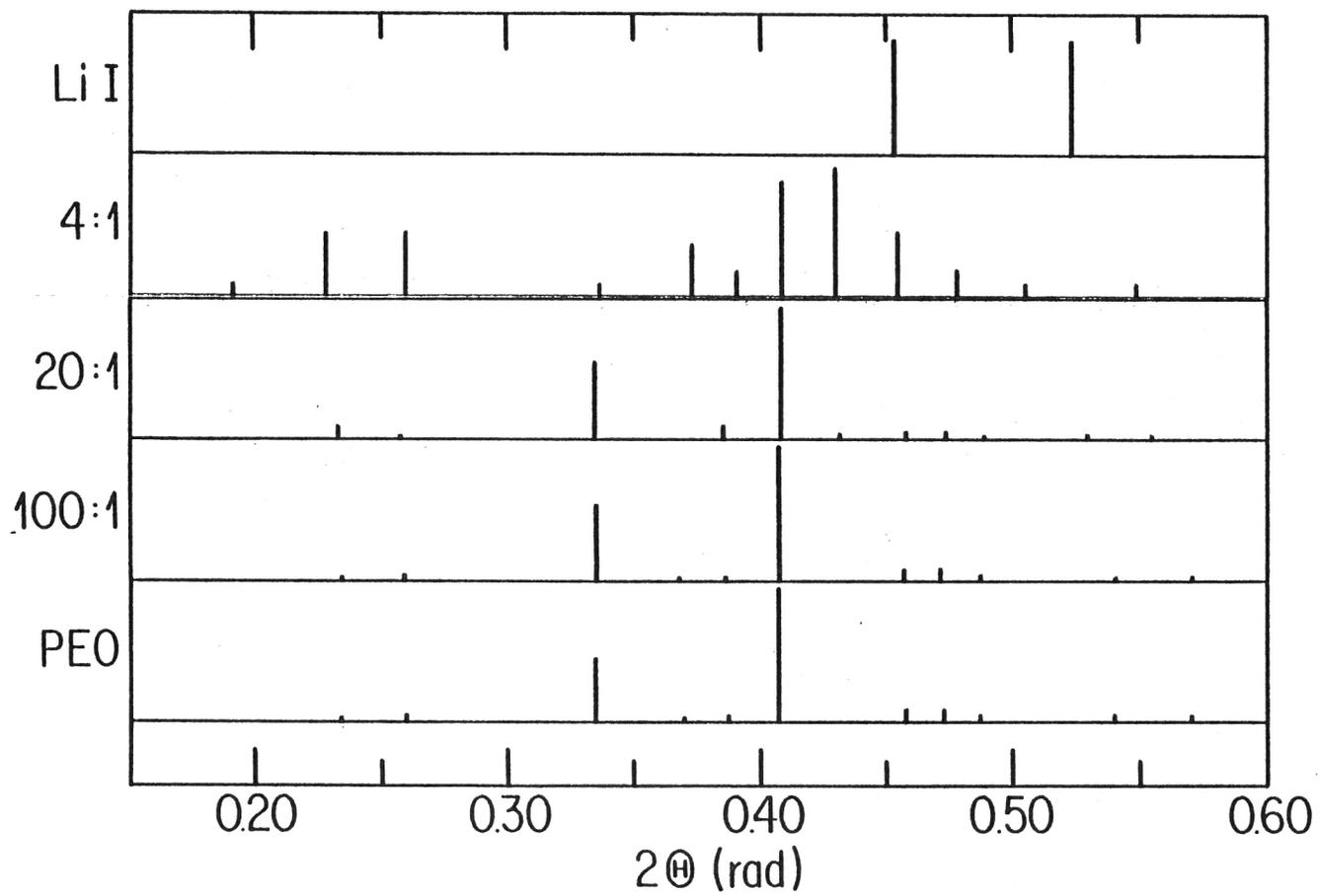


Figure II.34 Histogrammes des clichés de diffraction des rayons X, pour le système POE-LiI.

rad, sur le cliché de diffraction du  $\text{POE}_4\text{LiI}$ , suggère que le rapport molaire du composé défini est inférieur à 4.

Sur la figure II.35 nous rapportons les valeurs des températures de transition observées par microscopie optique et par conductivité AC. Malgré un nombre limité d'échantillons, nous avons tracé sur cette figure un diagramme de phase approximatif pour le système POE-LiI. Par analogie, la stoechiométrie du composé défini est fixée à  $\text{P}(\text{OE}_3\text{LiI})$ . La composition eutectique est voisine d'un rapport molaire  $\text{O}/\text{Li} = 12$ . Ce système présente donc une vaste plage de températures et compositions où les électrolytes sont monophasés amorphes.

Les électrolytes du système POE-LiI ont été caractérisés par conductivité AC (fig. II.36). Pour des matériaux de rapport molaire  $\text{O}/\text{Li} > 10$ , la variation de  $\sigma$  en fonction de  $(1/T)$  présente deux zones linéaires, correctement décrites par l'équation [II.1], tandis que les électrolytes de rapport molaire de 8 et 4 quoique décrits par l'équation [II.1], présentent une variation de conductivité de faible amplitude à la température de transition. Ce comportement particulier se reflète sur les valeurs des termes d'énergie d'activation apparente (fig. II.37) qui sont élevées soit 1.41 eV et 1.07 eV pour les rapports molaires de 4 et 8 respectivement. Pour les électrolytes monophasés amorphes, les énergies d'activation apparentes du mécanisme de conductivité sont comprises entre 0.30 et 0.45 eV.

La figure II.38 présente les isothermes de conductivité pour le système POE-LiI en fonction de la fraction massique de sel dans l'électrolyte. Pour des électrolytes monophasés amorphes, on observe un maximum de conductivité vers une fraction massique de LiI de  $X \approx 0.1$ . Pour des concentrations supérieures à  $X = 0.1$  la conductivité décroît jusqu'à une teneur en sel de  $X \approx 0.20 - 0.25$  correspondante à la composition eutectique. Un second maximum de conductivité est observé pour  $T > 100^\circ\text{C}$  vers une fraction massique de  $X \approx 0.3$  correspondant à un électrolyte biphasé.

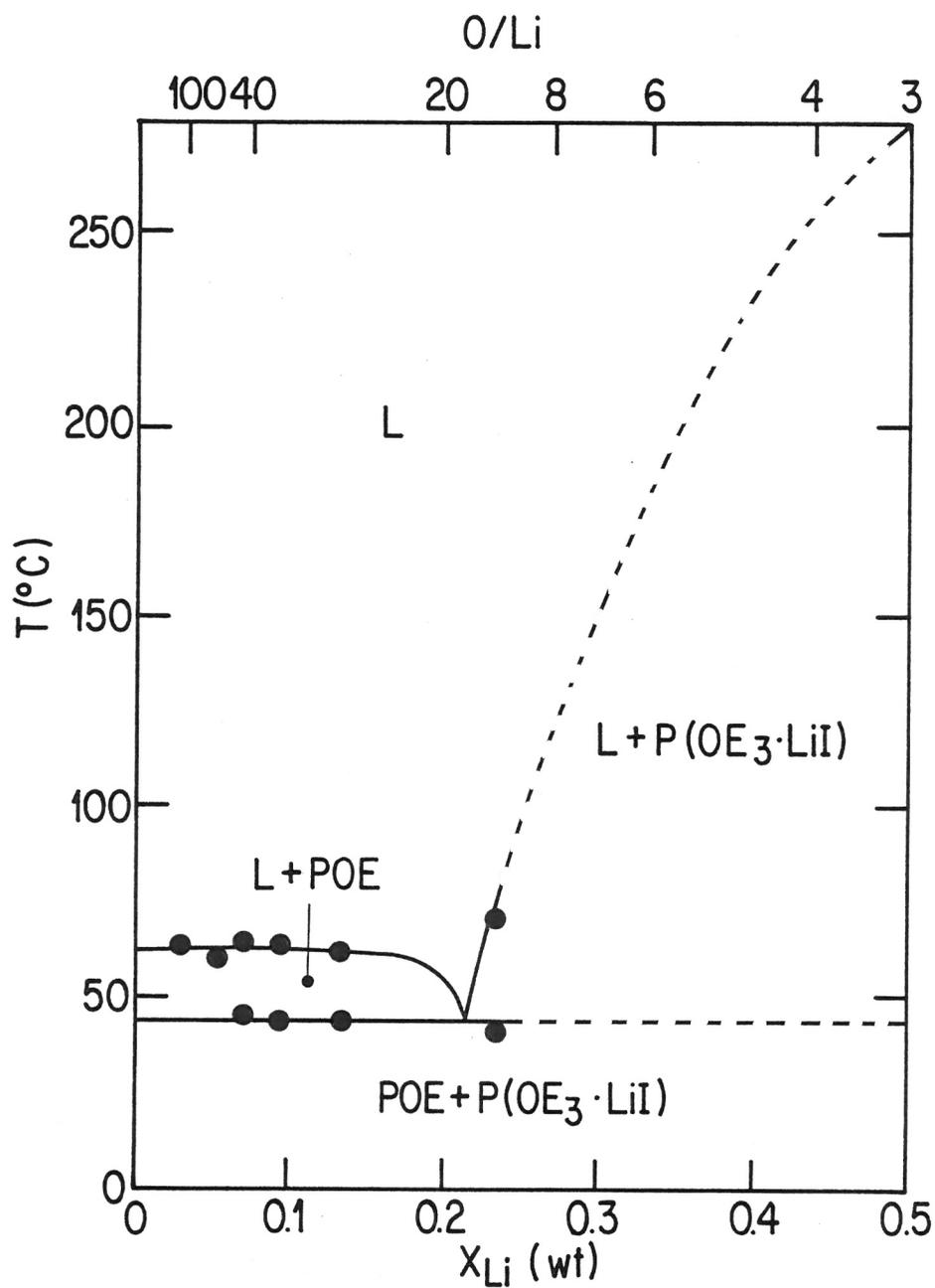


Figure II.35 Lieu des transitions observées par microscopie optique ● , et par conductivité +, et diagramme de phase (—) approximatif du système POE-LiI.

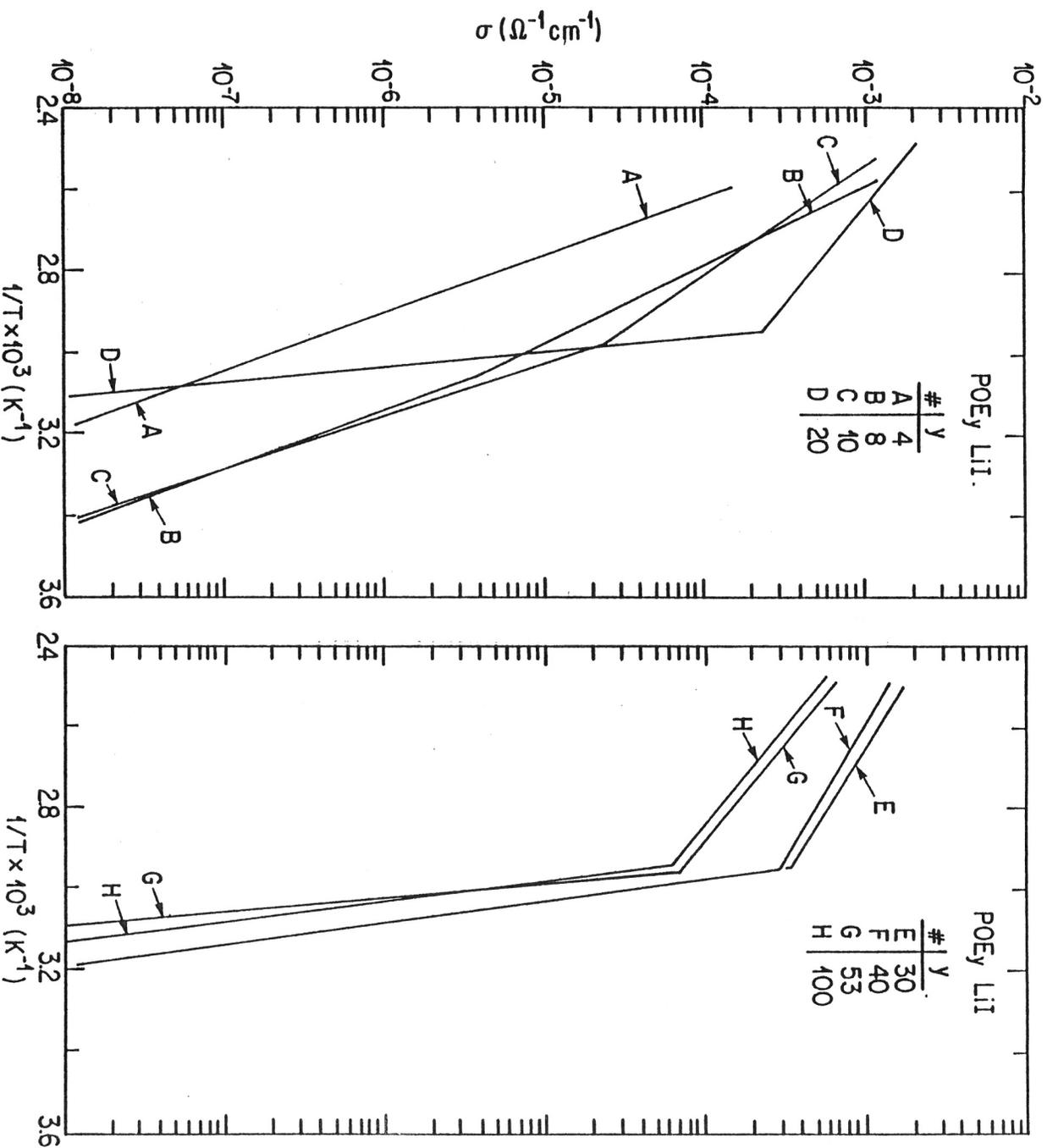


Figure II.36 Variation de la conductivité ionique totale en fonction de l'inverse de la température, pour des électrolytes à base de POE-LiI ayant des rapports molaires (y) variables.

### II-6.1: Diffusion isotopique

Pour l'électrolyte POE<sub>53</sub>LiI, soit  $X = 0.06$ , les coefficients de diffusion anionique ( $D_{\sigma}$ ) ont été calculés à partir de l'équation [II.5] et des valeurs de conductivité AC. Ils sont rapportés à la figure II.39. Nous présentons sur cette même figure les résultats des mesures des coefficients de diffusion anionique ( $D_{-}$ ), tels qu'obtenus par traçage radioisotopique, pour la même composition d'électrolyte, soit POE<sub>53</sub>LiI. Celui-ci est monophasé amorphe, aux températures auxquelles les mesures ont été effectuées. Quoique plus qualitatif que pour les systèmes POE-NaI, il y a ici aussi accord entre les valeurs de  $D_{-}$  et de  $D_{\sigma}$ . Ceci peut traduire une mobilité anionique majoritaire dans les POE-LiI, tout comme dans les POE-NaI. Une autre similitude entre les deux systèmes, POE-LiI et POE-NaI, est l'équivalence des termes d'énergie d'activation. Il apparaît que les résultats des mesures des coefficients de diffusion pour le système POE-LiI, conduisent aux mêmes conclusions que celles énoncées pour les systèmes POE-NaI. Nous devons toutefois considérer la possibilité qu'il y ait du tri-iodure formé,  $I_3^{-}$ , et que celui-ci ait une mobilité élevée.

## II-7: Discussion

### II-7.1: Diagrammes de phase

Il est connu que les interactions entre le POE et plusieurs composés organiques peuvent être décrites expérimentalement par des diagrammes de phase (35 - 39). Ceci semble être une caractéristique des systèmes macromoléculaires (40 - 45). Pour les systèmes POE-sel de métaux alcalins, la notion de diagramme de phase n'a été appliquée qu'aux sels suivants: NaSCN (14), NaI (9, 31), LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (6, 7, 8, 9, 10, 19), LiClO<sub>4</sub> (6, 7), LiAsF<sub>6</sub> (6, 7), LiI (6, 7), et KSCN (46). Pour les systèmes POE-sel d'ammonium seuls les NH<sub>4</sub>SCN et NH<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (11) ont été décrits à l'aide de diagramme de phase. Tout ces systèmes se caractérisent par la présence d'au moins un composé défini et d'une réaction eutectique. Plusieurs

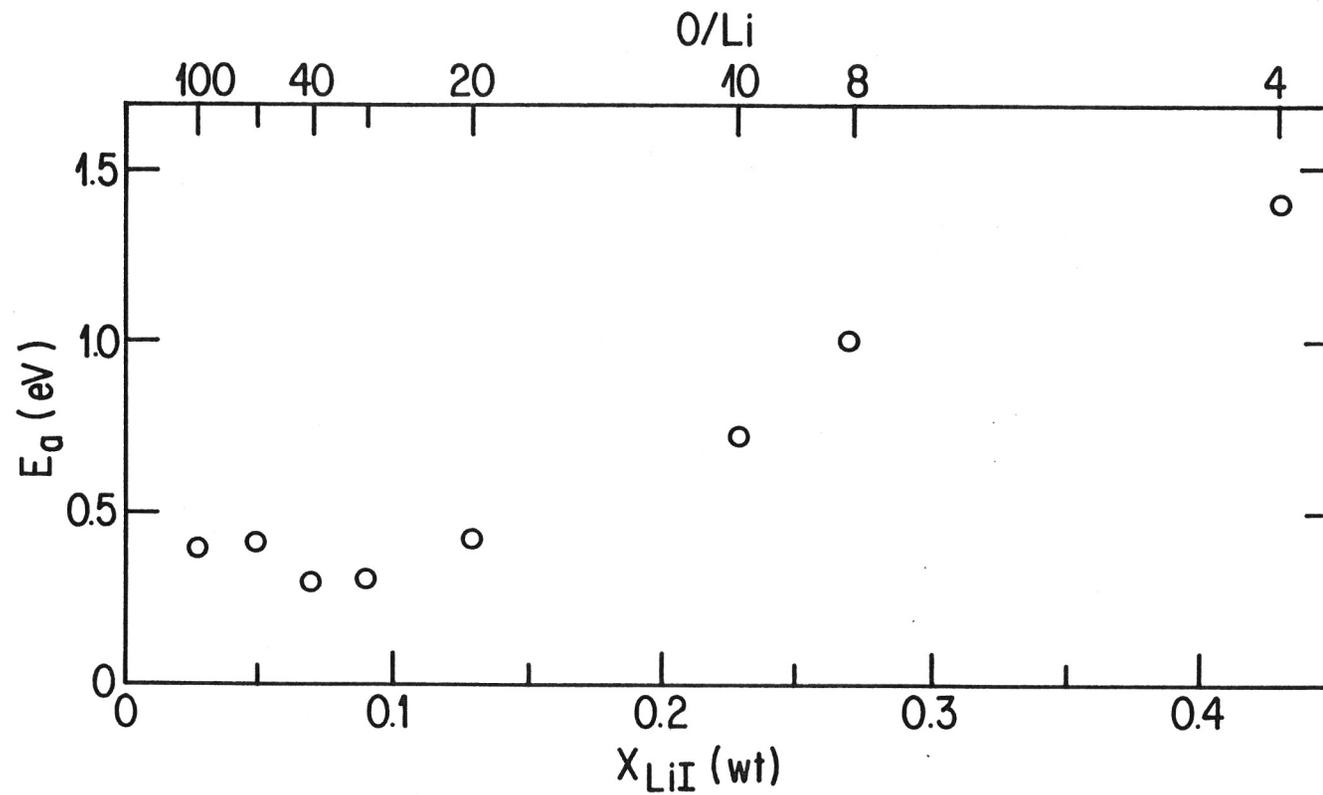


Figure II.37 Variation de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique, en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte. Pour  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .

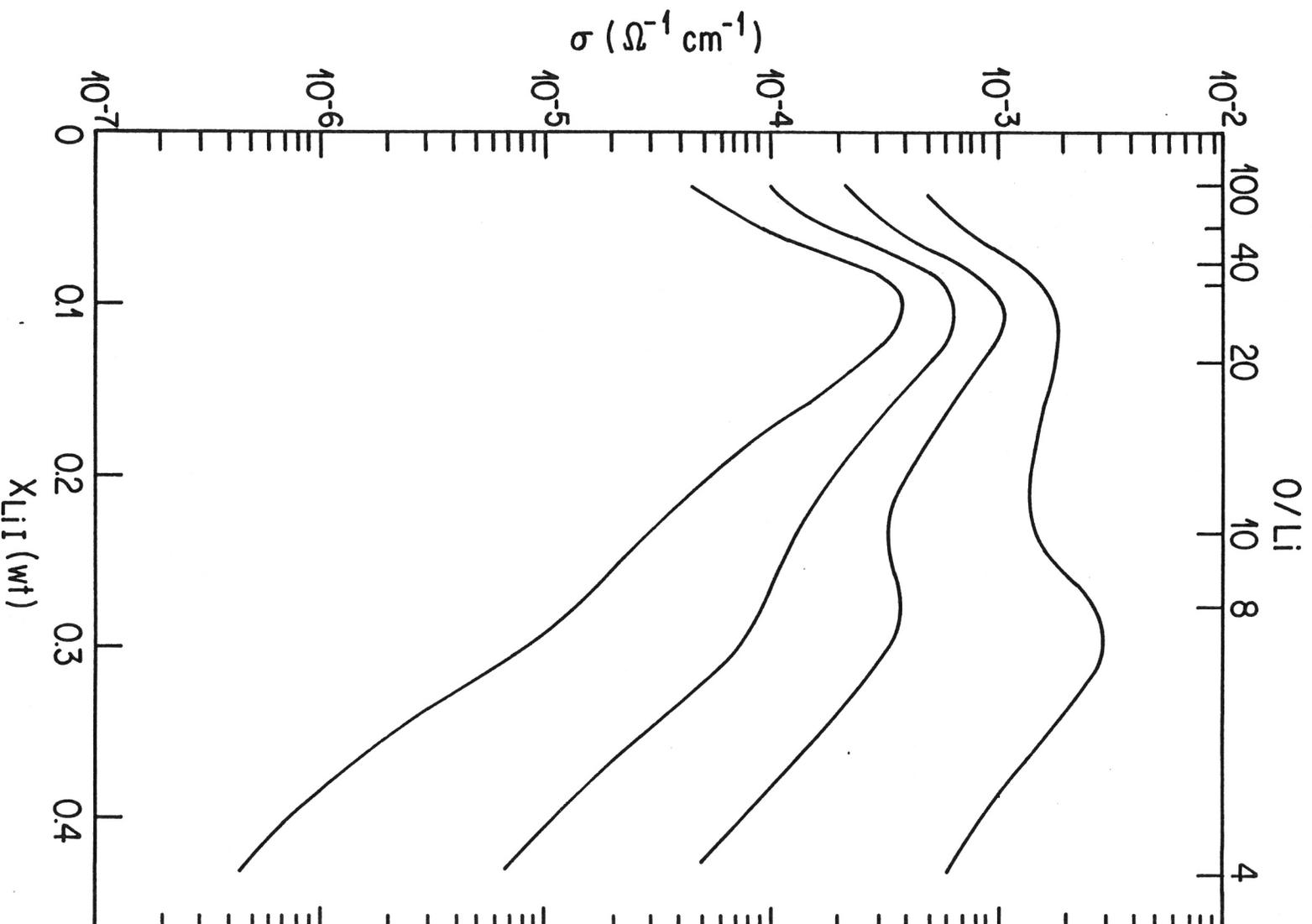


Figure II.38 Isothermes de la conductivité ionique en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte.

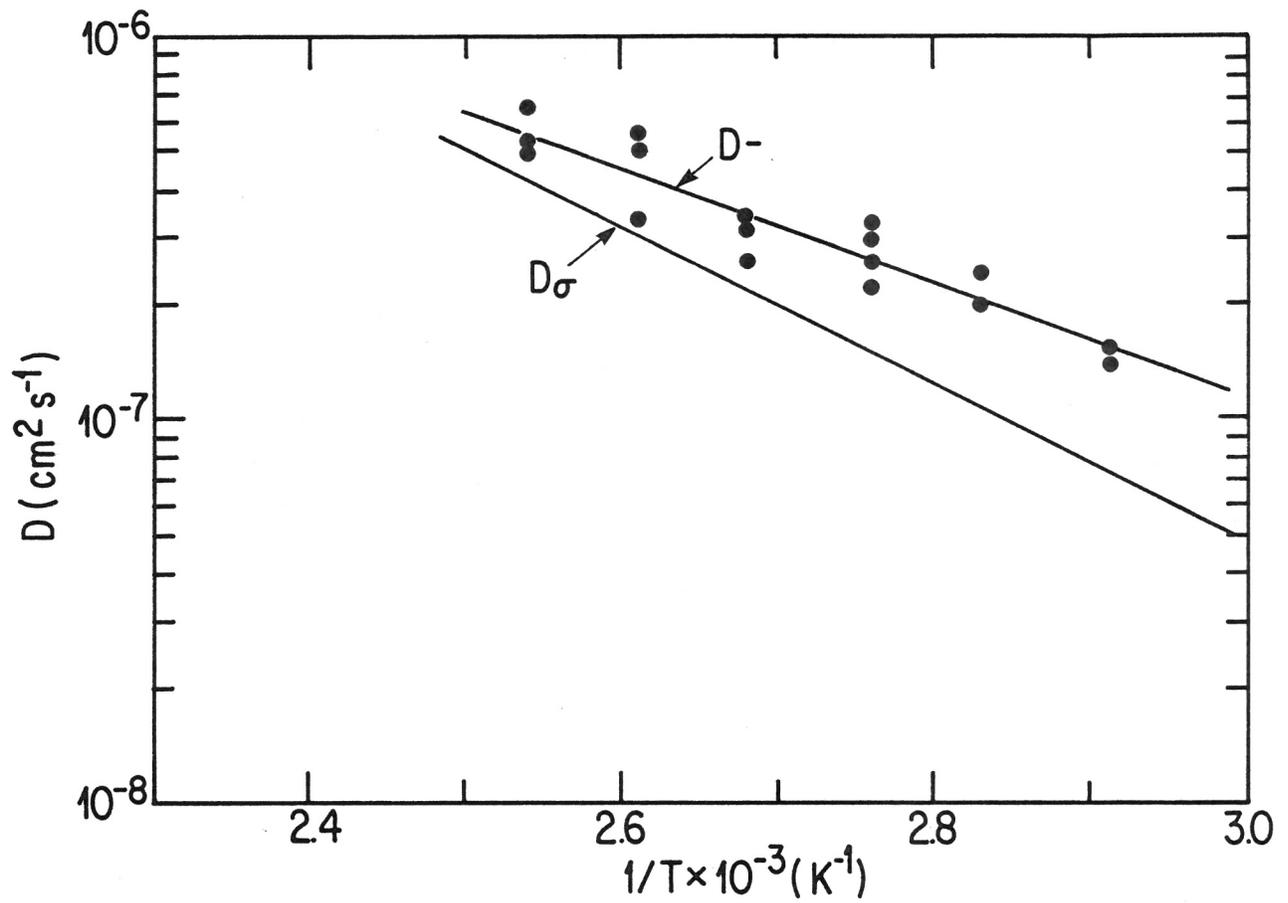


Figure II.39 Variation des coefficients de diffusion ionique,  $D_{-}$  obtenus par radio-traçage et  $D_{\sigma}$  obtenus par l'équation II.5 pour le POE-LiI ( $X = 0.06$ ).

autres sels sont aussi connus (3, 12, 18, 47, 48) pour former des complexes ou composés définis avec le POE. Toutefois leurs diagrammes de phase ne sont pas encore déterminés.

Une des caractéristiques des systèmes concernés par cette étude est la formation d'un composé défini de stœchiométrie  $P(OE_3MX)$ . Cette caractéristique a aussi été observée pour d'autres systèmes POE-sel (11, 12, 14, 15). La présence de plusieurs réactions eutectiques est mise en évidence pour les systèmes POE- $LiClO_4$  et POE- $LiAsF_6$ . En ce qui concerne les systèmes POE- $LiCF_3SO_3$ , POE- $LiI$  et POE- $NaI$  une seule réaction eutectique est observée. Dans le cas des deux systèmes, POE- $LiClO_4$  et POE- $LiAsF_6$ , les courbes de solubilité des composés définis  $P(OE_3LiX)$  indiquent que ces composés définis sont peu solubles dans les  $P(OE_6LiX)$  fondus. Ceci se traduit sur les diagrammes de phase, par la présence de monotectiques de rapport molaire de 6, au lieu d'eutectiques comprises entre  $P(OE_3LiX)$  et  $P(OE_6LiX)$  (6, 7). Dans le cas du  $P(OE_6LiClO_4)$ , l'hexacoordination semble être préservée à l'état amorphe sur un domaine de température assez large, caractéristique du système. Le système POE- $NaI$  se distingue par la formation d'une réaction péritectique, vers  $200^\circ C$  (29, 31), à une fraction massique de  $NaI$  comprise entre  $X = 0.3 - 0.4$ . Lors de cette réaction le  $P(OE_3NaI)$  se dissocie pour précipiter du  $NaI$  dans une phase amorphe de concentration variable, supérieure à la concentration du point péritectique.

Tel que mentionné à l'introduction, la formation de complexes de concentrations en sel supérieures au rapport molaire de 4, a déjà été identifiée pour des sels de lithium et de sodium. Une stœchiométrie de 3 semble être favorisée pour ces systèmes. Nos résultats expérimentaux montrent, pour les systèmes POE- $LiClO_4$ , POE- $LiAsF_6$  et POE- $NaI$ , que la stœchiométrie d'un des composés définis est de  $P(OE_3MX)$ . Ceci nous amène à proposer une stœchiométrie équivalente pour les composés définis  $P(OE_3LiCF_3SO_3)$  et  $P(OE_3LiI)$ .

Le taux de croissance des sphérolites des deux composés définis hexacoordonnés est lent pour des conditions de surfusion équivalentes. L'organisation de cette structure cristalline est un processus lent, probablement limité par la diffusion des chaînes macromoléculaires, puisque les mesures de conductivité pour ces composés définis, n'indiquent pas de diminution de la mobilité des espèces ioniques. Au contraire, la conductivité du  $P(OE_6LiClO_4)$  présente un léger maximum pour  $60 < T < 105^\circ C$  (fig. II.16). Ceci est cohérent avec l'hypothèse de la formation d'une hélice intramoléculaire de type 6/1. Cette hypothèse s'adapte bien au modèle proposé par Papke et al. (21), correspondant à une conformation de la chaîne macromoléculaire de type T2GT2G-. De plus l'isomorphisme et les paramètres de maille quasi équivalents observés pour les deux composés définis  $P(OE_6LiX)$  semblent confirmer l'existence d'une entité polymère-cation commune à l'état cristallin (6, 7).

### II-7.2: Transport ionique

Nous avons montré le rôle déterminant que jouent la mobilité et la concentration des porteurs de charge ionique présents dans la phase amorphe sur la valeur de la conductivité ionique totale. Il apparaît donc, que l'utilisation des modèles de conductivité ionique à l'état solide, soit Arrhénius [éq. II.1], soit VTF [éq. II.2], pour décrire les dépendances observées en fonction de la température de la conductivité ionique des électrolytes polymères (POE-MX), ne nous donne pas accès au mécanisme de conduction. La représentation sous forme d'isotherme, de la variation de la conductivité en fonction de la concentration de sel dans l'électrolyte, montre clairement que les modèles simples [éq. II.4) ne peuvent expliquer la dépendance de la conductivité sur toute la plage de concentration. La diminution de la conductivité observée lorsque la fraction volumique de la phase cristalline augmente, ne peut être modélisée sans que de nouveaux paramètres déterminants soient pris en compte.

Miyamoto et Shikayama (49) ont proposé une équation alternative [éq. II.6] qui fait appel à la fois aux notions de volume libre et aux notions de taux de transport.

$$\sigma = \sigma'_0 \exp \left[ - \left( \frac{\gamma V^*}{V} + \frac{E_j + W/2\epsilon}{kT} \right) \right] \quad [\text{II.6}]$$

ou

$$\sigma'_0 = \left( \frac{2n_0 e v \alpha \lambda}{F} \right) \sinh \left( \frac{e\lambda F}{2kT} \right)$$

Le terme  $\gamma V^*/V$  décrit la probabilité d'obtenir des trous de volume libre supérieurs à  $V^*$  (50), tel que:

$$P_h = \exp \left( - \frac{\gamma V^*}{V} \right) \quad [\text{II.7}]$$

Le terme  $(E_j + W/2\epsilon)/kT$  décrit la probabilité d'avoir des sauts d'énergie  $E_j/kT$  pour des ions dissociés ( $W/2\epsilon kT$ ) (51), tel que:

$$P_j = \exp \left( - \frac{E_j}{kT} \right) \quad [\text{II.8}]$$

$$n = n_0 \exp \left( \frac{-W}{2\epsilon kT} \right) \quad [\text{II.9}]$$

Nous notons que le terme pré-exponentiel  $\sigma'_0$ , de l'équation [II.6] peut être simplifié. Le terme  $\sinh \left( \frac{e\lambda F}{2kT} \right)$  est approximativement égal à  $e\lambda F/2kT$  si la distance d'un saut ionique,  $\lambda$ , est petite et relativement constante en fonction de la température. Dans ces conditions:

$$\sigma'_0 = \frac{\sigma_0}{T} \quad [\text{II.10}]$$

Le terme pré-exponentiel  $\sigma_0$  devient alors:

$$\sigma_0 = \frac{n_0 V \alpha e^2 \lambda^2}{k} \quad [\text{II.11}]$$

Pour les électrolytes d'un système POE-MX qui présentent une dépendance linéaire du  $\log(\sigma)$  en fonction de  $T^{-1}$ , donc présentent des termes exponentiels constants (éq. II.6], l'équation [II.11] devrait décrire les isothermes de conductivité, tels que ceux présentés sur les figures II.7, .11, .16, .25, .31 et .38. Pour des électrolytes dissociés, la variable  $n_0$  de l'équation [II.11], représente la concentration de porteur de charge. Celle-ci est constante pour des électrolytes biphasés, à température constante. Elle est proportionnelle à la concentration en sel électrolytique pour des électrolytes monophasés. Il apparaît que nos résultats expérimentaux ne sont pas décrits correctement sur toute la plage de concentration et de température par l'équation [II.11]. Nous notons que les termes  $\gamma$ ,  $\alpha$  et  $\lambda$  peuvent être faiblement variables en fonction de la température, de la concentration et de la nature du sel utilisé.

Nous avons rapporté sur les figures II.6, .10, .18, .24, .30 et .37 les valeurs des énergies d'activations apparentes. Pour les électrolytes concentrés et/ou biphasés, le terme  $E_a$  est approximativement constant et égal à 0.7 eV pour les LiX et 0.35 eV pour le NaI. Pour des électrolytes monophasés,  $E_a$  varie selon la concentration en sel. La présence des paramètres variables  $W/2\epsilon$  dans le terme exponentiel de l'équation [II.6] permet d'introduire un facteur de compensation qui module l'énergie d'activation apparente, lorsque la constante diélectrique du milieu ou l'énergie de dissociation ionique varie. Cette compensation doit être importante pour des électrolytes concentrés et/ou biphasés ou la constante diélectrique de la phase cristalline est approximativement 20. Les équations de modélisation de la conductivité ionique d'électrolytes solides [II.1, II.2, II.4 et II.6] ne rendent pas compte des variations de conductivité observées pour les électrolytes polymères caractérisés.

Suite à des considérations d'ordre théorique Taylor (52) a suggéré que la valeur d'énergie d'activation apparente soit supérieure à 1 eV, pour des mécanismes de conduction impliquant des mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires. Ceci a été confirmé par les résultats de Miyamoto et Shikayama (49). Pour les électrolytes à base de POE, l'ensemble des

résultats expérimentaux publiés dans la littérature ainsi que nos résultats, montrent que pour un domaine de température compris entre  $T_g$  et  $T_t$  que l'énergie d'activation apparente est supérieure à 1 eV. Ceci indique, pour des électrolytes cristallines ( $T < T_t$ ) que la conductivité ionique est assurée par un mécanisme interactif entre la chaîne macromoléculaire et les ions, soit un mécanisme de type volume libre (VTF). Ces déplacements interactifs sont probablement limités aux zones amorphes imposées interlamellaires et intercristallines. Pour des températures inférieures à  $T_g$  donc, lorsque le mouvement des chaînes macromoléculaires est nul, l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction varie entre 0.3 et 0.7 eV (52). Ces valeurs correspondent au terme  $(E_j + W/2\epsilon)$  qui décrit les mouvements des ions dans un environnement figé (49).

Pour les électrolytes polymères que nous avons caractérisés à  $T > T_t$ , les valeurs des énergies d'activations apparentes obtenues selon l'équation [II.1] sont comprises entre 0.25 eV et 0.75 eV, et donc représentatives de mouvements ioniques.

De plus, nos résultats expérimentaux nous ont permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique est constante, voisine de 0.7 eV, pour des électrolytes concentrés et/ou biphasés, soit des systèmes où le potentiel chimique des ions est constant. Pour ces électrolytes, la nature de l'anion influence peu la valeur de l'énergie d'activation. Toutefois, la nature du cation a, au contraire, un effet important dans les mêmes conditions. Pour des électrolytes dilués et amorphes, l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique varie en fonction de la concentration en sel.

Les valeurs des coefficients de diffusion ionique obtenues pour les systèmes POE-NaI et POE-LiI à l'état monophasé amorphe, démontrent clairement que la mobilité anionique peut être supérieure à la mobilité cationique. Pour le système POE-NaI, les énergies d'activations calculées pour les coefficients de diffusion anionique et cationique sont approximativement égales l'une par rapport à l'autre et égale à la valeur

d'énergie d'activation de conductivité. Ceci peut suggérer un mouvement associé du cation et de l'anion dans le processus de diffusion, imposé par une coordination ionique définie à l'état amorphe.

Les mouvements des ions, dans les électrolytes amorphes, sont probablement liés aux mouvements de courtes distances ou microscopiques des chaînes macromoléculaires constituant de la sphère de solvatation. Dans ce cas, les énergies d'activations apparentes de diffusion seraient associées à l'énergie d'activation des mouvements des chaînes macromoléculaires dont la viscosité ( $\eta$ ) est un paramètre déterminant. Les variations de  $\log(1/\eta)$  en fonction de  $(1/T)$  selon les résultats expérimentaux de Eisenberg et al. (33), pour des électrolytes amorphes de POE ( $M_w = 4000$ ) contenant 10.3% molaire de  $\text{LiClO}_4$ , donnent une énergie d'activation de 0.5 eV. Ce résultat, en accord avec la loi de Stoke suggère une relation simple entre la mobilité et la viscosité, pour les électrolytes monophasés amorphes (26).

La variation de la conductivité des électrolytes biphasés, tels que POE-NaI, POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  qui présentent un domaine biphasé sur de grandes plages de température et de composition, doit être examinée de façon particulière. Deux paramètres supplémentaires sont identifiés:

- 1) la nature des charges cristalline "isolantes" et la valeur de leur constante diélectrique,
- 2) les effets dus aux surfaces de contact entre les phases amorphes et cristallines qui présentent des rapports surface/volume très grands.

La représentation graphique de la variation des conductances équivalentes en fonction de la concentration, figure II.40, montre que les électrolytes polymères dévient du comportement linéaire prévisible pour des électrolytes 1:1 dissociés (53). Les solutions polymères-sel ne sont pas thermodynamiquement idéales. La faible valeur de la constante diélectrique du POE,  $\epsilon = 5$  (54), et l'allure des courbes de conductance équivalente, nous incitent à croire qu'il y a formation de paires et/ou triplets d'ions au sein des solutions POE-MX (6, 7, 21), en accord avec les

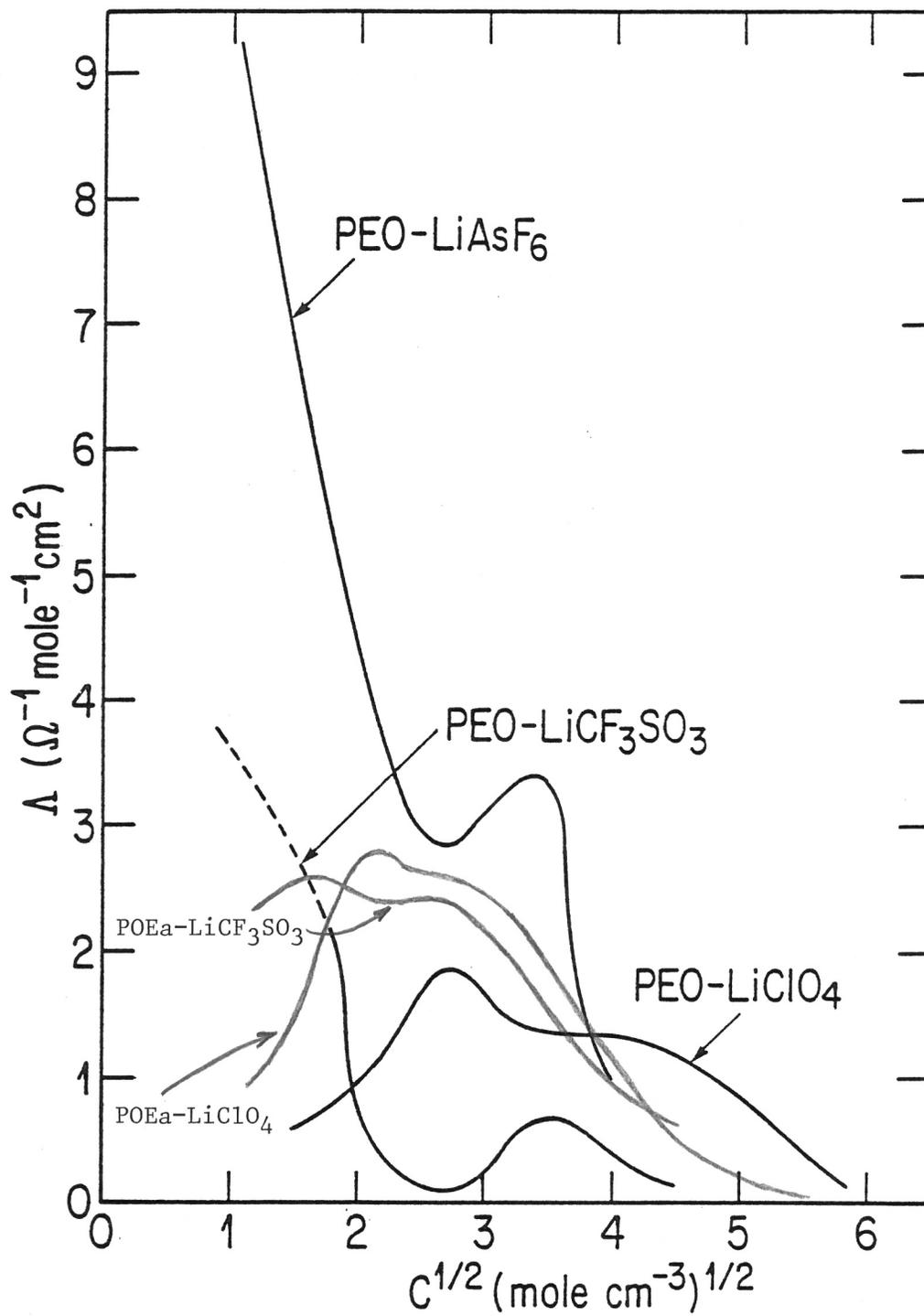


Figure II.40 Représentation de la conductance équivalente à 105°C, en fonction de la concentration en sel dans l'électrolyte,

résultats des mesures des coefficients de diffusion ionique. C'est à ce niveau-ci que les résultats obtenus pour les systèmes à base de POE-anionique apportent des informations complémentaires importantes. Nous savons que dans les POE commerciaux, que la teneur en résidu inorganique est voisine de  $\approx 2\%$  massique. Ces résidus sont principalement constitués de calcium et de silice. Ils sont introduits dans le POE lors de la réaction de polymérisation en catalyse hétérogène. Les réactions de polymérisation de l'oxyde d'éthylène par catalyse anionique n'introduisent pas d'impureté résiduelle dans le POEa. Pour des électrolytes dilués contenant moins de 10% massique de sel, la concentration en ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Si}^{+4}$  n'est plus négligeable devant la concentration en ions  $\text{Li}^+$ . La présence de ces ions ( $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Si}^{+4}$ ) modifie les équilibres de formation des associations d'ions, et par conséquent, modifie les valeurs de conductivité ionique. Ces effets sont clairement illustrés lorsque l'on compare les isothermes de conductivité des systèmes POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et POE- $\text{LiClO}_4$  aux isothermes des systèmes POEa- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  et POEa- $\text{LiClO}_4$ . Nous présentons sur la figure II.40 les courbes obtenues pour les systèmes à base de POE-anionique. Celles-ci traduisent bien les effets dus à la pureté du polymère et confirment les déviations observées ( $\Lambda$  vs  $C^{\frac{1}{2}}$ ) dues à la formation d'associations entre les ions dans les solutions POE-MX et POEa-MX.

## **II-8: Conclusion**

Pour les systèmes étudiés ici, la formation de composés définis ainsi que la présence de réactions eutectique et péritectique ont été observées et décrites. Ces systèmes sont régis par la thermodynamique et peuvent être décrits à l'aide de diagrammes de phase. Toutefois, certaines particularités inhérentes à la nature macromoléculaire du solvant qu'est le POE, induisent des déviations. En effet, ces systèmes macromoléculaires sont généralement semi-cristallin. Ceci a pour conséquence, à basse température, donc pour  $T < 60^\circ\text{C}$ , d'imposer qu'une partie de l'électrolyte soit constamment maintenue sous forme amorphe. Les systèmes POE-MX ne peuvent donc être considérés comme étant près de l'équilibre thermodynamique que dans les domaines biphasés ou monophasés, contenant une phase amorphe.

Ce sont ces domaines de températures et de concentrations où les systèmes sont à l'équilibre, qui ont été considérés pour l'étude des propriétés de transport et de la stabilité électrochimique (cf. chap. III).

Nous avons montré que les modèles phénoménologiques antérieurement proposés pour décrire la dépendance de la conductivité ionique par rapport à la nature et la concentration du sel et à la température, ne peuvent s'appliquer que de façon très restreinte. Nous proposons une approche différente basée sur les équations de Fuoss-Onsager, et leurs dérivées, en considérant les électrolytes polymères à base de POE comme des électrolytes liquides. Ces équations nous permettent d'interpréter les variations des conductivités ioniques et des énergies d'activations en relation avec la formation de l'association d'ions. À l'état cristallin, d'autres paramètres tels la morphologie ou macrostructure cristalline, de même que les déviations de l'état d'équilibre thermodynamique, suite à la ségrégation des espèces ioniques, devront être considérés.

**RÉFÉRENCES**

- 1) D.E. Fenton, J.M. Parker, et P.V. Wright, *Polymer*, 14, (1973), 589.
- 2) P.V. Wright, *Br. Polymer J.*, 7, (1975), 319-327.
- 3) M.B. Armand, J.M. Chabagno, et M.J. Duclot, dans "Fast Ion Transport in Solids," P. Vashista, J.N. Mundy et G.K. Shenoy, Éditeurs, pp. 131-136, North-Holland, New York (1979).
- 4) M.B. Armand, *Solid State Ionics*, 9 & 10, (1983), 745-754.
- 5) B.L. Papke, M.A. Ratner et D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 129, (1982), 1694-1700.
- 6) D. Fauteux et C.D. Robitaille, rapport IREQ 8RT-3251-G (1984).
- 7) D. Fauteux et C.D. Robitaille, 167th Meeting Electrochemical Society, Toronto, 12-17 mai 1985, abstract #312.
- 8) P.R. Sorensen et T. Jacobsen, *Polymer Bull.*, 9, (1983), 47-51.
- 9) W. Gorecki, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 1984.
- 10) M. Minier, C. Berthier et W. Gorecki, *J. de Physique*, 45, 4, (1984), 739-
- 11) M. Stainer, L.C. Hardy, D.H. Whitmore et D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, 131, (1984), 784-790.
- 12) M. Yakoyama, H. Ishihara, I.H. Iwamoto et H. Tadokoro, *Macromolecules*, 2, (1969), 184-
- 13) D.B. James, R.S. Stein et W.J. Macknight, *Bull. Am. Phy. Soc.*, 24, (1979), 479-

- 14) C. Robitaille et J. Prud'homme, 65<sup>ième</sup> Congrès Canadien de Chimie, Toronto, mai 1982, abstract #MA-10.
- 15) T. Hibma, Solid State Ionics, 9 & 10, (1983), 1101-1106.
- 16) C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno et P. Rigaud, Solid State Ionics, 11, (1983), 91-95.
- 17) R. Dupon, B.L. Papke, M.A. Ratner, D.H. Whitmore et D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 104, 6247 (1982), 6247-6251.
- 18) A.A. Blumberg, S.S. Pollack et C.A.J. Hoeve, J. Polym. Sci. (A), 2, (1984), 2499-
- 19) J.E. Weston et B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 2, (1981), 347-384
- 20) D.R. Payne et P.V. Wright, Polymer, 23, (1982), 690-
- 21) B.L. Papke, M.A. Ratner et D.F. Shriver, J. Electrochem. Soc., 129, (1982), 1434-1438.
- 22) J.E. Weston et B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 7, (1982), 81-88.
- 23) M.A. Ratner, Acc. Chem. Res., 15, (1982), 355-
- 24) R. Landauer, J. App. Physics, 23, 7, (1952), 779-784.
- 25) M. Mali, J. Ross et D. Brinkmann, XXII<sup>ième</sup> colloque Ampère, Zurich, septembre 1984.
- 26) D. Fauteux, J. Gauthier, A. Bélanger et M. Gauthier, 161<sup>th</sup> Meeting Electrochemical Society, Montréal, 9-14 mai 1982, abstract #711.
- 27) J. Prud'homme et P.E. Harvey, rapport IREQ 8RT-3228-C (1984).

- 28) G.C. Farrington, W.L. Worrell, F. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych et W. Johnson, 4<sup>th</sup> U.S. DOE Battery & Electrochemical contractor's conference, 2-4 juin 1981, pp. 351-353.
- 29) C.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding et J. Aarons, Solid State Ionics, 9 & 10, (1983) 1121-1124.
- 30) J.M. Chabagno, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 1980.
- 31) D. Fauteux, Y. Boisvert, C.D. Robitaille et M.D. Lupien, 168<sup>th</sup> Meeting Electrochemical Society, Las Vegas, 14-18 octobre 1985, abstract #120.
- 32) F.E. Bailey et J.V. Koleske, "Poly(ethylene oxide)", Academic Press 1976.
- 33) A. Eisenberg, K. Ovans et H.N. Yoon, 176<sup>th</sup> Meeting American Chemical Society, Miami, 11-15 septembre 1978, abstract #17.
- 34) A.V. Chadwich, J.H. Strange et M.R. Worboys, Solid State Ionics, 9 & 10, (1983), 1155-1160.
- 35) R.M. Myasnikova, Vysokomol. soyed., A19, (1977), 364.
- 36) R.M. Myasnikova, E.F. Titova et E.S. Obolonkove, Polymer, 21, (1980), 403.
- 37) C.C. Gryte, H. Berghmans et G. Smets, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, (1979), 1295.
- 38) J.C. Wittmann et R. St. John Manley, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 2277 (1977).
- 39) R.E. Prud'Homme, J. Polym. Phys. Ed., 20, 307 (1982).

- 40) P. Smith, G.O.R. Alberda van Ekenstein et A.J. Pennings, Br. Polymer, J., 9, 258 (1977).
- 41) A.M. Hodge, G. Kiss, B. Lotz et J.C. Wittmann, Polymer, 23, 985 (1982).
- 42) P. Smith et A.J. Pennings, Polymer, 15, 413 (1974).
- 43) J.C. Wittmann et R. St. John Manley, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 1089 (1977).
- 44) P. Smith et A.J. Pennings, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 523 (1977).
- 45) M. Farina, G. DiSilvestro et M. Grassi, Makromol. Chem., 180, 1041 (1979).
- 46) S. Marques, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal (1984).
- 47) D.F. Shriver, B.L. Papke, M.A. Ratner, R. Dupon, T. Wong et M. Brodwin, Solid State Ionics, 5, (1981), 83-88.
- 48) A.A. Blumberg et J. Wyatt, J. Polym. Sci., Polymer Letters, 4, (1981), 653.
- 49) T. Miyamoko et K. Shibayama, J. Appl. Phys., 44, 12, (1973), 5372-5376.
- 50) M.H. Cohen et D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 5, (1959), 1164-1169.
- 51) S. Glasstone, K.J. Laidler et N. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, 1941.
- 52) C.P.S. Taylor, Nature, 189, (1961), 388-

- 53) R.M. Fuoss et F. Accascina, "Electrical Conductance of Electrolytes", Interscience, New York (1959).
- 54) N.G. McCrum, B.E. Read et G. Williams, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solid", John Wiley & Sons, New York (1967).

CHAPITRE IIISTABILITÉ ÉLECTROCHIMIQUE DES INTERFACES ÉLECTRODES  
NÉGATIVES- ÉLECTROLYTESIII-1: Introduction

Pour les accumulateurs électrochimiques à anode de lithium et à électrolyte liquide, il est maintenant admis que la surface du lithium métallique, se couvre d'un film de passivation lorsque celui-ci est mis en contact avec un électrolyte aprotique. Dey (1,2) fut l'un des premiers à souligner l'importance de cette réactivité et le rôle déterminant du film de passivation sur les performances des accumulateurs. Pour les générateurs électrochimiques à anodes de lithium, la nature et la structure du film de passivation formé à l'interface lithium-électrolyte dépendent évidemment de la nature de l'électrolyte en contact avec le lithium. Le tableau III.1 indique les composés qui furent identifiés par Dey (2) dans les couches passivantes, formées au contact de divers électrolytes.

Tableau III.1

Nature des films de passivation formés sur le lithium métallique en fonction de la nature des divers électrolytes

sel	solvant	cathode	principale constituant du film
$\text{LiClO}_4$	PC	--	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
$\text{LiClO}_4$	THF	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{[O}-(\text{CH}_2)_4\text{]}_n-\text{O}$
LiBr	AN-PC	$\text{SO}_2$	$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$
$\text{LiAlCl}_4$	--	$\text{SOCl}_2$	$\text{LiCl}$

En électrochimie des solides, l'hypothèse qui prévaut encore est que les électrolytes polymères à base de POE sont stables en contact avec le lithium, ceci pour des raisons soit thermodynamiques soit cinétiques. Les résultats que nous présentons et décrivons dans ce qui suit invalide cette hypothèse.

### III-1.1: Passivation du lithium dans les électrolytes liquides aprotiques

Pour décrire les comportements observés des interfaces, il nous a paru utile de nous référer aux résultats acquis sur les systèmes liquides, bien que les modèles proposés soient encore spéculatifs.

Lors des études réalisées pour des piles primaires Li/SO<sub>2</sub> et Li/SOCl<sub>2</sub>, l'objectif principal a été la caractérisation de l'effet des films de passivation sur les propriétés de conservation et sur l'effet de "retard de tension" à la mise en circuit (voltage delay (2,3,4)). Pour les systèmes rechargeables Li-électrolytes liquides organique - intercalaire, les études réalisées avaient comme objectif principal, outre la caractérisation de la stabilité, la caractérisation de la cyclabilité de l'interface électrode-électrolyte (5,6,7,8).

Plus généralement trois catégories de propriétés sont à priori importantes: celles relatives à la vitesse de formation de la couche passivante, à ses caractéristiques sous courant et les conditions de sa destruction totale ou partielle lors de la charge ou de la décharge de la batterie. Jusqu'à ce jour seules les deux premières ont été étudiées et modélisées. La rupture de passivation semble plus difficile à caractériser, et bien que la détermination des conditions optimales de son obtention soit essentielle pour les performances des batteries, aucune étude importante ne lui a été consacrée.

### III-1.2: Lois de vitesse

Deux approches différentes ont été initialement proposées pour expliquer les lois de vitesse de formation des films de passivation. L'une d'elles définit l'étape limitante de la croissance du film de passivation en fonction des propriétés de l'électrolyte (2), l'autre la définit en fonction des propriétés du film de passivation lui-même (3,9), dont la nature est évidemment déterminée par l'électrolyte. Ces deux modèles correspondent respectivement à des films de passivation poreux ou denses. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de ces modèles.

**Tableau III.2**Lois de vitesses de formation des films de passivation

compacité des films	
<u>Étape limitante pour des films poreux</u>	<u>Étape limitante pour des films denses</u>
1) diffusion des espèces réactives de l'électrolyte dans les pores du film de passivation  2) recouvrement de la surface de l'électrode de lithium par réaction avec l'électrolyte, la porosité du film décroît en fonction du temps	1) diffusion des électrons ou des trous d'électrons dans le film de passivation  2) corrosion due à l'hétérogénéité du film et diffusion par conductivité extrinsèque

Deux modèles de couches poreuses ont été proposée par Dey (2) dans son étude de la stabilité des systèmes primaires. Ces modèles de croissance de l'épaisseur ( $x$ ) des films, conduisent à l'énoncé de deux lois cinétiques différentes, selon que l'étape limitante est de manière prédominante fonction de la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du film [eq. III.1].

$$x^2 = 2 kt \quad \text{[III.1]}$$

ou fonction de la fraction de la surface ( $\theta$ ) de l'électrode qui demeure libre de passivation et en contact avec l'électrolyte [eq. III.2],

$$(1 - \theta) = \exp (-kt) \quad \text{[III.2]}$$

L'équation [III.1] décrit une évolution parabolique de l'épaisseur du film de passivation en fonction du temps. Cette équation prévoit aussi une croissance continue du film de passivation. L'équation [III.2] décrit une évolution asymptotique de l'épaisseur du film de passivation en fonction du temps. Dans ce cas-ci, il apparaît que l'épaisseur du film

cesse de croître lorsque la surface de lithium est totalement recouverte (i.e.  $\theta = 1$ ).

Peled (9) a lui proposé des lois cinétiques de croissance de couches compactes basées sur les propriétés de conduction électronique des films de passivation. La surface du lithium est ici décrite comme étant entièrement recouverte d'un film dense. Dans cette optique deux mécanismes de croissance sont envisagés (9). Le premier mécanisme est régit par la mobilité intrinsèque des électrons ou des trous d'électrons dans le film de passivation [eq. III.3],

$$x^2 = x_0^2 + 2KFD_e C_0 t \quad \text{[III.3]}$$

Le second mécanisme est régit par une conductivité électronique induite par les défauts et par l'hétérogénéité du film de passivation. Par suite de cette hétérogénéité le film présente des zones anodiques et cathodiques qui provoquent la corrosion du lithium (eq. III.4).

$$x^2 = x_0^2 + \frac{2kVT}{\rho_e} \quad \text{[III.4]}$$

Ces deux situations se traduisent par des lois cinétiques équivalentes de type parabolique, similaire dans la variation de l'épaisseur du film en fonction du temps à l'équation [III.1].

Plus récemment les résultats présentés par Peled et Yamin (10) et par Geronov et al. (11) ont montré que la croissance des films de pasivation est dépendante d'autres paramètres expérimentaux, et qu'elle n'est que partiellement décrite par les modèles proposés (eq. III.3, III.4). Peled et Yamin (10) ont dans ces conditions utilisé une relation empirique simple pour décrire la variation observée de l'épaisseur du film de passivation en fonction du temps:

$$x = kt^\alpha \quad \text{[III.5]}$$

où  $\alpha$  varie entre 0.2 et 0.5.

Kröger (12) insiste sur le fait que: dans les films de passivation denses, pour lesquels la croissance est contrôlée par la diffusion des porteurs minoritaires, il existe deux situations distinctes selon l'épaisseur du film. On distinguera les croissances en régime film mince où les charges d'espace sont prédominantes et en régime film épais où les propriétés massiques sont déterminantes. L'épaisseur limite du film à laquelle la différenciation des deux régimes de croissance se fait est fonction de la profondeur des charges d'espace, et donc de la conductivité totale des matériaux constituant le film de passivation. Pour un film de passivation relativement peu conducteur ( $\sigma < 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), la distribution de charge d'espace peut s'étaler sur plusieurs centaines d'Å (13). Nous devrions dans ce cas observer un régime de croissance de type film mince décrit par l'une des lois de vitesse suivantes (12).

$$x^3 = kt \quad \text{[III.6]}$$

$$x = k_0 - k_1 t \quad \text{[III.7]}$$

$$x^{-1} = k_0 - k_1 t \quad \text{[III.8]}$$

À notre connaissance, aucune vérification de ces lois expérimentales n'a encore été publiée pour l'électrode de lithium. Pour une couche passivante plus conductrice le régime de croissance est de façon prédominante de type film épais et est décrit par les équations [III.9] ou [III.10],

$$x = kt \quad \text{[III.9]}$$

$$x = \sqrt{2kt} \quad \text{[III.10]}$$

et ceci à partir d'une épaisseur de film relativement faible, pouvant être inférieure à  $\approx 100\text{Å}$ . Selon Kröger (12), cette variation parabolique de l'épaisseur du film de passivation en fonction du temps n'est observée que dans le cas de films épais et/ou très conducteurs. Cette conclusion est contraire au modèle développé par Peled (9).

### III-1.3: Propriétés des couches passivantes sous courant

Parallèlement aux caractérisations cinétiques des croissances des films, des études des résistances et effets capacitifs des couches passivantes ont été réalisées. Les résultats de ces études récentes conduisent à des évaluations directes des performances des accumulateurs et en particulier de la rechargeabilité des électrodes de lithium (14,15). Nous avons retenu pour notre discussion deux modèles qui ont été proposés pour décrire ces comportements. i) le modèle d'interphase polymère isolant poreux (Porous Electrolyte Interphase, PEI) (15,16,17,18) ii) le modèle d'interphase électrolyte solide conducteur ionique (Solid Electrolyte Interphase, SEI) (3,9). Nous résumons les principales caractéristiques de ces modèles sur le tableau suivant.

**Tableau III.3**

Caractéristiques sous-courant des films de passivation

compacité des films	
<u>films poreux</u>	<u>films denses</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• résistance fonction de l'épaisseur du film (x) et de la surface libre de lithium (<math>\theta</math>)</li> <li>• transport assuré par l'électrolyte</li> <li>• <math>\partial n / \partial x \neq 0</math></li> <li>• exemple PEI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• résistance fonction de l'épaisseur du film (x) et de la conductivité ionique</li> <li>• transport assuré par le film de passivation</li> <li>• <math>t_+ = 1</math> et <math>\partial n / \partial x = 0</math></li> <li>• exemple SEI</li> </ul>

Le premier modèle proposé, concernant l'interphase polymère isolant poreux (PEI), principalement développé par le groupe de Froment (17) présente des analogies avec le modèle de Dey. Les films modélisés seraient

constitués selon les observations microscopiques d'une membrane polymérique poreuse imprégnée d'électrolyte et pouvant contenir des micros inclusions de composés inorganiques ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ...) (7,18). La membrane poreuse n'est elle-même, ni conductrice électronique, ni conductrice ionique. La vitesse de la réaction d'électrode est décrite par l'équation de Butler-Volmer (eq. III.11).

$$i = i_o \left\{ \exp \left[ (1-\alpha) \frac{F\eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\alpha \frac{F\eta}{RT} \right] \right\} \quad [\text{III.11}]$$

L'étape limitante étant le transfert de charge à l'électrode, pondérée par deux des caractéristiques du film de passivation, à savoir:

- 1) la fraction de la surface de l'électrode de lithium non recouverte du PEI ( $\theta$ ),
- 2) la mobilité du porteur de charge majoritaire dans l'électrolyte contenu dans les pores du PEI.

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance s'est avérée être un outil de mesure approprié pour l'étude des deux termes résistifs limitant correspondants: la réaction de transfert de charge et la diffusion ionique dans le PEI (15). Cette technique expérimentale permet, en particulier, d'évaluer le taux de recouvrement de l'électrode de lithium par le PEI.

Garreau et al. (15) ont appliqué ce modèle pour l'étude des électrodes de lithium et Epelboin et al. (7) aux électrodes de lithium aluminium. Les résultats obtenus sont résumés sur le tableau suivant:

**Tableau III.4**

Caractéristiques d'interphases polymères isolant poreux (PEI)  
(après  $\approx 24$  h de contact à  $25^\circ\text{C}$ )

Électrode	Solvant	Sel	PEI	$x_{(\mu\text{m})}$	$(\theta)$	Réversible
Li $^\circ$	PC	LiClO $_4$	POP	12	0.6	NON
Li $^\circ$	DX	LiClO $_4$	POE	5	0.3	OUI
LiAl	PC	LiClO $_4$	PP/POP	-	-	-

Selon Garreau et al. (15), seul le PEI formé sur le lithium en contact avec la solution de dioxolane-LiClO $_4$  est réversible sous un pulse anodique de 50 mV. Dans ce milieu il est donc possible de régénérer une interface lithium-électrolyte libre de PEI.

Utilisant le second modèle Peled (9), Scarr (19) et Geronov et al. (11), ont montré qu'il existe dans certain cas une dépendance entre la nature et la morphologie du film de passivation présent à l'interface et les vitesses de dissolution/déposition du lithium. Peled a identifié ces films de passivation à des SEI (9). Selon la nature des SEI, plusieurs régimes de conduction peuvent être observés. Le cas le plus simple est celui où le nombre de transport électronique est égal à zéro ( $t_e \approx 0$ ) et le nombre de transport cationique est  $t_+ \approx 1$ . Cette situation a été traitée par Peled (9) et par Geronov et al. (11), à partir des équations décrivant la migration d'interstitiels cationiques dans les oxydes métalliques selon le modèle de Young (20). Les équations sont obtenues à partir du raisonnement suivant:

On définit le courant dû à un déplacement dans le sens du champs électrique par l'équation [III.12],

$$\vec{i} = 2 n_{av} \exp \left[ - \left( \frac{W - aqE}{kT} \right) \right] \quad [\text{III.12}]$$

et le courant dû à un déplacement dans le sens opposé au champs électrique par l'équation [III.13].

$$\overleftarrow{i} = 2 \text{ av } \left( n + 2a \frac{\partial n}{\partial x} \right) \exp \left[ - \left( \frac{W + aqE}{kT} \right) \right] \quad [\text{III.13}]$$

Le courant total est égal à la différence de ces deux courants partiels, soit:

$$\begin{aligned} i &= 4 \text{ nav } \exp \left[ - \left( \frac{W}{kT} \right) \right] \sinh \left( \frac{qaE}{kT} \right) \\ &\quad - 4 \text{ a}^2 \frac{\partial n}{\partial x} \exp \left[ - \left( \frac{W + qaE}{kT} \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{III.14}]$$

De l'hypothèse  $t_+ = 1$  on peut déduire que les anions sont fixes et par suite que leur concentration est constante dans le SEI; donc que  $\frac{\partial n}{\partial x} = 0$ . Pour cette condition l'équation [III.14] devient:

$$i = 4 \text{ nav } \exp \left[ - \left( \frac{W}{kT} \right) \right] \sinh \left( \frac{qaE}{kT} \right) \quad [\text{III.15}]$$

Deux cas limites peuvent être définis:

- 1) champs électrique fort
- 2) champs électrique faible

Dans le premier cas limite ( $\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$ ) l'équation [III.15] prend la forme d'une relation de type pseudo-Tafel.

$$i = i_o \exp \left( \frac{qaE}{kT} \right) \quad [\text{III.16}]$$

Dans le second cas limite ( $\vec{i} \approx \overleftarrow{i}$ ) l'équation [III.15] prend la forme d'une fonction linéaire du champs électrique (E):

$$i = k_o E \quad [\text{III.17}]$$

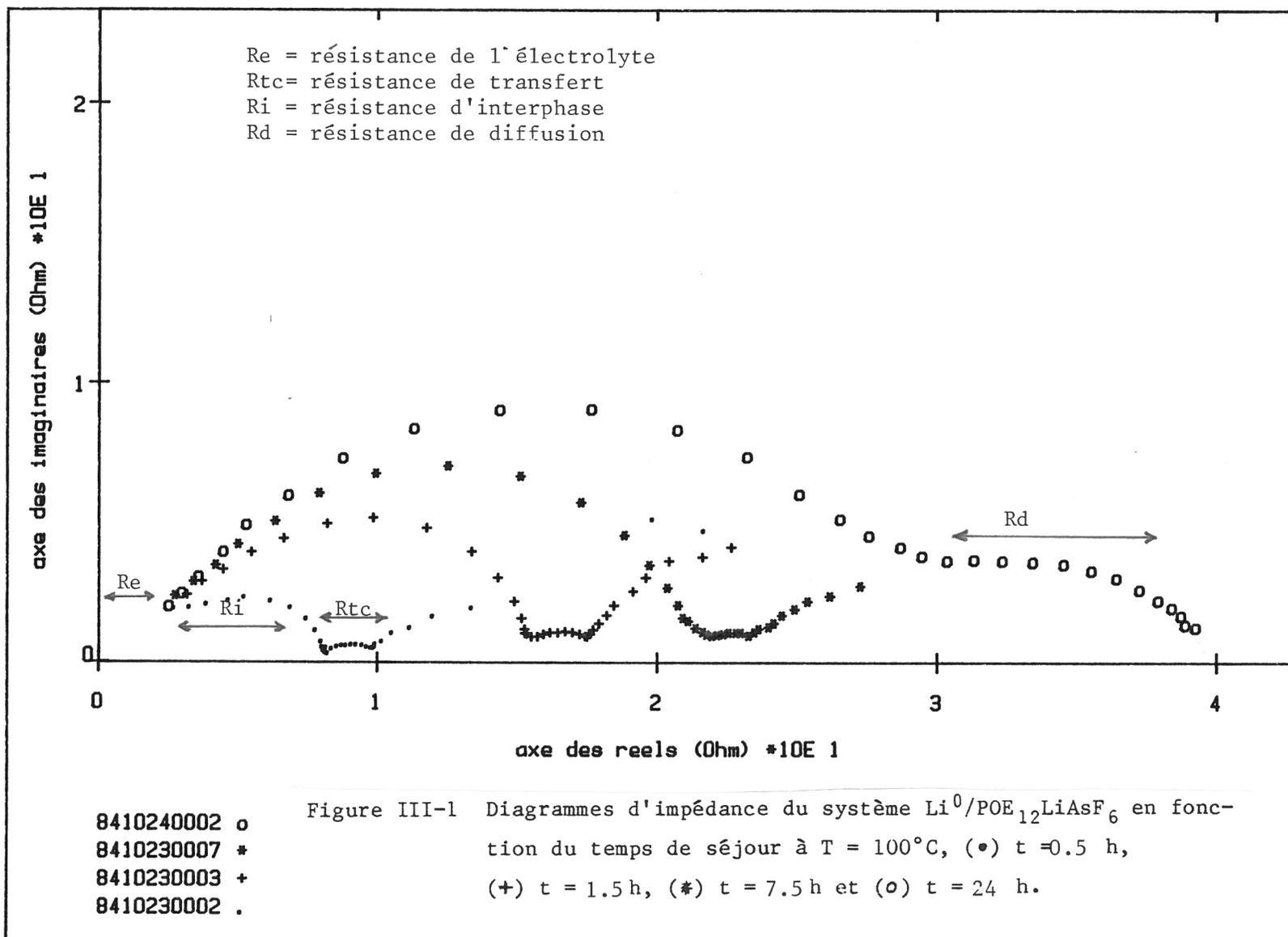
Dans l'hypothèse du modèle SEI, l'étape limitante de la réaction d'électrode, est la migration sous champs des ions  $\text{Li}^+$  dans le film de passivation. Les équations [III.16] et [III.17] décrivent le comportement dynamique des électrodes de lithium dans ce cas.

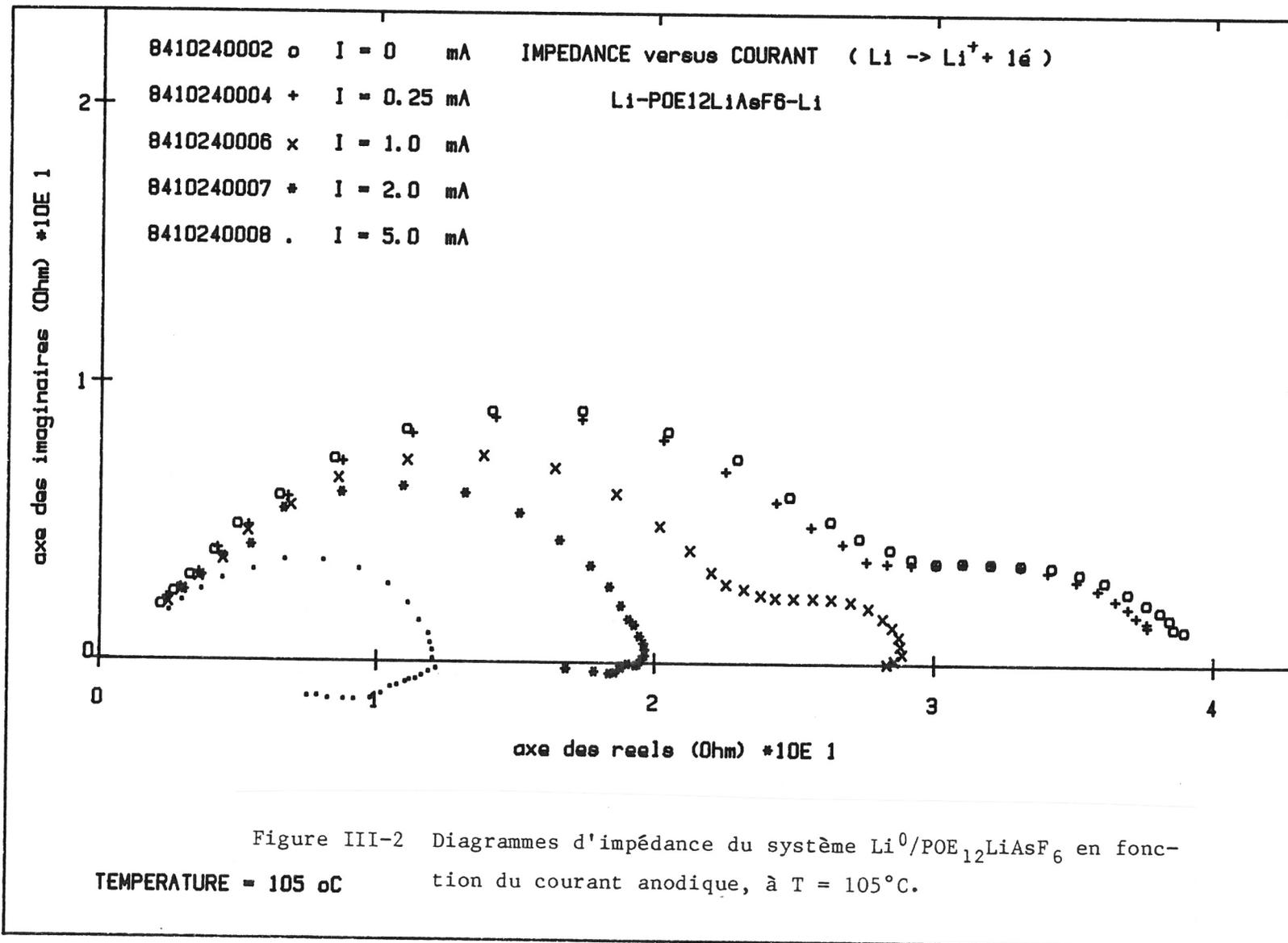
### III-1.b: Interface lithium-électrolyte polymère (POE)

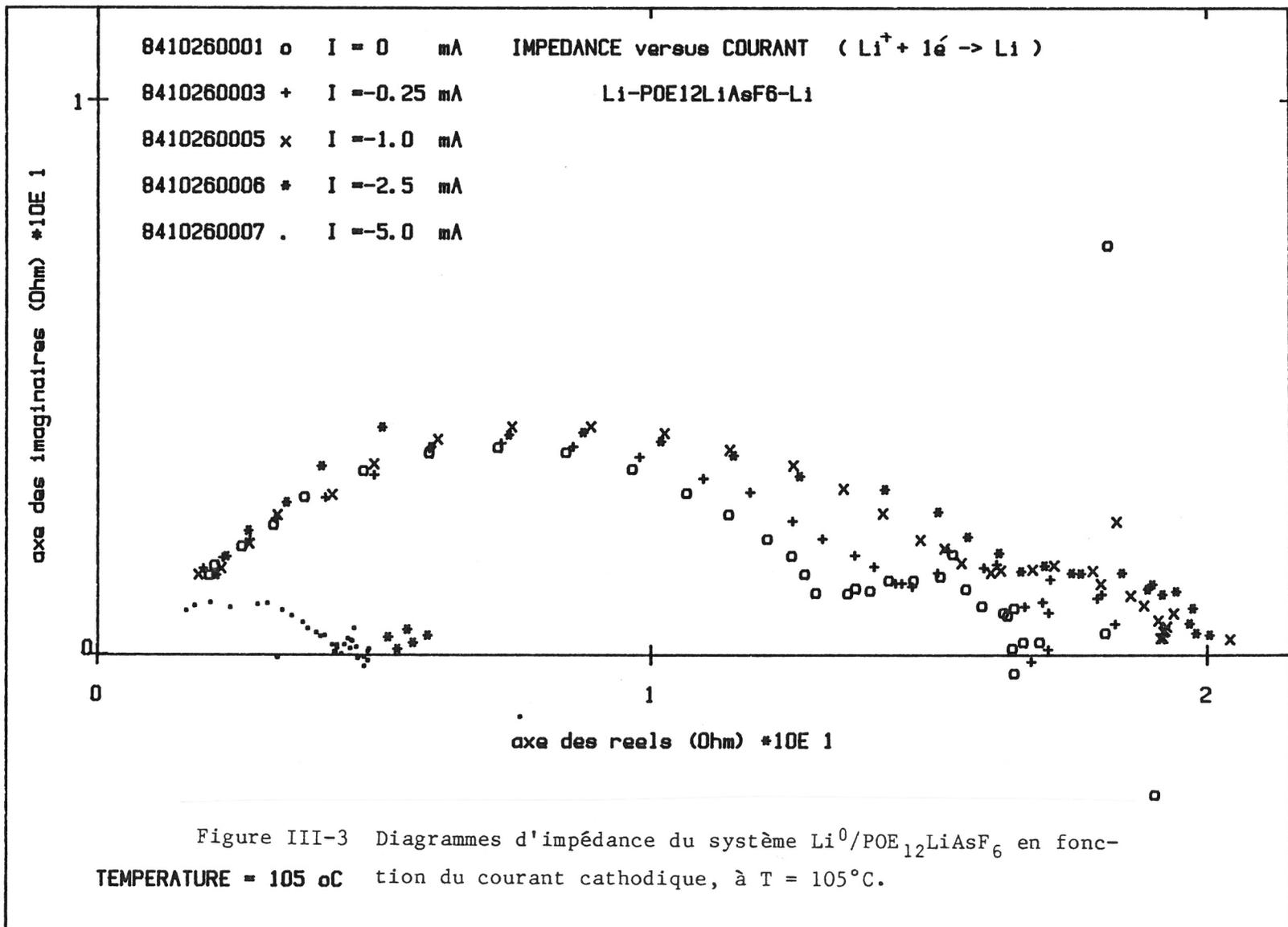
Concernant les électrolytes polymères à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE), les premiers travaux de Armand et al. (21) et de Rigaud (22), indiquaient des domaines de stabilité redox étendus, limités par l'oxydation de l'anion et par la réduction soit du lithium soit de l'anion selon la nature de celui-ci. Très récemment Scrosati et al. (23) ont présenté des résultats qui montrent l'existence de réactions parasites à l'intérieure du domaine de stabilité redox. Une de ces réactions serait, selon Scrosati et al. (23), la réduction des traces d'eau présentes dans l'électrolyte. Ces résultats confirment ceux de Sequeira et al. (24).

Les résultats expérimentaux que nous présentons, concernant l'interface lithium-POE, et plus généralement métal-POE, montrent l'existence d'un terme résistif supplémentaire à la résistance de transfert de charge. Il est aisément caractérisé par spectroscopie d'impédance. Ce phénomène est illustré par la figure III.1 qui présente l'évolution typique des termes d'impédances dûs aux réactions d'interfaces en fonction du temps de contact. Au terme résistif dû à la réaction de transfert de charge ( $\approx 2\Omega$ ) s'ajoute une résistance dont l'importance croît en fonction du temps, de  $\approx 5\Omega$  à  $\approx 30\Omega$  en 25 heures de contact, qui est due à la formation et à la croissance d'un film de passivation (25, 26, 27, 28). L'importance de ces résistances additionnelles laissent supposer que de tels films de passivation influencent les performances et la réversibilité de l'anode de lithium utilisée dans les accumulateurs.

À titre d'exemple également, nous présentons sur les figures III.2 et III.3 à titre d'exemple deux familles de diagrammes d'impédance obtenus, pour le système décrit sur la figure III.1, en fonction du courant







imposé. En oxydation du lithium nous observons (fig. III.2) une diminution de la résistance d'interface proportionnelle au courant imposé. En plus, pour des courants supérieures à 2 mA, il apparait une composante pseudo-inductive significative d'une évolution encore plus rapide du film de passivation. Après que le système eut été maintenu en OCV pendant 36 heures, le diagramme d'impédance (fig. III.3) montre qu'il n'y a plus de composante pseudo-inductive, et que la résistance d'interface n'est plus que de  $\approx 15\Omega$ . Lorsque l'on impose des courants cathodiques, inférieur ici à 2.5 mA, on observe une légère croissance du terme résistif de passivation. Cette croissance est toutefois beaucoup moins importante que la décroissance observée lors des polarisations anodiques (fig. III.2). Pour des courants élevés, soit  $I > 2.5$  mA, on observe une chute importante de la valeur de la résistance de passivation, attribuée à la rupture du film. Ce phénomène n'est pas dû à la croissance dendritique, puisque la valeur de la résistance de l'électrolyte demeure constante.

Dans cette partie de notre travail nous avons caractérisé les interfaces lithium-électrolytes polymères en fonction de divers paramètres expérimentaux représentatifs des conditions d'opérations des accumulateurs actuellement développés à l'IREQ (29). Pour cela nous avons utilisé principalement la spectroscopie d'impédance. Tout comme au chapitre II, le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$  est le premier que nous avons caractérisé. Ceci dans le but de nous permettre de comparer nos résultats expérimentaux avec ceux disponibles dans la littérature.

### III-2: Système $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$

La figure III.4 nous présente un diagramme d'impédance obtenu, à  $48^\circ\text{C}$ , pour le système électrochimique  $\text{Li}^\circ/\text{POE}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Li}^\circ$ . Nous notons que ce système est symétrique, les deux électrodes de lithium étant de même surface géométrique, planes et parallèles. On distingue sur ce diagramme deux arcs de cercle; le premier à haute fréquence ( $> 1$  kHz) correspond à la réponse de l'électrolyte,  $R_e$  en est la résistance, le second, a été attribué par Weston et Steele (30,31) et Sorensen et Jacobsen (32), à la résistance de transfert de charge. Les résultats de notre étude montrent

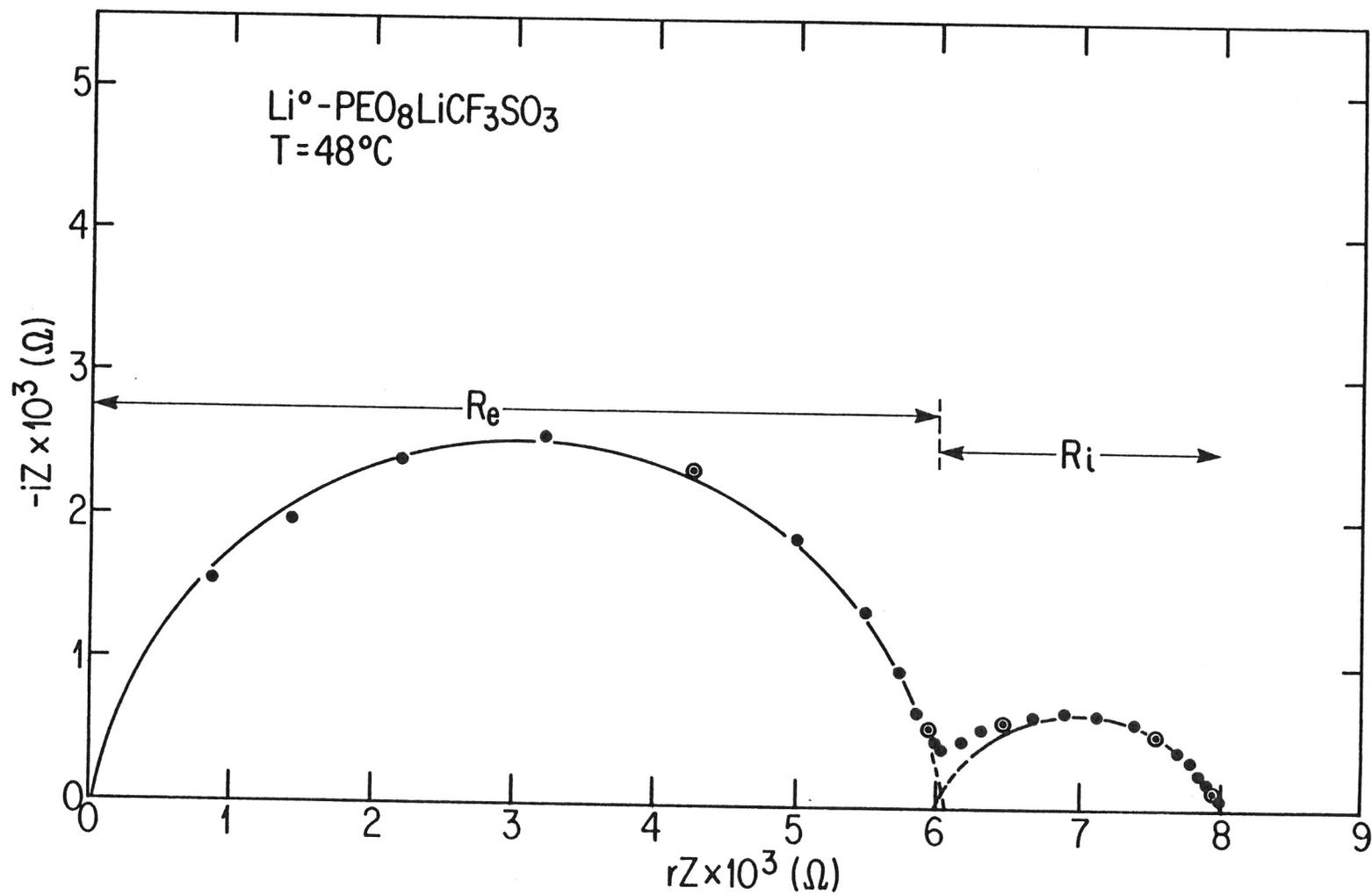


Figure III-4 Diagramme d'impédance du système  $\text{Li}^0/\text{PEO}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , à  $48^\circ\text{C}$ .  
 Ce diagramme montre la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ )  
 et la résistance de l'interface ( $R_i$ ). Les  $\odot$  indiquent  
 les décades de fréquences.

au contraire, que ce second arc de cercle (25,26) est dû à la présence d'un film de passivation à l'interface lithium-électrolyte. Cette attribution est basée sur des observations expérimentales simples qui mettent en évidence une évolution dans le temps, de  $R_i$ , d'autant plus importante que la température est élevée. Une telle évolution est décrite sur la figure III.5, qui présente la variation du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  en fonction de  $T^{-1}$ .  $R_i$  est la valeur de la résistance de l'interface, déterminée par spectroscopie d'impédance. L'expression  $R_i^{-1}$  est une pseudo-conductivité de cette interface. La première courbe de la figure III.5 (pointillé) représente l'évolution du terme  $R_i^{-1}$  pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  mesuré lors de la montée initiale de température, de  $20^\circ\text{C}$  à  $105^\circ\text{C}$ . Le lieu de cette courbe est fonction du temps. Pour des températures inférieures à  $40^\circ\text{C}$  la pente de la courbe est élevée, et représente du moins en partie l'état de surface initiale de l'électrode de lithium fraîchement pressée en boîte à gant ( $\text{O}_2 < 2\text{ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 2\text{ppm}$ ,  $\text{N}_2 < 100\text{ppm}$ ). Pour des températures supérieures à  $40^\circ\text{C}$  nous observons une diminution importante de la pente de la courbe initiale. Si ce phénomène était dû uniquement à un meilleur "mouillage" à l'interface, les deux termes résistifs, soit  $R_e$  et  $R_i$ , devraient décroître simultanément, tel que rapporté par Lagos et Steele (33). Ceci n'est pas observé expérimentalement,  $R_i$  demeure croissant en fonction du temps. Il en est de même à de plus hautes températures, même si une légère diminution de  $R_e$  due au fluage radial peut être observée, selon la nature de l'électrolyte. Nous attribuons la variation de la pente du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus  $T^{-1}$  à une cinétique de réaction, accrue par la température croissante, entre le lithium et l'électrolyte. Pour une température voisine des températures d'utilisation des électrolytes (29),  $\approx 105^\circ\text{C}$ , le taux de croissance du film de passivation est significatif. La figure III.6 présente les diagrammes d'impédance du système  $\text{Li}^\circ/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  maintenus à  $105^\circ\text{C}$ , en fonction du temps. Nous y observons une croissance de l'amplitude du diamètre  $R_i$  de l'arc de cercle, due à la croissance du film de passivation à l'interface. Environ 80 heures ont été nécessaires dans ce cas, pour obtenir une valeur de  $R_i$  approximativement stable en fonction du temps, et d'un taux de croissance du film de passivation presque nul.

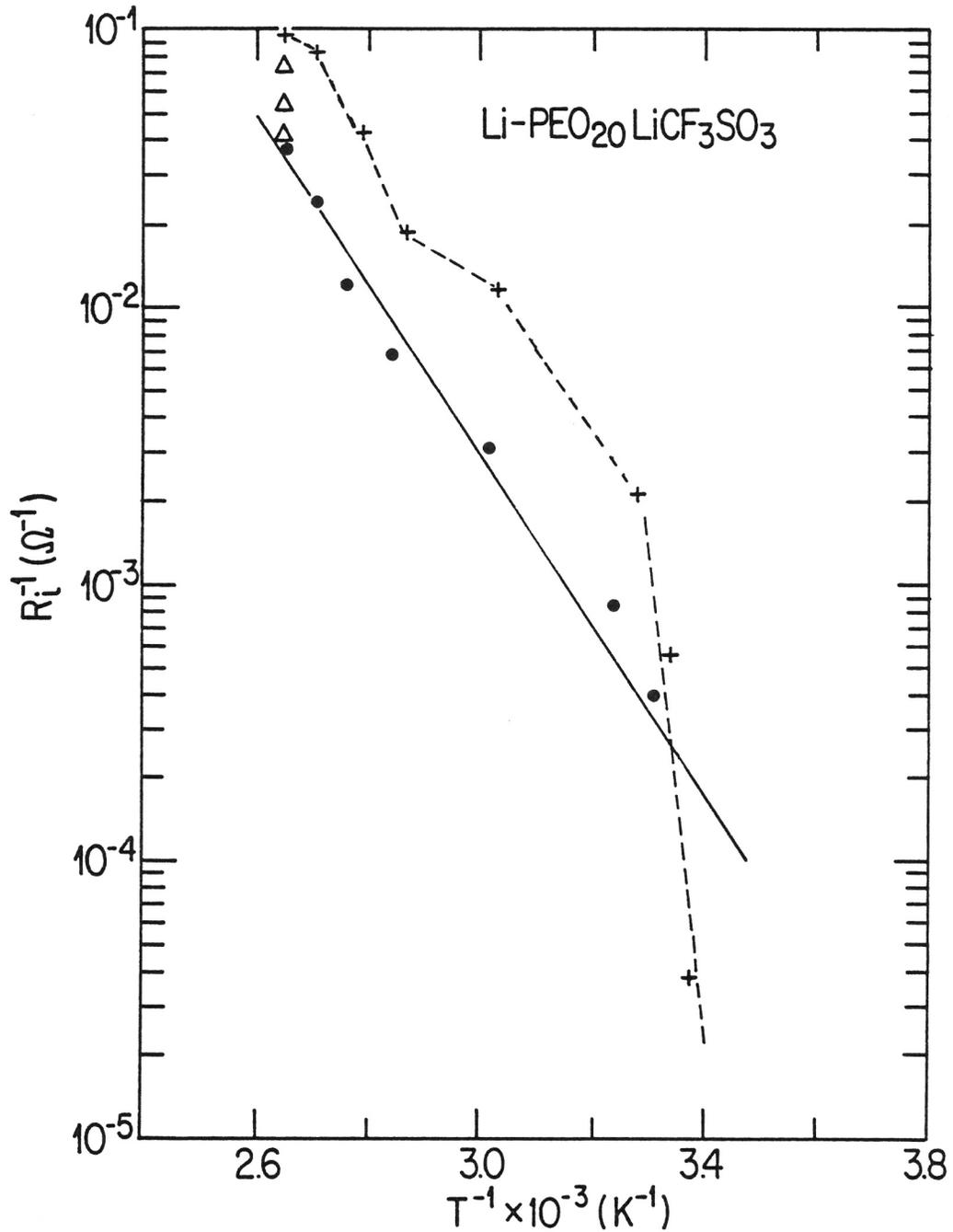


Figure III-5 Diagramme d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), pour le système  $\text{Li}^0/\text{PEO}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Comportement lors de la première montée de température ( $-\text{---}+\text{---}$ ), lors de la stabilisation à  $105^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ) et comportement stabilité réversible ( $\text{---}\bullet\text{---}$ ).

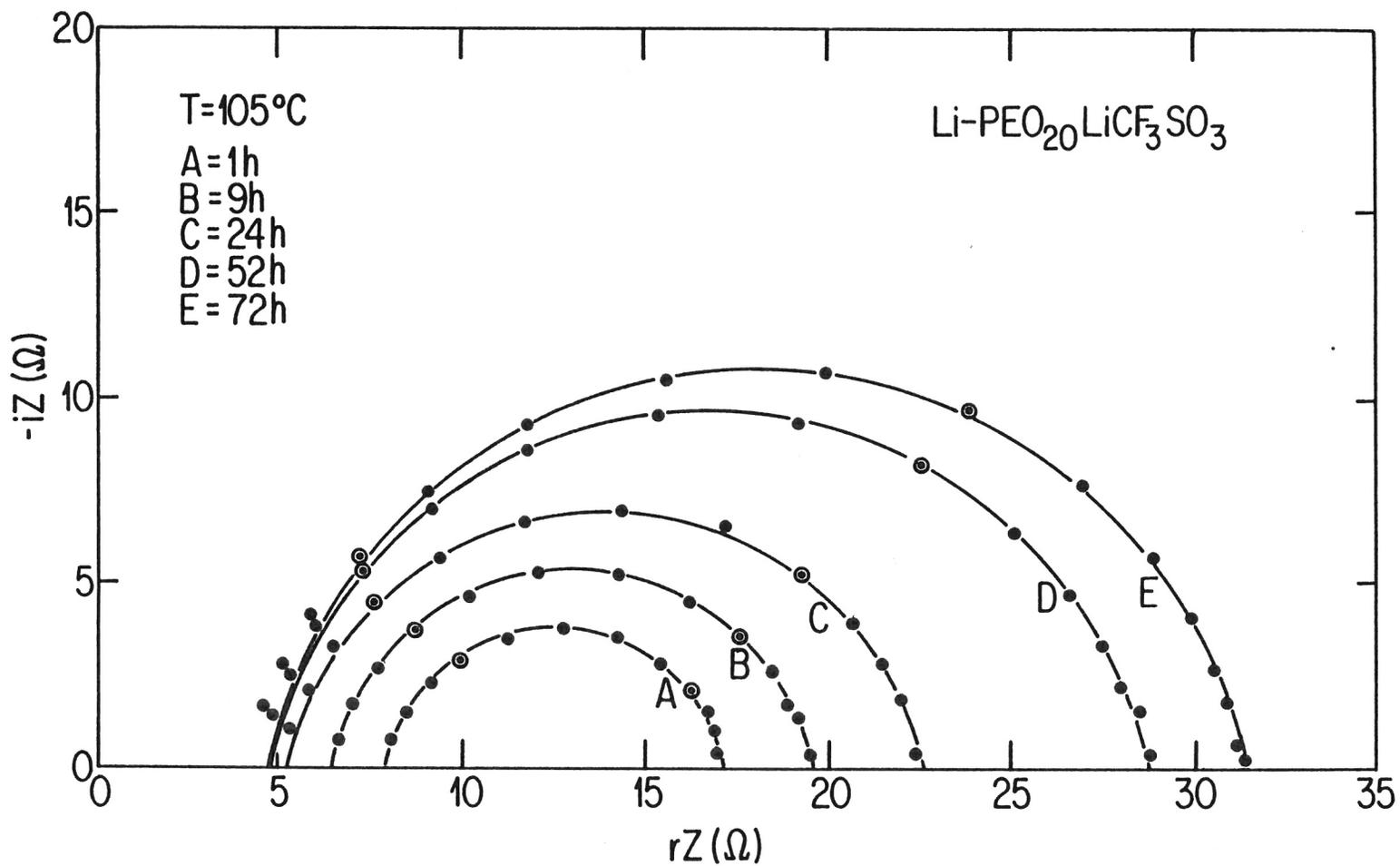


Figure III-6 Diagrammes d'impédances pour le système Li<sup>0</sup>/PEO<sub>20</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, à 105°C, qui montrent la variation de la résistance d'interface en fonction du temps. Les ⊙ indiquent les décades de fréquences.

Lors de balayages en température, subséquents à la stabilisation de l'interface, nous observons une dépendance linéaire du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus  $T^{-1}$ , décrite par la seconde courbe de la figure III.5 (trait continu). Cette dépendance linéaire est réversible en température, pour des températures inférieures à la température de stabilisation, ici 105°C. Elle traduit la variation avec la température de la résistance d'un film d'épaisseur constante. Si la cellule électrochimique est portée à une température supérieure à la température de stabilisation, la valeur de  $R_i$  augmente en fonction du temps, jusqu'à obtention d'une nouvelle valeur stabilisée supérieure à la précédente (fig. III.10).

Ce processus de formation et de stabilisation des films de passivation à haute température a été étudié en présence d'électrolyte polymère à base de  $\text{POE}_y\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , où  $y = \infty, 100, 36, 20, 12, 10, 8, 7, 6, 5$ , et 4. Tous ces systèmes électrochimiques ont montré des comportements similaires, caractérisés par la variation du terme  $R_i$ , proportionnel à la croissance du film de passivation, en fonction du temps. L'analyse des tracés du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  en fonction de  $T^{-1}$ , pour les interfaces stabilisées, nous permet aisément, par une relation de type Arrhénius, de déduire une énergie d'activation apparente pour le mécanisme de conduction dans le film de passivation.

La figure III.7 présente la variation de l'énergie d'activation apparente en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  contenu dans l'électrolyte. À de faibles concentrations en sel, l'énergie d'activation apparente atteint une valeur minimum d'environ 0.65 eV, tandis que pour des électrolytes plus concentrés en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , l'énergie d'activation tend vers une valeur constante voisine de 0.78 eV. Radman (34) a mesuré pour des systèmes électrochimiques analogues, mais en présence de solvants organiques liquides et d'eau, des énergies d'activation du mécanisme de conduction du film de passivation d'environ 0.65 eV. Il suggère que le film de passivation soit composé de  $\text{Li}_2\text{O}$  et/ou  $\text{LiOH}$ . Dans notre étude des analyses par titration Karl-Fisher, du POE et du  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ont indiquées des teneurs en eau négligeables dans ces matériaux, et une teneur d'environ 5 ppm dans les solvants utilisés lors de l'élaboration des électrolytes, antérieure à leur séchage. La formation du film de passi-

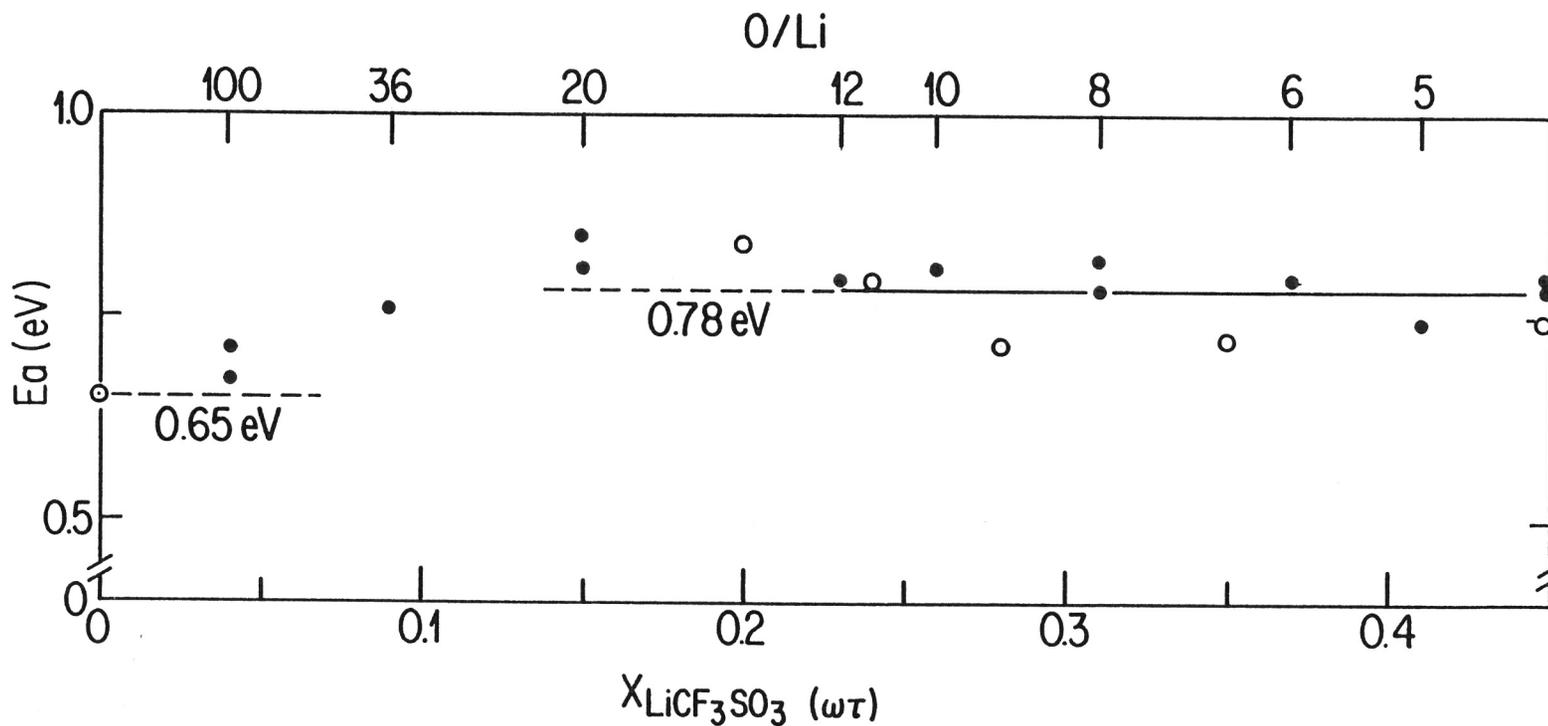


Figure III-7 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte. Nos résultats expérimentaux ( $\bullet$ ), et les valeurs calculées selon l'équation [III.21] pour les résultats de Sequeira et Hooper ( $\circ$ ) (36).

vation ne semble pas être simplement due à la présence d'eau résiduelle dans les électrolytes. Des analyses élémentaires des résidus inorganiques du POE indiquent la présence de calcium et de silice en grande quantité ( $\approx 6000$  ppm)\*. Il apparaît donc que les amido-alcholate de calcium ou les composés analogues, utilisés comme catalyseurs lors de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (35), demeurent dans le POE et pourraient être la source de passivation de l'interface lithium-électrolyte.

Seul les travaux de Sequeira et Hooper (36) contiennent suffisamment de résultats expérimentaux pour nous permettre d'effectuer une comparaison des deux modèles: l'interprétation en termes d'échange limitante à l'interface et celle en termes de la formation d'une couche de passivation. Selon Sequeira et Hooper, la polarisation de l'électrode de lithium résulte de la lenteur de la réaction d'échange suivante:



Selon cette équation, c'est l'équilibre redox entre les sites occupés et les sites libres dans le "réseau cristallin" de l'électrolyte qui serait déterminant. Il convient de noter déjà que cette hypothèse va à l'encontre des résultats du chapitre II desquels nous démontrons la nature liquide des électrolytes.

Sequeira et Hooper (36) ont étudié les électrolytes à base de POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> par micropolarisation en courant continu, dans un domaine de 5 à 1000  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , sous des surtensions variant entre 0 et 60 mV. Les surtensions observées sont fonction de la température et de la composition de l'électrolyte. L'équation de Buter-Volmer [eq. III.11] a été utilisée pour décrire les comportements observés, après avoir été simplifiées pour exprimer la condition de faibles champs électriques [eq. III.19], soit:

\* Analyse élémentaire réalisé par Dr. D. Muller, SNGA.

$$\frac{F\eta}{RT} \ll 1 \quad [\text{III.19}]$$

d'où:

$$i = i_o \frac{F\eta}{RT} \quad [\text{III.20}]$$

Toutefois, les conditions expérimentales rapportées par Sequeira et Hooper (36) ne satisfont pas l'équation [III.19], nécessaire pour simplifier l'équation [III.11]. L'équation [III.20] ne devrait donc pas être utilisée pour calculer les courants d'échanges ( $i_o$ ). Malgré cela, les diagrammes  $\eta(I)$  de la figure 1 de la référence (36) montrent tous des dépendances linéaires de la surtension en fonction du courant. Le modèle de la couche passivante donne une interprétation plus cohérente de ces résultats et évite, en particulier, la difficulté majeure rencontrée par les auteurs, à savoir, un courant d'échange très faible. Selon nos hypothèses, la dépendance linéaire des courbes  $\eta(I)$  traduit un terme purement ohmique, correspondant à la résistance du film de passivation. Les valeurs correspondantes de  $R_i$  ont été calculées pour tous les  $i_o$  rapportés par Sequeira et Hooper (36), par l'équation suivante:

$$R_i = \frac{RT}{i_o F} \quad [\text{III.21}]$$

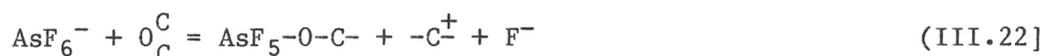
Ces valeurs de  $R_i$  ont été portées sous forme graphique, en  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus  $T^{-1}$ . Les énergies d'activation apparentes calculées à partir des pentes de ces droites sont rapportées à la figure III.7. Elles coïncident avec nos propres valeurs d'énergies d'activation.

Selon Sequeira et Hooper (36), les courbes  $\log_{10} (i_o)$  en fonction de  $T^{-1}$  présentent parfois une inflexion à haute température ( $T = 120^\circ\text{C}$ ). Cette déviation à la linéarité s'explique simplement, selon notre modèle, par le fait que l'interface n'est pas stabilisée, et que le film de passivation croît en épaisseur. Ceci de façon analogue aux résultats que nous avons présentés à la figure III.5.

### III-3: Système Li°/POE-LiAsF<sub>6</sub>

La stabilité des interfaces formés entre les électrodes de lithium métallique et les électrolytes polymères POE<sub>y</sub>LiAsF<sub>6</sub> où y = 100, 40, 20, 12, 8 et 4, a été caractérisée en fonction du temps d'exposition à haute température et en OCV pour les systèmes Li°/POE-LiAsF<sub>6</sub>. Rappelons toutefois que ces électrolytes à base de POE et de LiAsF<sub>6</sub>, se sont avérés instables thermiquement (cf. section II.4). Cette instabilité est particulièrement sévère en présence de lithium pour les électrolytes concentrés en LiAsF<sub>6</sub>, et se traduit physiquement par un noircissement des électrolytes accompagné d'une augmentation de la conductivité de ceux-ci (37).

Le mécanisme de dégradation proposé par Chabagno, implique la segmentation du polymère par l'attaque de l'acide de Lewis AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> sur les liaisons éther (38), tel que schématisé ainsi:



Selon nos observations, ces variations des propriétés électriques et mécaniques des électrolytes, ne semblent pas modifier de façon significative l'évolution des interfaces lithium-électrolytes. Les comportements observés sont similaires à ceux décrits à la section précédente. En particulier, la variation du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  en fonction de  $T^{-1}$ , pour des interfaces stabilisées, à haute température ( $T = 105^\circ\text{C}$ ), présente une dépendance linéaire.

Les valeurs calculées des énergies d'activation apparentes du mécanisme de conduction ionique dans le film de passivation formé à l'interface, sont rapportées sur la figure III.8. Celle-ci présente la variation de  $E_a$  en fonction de la fraction massique de LiAsF<sub>6</sub> dans l'électrolyte, qui définit tout comme sur la figure III.7, deux domaines de dépendance. Pour des électrolytes peu concentrés en LiAsF<sub>6</sub> la valeur de l'énergie d'activation apparente tend vers 0.65 eV. Pour des électrolytes dont la fraction massique de LiAsF<sub>6</sub> est supérieure à  $\approx 0.2$ , la valeur de l'énergie d'activation apparente est approximativement constante et égale à 0.78

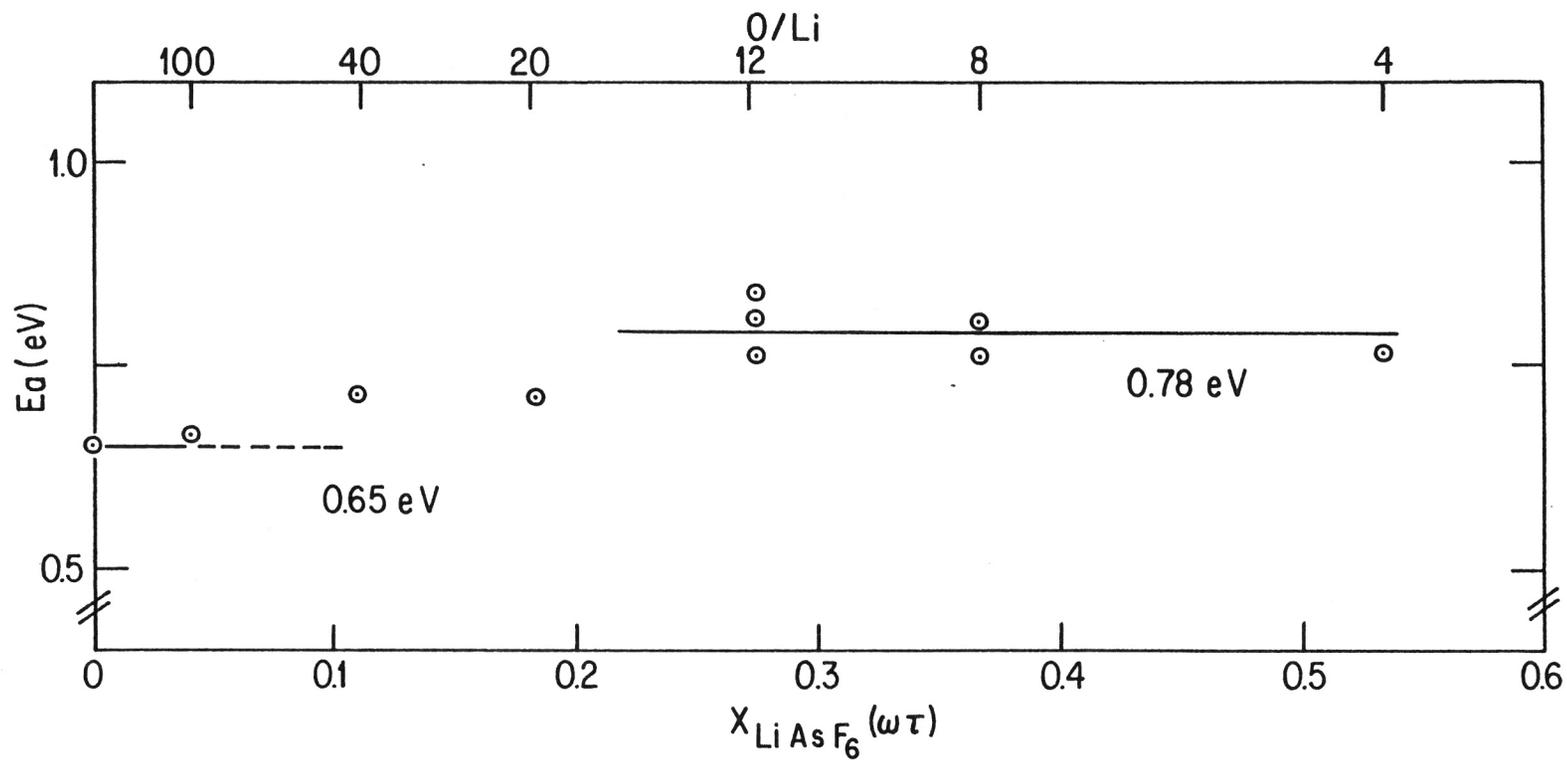


Figure III-8 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface, en fonction de la fraction massique de  $\text{LiAsF}_6$  dans l'électrolyte.

eV. Ces deux valeurs limites d'énergie d'activation sont équivalentes à celles obtenues pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ , et ceci, supporte l'hypothèse, que nous discuterons à la section III.8, de la formation de films de passivation de nature commune.

#### III-4: Système $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiI}$

Nous avons caractérisé le système électrochimique  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiI}$ , même si celui-ci présente un domaine de stabilité redox plus restreint, du moins en oxydation (22). Une autre particularité de ce système est que l'anion iodure ( $\text{I}^-$ ) est non-réductible, et qu'il est donc peu probable que celui-ci soit un constituant du film de passivation. En OCV et à haute température ( $T \approx 100-105^\circ\text{C}$ ) l'interface des systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{PEO}_y\text{LiI}$ , où  $y = 100, 20, 12, 8$  et  $4$ , évolue en fonction du temps, de façon similaire aux interfaces des deux autres systèmes que nous avons décrit précédemment.

Les tracés de  $\log_{10} (R_i^{-1})$  en fonction de  $T^{-1}$  présentent des dépendances linéaires, après stabilisation à haute température. Des pentes de ces droites l'on obtient des valeurs d'énergies d'activation apparentes des mécanismes de conduction ionique dans les films de passivation formés. Ces valeurs de  $E_a$  sont rapportées à la figure III.9, en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte. Nous y remarquons, contrairement aux systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiAsF}_6$ , que le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiI}$  présente une valeur croissante du terme  $E_a$  proportionnelle à la fraction massique de LiI, ainsi qu'une plus grande dispersion des valeurs de  $E_a$  pour une même concentration de sel. Nous devons remarquer aussi, la similitude qui existe entre les profils de variation des  $E_a$  de conduction ionique des films de passivation (fig. III.9) et ceux de conduction ionique des électrolytes POE-LiI (fig. II.37).

Cette similitude peut être a posteriori, généralisée aux systèmes précédemment décrit (fig. III.7 et II-6, et fig. III-8 et II-24).

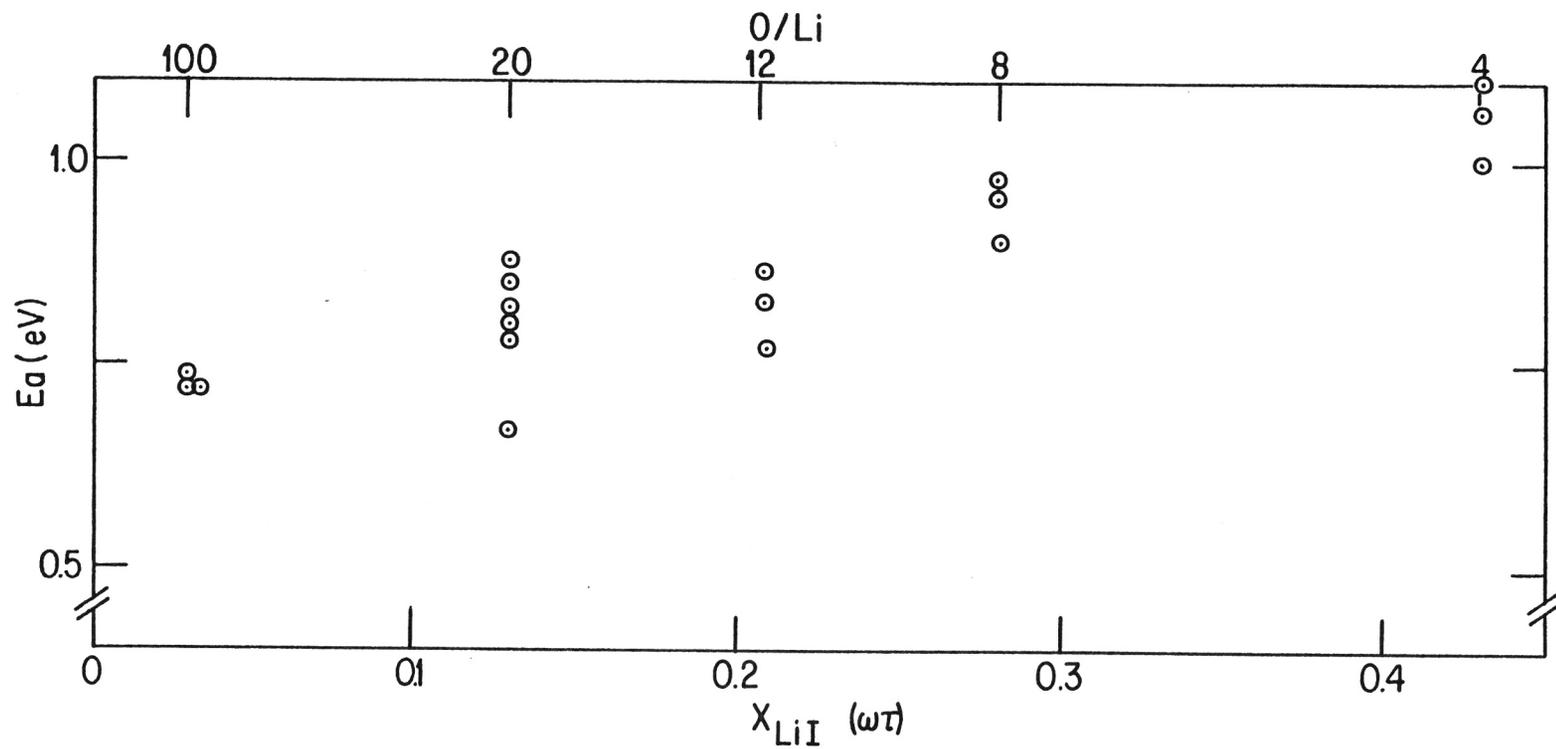


Figure III-9 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de LiI dans l'électrolyte.

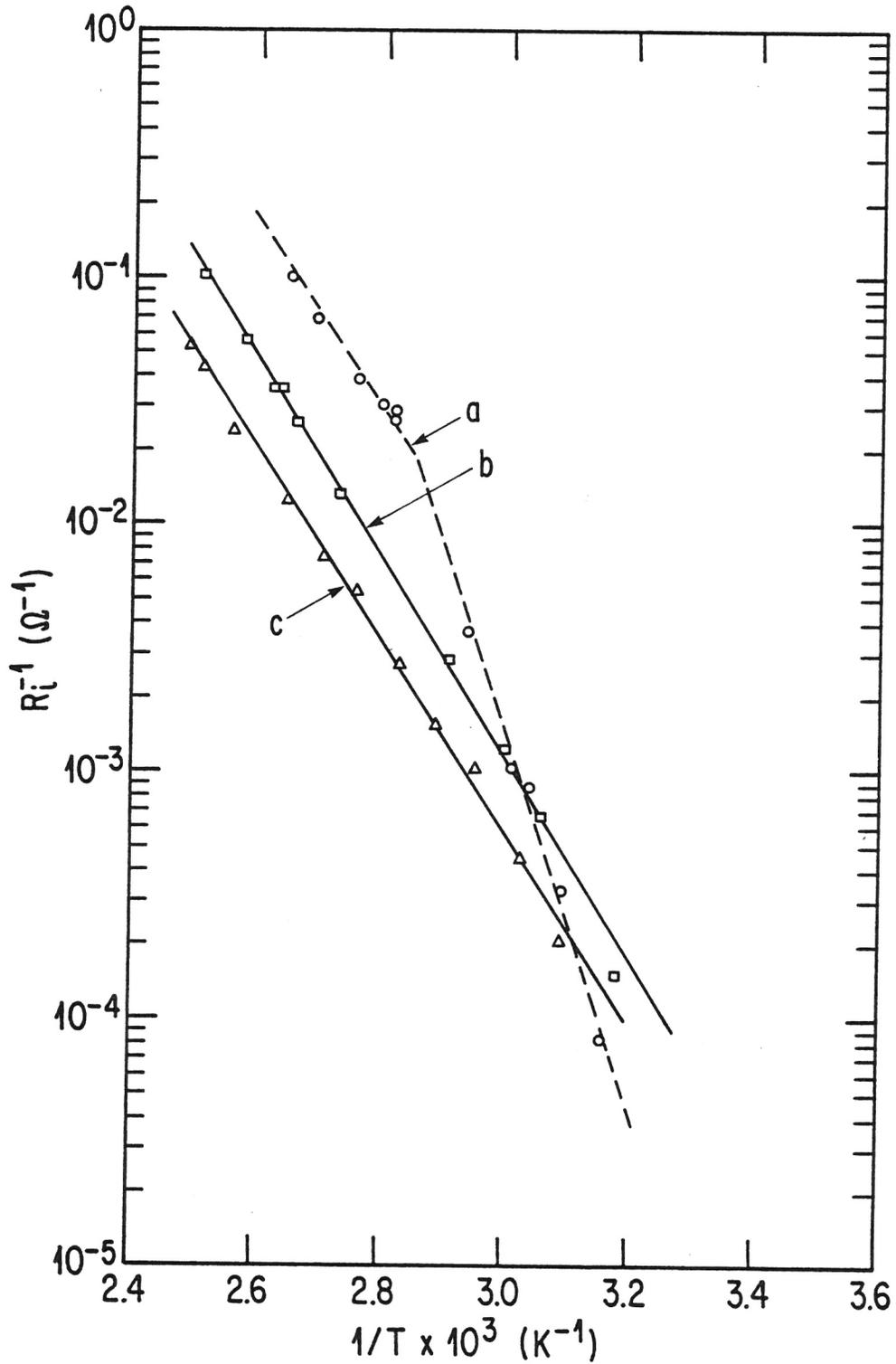


Figure III-10 Diagramme d'Arrhénus de  $(R_i^{-1})$  en fonction de  $(1/T)$  pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiI}$ . Effet de la température et du temps de stabilisation sur la valeur de  $(R_i^{-1})$ . Montée initiale ( $--o--$ ), après séjour de 48 h à  $105^\circ\text{C}$  ( $-\square-$ ) après séjour additionnel de 24 h à  $125^\circ\text{C}$  ( $-\triangle-$ ).

Sur la figure III.10 nous montrons la variation de  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus  $T^{-1}$ , pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE}_{20}\text{LiI}$  après diverses conditions de stabilisation des interfaces. La première courbe (a) est similaire à celle décrite à la figure II-5 et représente l'état initial de l'interface lithium-électrolyte. La seconde courbe (b) a été obtenue après un vieillissement de 48 h. à  $105^\circ\text{C}$ . Celle-ci montre une dépendance linéaire de  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus  $(T^{-1})$  sur tout le domaine de température balayé. Il en est de même pour la troisième courbe (c), obtenue après que le même système ait été maintenu, par la suite, à  $125^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Ces deux dernières droites sont parallèles. Le rapport des résistances d'interface est:

$$\frac{\log_{10} (R_i^{-1})_{125^\circ\text{C}}}{\log_{10} (R_i^{-1})_{105^\circ\text{C}}} \approx 2.25$$

Cette variation croissante de  $R_i$  proportionnelle à la température de stabilisation est due à une variation du facteur géométrique de la couche de passivation.

Des résultats en polarisation intensiostatique ont par ailleurs, confirmé des informations antérieures (39) indiquant une mauvaise réversibilité de l'électrode de lithium en présence de POE-LiI.

### III-5: Système $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiClO}_4$

Les électrolytes polymères à base de POE et de  $\text{LiClO}_4$  ont été étudiés pour démontrer la faisabilité de la technologie ACEP-haute température (29). La caractérisation des films de passivation qui se forment à l'interface lithium-électrolyte prend une importance particulière dans la mesure où les premières générations de prototypes d'accumulateurs ACEP-haute température utiliseront ces électrolytes.

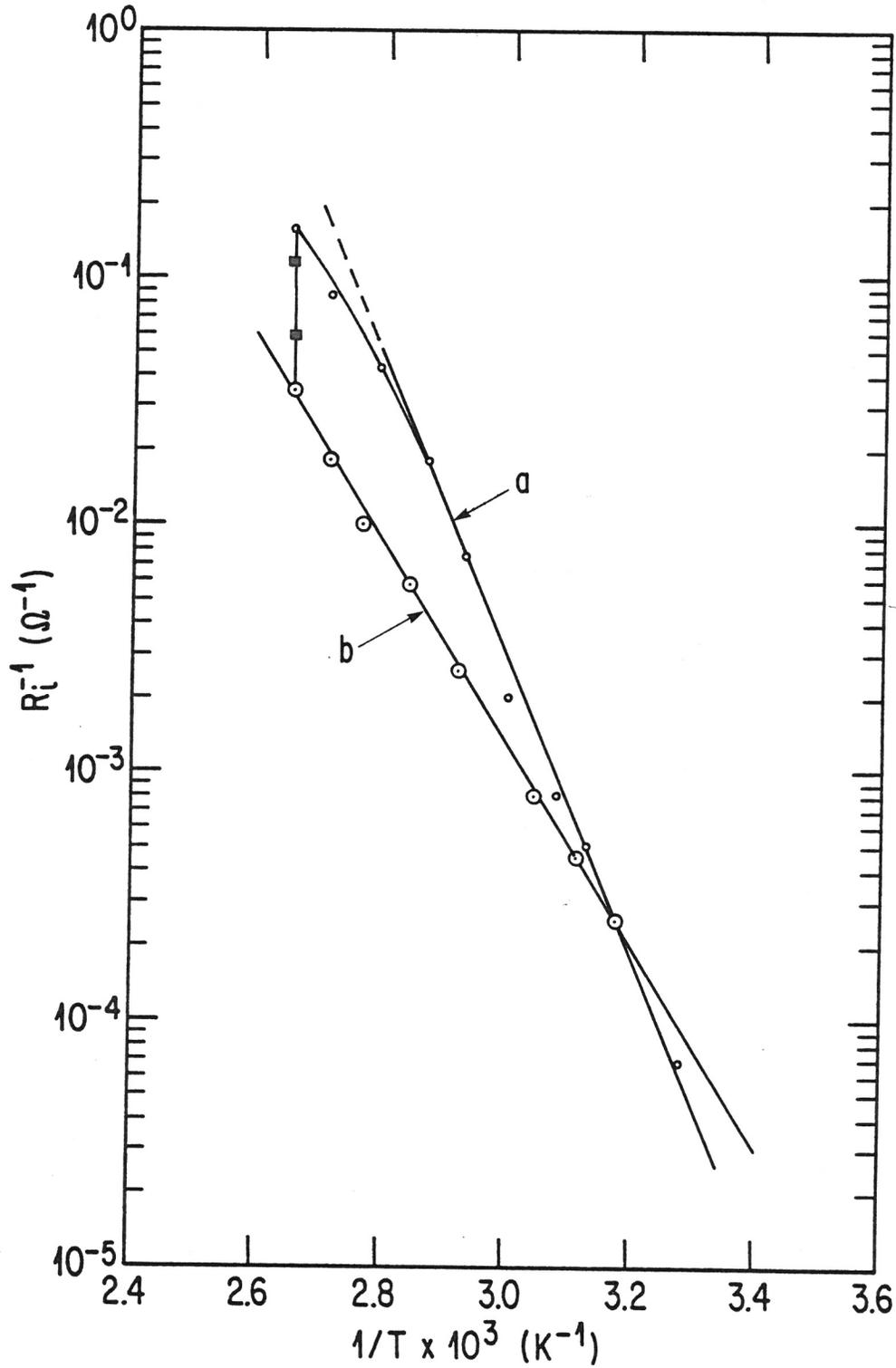


Figure III-11 Diagramme d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), pour le système  $Li^0/POE_{12}LiClO_4$ . Comportement lors de la première montée de température ( $\text{---}\circ\text{---}$ ), lors de la stabilisation à  $105^\circ C$  ( $\blacksquare$ ) et comportement stabilisé réversible ( $\text{---}\circ\text{---}$ ).

De façon analogue aux trois systèmes électrochimiques décrits précédemment, des résistances d'interfaces croissantes ont été observées, en fonction du temps, lorsque des électrolytes POE-LiClO<sub>4</sub> et des électrodes de lithium métallique sont maintenus en contact à haute température (T = 60°C). À titre d'exemple sur la figure III-11, nous montrons la variation de log<sub>10</sub> (R<sub>i</sub><sup>-1</sup>) en fonction de T<sup>-1</sup>, pour le système Li<sup>o</sup>/POE<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>. La première courbe (a) a été obtenue lors de la montée initiale de température. Elle décrit une dépendance approximativement linéaire de log<sub>10</sub> (R<sub>i</sub><sup>-1</sup>) versus T<sup>-1</sup> entre 20°C et 80°C. Pour des températures supérieures à 80°C nous observons une déviation à la linéarité, significative d'une croissance plus rapide du film de passivation. À température constante (100°C), la valeur de résistance de l'interface croît jusqu'à ce qu'une valeur stable indépendante du temps, soit atteinte. La seconde courbe (b) décrit une dépendance linéaire de log<sub>10</sub> (R<sub>i</sub><sup>-1</sup>) versus T<sup>-1</sup>, sur tout le domaine de température balayé, après stabilisation de l'interface à 100°C. La pente de cette seconde droite est différente de la précédente, et représente la valeur de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique dans le film de passivation formé; la valeur de E<sub>a</sub> étant de 0.8 eV pour le système considéré (Li<sup>o</sup>/POE<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>).

L'effet dû à la concentration de LiClO<sub>4</sub> dans l'électrolyte sur la nature du film de passivation formé, a été caractérisé par la détermination de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction ionique dans le film de passivation. Tous les électrolytes considérés (POEyLiClO<sub>4</sub> ou y = ∞, 100, 40, 20, 12, 8, 6, 5 et 4) ont montré des comportements similaires, caractérisés par la variation des termes R<sub>i</sub> en fonction du temps, jusqu'à l'obtention de valeurs stables dépendantes de la température de stabilisation. Nous présentons sur la figure III-12 la variation de la valeur de l'énergie d'activation apparente en fonction de la fraction massique de LiClO<sub>4</sub> dans l'électrolyte. La dépendance observée est similaire à celle décrite pour les systèmes Li<sup>o</sup>/POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et Li<sup>o</sup>/POE-LiAsF<sub>6</sub>, et définit deux régions; l'une à basse concentration de perchlorate de lithium ou E<sub>a</sub> ≈ 0.65 eV et l'autre à plus haute concentration de sel ou E<sub>a</sub> ≈ 0.9 eV. Mentionnons qu'une valeur de E<sub>a</sub> de 0.61 eV a été rapportée (11), pour un mécanisme de conduction ionique (Li<sup>+</sup>) dans un

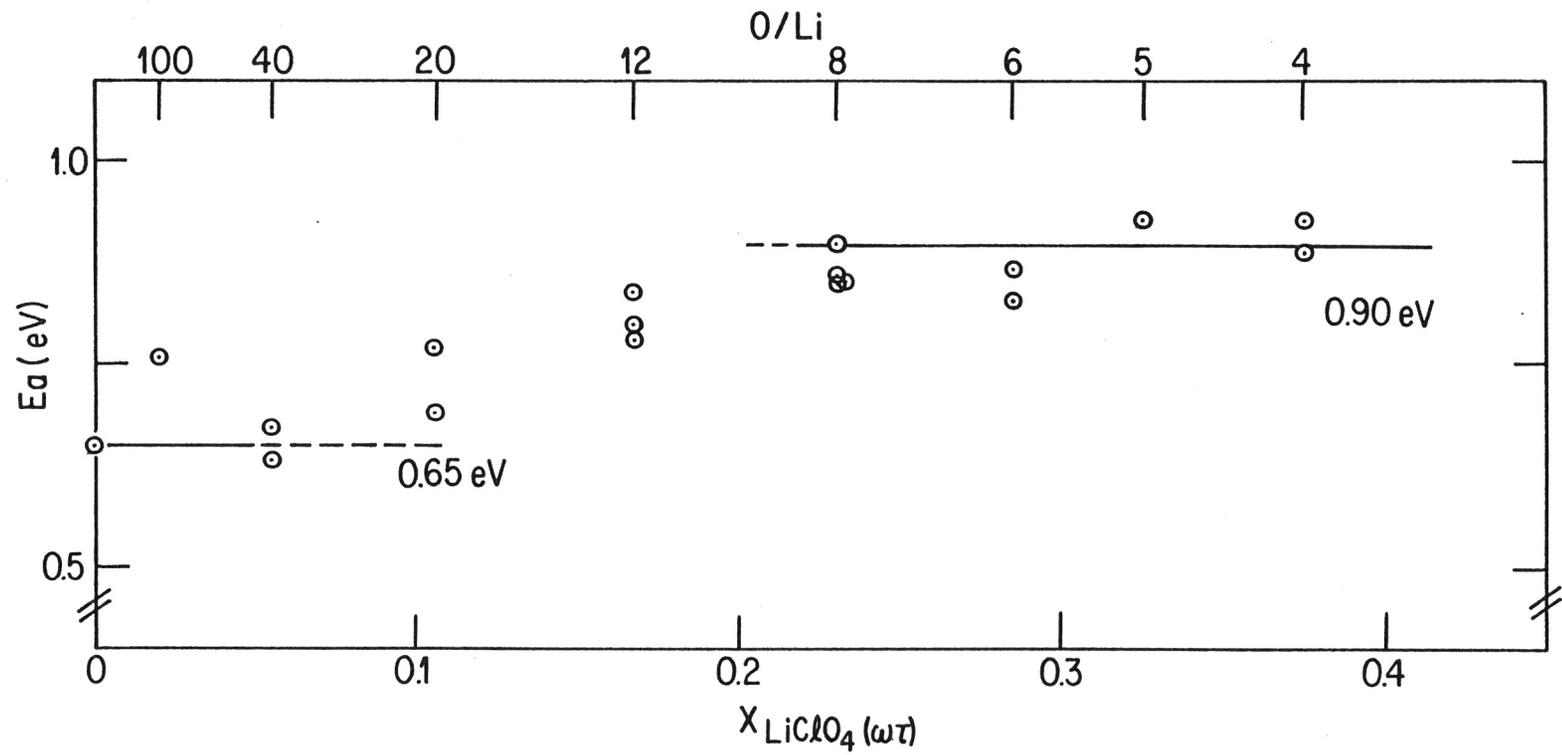


Figure III-12 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte.

film de passivation formé sur une électrode lithium métallique, en présence d'un électrolyte liquide constitué de 0.5 M de  $\text{LiClO}_4$  dans du carbonate de propylène. Dans ce cas le film de passivation serait formé d'environ 300 à 500 Å de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Radman (34) a rapporté des valeurs d'énergie d'activation de 0.66 eV pour la conduction dans des films de passivation obtenus sur le lithium en présence d'électrolyte liquide, 1 M  $\text{LiClO}_4$  dans un mélange de carbonate de propylène et de 1,2-diméthoxyéthane (1:1). Ces films de passivation seraient constitués de  $\text{Li}_2\text{O}$  et de  $\text{LiOH}$ . La formation de ces films de passivation est relié à la présence de traces résiduelles d'eau dans les électrolytes utilisés. Nos résultats, obtenus pour divers systèmes, indiquent que les traces résiduelles d'impuretés ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , catalyseur, ...) semblent jouer un rôle déterminant sur la nature du film de passivation formé sur l'électrode de lithium en présence d'électrolytes polymères faiblement concentrés en sel. Cette situation ne prévaut pas lorsque les électrolytes sont fortement concentrés en sel. Des réactions entre le lithium et l'anion ont été rapportées dans la littérature, pour des systèmes à électrolyte liquide organique.

À la figure III-13, nous présentons les valeurs de  $R_i$  mesurées en fonction du temps sur une cellule électrochimique équivalente à celle décrite à la figure I-5. Ces résultats seront repris plus en détail à la section III-8. Ce montage nous permet de différencier les deux interfaces lithium-électrolyte ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), et de décomposer le spectre d'impédance en ses composantes (fig. III-14). Ce système  $\text{Li}^\circ_\alpha/\text{POE}_\beta\text{LiClO}_4/\text{Li}^\circ_\beta$  dont les interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas équivalentes, a été exploité pour mettre en évidence, entre autre, la complémentarité des techniques expérimentales utilisées. Selon les résultats de la figure III-13, après  $\approx 170$  h à  $100^\circ\text{C}$  en OCV la résistance totale des deux interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  est de  $\approx 440 \Omega$ , composée d'une résistance de  $\approx 110 \Omega$  due à l'interface  $\alpha$ , et d'une résistance de  $\approx 330 \Omega$  due à l'interface  $\beta$ . Ces valeurs se retrouvent sur le diagramme d'impédance de la figure III-14 (tracé a), ainsi que sur les tracés des surtensions en fonction du courant de la figure III-15 (courbes  $\alpha$ -1 et  $\beta$ -1). Après polarisations intentiostatiques anodique et cathodique jusqu'à des courants de 4 mA, les termes résistifs ( $R_i$ ) des deux interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont plus que de  $\approx 90 \Omega$  et  $\approx 250 \Omega$

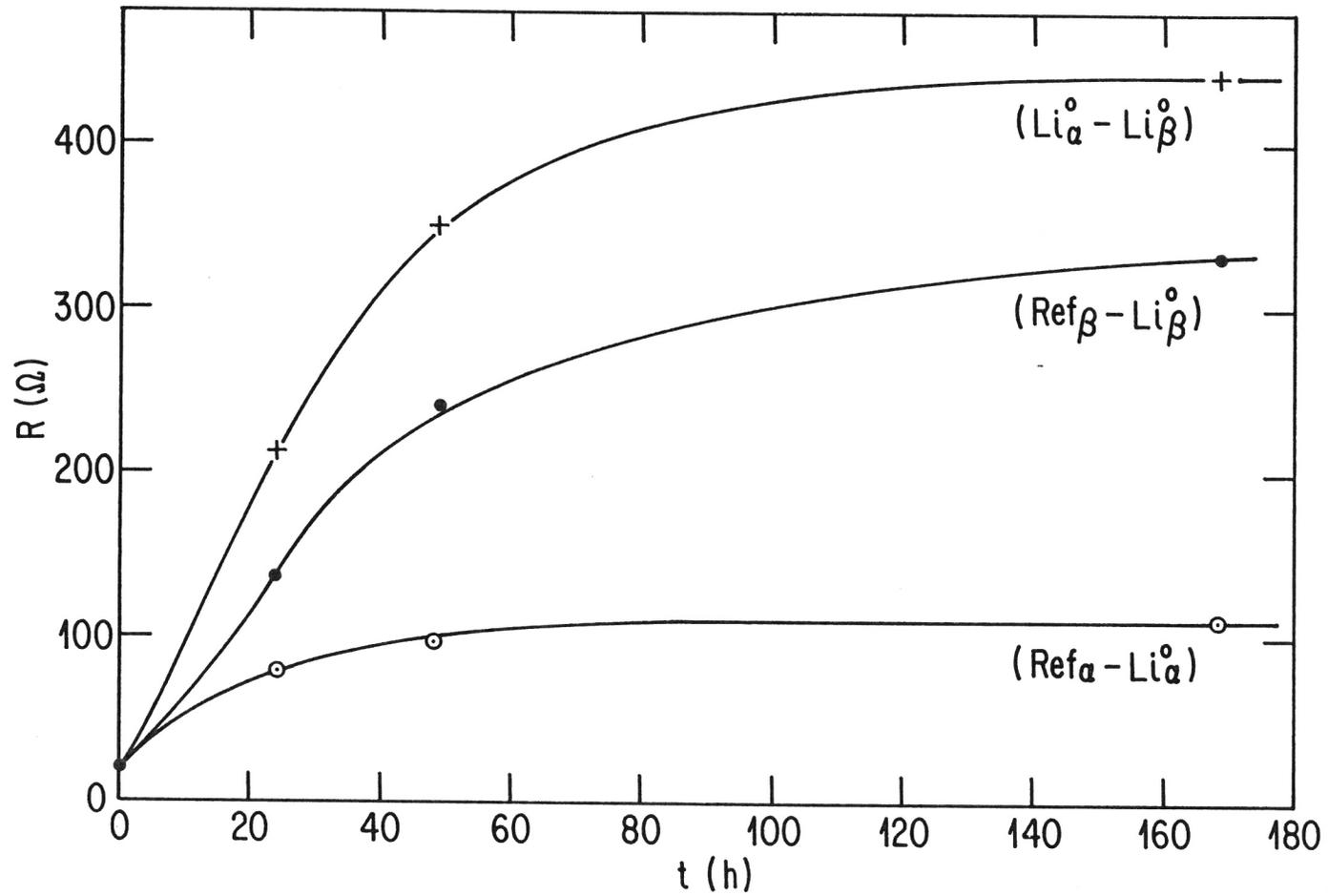


Figure III-13 Variation de  $R_i$  en fonction du temps d'exposition pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $105^\circ\text{C}$ . Interface  $\alpha$  ( $\text{---}\circ\text{---}$ ), interface  $\beta$  ( $\text{---}\bullet\text{---}$ ) et sommation des  $R_i^\alpha + R_i^\beta$  ( $\text{---}+\text{---}$ ).

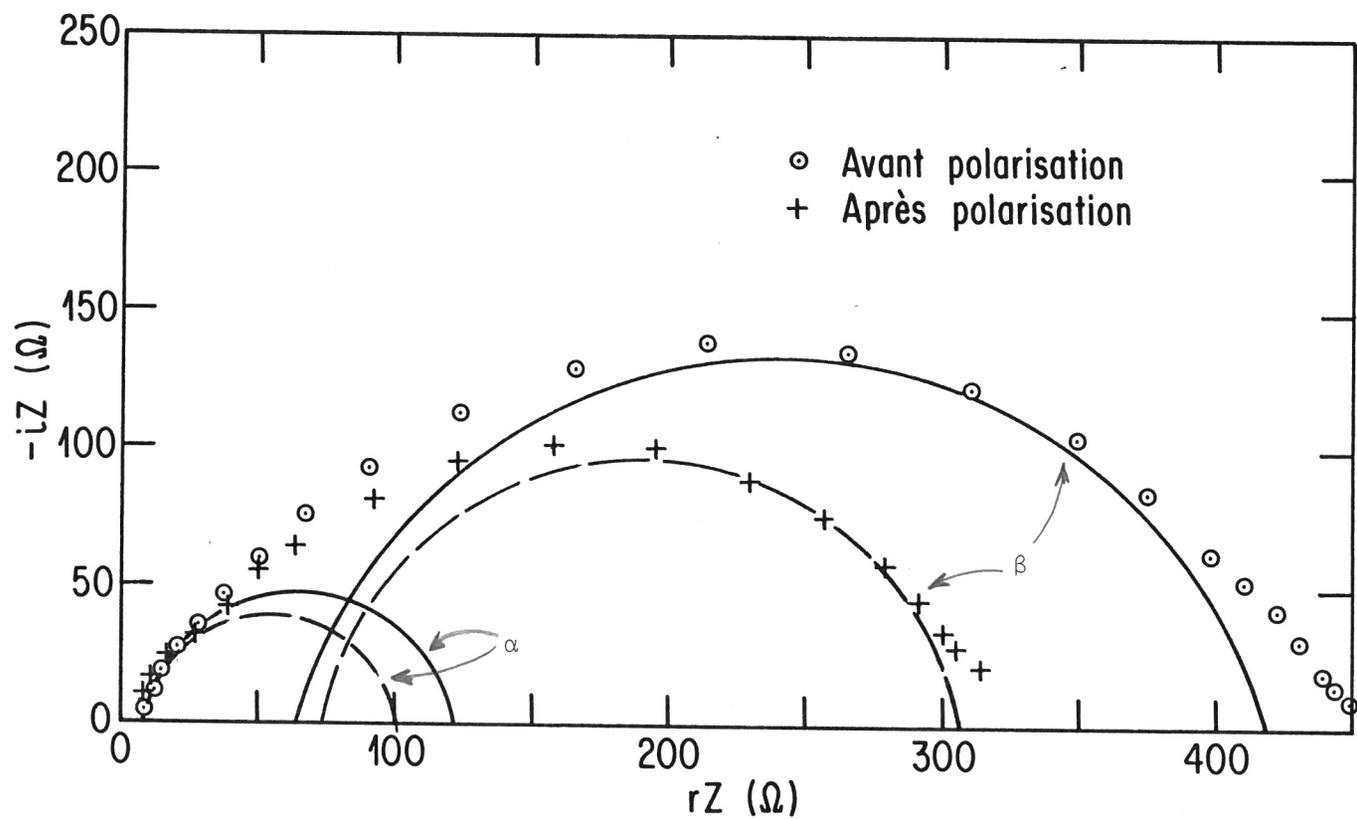


Figure III-14 Diagramme d'impédance pour le système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , avant polarisation galvanostatique (○) et après polarisation galvanostatique (+). Illustration de l'asymétrie des interfaces  $\alpha$  et  $\beta$ .

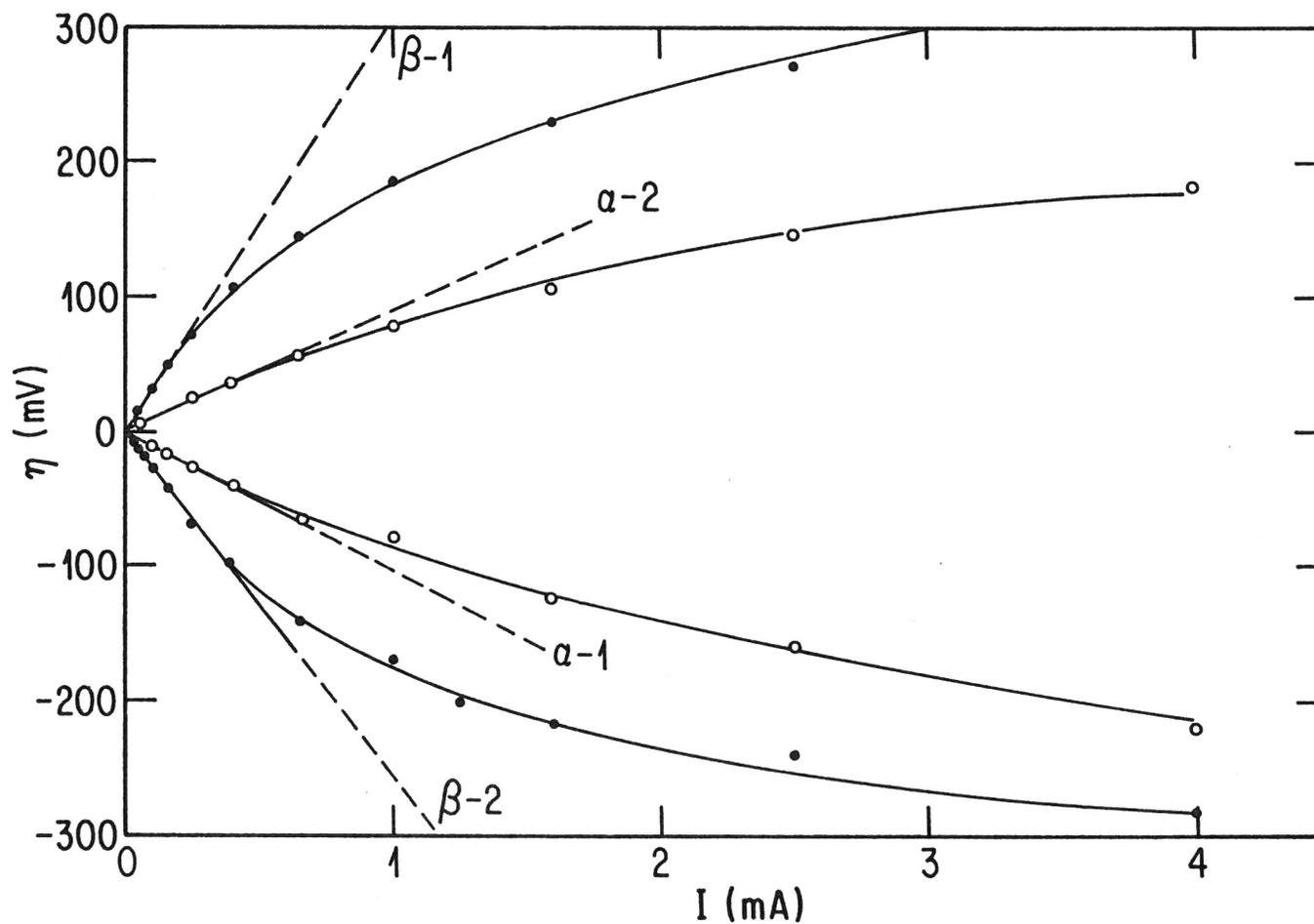


Figure III-15 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , après vieillissement de 180 h à  $105^\circ\text{C}$ . Surtension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ), pour les interfaces  $\alpha$  et  $\beta$  lors des polarisations anodique et cathodique successives.

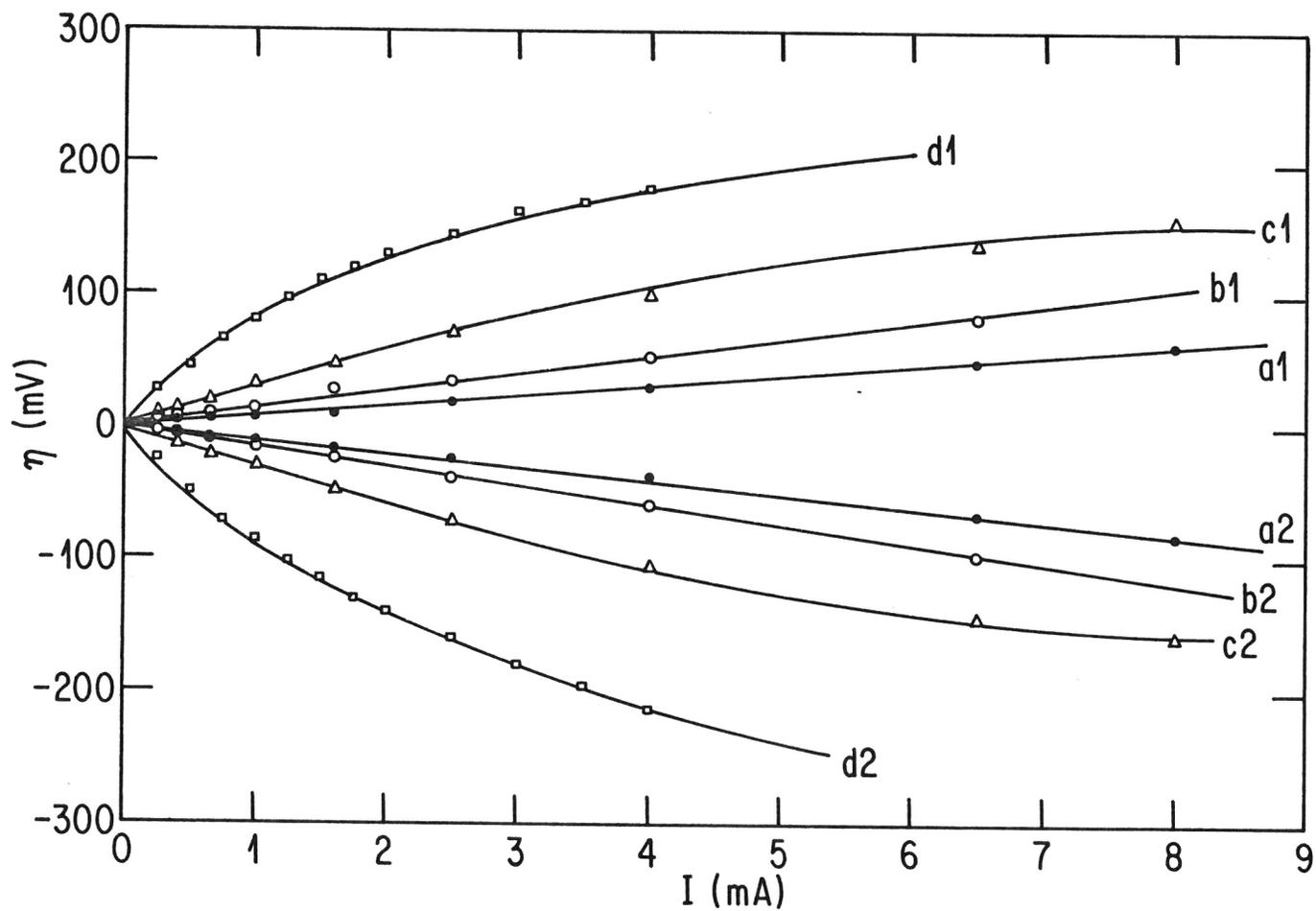


Figure III-16 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , en fonction du temps de vieillissement. Sur-tension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ), anodique et cathodique.

(figs. III-14 et III-15). Ces diminutions des valeurs des résistances, après polarisation, suggèrent des modifications des facteurs géométriques des films, sans qu'il y ait toutefois, rupture complète du film de passivation. La nature des films n'est pas modifiée puisque la constante de relaxation diélectrique est inchangée.

Les résultats présentés sur la figure III-16 ont été obtenus, tout comme ceux de la figure III-15, lors de polarisations intensostatiques de l'électrode de lithium, ceci en fonction du temps de contact avec un électrolyte de composition  $\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , à  $T = 100^\circ\text{C}$ . Une électrode de référence a été positionnée à  $\approx 40 \mu\text{m}$  de l'interface lithium-électrolyte. Les surtensions ( $\eta$ ) mesurées en fonction du courant ( $I$ ) y sont référées. Elles sont corrigées pour la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte ( $-IR_e$ ). La première série de polarisation a été effectuée aussitôt après la stabilisation thermique du montage expérimentale, soit un  $\Delta t = 30 \text{ min}$ . Dans ce cas, la valeur de  $R_i$  mesurée par impédance correspond à la valeur de la pente du tracé linéaire de  $\eta$  en fonction de  $I$  (fig. III-16, courbes a-1, a-2), soit  $10 \Omega$  à  $100^\circ\text{C}$ . Pour cette valeur de résistance, selon l'équation [III-21] nous obtenons la valeur suivante de courant d'échange,  $i_0 = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ , si l'interface est libre de toute passivation. Cette valeur est environ 10 fois plus élevée que celles rapportées par Sêqueira et Hooper (36) pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ . Elle est toutefois en accord avec la valeur approximative extrapolée des résultats de Meibuhr, obtenus avec des systèmes liquides  $\text{Li}^\circ/1\text{MLiClO}_4$ , carbonate de propylène (14).

Malgré la valeur calculée relativement élevée du  $i_0$ , l'absence à l'interface de film de passivation n'est pas établie. Selon le modèle SEI la présence d'un tel film mince de passivation impose le cas limite du champ fort; l'équation [III-16] devrait alors décrire la dépendance de la surtension en fonction du courant. Cette équation est une pseudo-tafel, dont la pente est directement proportionnelle à l'épaisseur du film de passivation. Selon Peled (3,9) et Geranov et al. (11) cette pente serait:

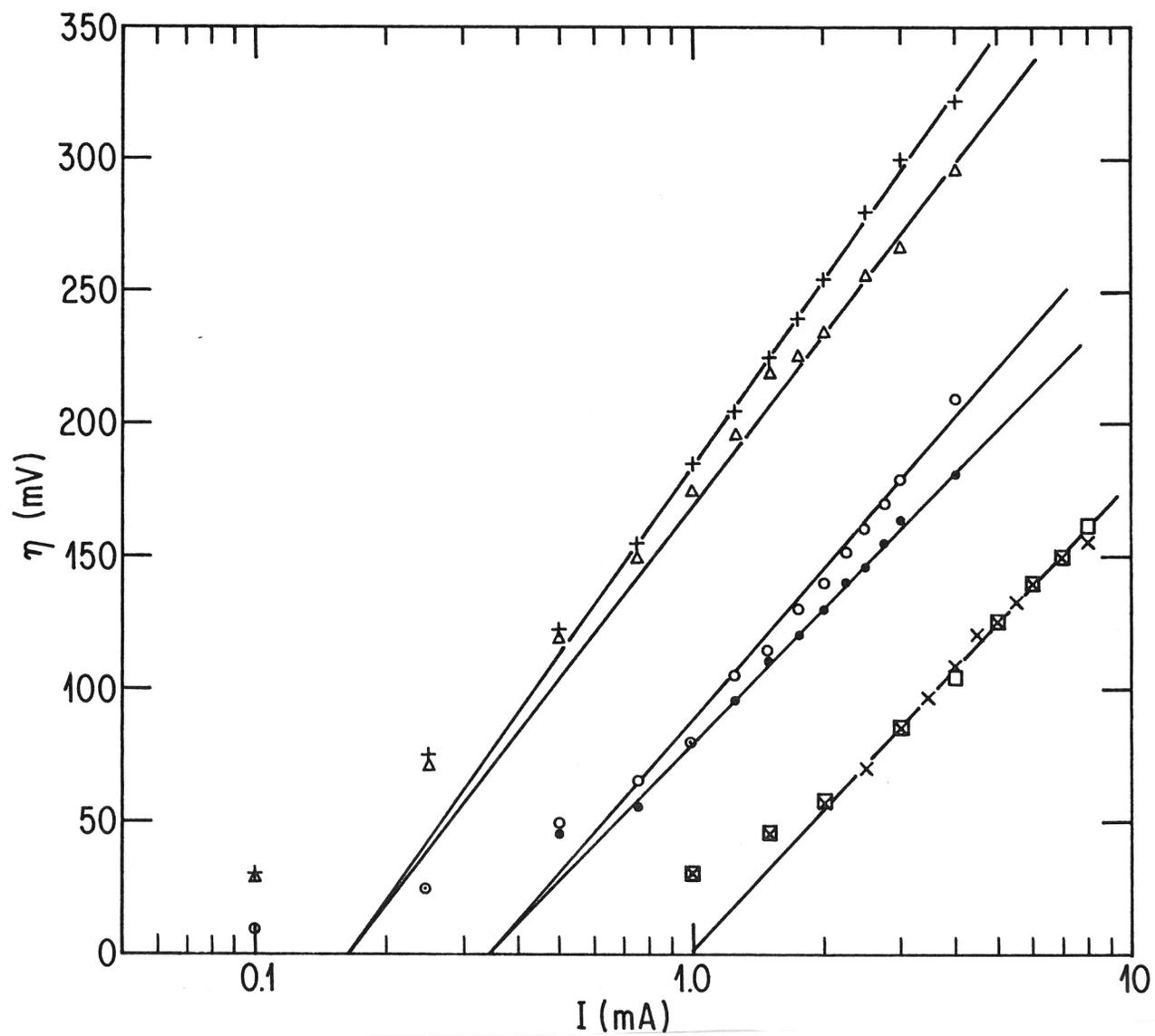


Figure III-17 Courbes pseudo-Tafel pour des systèmes  $\text{Li}^0/\text{POE}_8\text{LiClO}_4$ , obtenus à partir des résultats présentés aux figures III-15 et III-16.

$$b = \frac{2.3 \text{ RTL}}{aZ} \approx 20L \quad [\text{III-23}]$$

Ainsi la valeur minimum de  $b$  serait  $\approx 400$  mV, correspondant à une SEI d'épaisseur  $L = 20$  Å. Il apparaît clairement que les courbes a-1, a-2, b-1 et b-2 de la figure III-16 ne peuvent pas être décrites par l'équation [III-16]. Les courbes c-1, c-2, d-1 et d-2 de la figure III-16, ainsi que  $\beta$ -1 et  $\beta$ -2 de la figure III-15 peuvent être représentées par l'équation [III-16] et sont regroupées à la figure III-17. La pente de chaque courbe est voisine de  $\approx 200$  mV/décade seulement. De plus le courant d'échange  $i_0$  varie d'une courbe à l'autre, ceci à l'encontre des observations de Geronov et al. (11). Quoique qualitativement décrites par l'équation [III-16], les interfaces  $\text{Li}^\circ\text{POE-LiClO}_4$  ne se conforment donc pas strictement au modèle des SEI.

### III-6: Systèmes $\text{Li}^\circ/\text{POE-anionique-LiX}$

L'utilisation des électrolytes à base de POE-anionique (sections, II.2.1 et II.3.1) nous permet d'éliminer totalement les effets attribuables aux résidus de catalyseur, qui sont présents dans les POE-commerciaux. Les POE-anioniques n'ont pas, ou peu, de fonction hydroxyl en bout de chaîne, le catalyseur utilisé étant le t-butanolate de potassium. Toutefois ils contiennent environ 0.1 % d'anti-oxydant (40).

#### III-6.1: Système $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$

Nos résultats expérimentaux montrent que les variations de la résistance d'interface ( $R_i$ ) en fonction de la température et du temps sont analogues aux variations observées pour les systèmes  $\text{Li}/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ . La figure III-18 regroupe les courbes représentant la variation de  $\log_{10}(R_i^{-1})$  en fonction de  $T^{-1}$  pour les systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-y-LiCF}_3\text{SO}_3$ , où  $y = 100, 20, 12$  et  $8$ . Ces valeurs de résistance d'interface ont été obtenues après stabilisation à  $T = 105^\circ\text{C}$  pendant 72 h. Nous remarquerons sur cette figure que la valeur absolue des termes  $R_i$  est relativement indépendante de la concentration en sel dans l'électrolyte. La variation

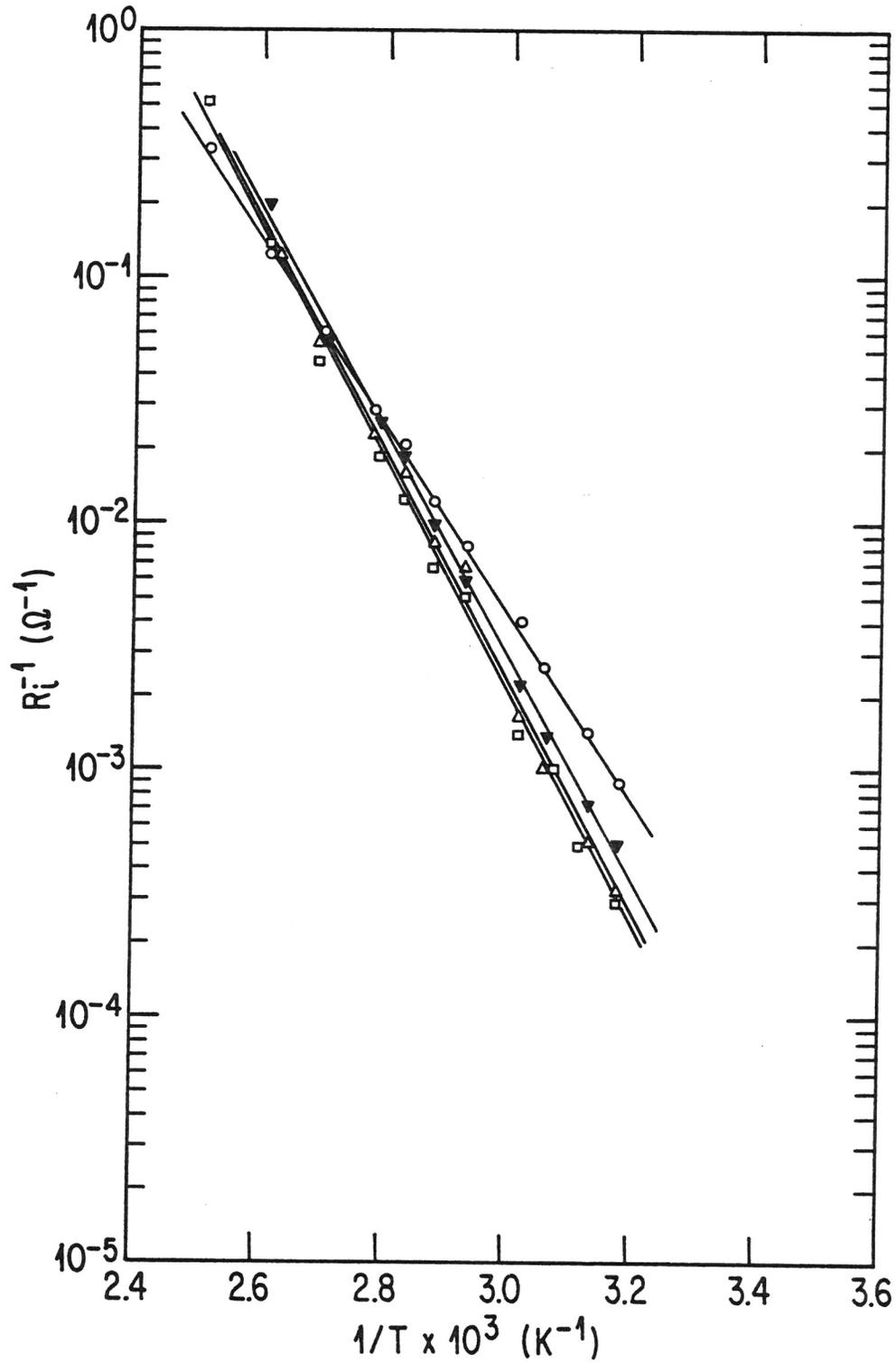


Figure III-18 Diagramme d'Arrhénus de ( $R_1^{-1}$ ) en fonction de ( $1/T$ ) pour les systèmes  $Li^0/POEa-LiCF_3SO_3$ , après stabilisation à  $105^\circ C$ .  $Li^0/POEa_8LiCF_3SO_3$  ( ▼ ),  $Li^0/POEa_{12}LiCF_3SO_3$  ( ◻ ),  $Li^0/POEa_{20}LiCF_2SO_3$  ( ▲ ) et  $Li^0/POEa_{100}LiCF_2SO_3$  ( ○ ).

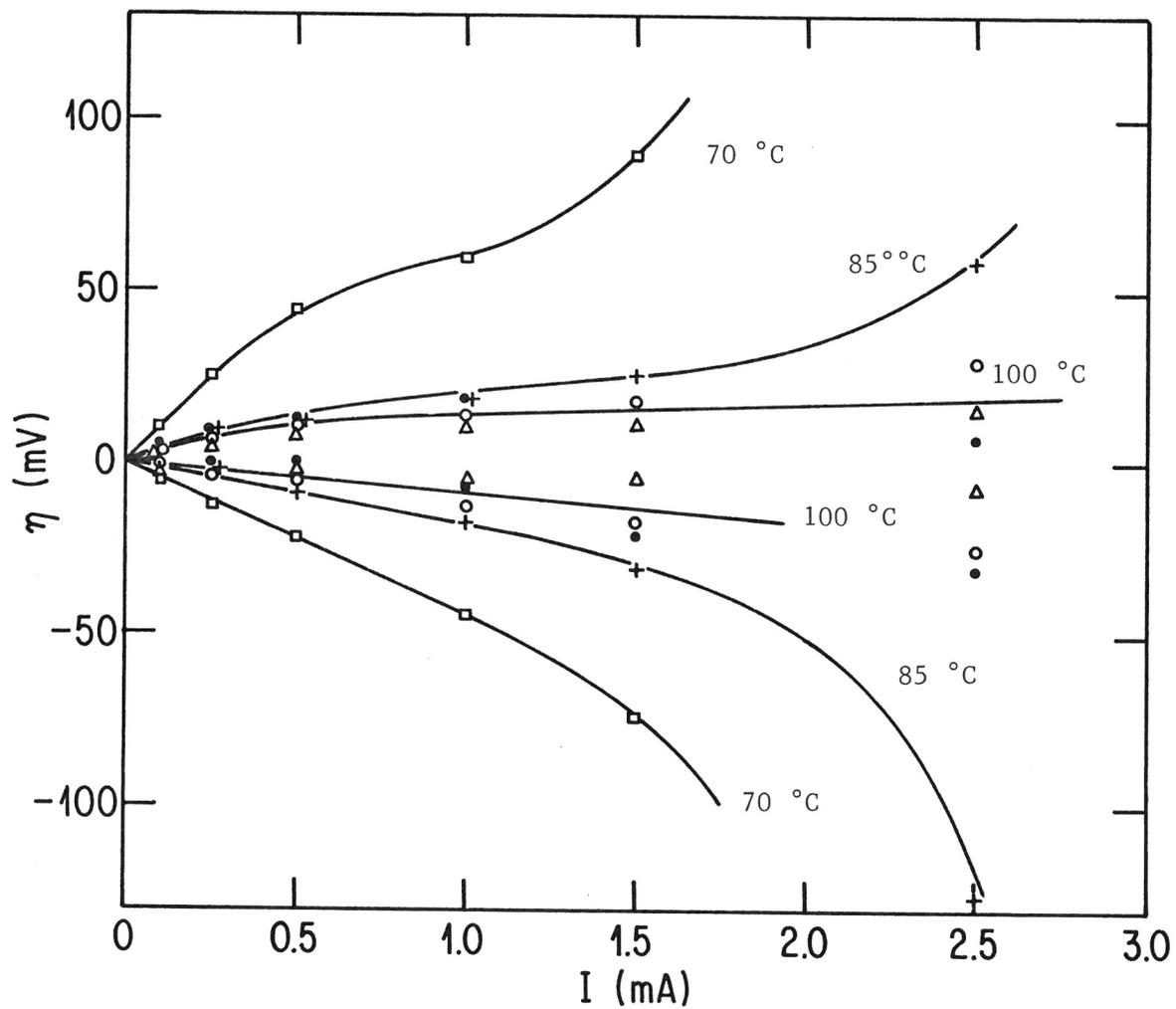


Figure III-19 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_2\text{SO}_3$  en fonction de la température. Le  $i_{\text{lim}}$  calculé à partir des  $\sigma$  (Fig. II-11) du  $\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  sont voisines de 2mA à 70°C.

des énergies d'activation apparentes calculées à partir de la pente des courbes de la figure III-18, seront analysées avec les résultats obtenus sur les systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiClO}_4$ .

Les résultats des essais de polarisations intentiostatiques, à diverses températures, sont résumés à la figure III-19 pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Ces résultats illustrent bien les limites imposées par un électrolyte dont la conductivité ionique est insuffisante. La variation rapide de la surtension d'électrode ( $\eta$ ), pour des courants imposés supérieures à  $\approx 1.5$  mA, est attribuable à la variation de la concentration, dans l'électrolyte, des espèces ioniques mobiles à l'interface. À titre d'exemple, pour une valeur de conductivité ionique à  $70^\circ\text{C}$  voisine de  $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (fig. II.8) et une épaisseur de couche de diffusion ( $\delta$ ) d'environ  $5 \mu\text{m}$ , la valeur du courant limite pour un électrolyte  $\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  est d'environ 2 mA. Cette valeur approximative est en accord avec l'observation expérimentale décrite à la figure III-19. Nos résultats montrent par ailleurs, une asymétrie dans le profil des courbes  $\eta$  versus  $I$  anodiques et cathodiques. Lors des polarisations anodiques on observe une variation activée de  $\eta$ , pseudo-Tafel. Lors des polarisations cathodiques la surtension varie linéairement en fonction du courant. Ces comportements observés traduisent la particularité du système  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$ .

### III-6.2: Système $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiClO}_4$

Le comportement de l'interface des systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-y-LiClO}_4$ , ou  $y = 100, 20, 12$  et  $8$ , lors de vieillissement à haute température est similaire au comportement précédemment observé et décrit. Il correspond à une variation de la résistance d'interface en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'une valeur stabilisée de  $R_i$ . L'énergie d'activation du mécanisme de conduction ionique du film de passivation a été calculée à partir de la pente des courbes  $\log_{10}(R_i^{-1})$  versus  $T^{-1}$ , pour les deux systèmes étudiés, soit:  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiClO}_4$ . Ces valeurs de  $E_a$  sont regroupées à la figure III-20. Il apparaît, contrairement

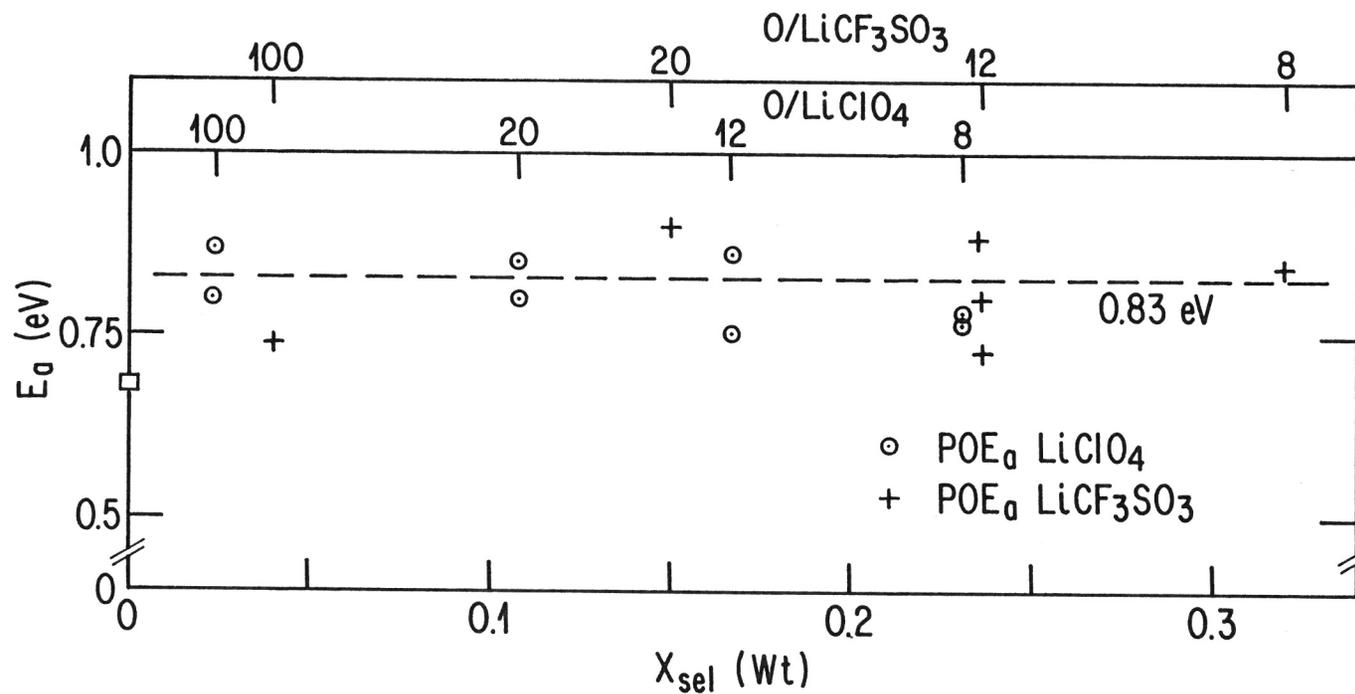


Figure III-20 Variation de l'énergie d'activation apparente de la résistance d'interface en fonction de la fraction massique de  $LiClO_4$  et de  $LiCF_3SO_3$  dans des électrolytes à base de POE anionique.

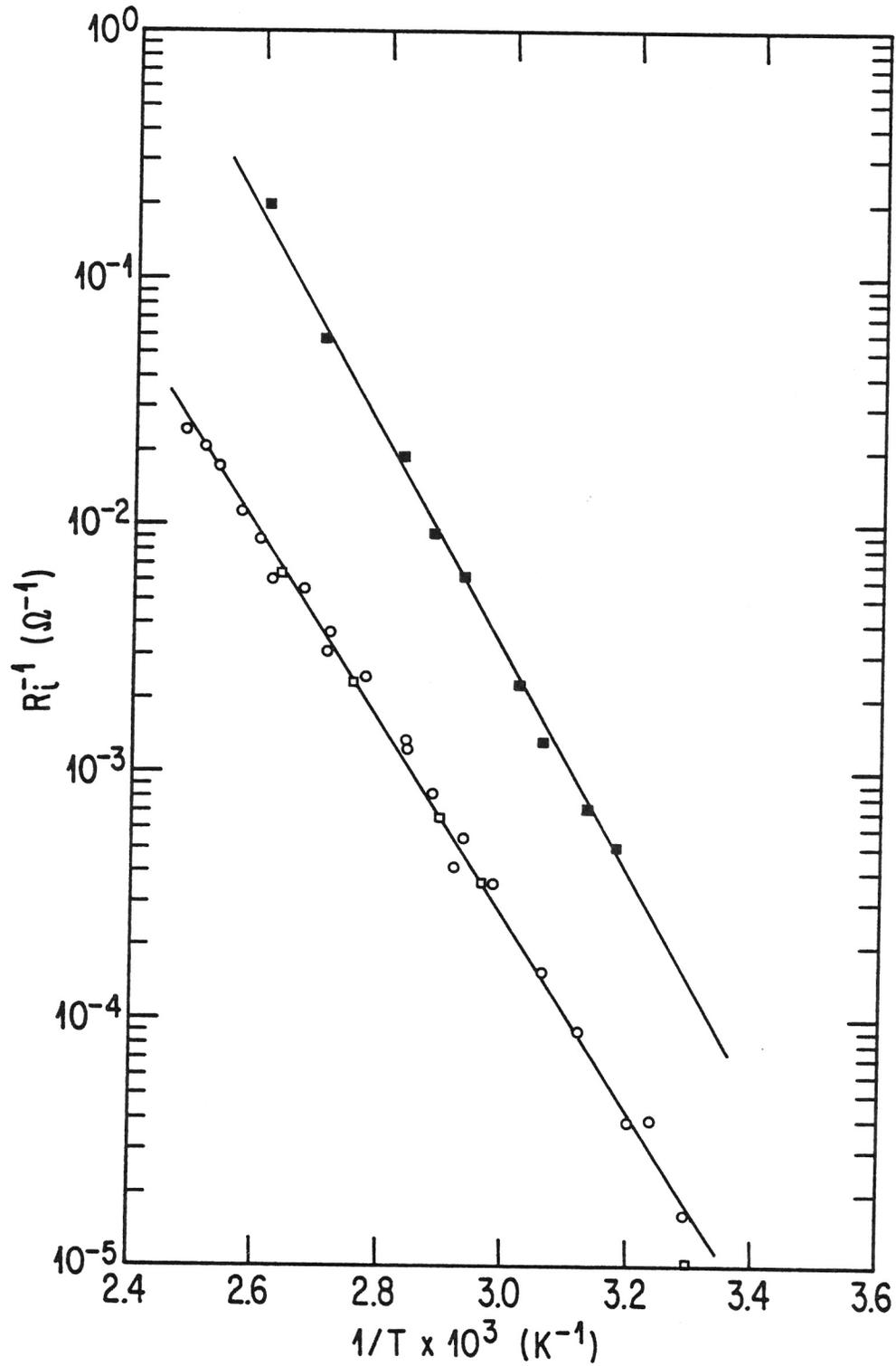


Figure III-21 Diagramme d'Arrhénus de ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de ( $1/T$ ) pour les systèmes  $\text{Li}^0\text{POEa}_3\text{LiClO}_4$  (—○—) et  $\text{Li}^0\text{POEa}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (—■—). Effet de la nature de l'anion sur les valeurs de ( $R_i^{-1}$ ).

aux systèmes à base de POE-commercial, que les systèmes à base de POE-anionique présentent des énergies d'activation apparentes, pour le mécanisme de conduction ionique dans le film de passivation, approximativement constantes et indépendantes de la nature et de la concentration du sel dans l'électrolyte. Une valeur de  $E_a$  voisine de 0.8 à 0.85 eV peut être considérée comme caractéristique. Toutefois, malgré cette équivalence des termes d'énergie d'activation, les valeurs mesurées des résistances du film de passivation pour le système  $\text{POEa}_8\text{LiClO}_4$  sont environ dix fois supérieures aux valeurs mesurées pour le système  $\text{POEa}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (fig III-21). La figure III-18 montre que la valeur de  $R_i$ , pour les interfaces  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$ , est indépendante de la concentration de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dans l'électrolyte. Les systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POEa-LiClO}_4$  montrent un comportement différent, (fig. III-22): la valeur de  $R_i$  croît de façon proportionnelle à la concentration de  $\text{LiClO}_4$  dans l'électrolyte. Notons que les points rapportés sur la figure III-22 représentent les valeurs moyennes des résistances d'interfaces obtenues à partir de deux montages électrochimiques distincts, pour chaque concentration, à  $T = 112^\circ\text{C}$ . Pour les électrolytes à base de POE commercial seul le système  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiAsF}_6$  montrait une dépendance directe, quoique non-linéaire, entre la valeur de la résistance d'interface mesurée et la fraction massique de sel. Les résultats obtenus pour les  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$  et  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiClO}_4$  montrent une plus grande dispersion, due en partie aux conditions expérimentales.

Notons que la valeur de l'énergie d'activation obtenue avec des systèmes à base de POE anionique ne contenant pas de sel, est égale à 0.68 eV. Cette valeur est équivalente à celle obtenue pour les systèmes analogues POE commercial. Cette équivalence peut confirmer le rôle prépondérant des traces d'eau résiduelles, ou du POE lui-même, sur la nature de l'interface formée.

Les résultats des essais de polarisations intentiostatiques, en fonction de la température, sont présentés à la figure III-23 pour le système  $\text{Li}^\circ/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ . Contrairement à ce qui a été observé pour les systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (fig. III-19) le domaine de courant balayé n'est pas limité par la présence de surtensions additives dues à la faible conductivité de l'électrolyte. Le même calcul approximatif que précédemment,

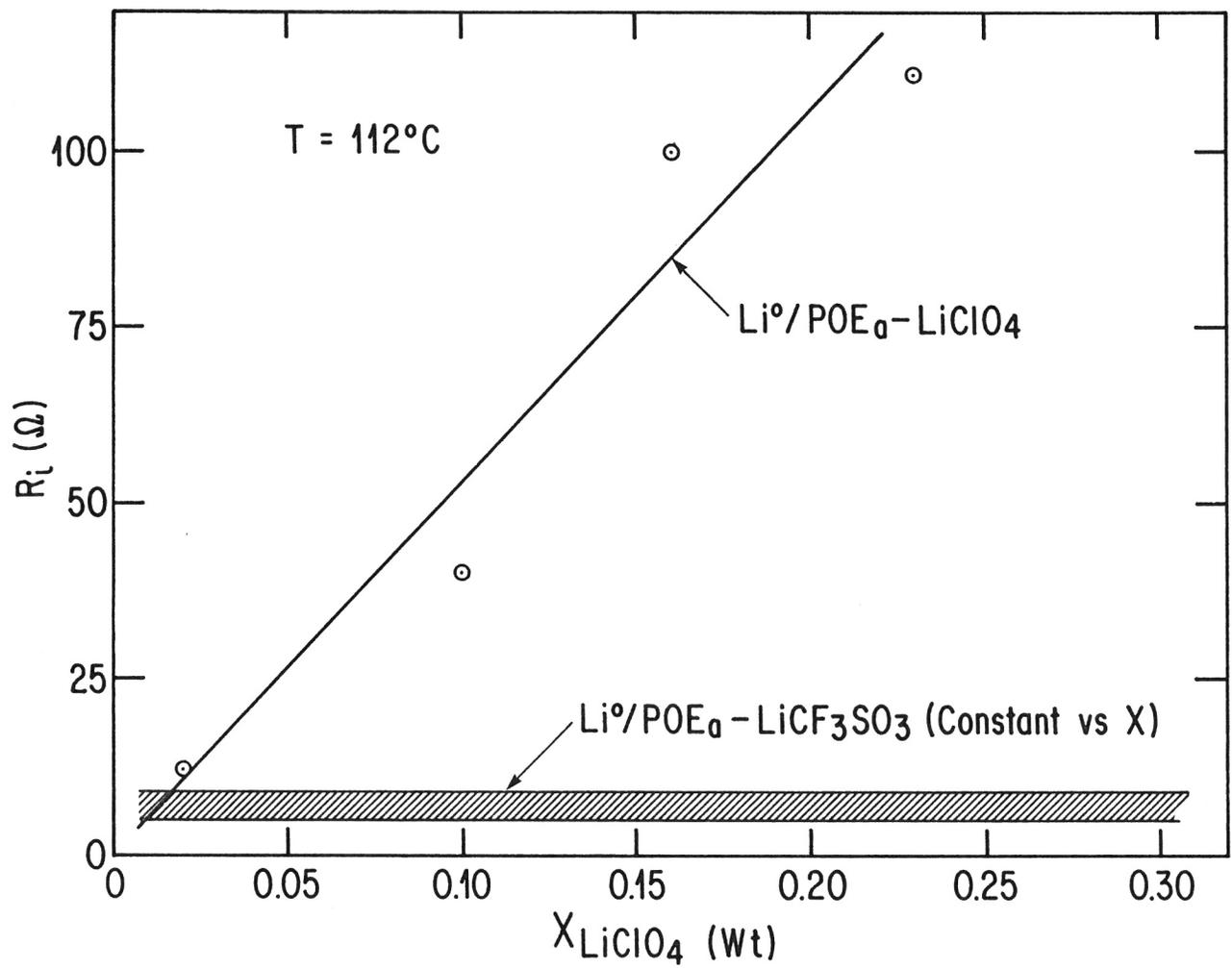


Figure III-22 Valeur de  $R_i$  en fonction de la fraction massique de sel ( $\text{LiClO}_4$ ), pour des électrolytes à base de POE anionique.

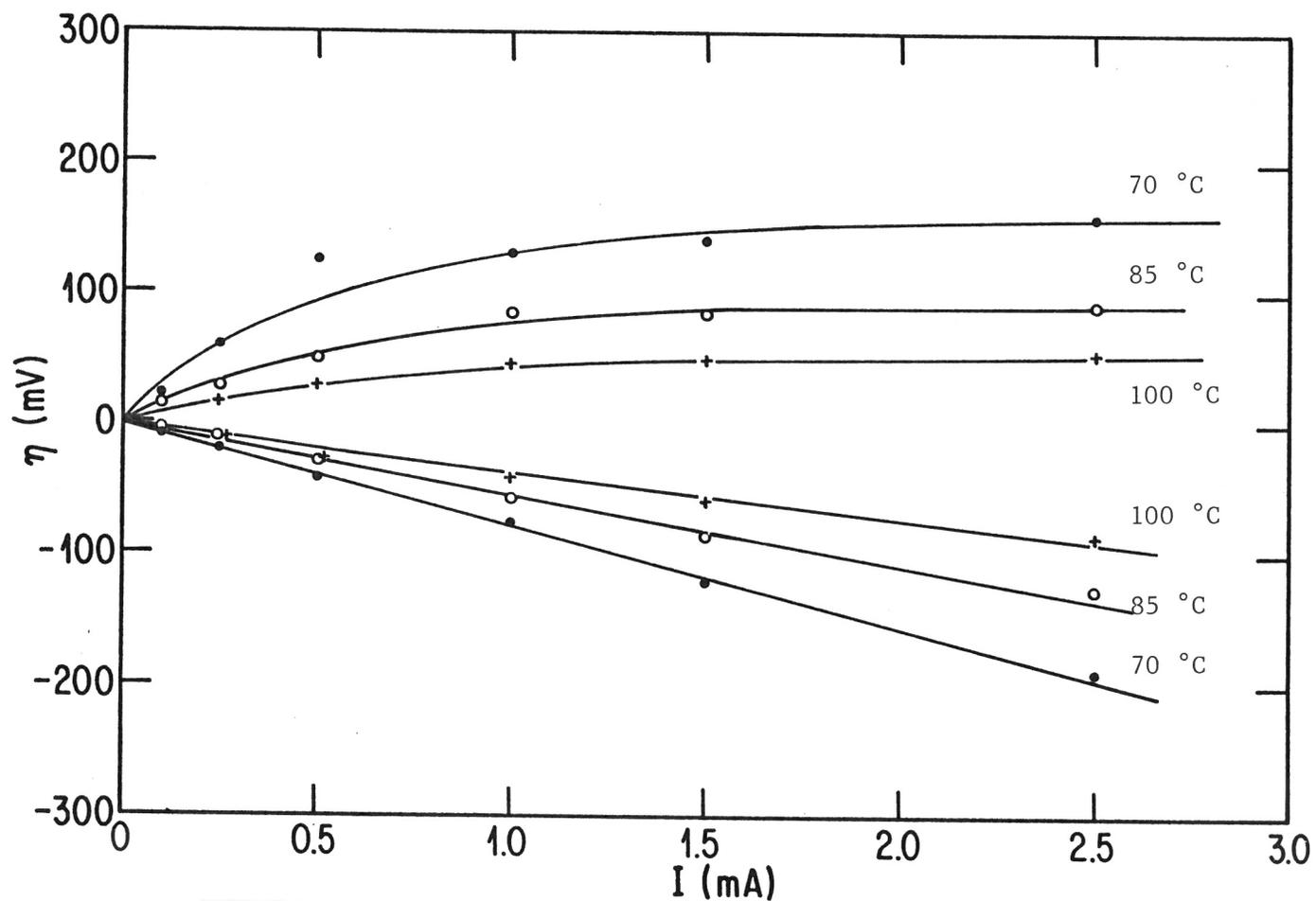


Figure III-23 Polarisations intensiostatiques du système  $\text{Li}^0/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. En polarisation anodique, la variation de  $(\eta)$  en fonction de  $(I)$  peut être décrite selon l'équation [III-16]. En polarisation cathodique dépendance ohmique de  $(\eta)$  en fonction de  $(I)$ .

mais avec une conductivité de  $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$  pour le  $\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , donne une valeur de courant limite pour l'électrolyte de  $\approx 6 \text{ mA}$ .

L'étude des courbes de la figure III-23 nous permet de constater des comportements similaires pour les interfaces  $\text{Li}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  et  $\text{Li}^\circ/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Lors des polarisations intentiostatiques anodiques la surtension d'électrode présente une dépendance de type hyperbolique en fonction du courant. Ce comportement peut être attribué à une activation de l'électrode de lithium, causé soit par: i) une variation du facteur géométrique de l'interface ii) une variation de la nature de l'interface iii) une variation du mécanisme de conduction dans le film de passivation.

Lors des polarisations cathodiques la surtension varie linéairement en fonction du courant imposé, ceci dans tout le domaine de température considéré. Le système  $\text{Li}^\circ/\text{POEa}-\text{LiClO}_4$  se distingue en plusieurs points du système  $\text{Li}^\circ/\text{POE}-\text{LiClO}_4$ .

### III-7: Alliages de lithium

Nous avons tenté dans cette partie de notre travail, de caractériser la stabilité électrochimique et chimique des interfaces formées entre des électrolytes polymères et des électrodes alliées réversibles au lithium. Ceci afin d'établir le seuil de potentiel, auquel une anode d'activité chimique réduite en lithium pourrait fonctionner, sans qu'il y ait passivation de celle-ci.

Plusieurs métaux forment in situ, des alliages de lithium en milieu aprotique liquide (41), entre autres Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Hg et Mg. De ces alliages ceux à base de lithium aluminium ont été particulièrement étudiés, en vue de leurs applications dans des accumulateurs électrochimiques fonctionnant à haute température (électrolytes sels fondus) et à basse température (électrolytes organiques liquides). Un des objectifs majeurs de ces études était de caractériser une anode qui permettait des hautes densités de courant, sans qu'il y ait formation de dendrites à la

recharge. Les mécanismes de formation des diverses phases de l'alliage ainsi que les cinétiques de diffusion du lithium dans ces phases ont donc été principalement étudiées (42-45).

Des études traitant des propriétés d'électrodes des alliages de lithium aluminium ont été réalisées (7, 46-53). Rao et al. (53) ont rapporté que des alliages de stoechiométrie  $\text{LiAl}$ , formant des systèmes biphasés  $\text{Li}_9\text{Al}_4\text{-Li}^\circ$ , par l'isolement électrique progressif d'une fraction des grains d'aluminium lors de cyclage, dans des cellules électrochimiques  $\text{LiAl/THF:DME (70:30)-2MLiClO}_4\text{/TiS}_2$ . Ces phases riches en lithium ont un potentiel thermodynamique voisin du lithium métallique. Ceux-ci ont toutefois été rapportés comme stables thermodynamiquement et réversibles. Ces auteurs (53) rapportent aussi, pour des densités de courant  $J_d < 10 \text{ mA cm}^{-2}$  et  $J_c < 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , qu'il n'y a pas de croissance dendritique à la déposition du lithium. De plus aucune passivation n'est observée. Jow et Lian (52) arrivent eux, à d'autres conclusions, avec le système  $\text{LiAl/1.3-dioxolane - 2M LiClO}_4\text{/Li}^\circ$ . Ceux-ci ont mesuré par deux techniques expérimentales (GITT, PITT) la valeur du coefficient de diffusion apparent du lithium dans l'alliage de stoechiométrie  $\beta\text{-LiAl}$ . Leurs valeurs de  $D \approx 5\text{-}8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$ , est environ dix fois plus faible que celles rapportées précédemment; ceci est dû selon Jow et Liang (52) à la présence d'un film de passivation à l'interface électrode-électrolyte. Ces résultats confirment ceux de Besenhard (49), obtenus pour les systèmes  $\text{LiAl/PC-0.5M LiClO}_4\text{/Li}^\circ$  et  $\text{LiAl/PC-0.5M LiI/Li}^\circ$ . Besenhard (49) a observé que des électrodes de  $\text{LiAl}$  pouvait être cyclées avec une efficacité coulombique de près de 100% sur plus de 200 cycles à  $J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ , malgré que l'électrolyte soit instable thermodynamiquement au potentiel de l'électrode  $\text{LiAl}$ . Toutefois quoiqu'il admette la présence d'une couche de passivation, celle-ci ne se comporte pas comme une SEI. Selon l'auteur, elle est formée d'une structure gel-polymère constituée de  $(\text{AlOOH})_n$ . Epelboin et al. (7) ont caractérisé le système  $\beta\text{-LiAl/PC-1M LiClO}_4\text{/Li}^\circ$ , et ont observé la formation d'un film de passivation provenant de la polymérisation du carbonate de propylène. Ce polymérique poreux contient des inclusions de composés inorganiques ( $\text{LiCl}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Il est donc analogue à ceux observés sur le lithium métallique (15, 17, 18) quoique dans tout les cas, plus mince (7). La mesure de

$i_0$  soit par polarisation intensiostatique soit par spectroscopie d'impédance donne approximativement la même valeur soit  $\approx 15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cette valeur est constante pour des densités de courant inférieures à  $\approx 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Plus récemment Baranski et Fawcett (48) ont étudié les systèmes LiAl/PC-LiI/Li $^\circ$  et LiAl/PC-LiBr/Li $^\circ$ . La valeur du coefficient de diffusion du lithium dans l'alliage (48% at. Li) soit  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , est supérieure à la valeur rapportée par Jow et Liang (52). L'énergie d'activation du mécanisme de diffusion est de 0.12 eV entre 0 et 40 °C. Leurs résultats (48) diffèrent de ceux de Epelboin et al. (7), puisque la valeur de  $i_0 = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  rapportée est trois fois plus faible que celle mentionnée précédemment. L'énergie d'activation pour le mécanisme de transfert de charge, pour le système LiAl/PC-LiBr/Li $^\circ$  est de  $\approx 0.5 \text{ eV}$ . Les électrolytes à base de PC-LiI et de PC-LiBr étant peu conducteur ionique, Baranski et Fawcett mentionnent qu'il serait souhaitable d'utiliser un solvant plus approprié. Dans ce cas, si la densité de courant imposée est supérieure à  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  (à  $5 \text{ C cm}^{-2}$ ) la diffusion du lithium devient l'étape limitante, et la croissance dendritique du lithium sur l'alliage de LiAl devient possible.

Très récemment Maskell et Owen (54) et Owen et al. (55) ont publié les résultats de leurs travaux pour les systèmes LiAl/POE $_8$ LiCF $_3$ SO $_3$ /Al. Ils se sont surtout intéressés aux mécanismes de charge et de décharge des électrodes alliées, en considérant les propriétés de transport du lithium dans les alliages  $\alpha$ -Al et  $\beta$ -LiAl. Toutefois la présence d'artéfacts expérimentaux (54) limite la portée de leurs résultats, et ne permet aucune conclusion sur la stabilité des interfaces LiAl/POE $_8$ LiCF $_3$ SO $_3$ .

Pour réaliser notre étude deux alliages de lithium, ayant été rapportés comme étant d'intérêt pour l'application batterie (51, 56), soit le LiAl et le LiSb, ont été synthétisés chimiquement selon la procédure expérimentale décrite à la section I-2.1. Les potentiels d'équilibre de ces matériaux sont, à 100°C, de 0.360 V et de 0.950 V versus Li $^\circ$ , respectivement. Par la suite nous avons caractérisé les interfaces LiM/POE-LiX en

spectroscopie d'impédance et en polarisation intensiostatique en fonction de paramètres variables.

### III-7.1: Système LiAl/POE<sub>a</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Pour le système  $\beta$ -LiAl/POE<sub>a</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> nous avons dans un premier temps caractérisé par spectroscopie d'impédance la dépendance des termes résistifs reliés à l'interface non-stabilisée, électrode-électrolyte, en fonction de la température. Nous présentons à la figure III-24 les diagrammes d'impédances correspondants. Ceux-ci se caractérisent sur tout le domaine de température par la présence de deux arcs de cercle. Le premier arc de cercle, s'il correspondait à la réaction de transfert, attribuerait à celle-ci une capacité d'environ 2 à 3  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , un  $i_0$  d'environ 30  $\text{mA cm}^{-2}$ , à 100°C et une énergie d'activation apparente de 0.87 eV. Ces valeurs sont très différentes de celles que l'on peut déduire des résultats d'Epelboin et al. (7), 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$  10  $\text{mA cm}^{-2}$  à 25°C, et de Baranski et Fawcett (48),  $E_a = 0.5$  eV. Une valeur voisine de 500  $\text{mA cm}^{-2}$  à 100°C serait plus représentative du courant d'échange à une interface LiAl-électrolyte. Quelques raisons peuvent expliquer les faibles valeurs de  $i_0$  que nous avons mesurées, dont: i) la présence à la surface de l'alliage de zone de composition  $\alpha$ -Al, ii) la différence d'activité chimique du  $\text{Li}^+$  dans les électrolytes ( $\Delta G^0$ ), iii) la présence à l'interface d'un film de passivation, formé lors de la synthèse de l'alliage.

De plus, contrairement aux systèmes  $\text{Li}^0/\text{POEa-LiCF}_3\text{SO}_3$  les valeurs des résistances d'interface des systèmes LiAl/POEa-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> varient peu en fonction du temps de contact, lorsque maintenus à 100°C. Le premier arc de cercle n'apparaît pas être simplement représentatif de la réaction de transfert de charge, contrairement à ce qui a été rapporté lors d'analyses en spectroscopie d'impédance d'électrodes LiAl en présence d'électrolytes liquides à température ambiante (7, 15). Il serait dû à la présence d'un film de passivation.

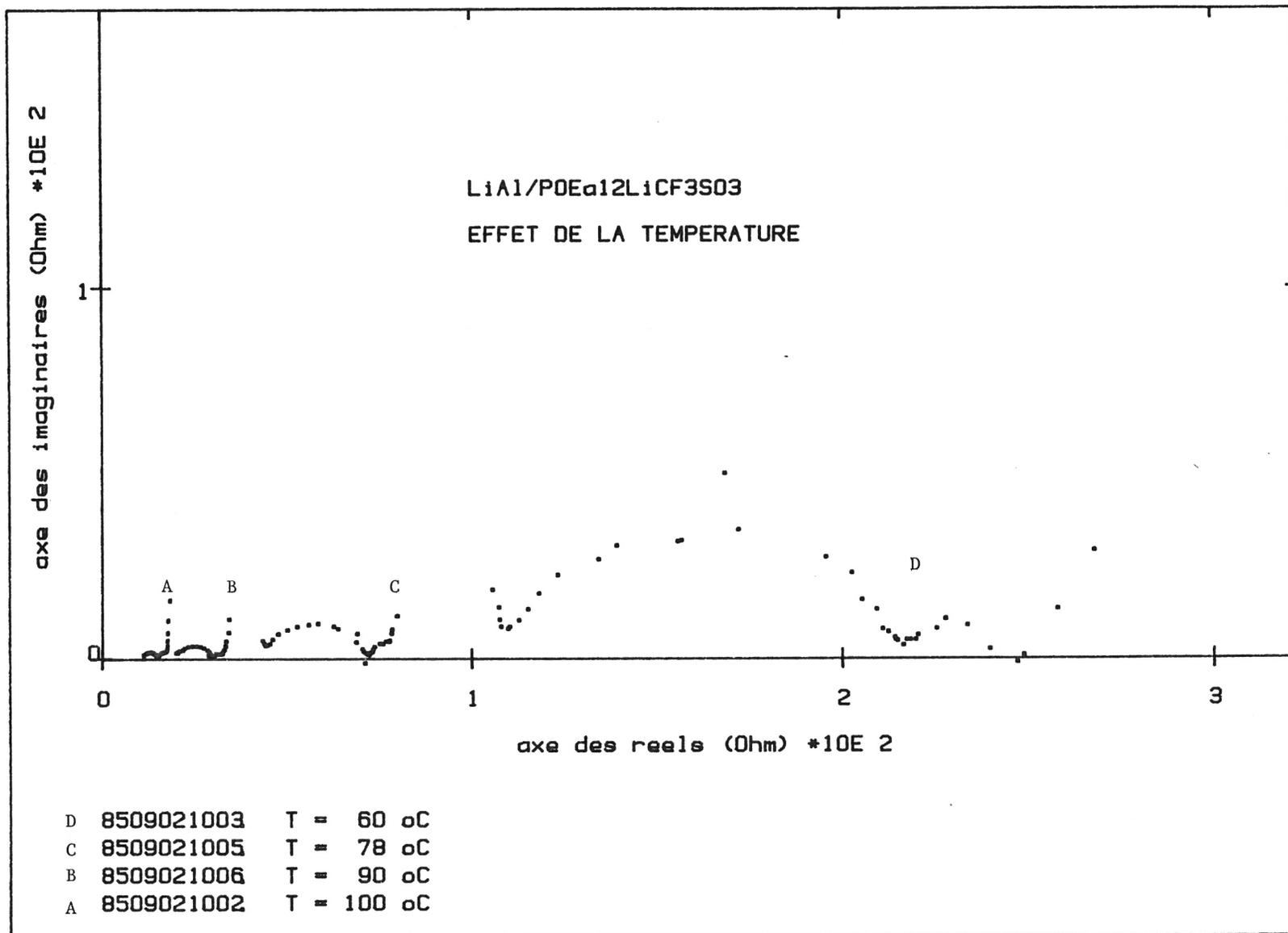


Figure III-24 Diagrammes d'impédance du système LiAl/POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en fonction de la température, a) 100°C, b) 90°C, c) 78°C et d) 60°C.

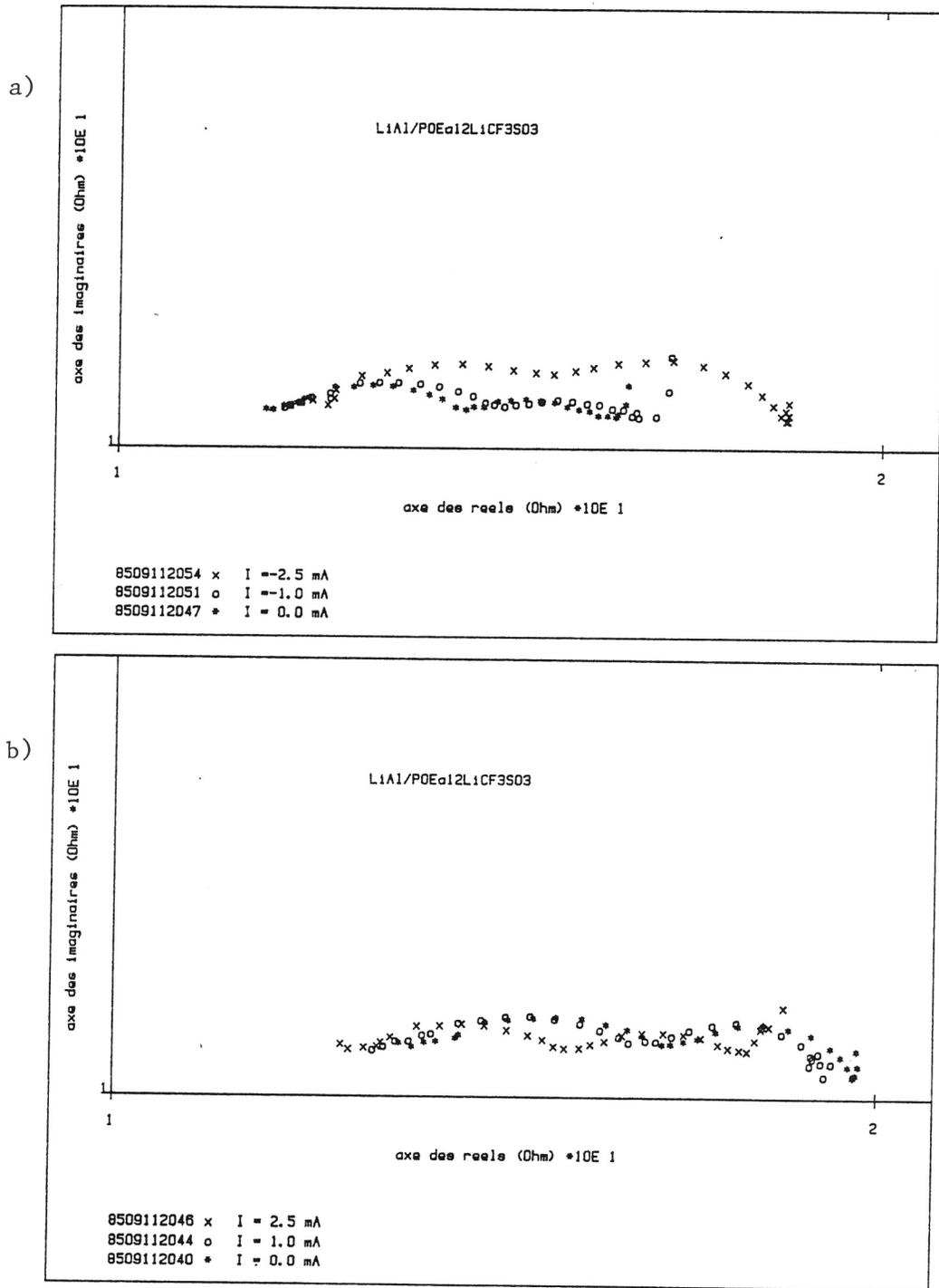


Figure III-25 Diagrammes d'impédance du système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  en fonction du courant, lors des polarisations intensiostatiques, à  $T = 100^\circ\text{C}$ , a) anodique, b) cathodique.

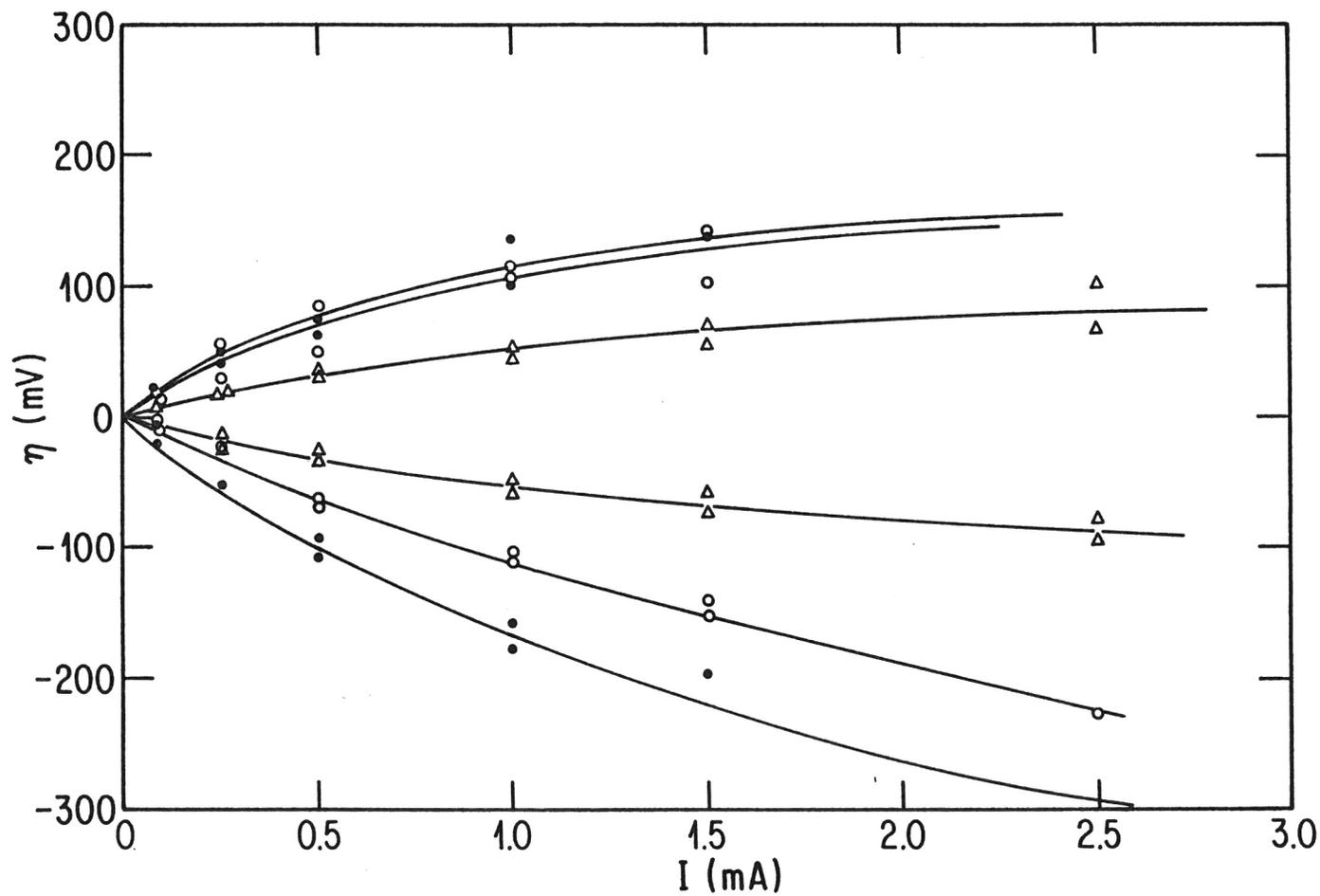


Figure III-26 Polarisation intensiostatiques du système  $\text{LiAl}_2/\text{POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  en fonction de la température. Sur-tension ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ) anodique et cathodique. ( $\Delta$ )  $T = 100^\circ\text{C}$ , ( $\circ$ )  $T = 85^\circ\text{C}$  et ( $\bullet$ )  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes d'impédance obtenus lors de polarisations intensives, montrent que les termes résistifs sont approximativement indépendants du courant imposé, figure III-25. Ce comportement est différent de celui observé pour les électrodes de lithium métalliques (fig. III-2,-3). Les courbes de la figure III-26 présentent la variation de la surtension de l'électrode de LiAl en fonction du courant, à diverses températures. Ces courbes sont légèrement asymétriques, la variation de  $\eta$  étant plus importante en polarisation cathodique. Cette situation prévisible s'explique par l'enrichissement local en lithium de l'interface, suivi par la formation de la phase  $\beta$ -LiAl, dont le potentiel dépend de sa concentration en lithium. En oxydation, le phénomène inverse soit un appauvrissement en lithium à l'interface de l'électrode de LiAl, accompagné de la formation de la phase  $\alpha$ -Al n'est pas observé. Ce phénomène se traduirait s'il avait lieu par d'importante surtension puisque le coefficient de diffusion du lithium dans  $\alpha$ -Al est environ  $10^3$  fois plus faible que dans  $\beta$ -LiAl. Ce comportement est correctement décrit par le modèle proposé par Owen et al. (54, 55), basé sur le rapport des coefficients de diffusion du lithium dans les diverses phases.

La représentation des variations de  $\eta$  en fonction de  $\log(I)$  produit un faisceau de droites parallèles dont la pente est d'environ 120 mV/décade, sauf pour les deux courbes à 85°C et 70°C en réduction. Les pentes de ces courbes sont de 270 mV/décade et 350 mV/décade respectivement. Les valeurs des courants d'échange obtenues par extrapolation à  $\eta = 0$ , sont dans tous les cas inférieures aux valeurs calculées à partir des résistances mesurées par impédance, et inférieures aux valeurs rapportées dans la littérature (7, 48, 52). Toutefois la valeur calculée pour  $d \ln(i_0)/d(i/T)$  soit 0.8 eV est équivalente à l'énergie d'activation apparente calculée pour la variation des termes résistifs.

### III-7.2: Système LiAl/POEa-LiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Le système caractérisé, soit le  $\beta$ -LiAl/POEa<sub>12</sub>LiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, montre un comportement différent de celui observé pour le système LiAl/POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Tout comme pour les Li/POEa-LiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> les valeurs des résistances d'interfaces mesurées pour les LiAl/POEaLiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont supérieures aux valeurs

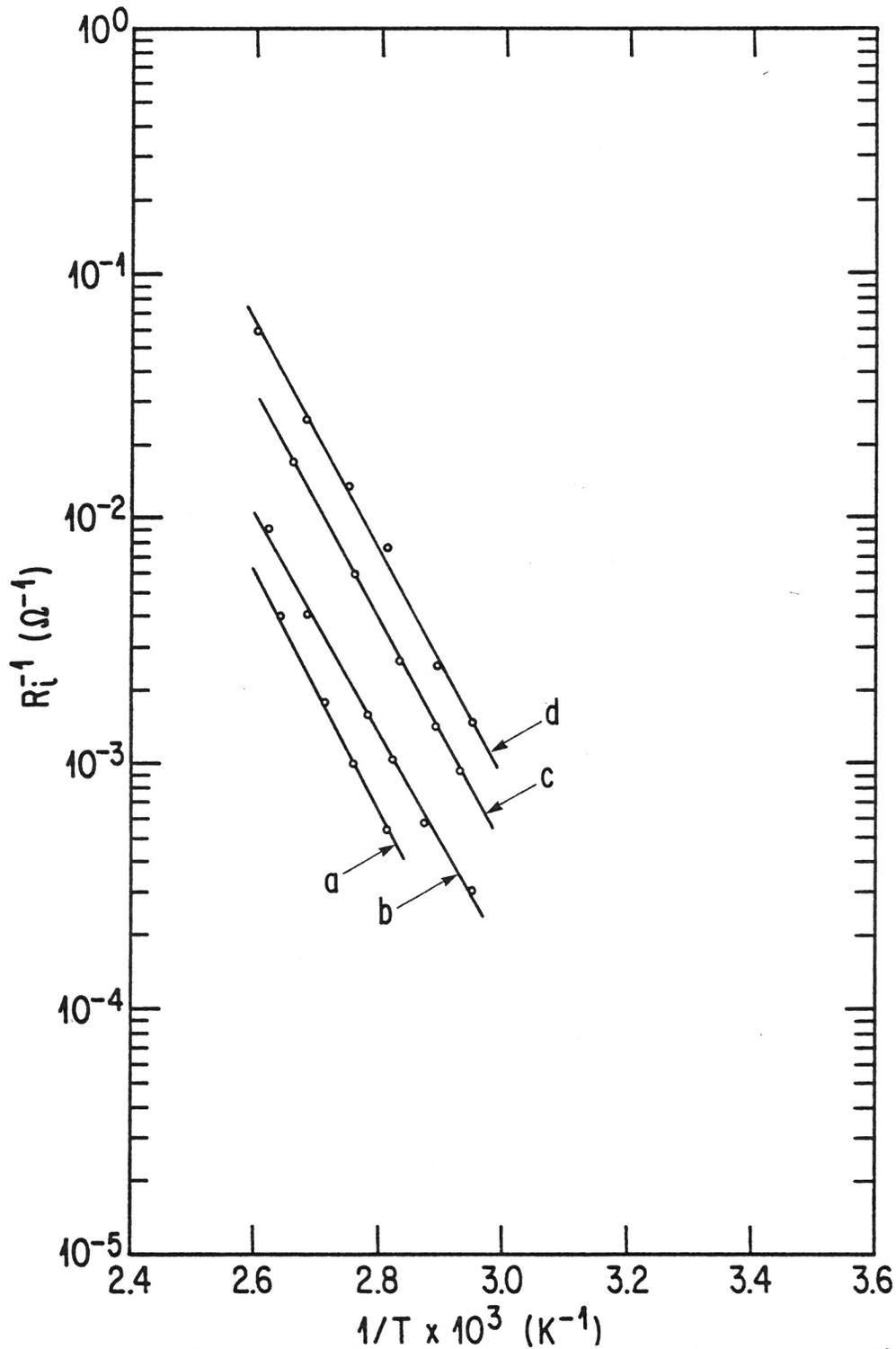


Figure III-27 Diagramme d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $T^{-1}$ ), pour le système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction du temps de séjour à  $100^\circ\text{C}$ .

a)  $\Delta t \approx 1 \text{ h}$ , b)  $\Delta t \approx 2 \text{ h}$  et après polarisations intensiostatiques, c)  $\Delta t = 60 \text{ h}$  et après polarisations intensiostatiques, d)  $\Delta t = 105 \text{ h}$  et après polarisations intensiostatiques.

mesurées pour les interfaces LiAl/POEa-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, après stabilisation à  $T \approx 100^\circ\text{C}$ . Sur la figure III-27 nous présentons une série de courbes du  $\log_{10}(R_i^{-1})$  en fonction de  $(T^{-1})$ , tel qu'obtenues après stabilisation à haute température,  $105^\circ\text{C}$ , (a) et après polarisations intensiostatiques (b, c, d). Ces courbes montrent qu'il y a activation de l'électrode de LiAl, ce qui se traduit par une décroissance de la valeur de la résistance d'interface. Ce phénomène ne semble pas être lié à une variation de la composition de l'électrode elle-même, puisque le potentiel à l'équilibre de celle-ci varie peu, 320-350 mV versus Li°, en fonction des divers états de l'électrode. Aussi, la pente de ces courbes, donc l'énergie d'activation apparente de la variation de la résistance d'interface, est constante d'un état à l'autre, à  $\approx 0.9$  eV. Cette valeur se compare à celle obtenue pour les systèmes analogues en présence d'électrode métallique de lithium (fig. III-20). Les diagrammes d'impédance obtenus après 105 h à  $T \approx 100^\circ\text{C}$ , et deux polarisations cathodiques (courbe d, fig. III-27), présentent une asymétrie due à la convolution de deux arcs de cercle. La présence de deux arcs cercle a été observée pour les systèmes LiAl/POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, et semble être reliée à la nature des interfaces LiAl-électrolyte.

Les diagrammes d'impédance présentés sur la figure III-28, ont été obtenus avec une cellule électrochimique différente, et mettent en évidence la présence effective de deux réactions d'interface, sur tout le domaine de température étudié. La première réaction, présente à des fréquences généralement supérieures à 100 Hz, correspond par analogie à ce qui a été observé par Garreau et al (15), à la réaction de transfert de charge. Toutefois dans le cas que nous décrivons le terme capacitif associé demeure faible,  $\approx 6 \cdot 10^{-16}$   $\mu\text{F}$ , et il en est de même pour la valeur du courant d'échange ( $i_0$ ) calculé à partir de  $R_{tC}$ . Ce comportement est caractéristique des réactions de transfert ayant lieu à une interface partiellement couverte d'un film de passivation. Le second arc de cercle décrit ce film de passivation. La représentation de ces deux termes résistifs ( $R_{tC}^{-1}$  et  $R_i^{-1}$ ) en fonction de  $(T^{-1})$  confirme la dépendance distincte de chacun des phénomènes d'interface (fig. III-29). Le terme  $R_{tC}^{-1}$  varie non-linéairement, tandis que  $R_i^{-1}$  varie linéairement en fonction de  $(T^{-1})$ . L'énergie d'activation apparente de cette dernière

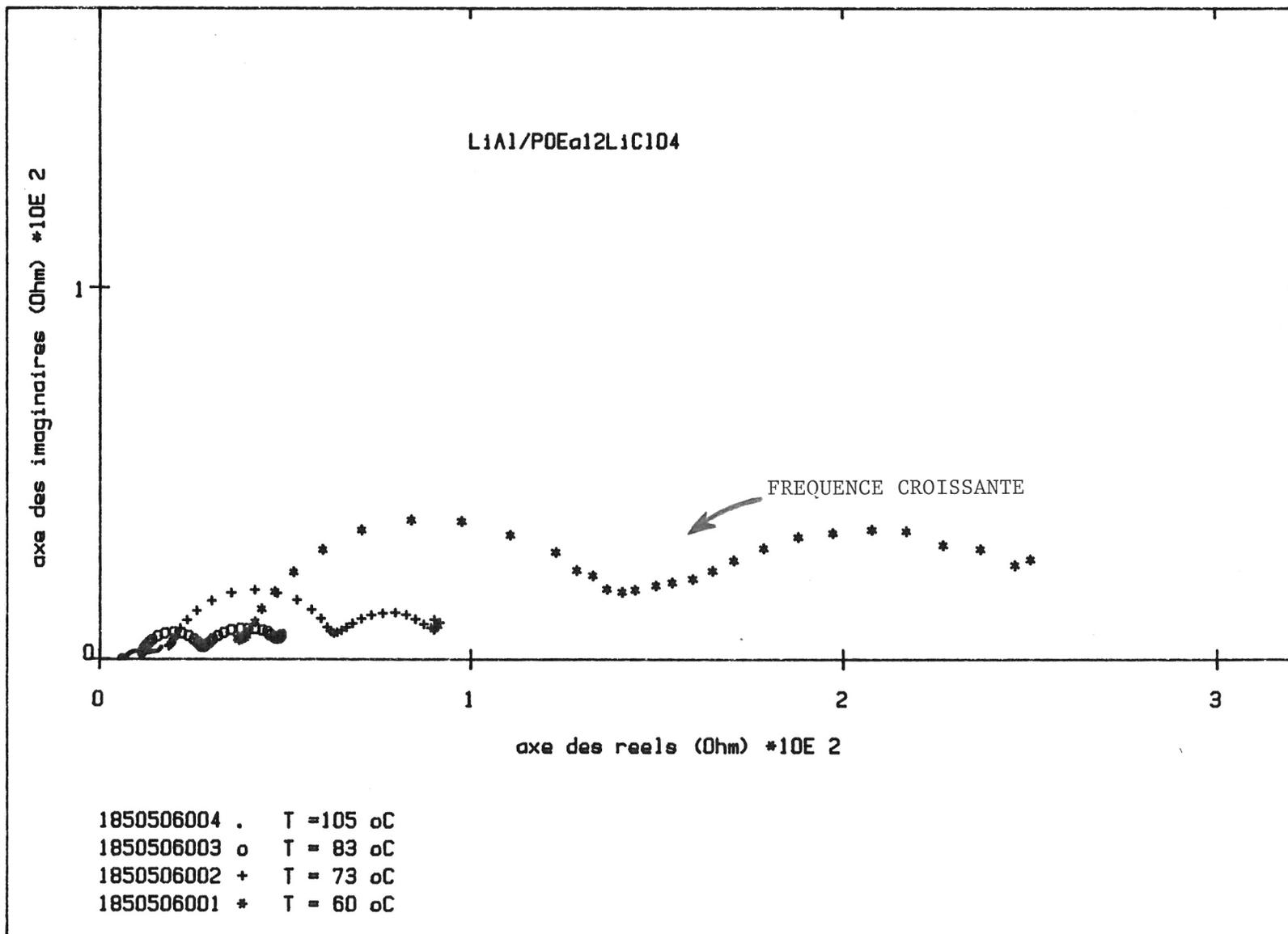


Figure III-28 Diagrammes d'impédance du systèmes LiAl/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> en fonction de la température, après 129 h à 100°C. Illustre la présence des deux réactions d'interfaces.

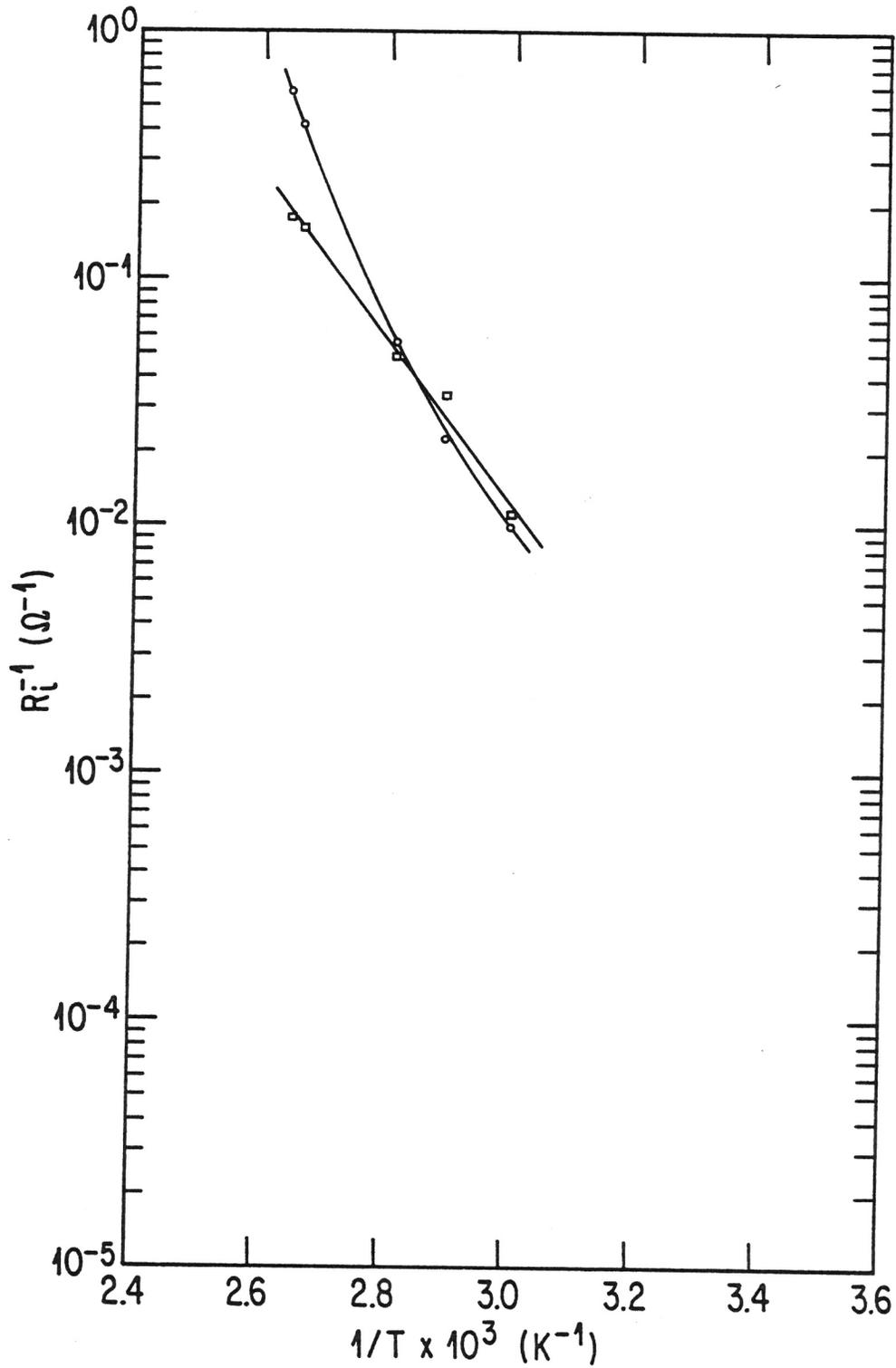


Figure III-29 Diagrammes d'Arrhénus de l'inverse des résistances d'interface, pour le système  $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , décrit à la figure III-28.

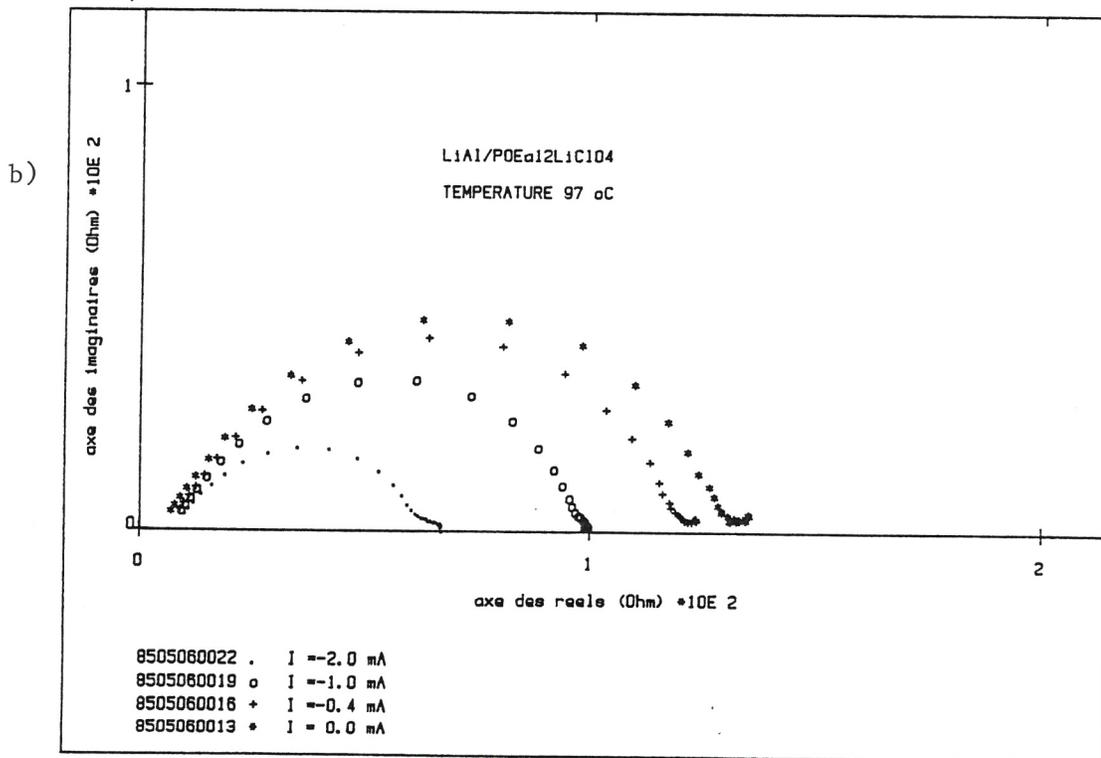
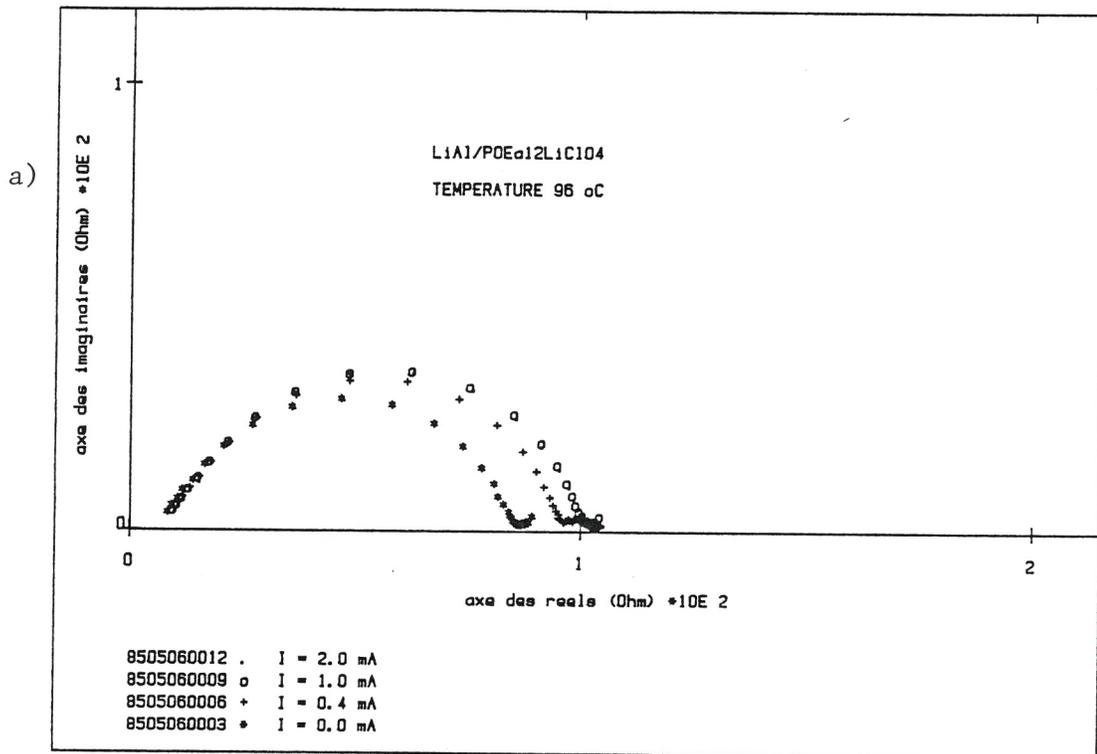


Figure III-30 Diagrammes d'impédance, en polarisations intensiostatiques, du système LiAl/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>, à 96°C. a) cathodique, b) anodique.

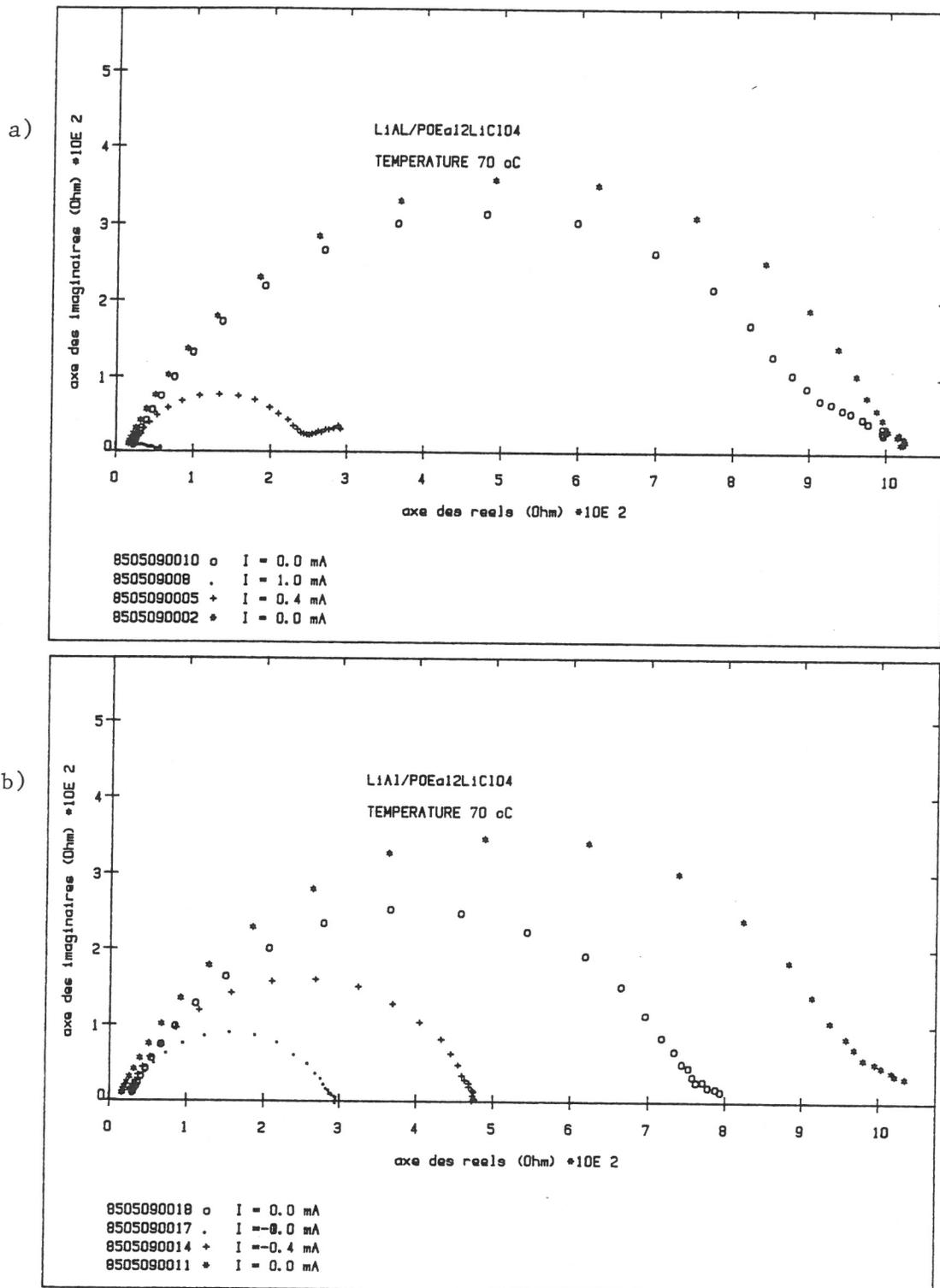


Figure III-31 Diagrammes d'impédance, en polarisation intensiostatiques, du système LiAl/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> à 70°C. a) cathodique, b) anodique.

courbe est de 0.65 eV. Notons aussi que la valeur des termes capacitifs associées à la réaction de transfert de charge augmente en fonction de la température, tandis que la valeur associée au film de passivation diminue lorsque la température augmente. Ces variations sont attribuées dans le premier cas à une augmentation de la fraction active de l'interface, et dans le second cas à une augmentation de la mobilité des espèces ioniques dans le film de passivation.

Sur les figures III-30 et III-31 nous présentons les diagrammes d'impédances pour l'interface  $\text{LiAl/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  obtenus en fonction du courant imposé, et de la température. À  $97^\circ\text{C}$  l'interface  $\text{LiAl/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  montre un comportement similaire à celui observé pour des interfaces  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiX}$  (fig. III-2 et III-3): en polarisation cathodique, une légère croissance de la valeur des termes résistifs de l'interface, et en polarisation anodique, une diminution marquée de la valeur des termes résistifs (fig. III-30). Tel qu'illustré par la figure III-31, le comportement de l'interface  $\text{LiAl/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  à  $70^\circ\text{C}$  lors des polarisations intensiostatiques est différent de celui observé à  $97^\circ\text{C}$ . Dans ce cas-ci (fig. III-31) la valeur des termes résistifs décroît en fonction de l'intensité du courant imposé, qu'il soit anodique ou cathodique. Selon le modèle SEI, de telles variations de la résistance d'interface sont dues, uniquement, à la modification de l'épaisseur du film de passivation, sans qu'il y ait modification de sa nature donc de son mécanisme de conduction ionique. À l'encontre de ce modèle nous observons que les diagrammes d'impédance obtenus immédiatement avant et après les polarisations intensiostatiques anodique et cathodique, présentent approximativement les mêmes composantes résistives (fig. III-31, a, d; e, h). Pour le modèle PEI, la conduction ionique à l'interface est assumée par l'électrolyte qui occupe les pores du film de passivation isolant. Pour les électrolytes  $\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , l'augmentation ou la diminution de la concentration en sel, dû à des champs électriques, entraîne une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte (fig. II-17), dont il résulterait par une augmentation des résistances d'interfaces; ce qui n'est pas observée.

Les courbes de la figure III-32 présentent la variation de la surtension ( $\eta$ ) de l'électrode de LiAl en fonction de l'intensité du courant, à

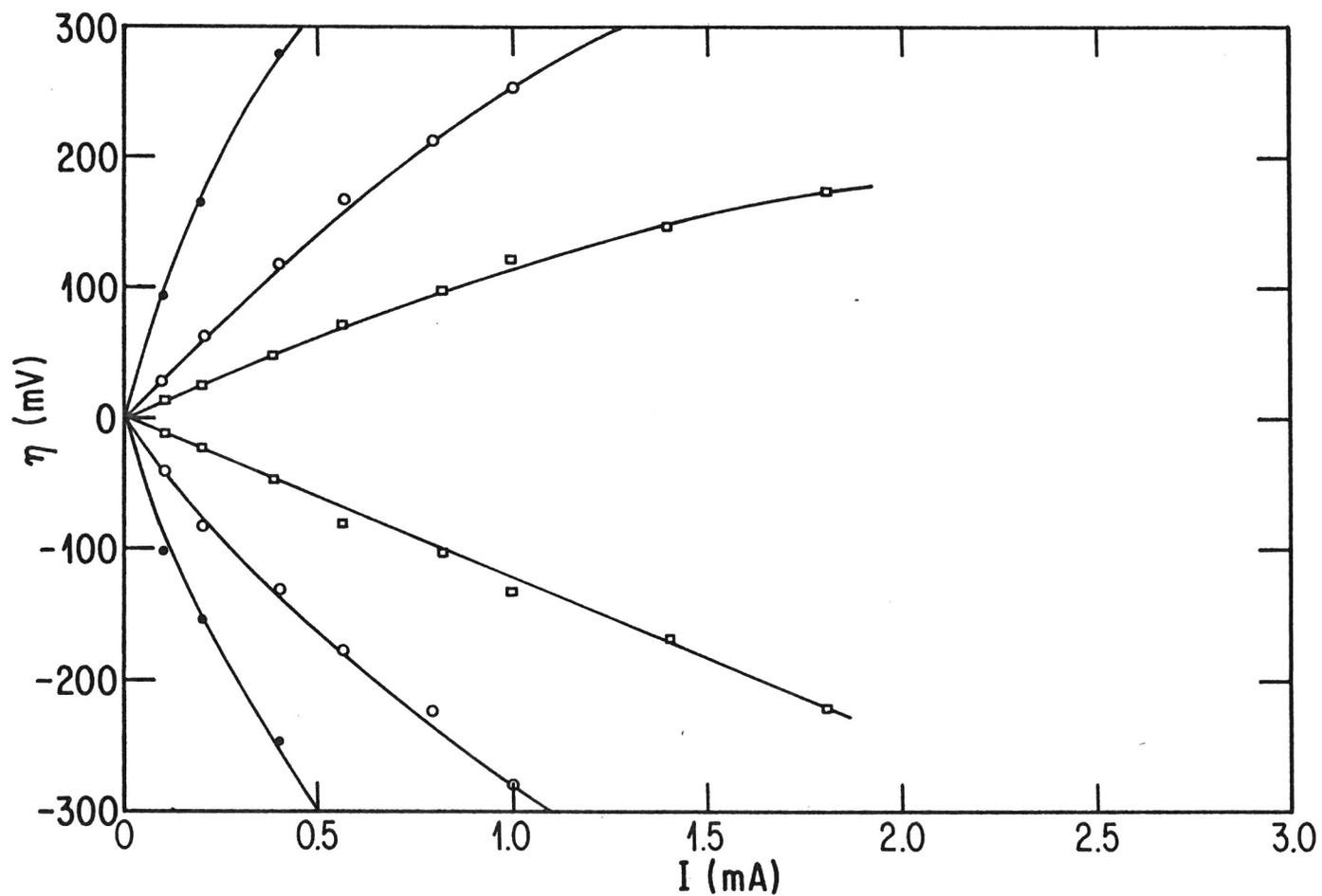


Figure III-32 Polarisation intensiostatiques du système  
 $\text{LiAl}/\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. Surten-  
 sion ( $\eta$ ) en fonction du courant (I). (□)  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  
 (○)  $T = 84^\circ\text{C}$  et (●)  $T = 70^\circ\text{C}$ .

diverses températures. Ces courbes, quoique similaires à celles obtenues pour le système  $\text{LiAl/POEa}_{12}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  montrent des variations plus importantes de la surtension, en accord avec les valeurs de résistance d'interface plus grandes que pour le système précédent. L'enrichissement, formation de  $\beta\text{-LiAl}$ , ou l'appauvrissement, formation de  $\alpha\text{-LiAl}$ , de l'interface  $\text{LiAl/électrolyte}$ , ne limite pas les performances de l'électrode de lithium aluminium.

### III-7.3: Système $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$

Peu d'études antérieures traitent spécifiquement de l'utilisation des alliages de lithium-antimoine dans le cadre précis de leurs applications aux accumulateurs électrochimiques (56). Toutefois l'une d'entre elles fournit des informations précises sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de ces alliages, en fonction de la stoechiométrie, pour des compositions voisines de l'intermétallique  $\text{Li}_3\text{Sn}$ , à  $360^\circ\text{C}$ .

La valeur de la résistance associée aux réactions d'interface du système  $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , dont le potentiel d'équilibre de l'alliage  $\text{Li}_x\text{Sb}$  est voisin de  $950\text{ mV}$  versus  $\text{Li}^\circ$ , varie de façon croissante en fonction du temps lorsque ce système est maintenu à  $100^\circ\text{C}$ . Nous présentons sur la figure III-33 les diagrammes d'impédance qui décrivent cette variation. En plus d'y observer la croissance du terme  $R_i$ , nous observons une décroissance du terme capacitif associé, celui-ci passant de  $\approx 2\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$  à  $\approx 0.4\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Ces valeurs de capacités d'interface sont dans tous les cas inférieures aux valeurs des capacités de la double couche sur des électrodes métalliques non-passivées, soit  $\approx 20\ \mu\text{F cm}^{-2}$  (57). La dépendance de la résistance d'interface en fonction de la température,  $\log_{10}(R_i^{-1})$  versus  $(T)^{-1}$ , après stabilisation à  $100^\circ\text{C}$  est présentée à la figure III-34-a. Ici tout comme pour les systèmes précédents, nous observons une dépendance linéaire. L'énergie d'activation apparente calculée est de  $0.72\text{ eV}$ . Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour les systèmes analogues à électrode de lithium. Le film de passivation formé à l'interface  $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , à un potentiel de  $\approx 950\text{ mV}$  versus  $\text{Li}^\circ$ , serait de nature différente de ceux formés à des potentiels plus

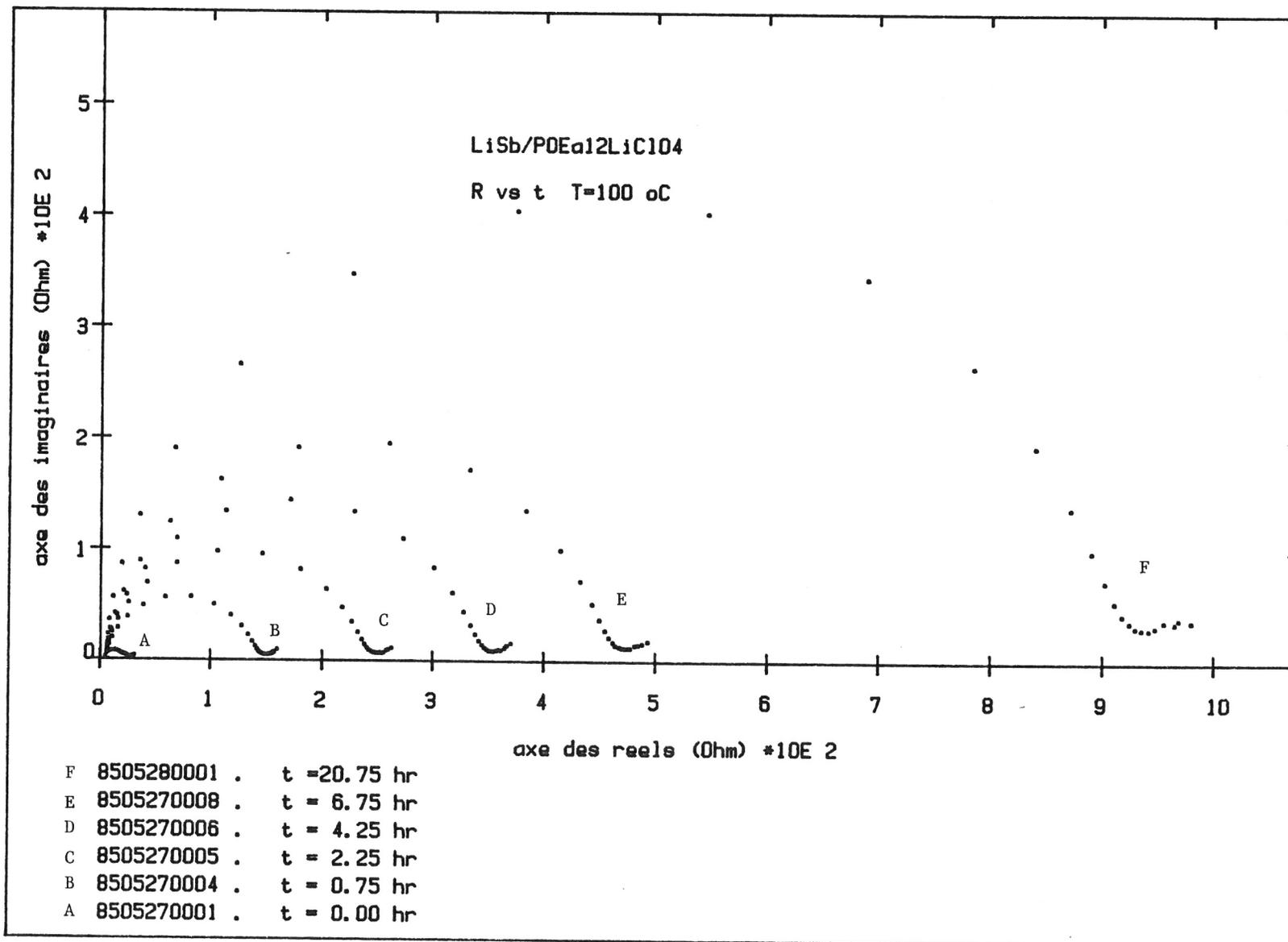


Figure III-33 Diagrammes d'impédance du système LiSb/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> en fonction du temps de séjour à 100°C. a)  $\Delta t \approx 0$  h, b)  $\Delta t = 0,75$  h, c)  $\Delta t = 2,25$  h, d)  $\Delta t = 4,25$  h, e)  $\Delta t = 6,75$  h et f)  $\Delta t = 20,75$  h.

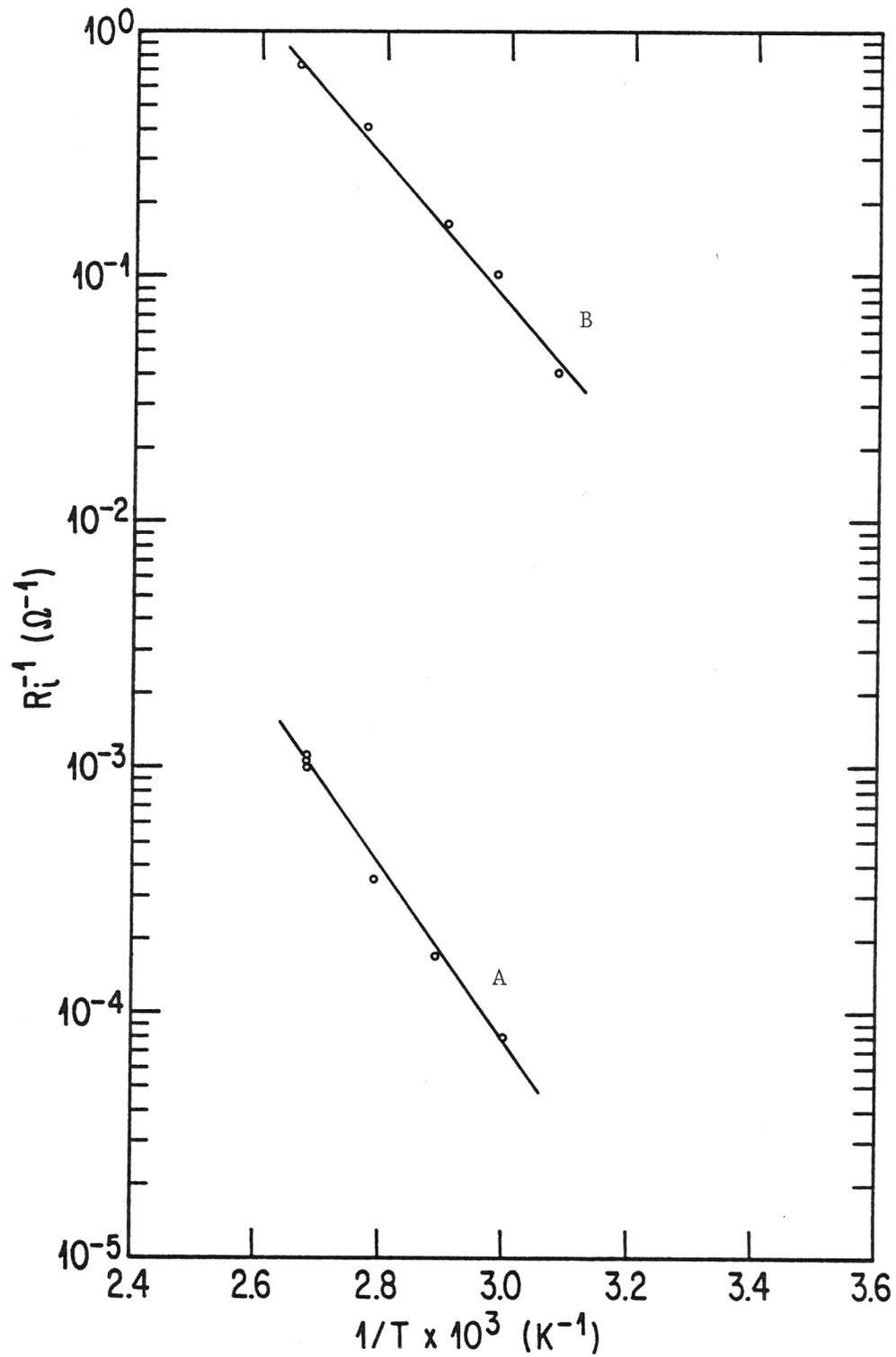


Figure III-34 Diagrammes d'Arrhénius de l'inverse de la résistance d'interface ( $R_i^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la température pour le système  $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , avant activation a), et après activation b).

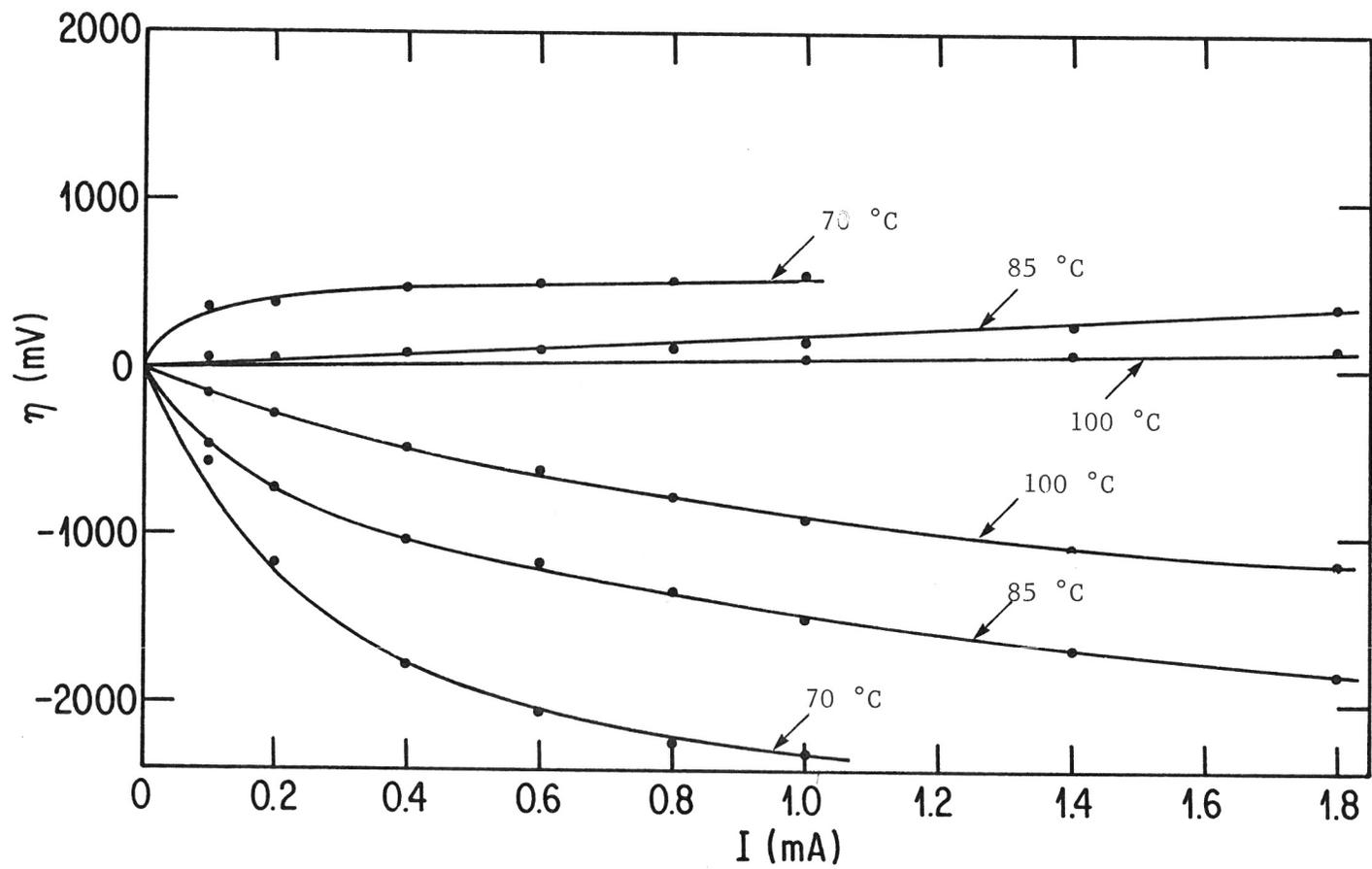


Figure III-35 Polarisation intensiostatiques du système  
 $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiClO}_4$  en fonction de la température. Surten-  
 sion ( $\eta$ ) en fonction du courant ( $I$ ).

réducteurs. Le terme capacitif associé à la résistance de l'interface est indépendant de la température et constant à  $\approx 0.4 \mu\text{F cm}^{-2}$ .

Les courbes de la figure III-35 représentent les variations de la surtension,  $\eta$ , de l'électrode LiSb en fonction de l'intensité du courant de polarisation, à diverses températures. Ces courbes ont été obtenues pour un système LiSb/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> stabilisé. Contrairement à ce qui a été observé pour le système LiAl/POEa<sub>12</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> la valeur de la résistance d'interface est dans le cas LiSb/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>, dépendante de l'intensité du courant,  $R_i$  décroît lorsque  $I$  croît. Ces courbes (fig. III-35) quoique présentant un comportement activé, ne peuvent pas être décrites par l'équation [III-11]. Elles montrent de plus une forte surtension de cristallisation du lithium métallique sur l'électrode de LiSb, apparente surtout à 84 et 70°C après les corrections de chutes ohmiques,  $IR_e$  et  $IR_i$ .

Nous observons un comportement très différent lors des polarisations anodiques (fig. III-35), qui sont ici subséquentes aux polarisations cathodiques, les premières ayant été effectuées successivement à 70, 84 puis 100°C. Nous présentons à la figure III-36 les diagrammes d'impédance tels qu'obtenus en fonction du courant imposé, à 70°C. Ceux-ci illustrent le phénomène de dépassivation partiel observé, de l'électrode LiSb. L'arc de cercle correspondant à la résistance d'interface décroît d'une valeur nominale de 3200  $\Omega$  à une valeur de 50  $\Omega$ . À 80°C celle-ci n'est plus que de 20  $\Omega$  indépendamment du courant imposé, et à 100°C,  $R_i \approx 2.4 \Omega$  aussi indépendant de la valeur du courant. Après la polarisation anodique à 100°C, la capacité de l'interface est de 17  $\mu\text{F cm}^{-2}$ . Nous avons porté sur la figure III-34-b la dépendance du  $\log_{10} (R_i^{-1})$  versus ( $T^{-1}$ ), tel que mesurée après les polarisations anodiques. Si le terme  $R_i$  correspond à la réaction de transfert de charge,  $i_0^{100^\circ}$  serait de 21 mA<sub>T</sub>, soit  $\approx 750$  fois supérieure à celui mesuré avant dépassivation de l'électrode de LiSb.

Lors de polarisations subséquentes, la variation de la surtension en fonction du courant imposé est beaucoup moins importante et traduit, de

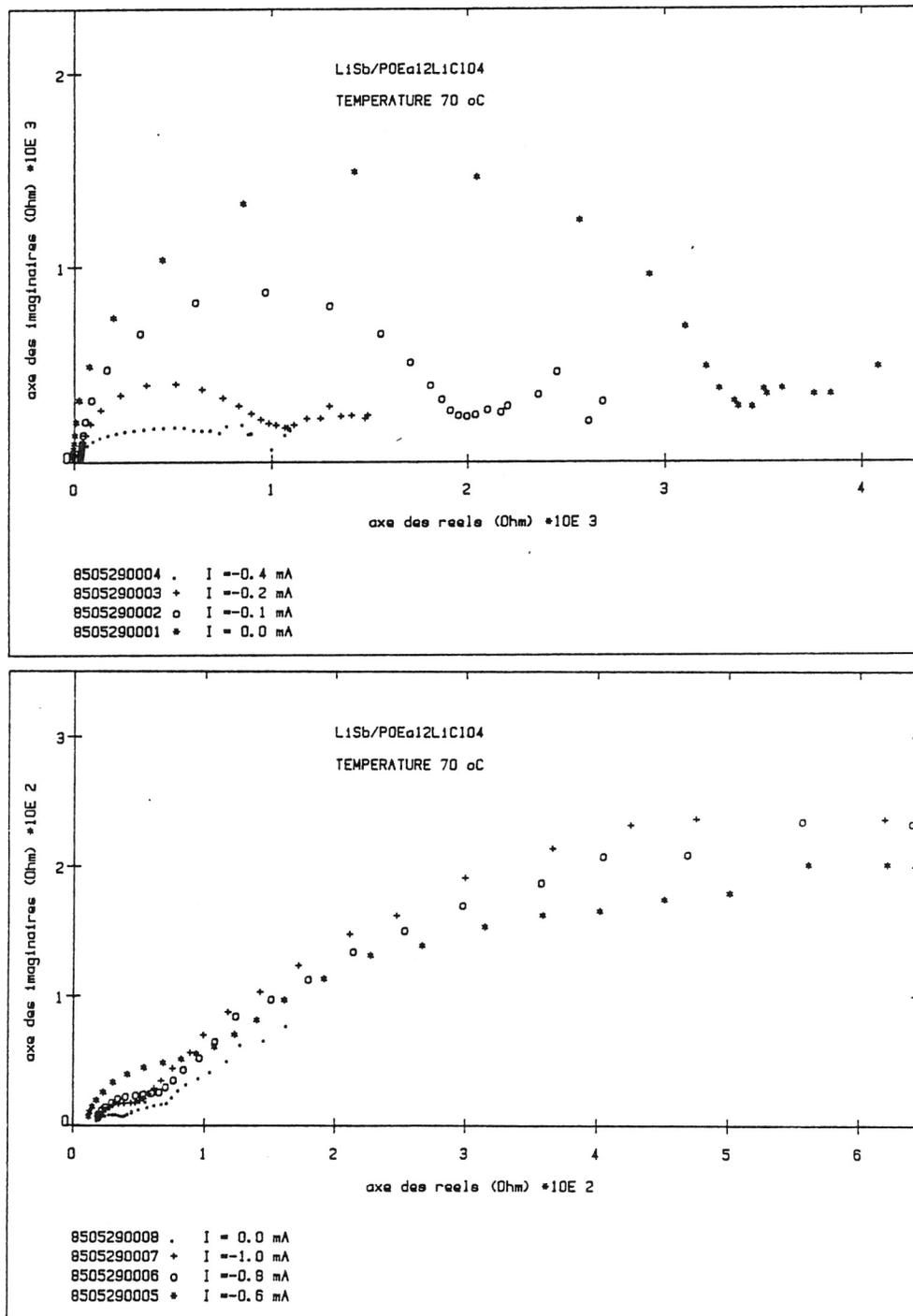


Figure III-36 Diagrammes d'impédance du système LiSb/POEa<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> à 70°C. qui montrent l'activation de l'électrode de LiSb.

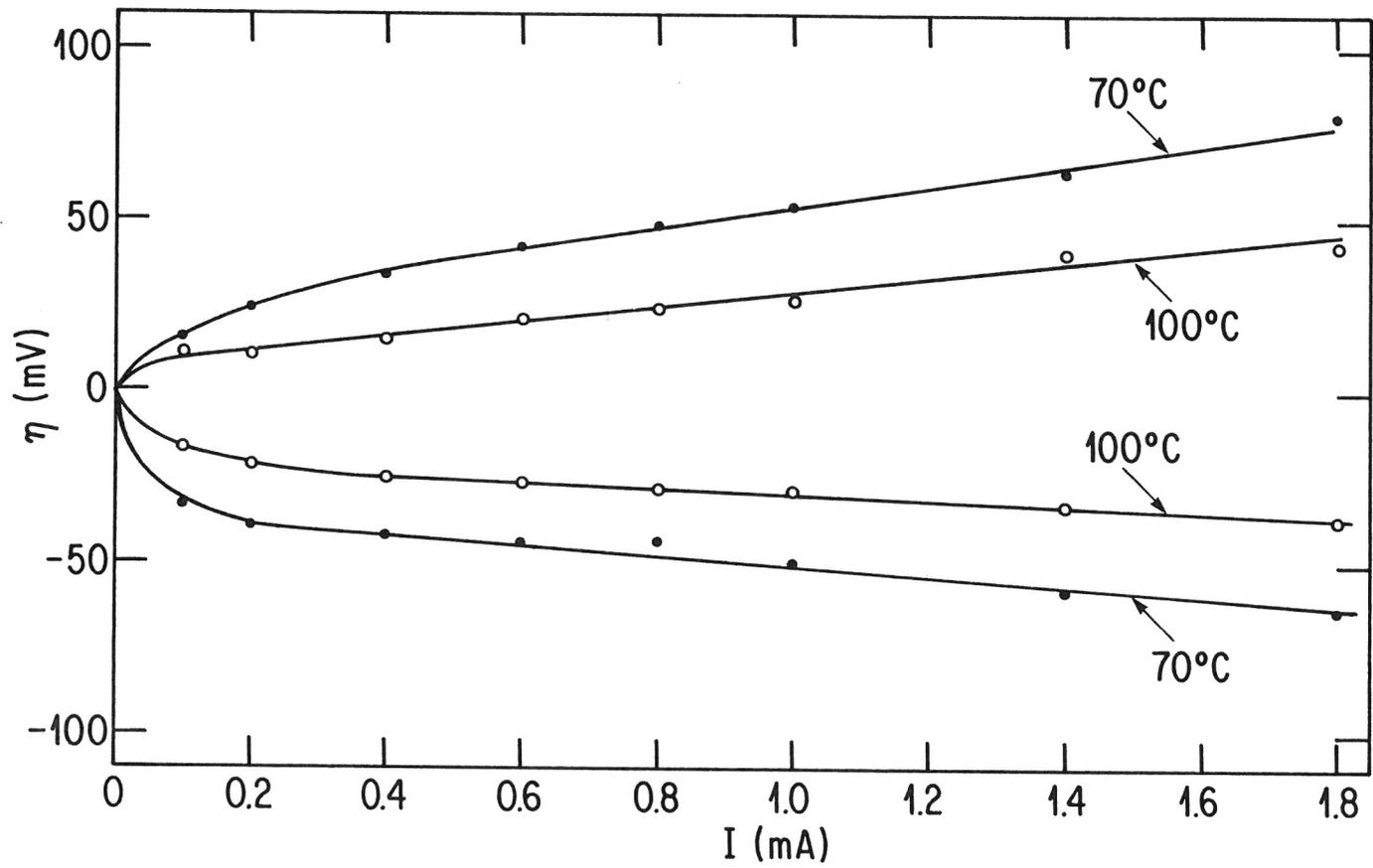


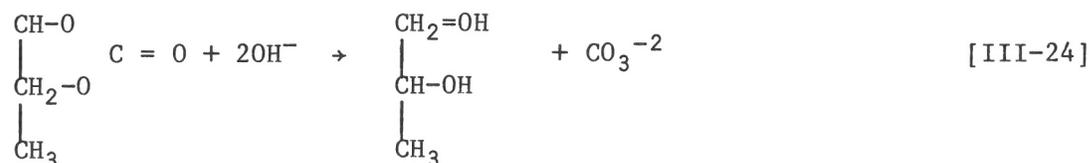
Figure III-37 Polarisations intensiostatiques du système  $\text{LiSb/POEa}_{12}\text{LiC}_2\text{O}_4$  subséquentes à l'activation de l'électrode de LiSb.

par l'asymétrie des courbes, les phénomènes d'appauvrissement et d'enrichissement en Li de l'interface de l'électrode LiSb (fig. III-37). Cette interface dépassivée partiellement s'est avérée relativement stable en fonction du temps et n'a pas montrée de croissance du terme  $R_i$ , à  $T = 100^\circ\text{C}$  et  $E^\circ \approx 950 \text{ mV}$ .

### III-8: Discussion

La nature et le comportement des films de passivation qui se forment à l'interface lithium-électrolytes aprotiques liquides, ont été les sujets de nombreuses études, toutes justifiées par le rôle déterminant que de tels films de passivation jouent sur les performances (puissance, cyclabilité et conservation) de l'anode de lithium dans les accumulateurs électrochimiques (2, 6, 58, 59). Plusieurs solvants liquides ont montré des domaines de stabilité électrochimique (redox) suffisants pour que leur utilisation soit envisagée. Toutefois, thermodynamiquement, ils sont chimiquement instables par rapport au lithium. Leur apparente métastabilité n'est que cinétique dans plusieurs cas, ou encore due à la présence d'un film de passivation qui inhibe les réactions de décomposition en isolant physiquement le lithium du solvant.

Cette dernière situation est précisément bien le cas d'un solvant très utilisé, le carbonate de propylène (PC). Il est admis que le PC se décompose, en présence de lithium, selon un mécanisme complexe, représenté de façon simplifiée par l'équation [III-24].



Le carbonate produit réagit avec le lithium de l'électrode, formant à sa surface un film dense et couvrant de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . D'autres produits de la réaction demeurent en solution dans l'électrolyte, pouvant ainsi en modifier ses propriétés caractéristiques. Pour les systèmes à base de PC, la

présence du film de passivation a comme avantage de préserver en OCV, l'activité chimique du lithium et comme inconvénient de réduire la cyclabilité de l'électrode de lithium (60).

Pour toutes les situations rapportées la présence d'impuretés s'est avérée être un facteur déterminant. Les impuretés protiques, particulièrement l'eau qui est la plus fréquemment rencontrée, montrent des cinétiques rapides de réaction avec le lithium. Celles-ci masquent même la réactivité intrinsèque de l'électrolyte face au lithium. Il a été montré avec le système K-Hg/0.5M KPF<sub>6</sub>-PC, que pour des teneurs en eau [H<sub>2</sub>O] > 14 ppm, que la déposition du potassium ne peut avoir lieu (58). Des concentrations de 0.01 ppm d'eau, bien inférieures aux concentrations seuils typiquement considérées dans les accumulateurs, soit ≈ 10 à 20 ppm d'eau, ont dû être utilisées pour démontrer et confirmer l'instabilité thermodynamique du PC (58, 61).

Afin de contrecarrer les effets nuisibles dus à la présence des films de passivation, plusieurs stratégies de recherche ont été proposées, soit:

- i) La purification extrême des électrolytes. Ces travaux ont mis en évidence que la présence de traces d'impuretés pouvait avoir un effet bénéfique, puisque la participation de celles-ci à la formation de film de passivation limite les dégradations de l'électrolyte.
- ii) L'utilisation de solvants liquides aprotiques contenant des promoteurs de passivation. Le système THF-LiAsF<sub>6</sub> est un exemple. Le film de passivation est constitué de LiF, Li<sub>2</sub>O et d'un polymère de type [As-O-As]<sub>n</sub> (5,62). Ici le LiAsF<sub>6</sub> est à la fois le sel électrolytique et le promoteur.
- iii) L'utilisation d'alliages de lithium (e.g. LiAl). Ceux-ci montrent généralement une perte de capacité au cyclage, causée en partie par la perte des contacts électriques intergranulaires.
- iv) La modification structurale du solvant (e.g. 2 Me-THF, POE).

Tous les systèmes Li/POE-LiX que nous avons étudiés ont présenté des variations croissantes de la valeur de la résistance d'interface en fonction du temps, lorsque maintenus en OCV à leur température nominale de fonctionnement. Nous attribuons ce comportement à la formation et à la

croissance de films de passivation. Ces systèmes ne se distinguent pas des électrolytes aprotiques liquides.

Les systèmes Li/POE-LiAsF<sub>6</sub> et Li/POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> montrent des dépendances similaires de la variation de la résistance d'interface en fonction de la température, pour des interfaces stabilisées. Un des produits qui résulte de la dégradation des électrolytes LiAsF<sub>6</sub>-DEE (59), LiAsF<sub>6</sub>-3Me-sulfolane (62), LiAsF<sub>6</sub>-2Me-THF (5) et LiAsF<sub>6</sub>-POE (22, 48) est le fluorure de lithium (LiF). Dans les cas précédents, sauf dans celui de LiAsF<sub>6</sub>-POE, une polymérisation de l'arsenic est généralement observée, produisant du [As-O-As]<sub>n</sub> ou des structures similaires. Nous savons aussi que le LiF est insoluble dans le POE (38, 63), et que l'énergie d'activation du mécanisme de transport du Li<sup>+</sup> dans le LiF est d'environ 0.7 eV (64). Ces observations tendent à supporter l'hypothèse de la formation d'un film de passivation, de type SEI, à l'interface Li<sup>o</sup>/POE-LiAsF<sub>6</sub> et Li<sup>o</sup>/POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, constitué majoritairement de LiF (25). Toutefois des résultats, fragmentaires, d'analyses de diffraction des rayons-x n'ont pas pu mettre en évidence la présence d'une structure cristalline définie de LiF à l'interface Li<sup>o</sup>/POE-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Les valeurs d'énergie d'activation rapportées aux sections III-,2, -3, -4 et -5 indiquent que le mécanisme apparent de conduction ionique ou que la nature du film de passivation à l'interface, est dans tous les cas fonction de la concentration en sel de l'électrolyte. Avec un point commun de convergence vers 0.65 eV, pour les électrolytes très dilués. De plus rappelons que les pentes des courbes η versus log (i) pour le système Li/POE-LiClO<sub>4</sub> (fig. III-17) ne sont que de ≈ 200 mV/décade, donc bien inférieure à la valeur minimum prévue par le modèle SEI (400 mV). Malgré la présence d'un film de passivation à l'interface Li/POE-LiX, celle-ci ne peut être décrite correctement par un modèle de type SEI exclusivement.

Les cinétiques de formation des films de passivation ont été étudiées, pour divers systèmes en fonction de la température. Ces résultats sont représentés à la figure [III-38] selon l'équation phénoménologique proposée par Yamin et Pele (10) [eq. III-5]. Sous cette forme (fig. III-38), une variation linéaire de log (R<sub>1</sub>) en fonction de log (t) de pente α = 0.5, devrait être observée lorsque l'étape limitante de la réaction

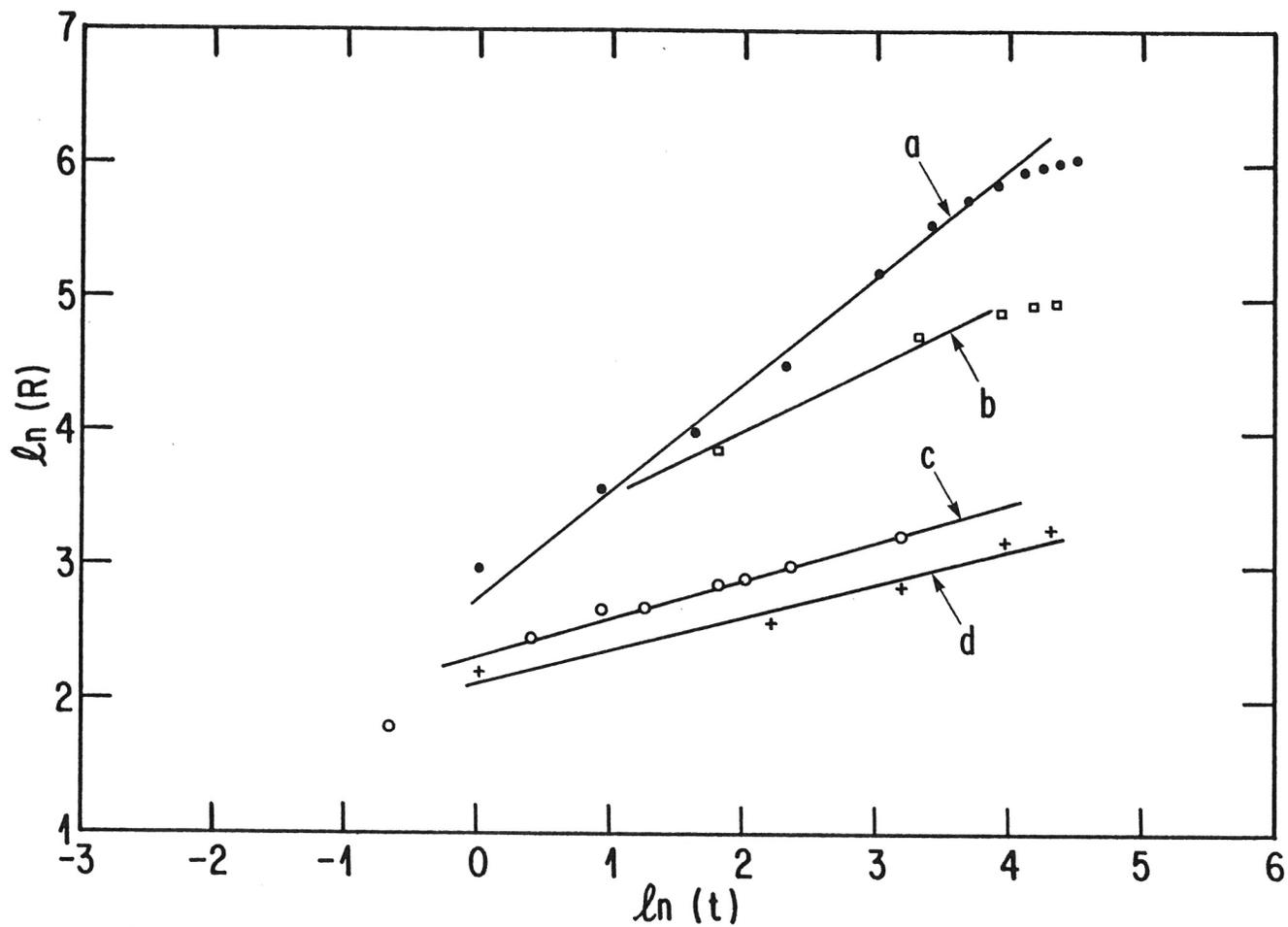


Figure III-38 Cinétique de croissance des résistances de transfert.

Variations du  $\log (R_i)$  en fonction du  $\log (t)$  [eq.

III-5]. a)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$   $T = 100^\circ\text{C}$ ,

b)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$   $T = 100^\circ\text{C}$ , c)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$

$T = 85^\circ\text{C}$ , d)  $\text{Li}^0/\text{POE}_{12}\text{LiAsF}_6$   $T = 105^\circ\text{C}$ .

de passivation est associée à la diffusion des espèces participantes. Nos résultats expérimentaux montrent que le paramètre  $\alpha$  dépend de la température, du temps et de la nature de l'électrolyte et de l'électrode, étant de façon générale inférieure à 0.5. De plus la linéarité de la dépendance n'est observée que pour des domaines limités de temps.

Les systèmes  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiAsF}_6$  et  $\text{Li}^\circ/\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$  montrent encore ici une similitude, à  $T \approx 100^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 0.25$  dans les deux cas pour la portion linéaire de la variation observée.

Une première interprétation des résultats des cinétiques proposée par Fauteux et Gauthier (26) et basée sur l'équation [III-2], identifie la fraction de la surface de l'électrode qui est libre de passivation comme le paramètre déterminant de la cinétique. Cette approche est cohérente pour les systèmes considérés et décrits sur la figure III-38. Nous avons subséquemment à l'obtention de ces résultats, étudié les cinétiques de croissance de la résistance d'interface en fonction de la température pour le système  $\text{Pt}/\text{POE}_{12}\text{LiClO}_4$ . L'électrode de platine était maintenue à 10 mV du lithium métallique. Les résultats présentés à la figure III-39, sont importants puisqu'ils montrent que la réaction qui produit une augmentation significative de la résistance d'interface est du moins en partie, de nature électrochimique puisqu'elle se produit en absence de lithium métallique. Ces résultats montrent aussi que le mécanisme et la cinétique de croissance du film de passivation sont fonction de la température, confirmant ainsi les résultats précédents, (fig. III-38). Il nous apparaît maintenant que le film de passivation se forme selon un schéma réactionnel complexe mettant en cause plusieurs espèces participantes, dont les impuretés ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le sel et le POE lui-même. Celles-ci ou une combinaison de celles-ci déterminent la nature du film de passivation formé.

La nature du sel et sa concentration est un facteur prépondérant de la nature du film de passivation. Ceci apparaît lorsque nous comparons les profils des variations des énergies d'activation apparentes des mécanismes de conduction ionique des électrolytes (figs. II-10, -15, -24 et -37)

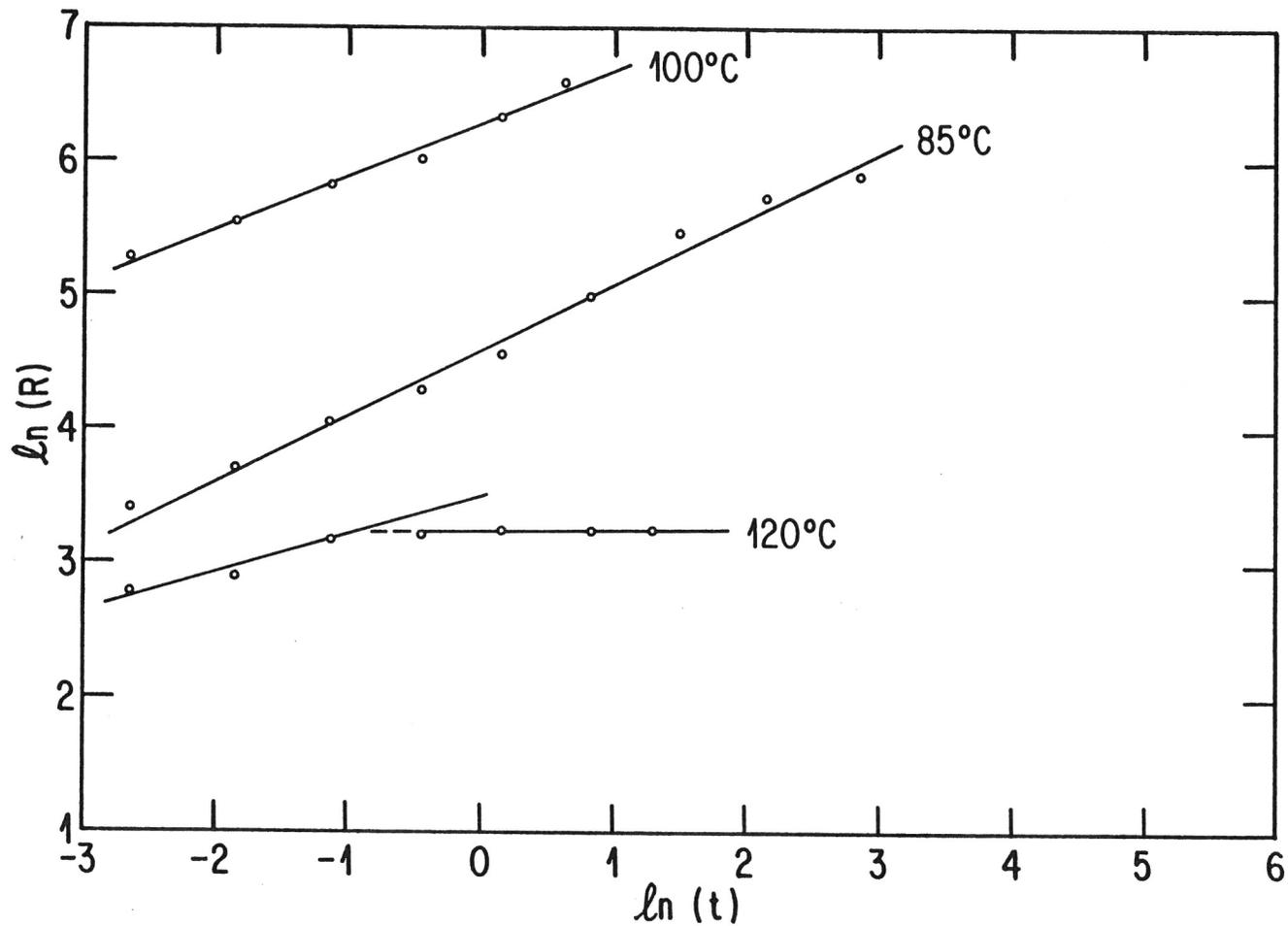


Figure III-39 Cinétique de croissance de la résistance de transfert sur une électrode de platine maintenue à 500 mV versus  $\text{Li}^0$ , Pt/POE<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> à a) 85°C, b) 100°C et c) 120°C.

aux profils des variations des énergies d'activation apparentes de la résistance d'interface (figs. III-7, -8, -9 et -12), pour les systèmes à base de POE commercial. Donc par analogie au modèle PEI, où le film de passivation est constitué d'une membrane polymérique poreuse, mais elle même non-conductrice ionique, le film de passivation formé dans les systèmes Li/POE-LiX serait constitué d'une structure non-cristalline conductrice ionique et poreuse. L'activité chimique, où la concentration en porteur de charge dans le film de passivation serait une fonction des mêmes paramètres mais de l'électrolyte en contact. Pour les électrolytes peu concentrés la valeur de l'énergie d'activation apparente de  $R_i$  tend vers 0.65 eV, et peut être associée à la présence d'eau dans les électrolytes (34,58). Ceci est confirmé par les résultats de l'étude en cyclovoltamétrie présentés à la figure III-40. Il apparaît un pic important en réduction, non réversible d'intensité décroissante attribué aux traces résiduelles d'eau. L'intégration de ces tracés nous permet d'évaluer la teneur en eau des électrolytes. Celles-ci se situe aux environs de 20 ppm. Lorsque le système est maintenu à un potentiel réducteur, e.g.  $\approx 500$  mV versus  $\text{Li}^\circ$ , l'intensité des pics de réduction de l'eau décroît rapidement, celle-ci étant consommé presque entièrement en moins de deux heures. La cinétique de réduction irréversible de l'eau sur une électrode de platine, apparaît être beaucoup plus rapide que la cinétique de formation du film de passivation sur l'électrode de lithium. Des voltamétries réalisées pour des électrolytes à base de POE anionique, reproduites à la figure III-41 montrent des comportements tout à fait similaires à ceux observés en voltamétrie pour les POE commerciaux (fig. III-40), pour un domaine de tension balayée de 3.5 à 0.5 volt versus le lithium. À des tensions inférieures à 0.5 volt, des interactions lithium-platine masquent les autres réactions de faible intensité qui peuvent avoir lieu. Toutefois les résultats expérimentaux que nous avons présentés à la section III-5 ont montré des comportements distincts pour les interfaces  $\text{Li}^\circ/\text{POEaLiX}$ . Ces distinctions seraient donc dues soit à des réactions électrochimiques impliquant le polymère, à  $E < 0.5$  V versus  $\text{Li}^\circ$ , où à des réactions chimiques impliquant l'électrolyte et le lithium. Les résultats présentés à la figure III-22 indiquent que cette dernière situation prévaut, et que le perchlorate de lithium y joue un rôle de

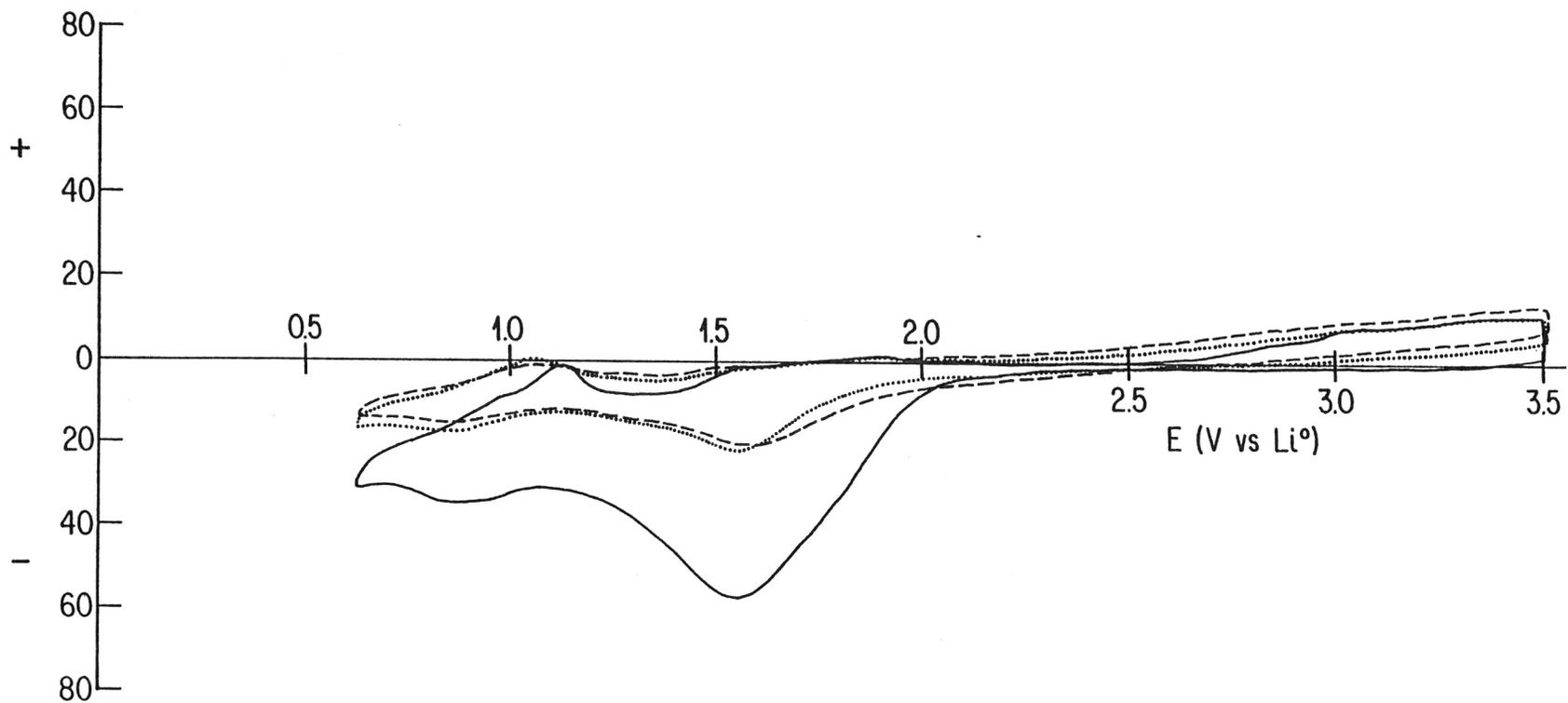


Figure III-40 Voltamogramme Pt/POE<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>, à 100°C, présence d'un pic dû à la réduction de l'eau vers 2.0 - 1.5 Volt versus Li<sup>0</sup>. Décroissance de l'intensité de celui-ci en fonction du cyclage.  $\Delta V/\Delta t = 180$  mV/min.

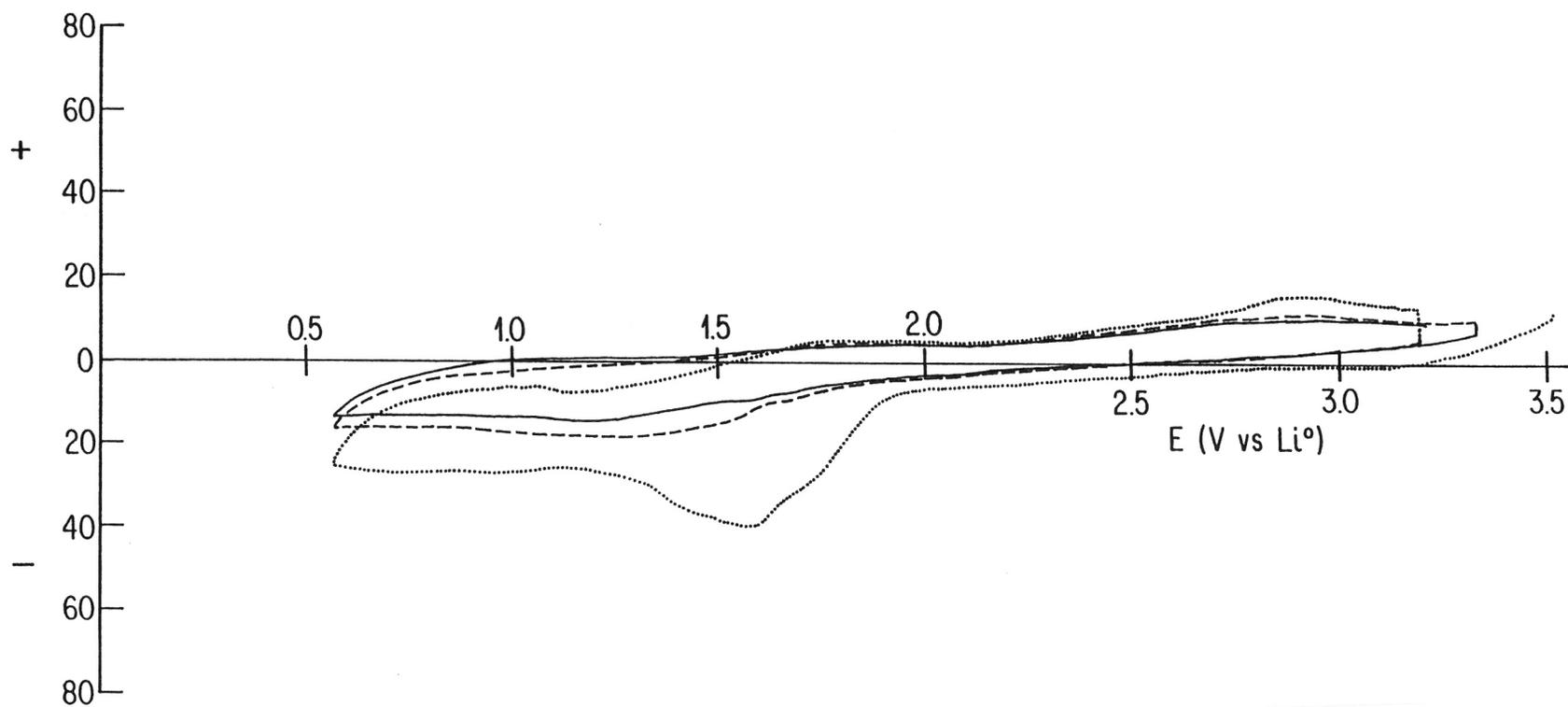


Figure III-41 Voltamogramme Pt/ $\text{POEa}_{12}\text{LiClO}_4$ , à  $100^\circ\text{C}$ , présence d'un pic dû à la réduction de l'eau vers  $2,0 - 1,5$  Volt versus  $\text{Li}^0$ .  
 $\Delta V/\Delta t = 200 \text{ mV/min}$ .

promoteur. La participation des ions perchlorates à la formation des films de passivation a déjà été rapportée (17,18).

L'utilisation des alliages de lithium nous permet de décrire le comportement des films de passivation en régime dynamique. Toutefois le mode de synthèse utilisé (section I-2) a eu comme conséquence de prédéfinir une passivation, non-bloquante, des interfaces. Nous avons qualifié d'activation la substitution de ces interfaces. Il apparaît toutefois que cette activation n'est que partielle et qu'une fraction non-nulle de l'interface demeure inactive et relativement inerte.

Nous avons observé pour des interfaces activées LiM/POE-LiX, en spectroscopie d'impédance, deux arcs de cercle dus aux réactions ou aux phénomènes d'interfaces. L'attribution de ces arcs de cercle à des étapes réactionnelles précises n'est définitive. Par analogie (7,15,16), il est raisonnable d'attribuer le premier arc de cercle, présent à des fréquences supérieures à 100 Hz au transfert de charge. Toutefois compte tenu des valeurs calculées des termes capacitifs et des courants d'échanges, qui sont inférieures à ce qui devrait être obtenus, nous devons considérer que seule une fraction relativement faible de l'interface serait active ( $\theta \approx 0.2$ ). La valeur du terme résistif associé à cet arc de cercle est généralement indépendante du courant imposé et de faible amplitude par rapport à la résistance totale de l'interface. La dépendance en température de ce terme résistif ne suit pas une loi simple, linéaire, de type Arrénus (fig. III-29) et serait associée à l'état de solvatation du  $\text{Li}^+$  dans le film de passivation, de façon analogue à ce qui a été observé pour les électrodes de lithium. Le second arc de cercle, présent à des fréquences inférieures à 100 Hz, peut être attribué à la résistance du film de passivation. Ce terme résistif montre de grandes variations en fonction du temps, de la température et du courant imposé. Cette dernière dépendance est analogue à celle observée pour les interfaces Li<sup>o</sup>/POE-LiX. Elle est attribuée à la variation soit: i) du nombre de porteur de charge dans le film de passivation, ii) soit du mécanisme de conduction dans le film de passivation (ionique  $\leftrightarrow$  électronique). La valeur du terme d'énergie d'activation de cette résistance (fig. III-29) est d'environ 0.65 eV. Cette valeur est différente de celle obtenue pour

un système équivalent mais en présence de lithium métallique, ce qui confirme la nature chimique et électrochimique des réactions de passivation des électrodes de lithium.

### III-9: Conclusion

Les résultats de notre étude nous ont permis de montrer qu'il y a formation et croissance d'un film de passivation à l'interface lithium-électrolyte polymère, lorsque ces systèmes électrochimiques sont maintenus à leur température nominale d'opération. Les mécanismes associés à la formation de ces films de passivation sont complexes et impliquent plusieurs étapes réactionnelles. Les impuretés protiques, tel que l'eau, de par leur réactivité élevée influence la nature des films de passivation formés. Toutefois les cinétiques particulièrement rapides de ces réactions (lithium-eau) font que celles-ci ont lieu sur une base de temps très courte, différente de celle observée pour la croissance des films de passivation. Pour des électrolytes purs (pré-électrolyse), en présence d'électrodes métalliques (Pt ou Ni) maintenues à  $\approx 10$  mV du potentiel du lithium, nous avons observé la croissance de la résistance d'interface en fonction du temps, associée à la formation et à la croissance d'un film de passivation par réaction électrochimique de l'électrolyte. Les réactions de passivation de l'électrode de lithium ne sont pas uniquement associées à la présence d'impuretés dans les électrolytes. La réactivité chimique du lithium et des électrolytes jouent un rôle prépondérant sur la nature des films de passivation.

L'étroite correspondance observée entre les énergies d'activation de conduction ionique des électrolytes et des films de passivation, indique que les mécanismes de conduction ionique de ces films de passivation sont dépendants de la nature de l'électrolyte en contact. Aussi l'absence d'évidence d'une structure cristalline définie à l'interface ainsi que la pondération géométrique de la surface active nous ont amenés à proposer un modèle d'interface constituée d'un film de passivation non-cristallin poreux, de nature organique et conducteur ionique. La conductivité ionique de ce film de passivation est fonction de l'activité chimique des

porteurs de charge de l'électrolyte avec lequel il est en équilibre, et de l'intensité des champs électriques imposés. Le nombre de transfert cationique au sein des films de passivation est inférieure à 1. L'utilisation des modèles PEI et SEI, ne permet pas une description complète des interfaces lithium-électrolytes polymères.

L'apparition de composante pseudo-inductive lors d'analyses en spectroscopie d'impédance en polarisation intensiostatique, est associée à une modification du mécanisme de conduction du film de passivation. Tandis que la décroissance de la résistance d'interface suite aux polarisations, est associée à l'activation-dépassivation de l'électrode de lithium.

**RÉFÉRENCES**

- 1) A.N. Dey, *Electrochimica Acta*, 21, (1976), 377-382.
- 2) A.N. Dey, *Thin Solid Films*, 43, (1977), 131-171.
- 3) E. Peled, Chap. 3 dans "Lithium Batteries", éd. J.P. Gabano, (1983), 43-73.
- 4) C.R. Schlaikjer, Chap. 13 dans "Lithium Batteries", éd. J.P. Gabano, (1983), 304-370.
- 5) K.M. Abraham, G.L. Goldman et D.L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 11, (1982), 2404-2409.
- 6) S.B. Brummer, chap. 7 dans "Lithium Battery Technology", éd. H.V. Venkatasetty, (1984), 159-179.
- 7) I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin et D. Warin, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 10, (1980), 2100-2104.
- 8) J.L. Goldman, R.M. Mank, J.H. Young et V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 7, (1980), 1461-1467.
- 9) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 12, (1979), 2047-2051.
- 10) E. Peled et H. Yamin, dans "Proceeding of the 28th Power Sources Symposium", p. 237, (1978).
- 11) Y. Gerenov, F. Schwager et R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 7 (1982), 1422-1429.
- 12) Kröger, "The chemistry of Imperfect Crystals" North-Holland, (1964).
- 13) N.F. Mott et R.W. Gurney, "Electronic Process in Ionic Crystals", Dover N.Y. (1964).

- 14) S.G. Meibuhr, J. Electrochem., Soc., 117, 1, (1970), 56-60.
- 15) M. Garreau, J. Thevenin et B. Milandou, Electrochem. Soc., Proceeding, 84-1, 28-39.
- 16) J. Thevenin, C.R. Acad. Sc., Paris, T-295 (1982) série II, 971-974.
- 17) M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin et D. Warin, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 4, (1979), 111-122.
- 18) J.P. Contour, A. Salesse, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin et D. Warin, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 4, (1979), 483-491.
- 19) R. F. Scarr, J. Electrochem. Soc., 117, 3, (1970), 295-299.
- 20) L. Young, "Anodic Oxide Films", Academic Press, NY, 1961.
- 21) M.B. Armand, dans "Lithium non aqueous battery electrochemistry" proceeding, (1980), 261-275.
- 22) P. Rigaud, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 1980.
- 23) F. Bonino, B. Scrosati et A. Selvaggi, 168 ième Conférence Electrochem. Soc., (Las Vegas, USA) 10-14 oct. 1985, abstract # 117.
- 24) C.A.C. Sequeira, J.M. North et A. Hooper, Solid State Ionics, 12, (1984), 175-179.
- 25) D. Fauteux, Solid State Ionics, 17, (1985), 133-138.
- 26) D. Fauteux, et M. Gauthier, 168 ième Conférence Electrochemical Soc., (Las Vegas, USA) 10-14 oct. 1985, abstract # 119.
- 27) D. Fauteux, Rapport IREQ # 8RT3168-C 24-09-84.
- 28) D. Fauteux, 52 ième Congrès ACFAS (Québec) 9-11 mai 1984.

- 29) M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J.M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M.B. Armand, et D. Deroo, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 5, (1985), 1333-1340.
- 30) J.E. Weston et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, 2, (1981), 347-354.
- 31) J.E. Weston, et B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, 7, (1982), 81-88.
- 32) P.R. Sorensen et T. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, 27, 12, (1982), 1671-1675.
- 33) G.E. Lagos et B.C.H. Steele, 166 ième Conférence Electrochem. Soc., (New Orleans, USA) 7-12 oct. 1984, abstract # 177.
- 34) D.M. Radman, 166 ième Conférence Electrochem. Soc., (New Orleans, USA), 7-12 oct. 1984, abstract # 125.
- 35) F.N. Hill, F.E. Bailey et J.T. Fitzpatrick, Brevet US # 3062755, 1962.
- 36) C.A.C. Sequeira et A. Hooper, *Solid State Ionics*, 9 et 10, (1983), 1131-1138.
- 37) C.D. Robitaille et D. Fauteux, *J. Electrochem Soc.*, 133, 2, (1986), 307-317.
- 38) J.M. Chabagno, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (1980).
- 39) A. Bélanger, communication personnelle.
- 40) P.E. Harvey, communication personnelle.
- 41) A.N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 10 (1971), 1547-1549.
- 42) S.D. James, *Electrochimica Acta*, 21, (1976), 157-158.

- 43) C.A. Melendres et C.C. Sy, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 5, (1978), 727-731.
- 44) C.A. Melendres, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 5, (1977), 650-655.
- 45) S. Susman et T.O. Brun, *Solid State Ionics*, 1, (1980), 133-143.
- 46) E.C. Gay, D.R. Vissers, F.J. Martino et K.E. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 11, (1976), 1591-1596.
- 47) N.P. Yao, L.A. Heredy et R.C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 7, (1971), 1039-1042.
- 48) A.S. Baranski et W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 5, (1982), 901-907.
- 49) J.O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.*, 94, (1978), 77-81.
- 50) E.J. Frazer, *J. Electroanal. Chem.*, 121, (1981), 329-339.
- 51) C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins et W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 12, (1979), 2258-2266.
- 52) T.R. Jow et C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 7, (1982), 1429-1434.
- 53) B.M.L. Rao, R.W. Francis et H.A. Christopher, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 10, (1977), 1490-1492.
- 54) W.C. Maskell et J.R. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 7, (1984), 1602-1607.
- 55) J.R. Owen, W.C. Maskell, B.C.H. Steele, T.S. Nielsen, O.T. Sorensen, *Solid State Ionics*, 13, (1984), 329-334.

- 56) W. Weppner et R.A.H. Huggins, J. Electrochem. Soc., 124, 10, (1977), 1569-1578.
- 57) A.K. Vijh, "Electrochemistry of Metals and Semiconductors", Marcel Dekker, N.Y. (1973).
- 58) J.O. Besenhard et G. Eichinger, J. Electroanal. Chem., 69 (1976), 1-18.
- 59) V.R. Koch, J. of Power Sources, 6, (1981), 357-370.
- 60) R. Selim et P. Bro, J. Electrochem. Soc., 121, 11, (1974), 1457-1459.
- 61) A.N. Dey et B.P. Sullivan, J. Electrochem. Soc., 117, 2 (1970), 222-224.
- 62) S.P.S. Yen, D.H. Shen, R.P. Vasquez, B.J. Carter et R.B. Somoano, Electrochem. Soc. proceeding 84-1, 403-412.
- 63) D.F. Shriver, B.L. Papke, M.A. Ratner, R. Dupon, T. Wong et M. Brodwin, Solid State Ionics, 5, (1981), 83-88.
- 64) Hladik, "Physics of Electrolytes" Academic Press, N.Y., (1972).

## CONCLUSION

Lorsque nous avons entrepris nos travaux, ces nouveaux matériaux qu'étaient les électrolytes polymères à base de POE-sel de métaux alcalins, étaient encore considérés comme des solides conducteurs cationiques. D'où, par analogie aux systèmes électrochimiques haute température à électrolyte solide et compte tenu des valeurs relativement faibles de la conductivité ionique des électrolytes polymères, les réactions d'électrodes n'apparaissaient pas être un facteur limitant lors de la conception de générateurs électrochimiques à électrolyte polymère. Donc le principal objectif des travaux de recherche amorcés à cet époque était d'accroître, par des modifications structurales du POE (ou d'analogues) et/ou du sel de métal alcalin utilisé, la conductivité cationique des électrolytes polymères. Ces travaux, associés à l'émergence d'une nouvelle technologie, se caractérisaient par un cheminement multi-disciplinaire rapide, quoique peu supporté par des études fondamentales. Ces travaux ont été bénéfiques puisqu'ils ont produit récemment, entre autre, des nouvelles familles d'électrolytes (e.g.: dérivé-POE, réseaux macromoléculaire, polyphosphazène).

Toutefois, très rapidement les résultats de nos travaux préliminaires ont indiqué que la mobilité anionique dans les électrolytes polymères à base de POE, jusque-là considérés comme des conducteurs majoritairement cationiques, pouvait être importante et en plus, qu'aux réactions à l'électrode de lithium étaient associés des termes résistifs importants, supérieures à la résistance de l'électrolyte. Par conséquent un des objectifs, qui se démarquait des tendances générales, que nous nous étions fixé au début de ce travail était d'obtenir des données fondamentales de base pour caractériser: la conductivité ionique d'électrolytes polymères (POE-MX) et les cinétiques des réactions d'électrodes en présence de ceux-ci.

Parallèlement à nos travaux, le développement de la méthodologie "diagramme de phase", appliquée à la description des systèmes binaires POE-MX mettait à notre porté un nouvel outil, que nous avons utilisé, pour l'analyse des propriétés de transport des électrolytes polymères. Nous avons pu ainsi démontrer une certaine universalité de la description d'électrolytes polymères, à base de POE, par des diagrammes de phase. Aussi nous avons montré l'interdépendance entre la nature de l'électrolyte et ses propriétés macroscopiques de conduction cationique et anionique. Maintenant que ces bases sont établies, des études fondamentales futures devraient reprendre ces thèmes pour les systèmes jugés d'intérêt, afin de définir précisément les paramètres physico-chimiques régissant les interactions ions-ions et ions-polymères et du fait même les propriétés microscopiques de conduction ionique dans les électrolytes polymères à base de POE-MX.

Pour ces systèmes électrochimiques, définis stables par analyse en voltamétrie cyclique, l'utilisation des diagrammes de phase devait nous permettre lors de l'étude des réactions d'électrode, pour des conditions expérimentales choisies de connaître la composition de l'électrolyte polymère (amorphe - cristallin) et de définir l'effet de celle-ci sur les mécanismes des réactions associées à l'oxydation/réduction du lithium. Il est toutefois apparu que des réactions de passivation masquent les réactions rapides de transfert de charge. Ces réactions de passivation, observées pour tous les systèmes étudiés, ont des mécanismes et des cinétiques complexes dépendant de plusieurs paramètres. Compte tenu de nos résultats expérimentaux, l'étude de la dépassivation de l'électrode de lithium, sous courant, nous apparait être une suite logique à nos travaux.

Quoique la filière ACEP apparaît technologiquement séduisante et relativement simple, la physico-chimie et l'électrochimie associées à ces nouveaux électrolytes organiques liquides, que sont les POE-MX, demeurent des domaines complexes et stimulants.

ANNEXES**A-1: Liste des symboles**-Abréviations

DPM :	désintégration par minute
SEI :	solid électrolyte interphase
PEI :	polymer électrolyte interphase
%paf:	pourcentage de phase amorphe formée
OCV :	potentiel en circuit ouvert
GITT:	galvanostatic intermittent titration technique
PITT:	potentiostatic intermittent titration technique

-Composés chimiques

A <sup>-</sup> :	aromatique radical anion
AN :	acétonitrile
Bzph:	benzophénone
ddq :	2-3 dichloro 4-5 dicyanobenzoquinone
DX :	dioxolane
MX :	sel de métaux alcalin (M= Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> X= ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )
Naph:	naphtalène
PC :	carbonate de propylène
POE :	poly (oxyde d'éthylène)
POE <sub>a</sub> :	poly (oxyde d'éthylène) - anionique
POP :	poly (oxyde de propylène)
PP :	poly-propylène
T" :	agent de transfert
THF :	tétrahydrofurane

-Paramètres et constantes

$a$	:	distance interatomique
$a_i$	:	activité chimique du composé $i$
$A$	:	terme pré-exponentiel
$c$	:	concentration
$C_0$	:	concentration initiale
$D$	:	coefficient de diffusion
$D_-$	:	$D$ anionique
$D_+$	:	$D$ cationique
$D$	:	$D$ ionique
$D_e$	:	$D$ électronique
$e$	:	charge de l'électron
$E$	:	champs électrique
$E_a$	:	énergie d'activation
$E_j$	:	énergie d'un saut ionique
$F$	:	constante de Faraday
$i$	:	courant
$i_0$	:	courant d'échange à $\eta = 0$
$k$	:	constante de Boltzmann
$k'$	:	constante
$K$	:	constante
$l$	:	dimension
$n$	:	nombre de porteur effectif
$n_0$	:	nombre de porteur total
$q$	:	charge élémentaire
$R$	:	constante des gaz parfait
$R_e$	:	résistance de l'électrolyte
$R_i$	:	résistance de l'interface
$t$	:	temps
$t_-$	:	nombre de transport anionique
$t_+$	:	nombre de transport cationique
$t_e$	:	nombre de transport électronique

-Paramètres et constantes (suite)

T	:	température
$T_0, T_g$	:	température de transition vitreuse
$T_t$	:	température de transition
$\nu$	:	fréquence de vibration
W	:	énergie (travail)
X	:	fraction massique
y	:	rapport molaire
Z	:	valence
$\alpha$	:	variable
$\beta$	:	variable
$\gamma$	:	variable
$\epsilon$	:	constante diélectrique
$\eta$	:	surtension
$\theta$	:	angle de diffraction
$\theta$	:	recouvrement de surface
$\lambda$	:	distance de saut ionique
$\mu_i$	:	potentiel chimique de l'espèce i
$\bar{\mu}_i$	:	potentiel électrochimique de l'espèce i
$\nu$	:	fréquence
$\rho$	:	résistivité
$\rho_i$	:	résistivité ionique
$\rho_e$	:	résistivité électronique
$\sigma$	:	conductivité
$\sigma_i$	:	conductivité ionique
$\sigma_e$	:	conductivité électronique
$\phi$	:	potentiel

**A-2: Publications**

## FORMATION OF A PASSIVATING FILM AT THE LITHIUM-PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> INTERFACE

D. FAUTEUX

*Institut de Recherche d'Hydro-Québec, 1800, Montée Ste-Julie, Varennes, Québec, Canada, JOL 2P0*

Received 3 December 1984

In final form accepted 7 May 1985

The formation of a passivating film on lithium electrodes is demonstrated using ac impedance analysis. The film is formed by an electrochemical reaction between the lithium electrode and the electrolyte, which consists of poly(ethylene oxide) and LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Effects of the salt concentration in the electrolyte and temperature on the nature and conductivity of such films are described. Data obtained from the literature for equivalent systems was interpreted according to the proposed film formation mechanism. The rate-determining step in the dissolution or deposition process of the lithium may, in some cases, be defined by the interphase film.

### 1. Introduction

The work of Wright et al. [1] showed that solid polymer electrolytes consisting of poly(ethylene oxide) (PEO) and an alkali metal salt have high ionic conductivities. Armand et al. [2] then proposed the use of such polymer electrolytes in all-solid state electrochemical batteries in which lithium may be used as the anode. Both Armand [3] and Rigaud [4] have discussed the electrochemical stability of lithium salts used with polyethers to make these electrolytes. More recently, Sequeira and Hooper [5], and Lagos and Steele [6] have discussed both the reversibility and the stability of lithium electrodes in the presence of PEO<sub>x</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

Based on the abovementioned studies and on the results which will be presented here, it will be demonstrated that when a lithium electrode is put in contact with a polymer electrolyte, such as PEO<sub>x</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, an ionically conducting passivating film is formed, similarly to lithium electrodes in lithium-nonaqueous liquid electrolyte systems [7–10], and that this film will act as a solid electrolyte interphase.

### 2. Experimental

The electrolytes were prepared from PEO (Aldrich) with an average molecular weight of  $9 \times 10^5$ , which was vacuum dried at 45–50°C for about 48 h. The LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (Pennwalt) was recrystallized in acetonitrile and then vacuum dried at 100–110°C, also for about 48 h. All subsequent handling of these materials took place under an anhydrous argon or helium atmosphere in a glove box. The electrolytes were prepared by casting a solution of the PEO<sub>x</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, in acetonitrile, on an inert support [2,11]. The electrolytes were dried initially at 25°C at atmospheric pressure, then vacuum dried at 100°C for at least 48 h before being stored, at  $\approx 25^\circ\text{C}$ , in the glove box. The final thickness of the dry, solvent-free films was between 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

The lithium electrodes (Lithco) were obtained by cold-hammering lithium foil on stainless steel disks about 5 cm<sup>2</sup> in surface area. A polypropylene mask was used to limit the geometric working surface of the electrodes to 3.88 cm<sup>2</sup> to avoid geometric side effects during the ac impedance analysis. Between 100 and 200  $\mu\text{m}$  of electrolyte was inserted between two equivalent lithium electrodes, and this electrochemical setup was maintained under light mechanical pressure in a thermostatically controlled container.

The interphase resistance and/or transfer resistance are characterized by ac frequency analysis using a

Solartron 1250 coupled to an HP-85 controller. Measurements were performed over a frequency range from 65 kHz to 0.1 mHz.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows a clearly identifiable impedance diagram obtained for the Li<sup>0</sup>/PEO<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Li<sup>0</sup> system. Two arcs can be distinguished. The first, for frequencies above ≈1 kHz, is attributed to the electrolyte resistance,  $R_e$ . The variation of  $R_e$  with the temperature reveals a behavior which is typical of the ionic conductivity of the PEO<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> [11]. The inflexion in the  $\log_{10}(\sigma)$  versus  $(1/T)$  curve near 60°C marks the boundary between two linear regions.

Generally speaking, at temperatures above 60°C, the response of the electrolyte to ac perturbations no longer takes the form of a clearly defined arc. In fact, the impedance diagram is composed of only one arc, the second, which is characterized by the displacement of its origin with respect to the original ordinate by a distance proportional to  $R_e$ . Earlier studies [12–14] assigned the second arc (see fig. 1) to the charge transfer resistance. A recent study [15] suggests that this second arc of the circle should be attributed rather to another cause, on the basis of the ob-

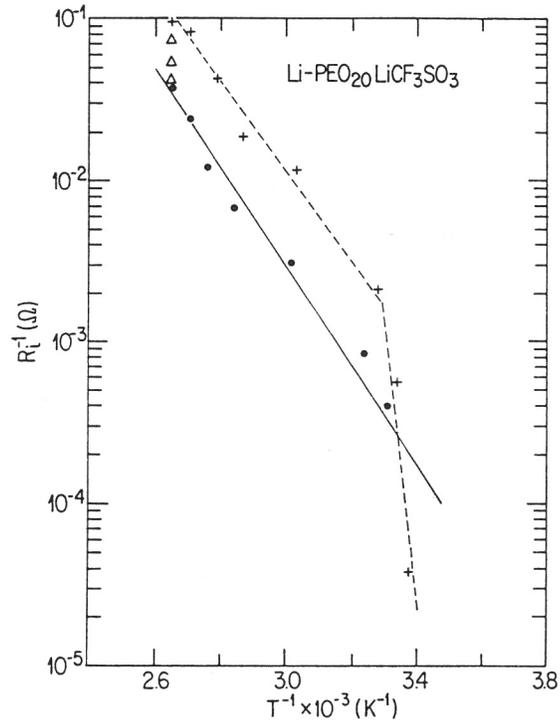


Fig. 2. Variation in  $\log_{10}(R_i^{-1})$  versus  $(T^{-1})$  for Li<sup>0</sup>/PEO<sub>20</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Li<sup>0</sup>: (+) prior to stabilization, (Δ) during stabilization and (●) after stabilization of the interface.

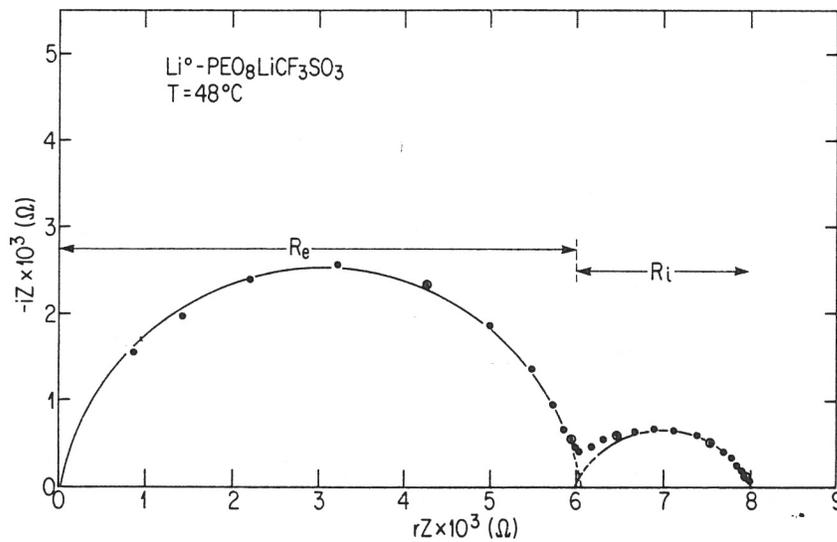


Fig. 1. Impedance diagram for Li<sup>0</sup>/PEO<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Li<sup>0</sup>, electrolyte resistance ( $R_e$ ); interphase resistance ( $R_i$ ). The symbol (⊙) represents the frequency decades.

servation that for the same type of polymer electrolyte this arc depends both on the temperature (as expected) and on the residence time of the electrochemical system at a given temperature. Fig. 2 shows the variation in  $\log_{10}(R_i^{-1})$  versus  $(1/T)$ , where  $R_i$  corresponds to the interphase resistance value determined by impedance analysis.

The first curve in fig. 2 is plotted for  $R_i$  values obtained for the  $\text{Li}^0/\text{PEO}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Li}^0$  system before stabilization occurred, during the first temperature rise from 20–105°C. It is representative of a poorly defined interface between the lithium electrode and the polymer electrolyte. For  $T < 40^\circ\text{C}$ , the slope of the curve is very steep and may therefore represent the initial surface state of the freshly prepared lithium electrode in the glove box ( $\text{O}_2 \leq 2$  ppm,  $\text{H}_2\text{O} \leq 2$  ppm,  $\text{N}_2 \leq 100$  ppm). As mentioned earlier, the variation in  $R_e$  corresponds to a typical behavior of the ionic conductivity of  $\text{PEO}_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -based electrolytes. At temperatures between 60°C and 115°C,  $\text{PEO}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  is two-phased and mostly amorphous. A significant flattening of the curve can be seen (fig. 2) corresponding to an enhanced reaction rate between the lithium electrode and the more conducting amorphous polymer electrolyte. If a marked change occurs in the contact surface at the interface between the lithium electrode and the polymer electrolyte as a result of better wetting of the Li by the polymer, a decrease

in both  $R_e$  and  $R_i$  would be observed, as reported by Lagos and Steele [16]. A reduction in  $R_e$  versus time is observed, especially at higher temperatures, whereas  $R_i$  under the same conditions continues to increase. The value of  $R_i$  is time-dependent, since at these higher temperatures the kinetic rate of the interphase film formation reaction becomes more significant. Fig. 3 depicts the variation of  $R_i$  versus time at  $T = 105^\circ\text{C}$ . The first 20 hours are marked by a decrease in the resistance of the electrolyte,  $R_e$ , which is attributed here to a slight creepage of the materials [12]. However, the most striking feature observed in this figure is the increase in the span of the second arc of the circle in proportion to  $R_i$ , the interphase resistance. This is interpreted as being indicative of the growth of an ionically conducting film [8] at the lithium electrode–polymer electrolyte interface. Temperature scans following  $R_i$  stabilization show that at any given temperature below the stabilization temperature the values of  $R_i$  are independent of time but at higher temperatures  $R_i$  will again increase with time until a new stabilized value is reached. It appears that the expression  $R_i^{-1}$  represents the ionic conductivity of the interphase film. However, it is practically impossible at present to accurately estimate a geometric factor for this film.

The formation and stabilization of the interphase film at  $T = 100^\circ\text{C}$  was studied in the presence of

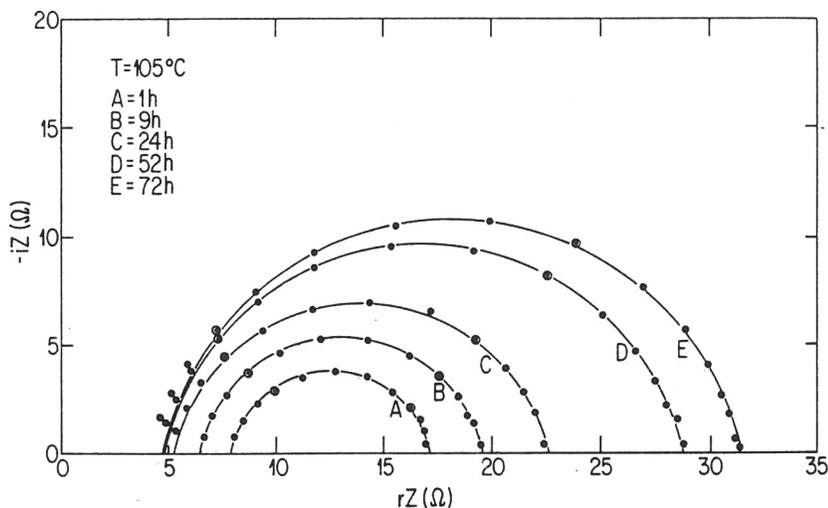


Fig. 3. Impedance diagram of the variation in  $R_i$  versus time at  $105^\circ\text{C}$  for  $\text{Li}^0/\text{PEO}_{20}\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Li}^0$ .

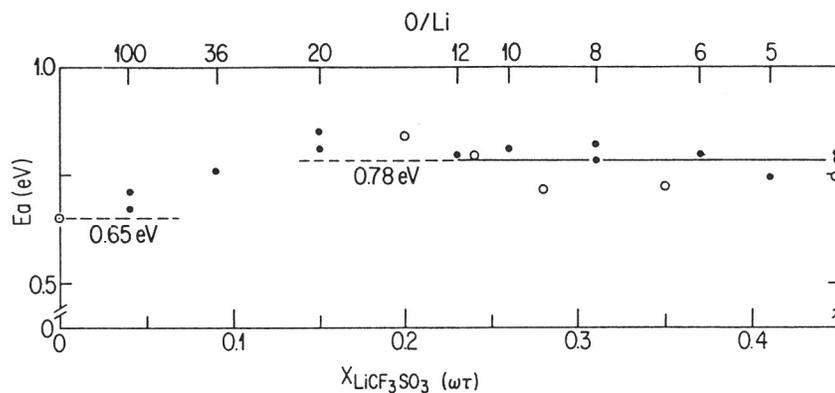


Fig. 4. Variation in activation energies ( $E_a$ ) of  $\log_{10}(R_1^{-1})$  versus ( $T^{-1}$ ) after stabilization versus mass fraction of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in the electrolyte (●); ref. [5] (○).

PEO<sub>x</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-based polymer electrolytes where  $x = \infty, 100, 36, 20, 12, 10, 8, 7, 6, 5$  and 4. All these electrolytes showed a similar behavior characterized by an increase in  $R_1$  in proportion to the growth of the film with time. From the curves of  $\log_{10}(R_1^{-1})$  versus ( $1/T$ ) for stabilized interfaces, it is quite easy to deduce an activation energy for the ionic-conductivity mechanism of the film by means of an Arrhenius-type relation. Fig. 4 shows the variation in the activation energy ( $E_a$ ) versus the fraction of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> per unit of mass in the electrolyte. At low salt concentrations,  $E_a$  reaches a minimum of approximately 0.65 eV but at high concentrations,  $E_a$  rises to a relatively constant value of  $\approx 0.78$  eV. Radman [16] reports  $E_a$  values of 0.65 eV for films formed on metallic lithium, but in the presence of liquid organic solvents, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> and water, and suggests that Li<sub>2</sub>O and/or LiOH may form the film. In our studies, water content analysis by the Karl-Fischer technique gave an undetectable water concentration in the PEO and LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> used and less than 4 ppm of water in the acetonitrile. The formation of a passivating film on the lithium electrode does not appear to be related simply to the presence of residual water in the polymer electrolyte. Elementary analysis of inorganic residual matter in the PEO shows calcium and silicon contents of 6000 ppm and 8000 ppm respectively. The calcium amide-alcoholate and similar compounds used as catalysts during the polymerization reaction of the ethylene oxide remain in the polymer and can constitute a source of contamination for the lithium electrode. It may thus be concluded

that two different film formation reactions occur simultaneously and that they are competitive. One of these reactions involves the lithium and the catalytic residues of polymerization and determines the nature of the passivating film at low LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> concentrations. The other involves the lithium and the LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> when the latter is present in high enough concentrations in the electrolyte. For high-salt-concentration electrolytes, an electrochemical reaction of the LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> leading to the formation of LiF has been noted [4]. Kröger [17] reports an enthalpy of 0.7 eV for the Li<sup>+</sup> mobility in LiF and, even if this value is lower than that obtained experimentally, the assumption of LiF formation remains valid. Chabagno [18] observed that PEO and LiF will not form a complex. LiF is therefore insoluble and will therefore remain at the interface between the lithium electrode and the polymer electrolyte, in which the convection movements are greatly reduced due to the polymer's high viscosity.

The work of Sequeira and Hooper [5] offers enough experimental data to be able to make a comparison with our results. It will be shown that the assumption of an interphase film formed at the interface between the lithium electrode and the polymer electrolyte affords a simple and coherent interpretation of the results of these authors. Their results were obtained for PEO<sub>x</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolytes using micropolarizations in the range of 50 to 1000  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , producing overvoltages at the lithium electrode which range from 0 to  $\approx 60$  mV, after correction of the  $IR_e$  term. The

overvoltages observed are a function of the temperature and the composition of the electrolyte. The Butler–Volmer equation [eq. (1)] was used after simplification for low electric fields [eq. (2)]

$$i = i_0 \{ \exp[(1 - \alpha)F\eta/RT] - \exp[-\alpha F\eta/RT] \}, \quad (1)$$

$$i = i_0 F\eta/RT, \quad (2)$$

$$F\eta/RT \ll 1. \quad (3)$$

Under the experimental conditions reported by Sequeira and Hooper [5], it appears that the condition for low fields, described by eq. (3), for simplifying the Butler–Volmer equation [eq. (1)] was not fulfilled, with the results that eq. (2) should not be used to calculate the effective exchange current densities. Even though the diagrams of fig. 1 in ref. [5] show a linear dependence between current and overvoltage, without hysteresis. An ohmic resistance behavior is thus associated with the  $I$  versus  $\eta$  dependence reported [5] and in our understanding it is the interphase film resistance. The term  $R_i$  was therefore evaluated for all values of  $i_0$  reported by Sequeira and Hooper [5], using eq. (4):

$$(i_0 F/RT)^{-1} = R_i. \quad (4)$$

The  $R_i$  values were then plotted on the graph referred to earlier, namely  $\log_{10}(R_i^{-1})$  versus  $(1/T)$ , while the calculated activation energies were plotted in fig. 4. Good agreement is obtained between the values calculated using the experimental data of Sequeira and Hooper [5] and our own results. According to ref. [5] the plot of  $\log_{10}(i_0)$  versus  $(1/T)$  shows a knee in the curves at high temperatures. This deviation from the linear behavior may be explained by the fact that the interphase film had not stabilized but was still growing:  $i_0$  decreases because  $R_i$  increases, similar to the  $R_i$  variation seen in fig. 2. The  $E_a$  calculated from such unstabilized interphases will tend to be smaller. Nevertheless, the formation of an LiF interphase film seems to be a plausible hypothesis.

Sorensen et al. [14] have proposed a method for determining the cationic transport number from the resistance values obtained by ac analysis. Two of the three main conditions that an electrochemical system must fulfil for their model to be valid may be summarized as follows:

(i) electrode blocking for one of the ions, non-blocking for the other;

(ii) monovalent cation, monovalent anion electrolyte.

The third condition stipulates that at very low frequencies the amount of charge transferred in the electrode reaction, between the lithium electrode and the electrolyte in contact with this electrode, is sufficient to produce concentration gradients in the electrolyte. If the lithium electrode is covered by an interphase film, for example LiF, which is a mono-mono valent electrolyte, the first two conditions are fulfilled. As for the third condition, the diffusion process in this case takes place in the interphase film, not in the polymer electrolyte, so that the transport numbers based on ac analysis, as reported in the literature [12–14], must be handled cautiously. Also from [14], the value of the double-layer capacity,  $0.55 \mu\text{F cm}^{-2}$ , is much smaller than a typical double-layer capacity for a metal–electrolyte interface, which is generally greater than  $\approx 20 \mu\text{F cm}^{-2}$  [19]. This observation also suggests the formation of a film.

#### 4. Conclusion

The results presented here show that an interphase film forms at the Li<sup>0</sup>-PEO<sub>x</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> interface in the temperature range usually studied for the application of such electrolytes to electrochemical batteries. The nature of this film, plausibly LiF, depends on the salt concentration in the electrolyte.

#### Acknowledgement

The author thanks Dr. Michel Gauthier and Dr. Ashok K. Vijh for fruitful discussions.

#### References

- [1] B.E. Fenton, J.M. Parker and P.V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
- [2] M. Armand, J.M. Chabagno and M. Duclot, in: *Fast ion transport in solids*, eds. P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy (North-Holland, Amsterdam, 1979) p. 131.
- [3] M. Armand, *Proc. Electrochem. Soc.* 80 (1980) 261.
- [4] P. Rigaud, Thesis, INP-Grenoble (1980).
- [5] C.D.C. Sequeira and A. Hooper, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 1131.

- [6] G.E. Lagos and B.C.H. Steele, *Electrochem. Soc. Meeting*, 7–12 Oct. (1984), Abstract no. 177.
- [7] A.N. Dey, *Thin Solid Films* 43 (1977) 131.
- [8] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047.
- [9] R.F. Scarr, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 295.
- [10] Y. Geronov, F. Schwager and R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1422.
- [11] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 2 (1981) 347.
- [12] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 75.
- [13] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 81.
- [14] P.R. Sorensen and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1671.
- [15] D. Fauteux, IREQ Internal Report No. 8RT-3168-C (1984).
- [16] D.M. Radman, *Electrochem. Soc. Meeting*, 7–12 (1984), Abstract no. 125.
- [17] F.A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1964) p. 434.
- [18] J.M. Chabagno, Thesis, INP-Grenoble (1980).
- [19] A.K. Vijh, *Electrochemistry of metals and semiconductors* (Dekker, New York, 1973).

data show that the enhanced current at Pt/NIGT (Fig. 8) is not an artifact of the electrode area.

**Conductivities.**—NIGT/PP membranes were removed from the Pt electrodes, and the electrical conductivities of both the solution sides and the electrode sides of these membranes were measured. The electrode sides showed conductivities that varied between 20 and 50 S-cm<sup>-1</sup>. If polymerization was interrupted before the PP film reached the NIGT-solution interface, the electronic conductivity of the solution face was essentially zero (i.e., the electronic conductivity of NIGT). In contrast, when PP was grown all the way through the NIGT membrane, the conductivity of the solution face varied from 20 to 50 S-cm<sup>-1</sup>. These conductivities compare favorably with conductivities for homogeneous PP films, which vary from 10 to 100 S-cm<sup>-1</sup> (25).

### Conclusions

We have shown that electronically conductive composite membranes can be prepared by electropolymerizing pyrrole within Nafion-impregnated Gore-tex. The electronic conductivity of the polypyrrole-doped NIGT membrane is essentially identical to the conductivity of polypyrrole (25). An interesting and potentially useful attribute of these composite membranes is that the conductive element (PP) can be grown to any desired thickness within the host material. Thus, membranes that conduct on one surface only, membranes that are conductive throughout, or even membranes that conduct, independently, on both surfaces but not in the bulk can be prepared.

We have also found that pyrrole oxidation occurs at less positive potentials at Pt/NIGT than at bare Pt. As a result of this negative shift, polymerization currents are higher at Pt/NIGT than at bare Pt. We are currently attempting to ascertain the causes of this shift in oxidation potential. Finally, we have found that Nafion can function as an adhesive to produce strong binding between a membrane and an electrode surface. This could prove to be a useful, general, method for adhering free-standing polymer, or other, membranes to electrode surfaces.

### Acknowledgments

This work was supported by the Office of Naval Research and the Robert A. Welch Foundation. We wish to thank A. J. Bard and F. R. Fan of the University of Texas at Austin for providing a preprint of Ref. (17).

Manuscript submitted July 16, 1985; revised manuscript received Sept. 20, 1985.

The Office of Naval Research assisted in meeting the publication costs of this article.

### REFERENCES

1. J. H. Kaufman, T.-C. Chung, and A. J. Heeger, *This Journal*, **131**, 2847 (1984).
2. S. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984).
3. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, and W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115 (1981).
4. R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *This Journal*, **131**, 2847 (1984).
5. A. F. Diaz and B. Hall, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 342 (1983).
6. M.-A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1016 (1984).
7. M.-A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985).
8. Gore-tex is a registered trademark of W. L. Gore & Associates, Inc.
9. Nafion is a registered trademark of E.I. du Pont de Nemours and Co.
10. R. M. Penner and C. R. Martin, *This Journal*, **132**, 514 (1985).
11. C. R. Martin, T. A. Rhoades, and J. A. Ferguson, *Anal. Chem.*, **54**, 1639 (1982).
12. C. R. Martin and K. A. Dollard, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 127 (1983).
13. C. M. Elliott and J. G. Redepenning, *ibid.*, **181**, 137 (1984).
14. A. F. Diaz and J. I. Castillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 397 (1980).
15. J. R. Reynolds, Ph.D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst, MA (1984).
16. W. G. Grot, U.S. Pat. 4,433,082 (1984).
17. F.-R. F. Fan and A. J. Bard, Submitted to *This Journal*.
18. D. A. Buttry and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4824 (1982).
19. R. M. Penner, Texas A&M University, Unpublished results, February 1985.
20. R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1459 (1983).
21. C. R. Martin, I. Rubinstein, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4817 (1982).
22. M. N. Szentirmay, N. E. Prieto, and C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3017 (1985).
23. E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101 (1983).
24. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods," Chap. 11, John Wiley and Sons, New York (1980).
25. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).

## Phase Diagrams and Conductivity Characterization of Some PEO-LiX Electrolytes

C. D. Robitaille and D. Fauteux

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, Québec, Canada, J0L 2P0

### ABSTRACT

PEO-LiX (X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) systems have been characterized by x-ray diffraction and optical microscopy, and the resulting phase diagrams are taken into account for the interpretation of ac impedance measurements. Eutectic reactions and multiple-intermediate-compound formation are characteristic of most systems. Simple phenomenological models do not explain the overall conductivity behavior. The activation energy of ion transport is independent of the anion, and remains mainly constant at 0.7 eV over the concentration range studied for T > 60°C. Ion-pair formation seems to occur at low salt concentration.

Since the original work of Wright (1, 2) and Armand *et al.* (3) poly(ethylene oxide)-lithium salt (PEO-LiX)-based electrolytes have been the focus of many characterization studies of their ion transport properties. Recently, their use in high-energy-density electrochemical batteries has been demonstrated (4, 5).

Three types of temperature dependence have been observed and discussed for electrolyte conductivity (3).

First, for electrolytes with a high degree of crystallinity, this dependence is described by an Arrhenius-type relation

$$\sigma = A \exp(-Ea/RT) \quad [1]$$

even when a discontinuity is observed in the log<sub>10</sub>(σ) vs. 1/T curve, in which case Eq. [1] applies to each segment. For an amorphous electrolyte, a Vogel-Tamman-Fulcher

(VTF) equation provides a better description

$$\sigma = A\sqrt{T} \exp(-Ea/(T-T_0)) \quad [2]$$

where  $T_0$  is a temperature which can be associated with the glass-transition temperature ( $T_g$ ) of the electrolyte and  $Ea$  a pseudo-activation energy related to the configurational entropy of the polymer chain (6). The third type of electrolyte conductivity temperature dependence is a combination of the first two, namely, an Arrhenius type for temperatures below the transition temperature and a VTF for higher values.

Concurrently with research on the electrochemical applications of polymer electrolytes, James *et al.* (7) and Robitaille and Prud'homme (8) have characterized the interactions between PEO and sodium salts. The latter authors' work has enabled the phase diagram of the POE-NaSCN system to be established. This led the stoichiometry of the intermediate compound to be determined as  $P(\text{EO}_3\text{NaSCN})$ , as recently confirmed by Hibma (9). Meanwhile, Gorecki (10), Berthier *et al.* (11), and Minier *et al.* (12) have shown for the PEO-NaI system that the stoichiometry of the intermediate compound is  $P(\text{EO}_3\text{NaI})$  whereas for the PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  system, the mole ratio of the intermediate compound appears to be 3.5. Also, Dupon *et al.* (13) have identified crystalline electrolytes having a composition  $\text{PEO}_{3.4}\text{LiBH}_4$ . Thus, contrary to what was generally admitted, by analogy with  $\text{PEO}_4\text{-HgCl}_2$  (1, 14), the stoichiometry of intermediate compounds can be below the O/M mole ratio of 4.

Recently, Sorensen and Jacobsen (15), Gorecki (10), and Minier *et al.* (12) used phase diagrams to describe the interactions between PEO and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in an attempt to predict the variation in the total ionic conductivity with temperature and electrolyte composition. It is now generally accepted that these types of polymer electrolytes are not single-phase homogeneous materials in the ranges of temperature and composition of interest for electrochemical batteries. These binary systems can therefore be represented by phase diagrams and can sometimes reveal the presence of more than one definite compound (10, 16, 17). A number of these studies have also suggested that ion mobility is greatest in the amorphous phase.

In the study described here, PEO-LiX polymer electrolytes (X being  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , and  $\text{AsF}_6^-$ ) were characterized by wide angle x-ray scattering (WAXS), polarized-light optical microscopy and ac conductivity and then described using the phase diagrams thus established. The dependence of the variation in  $\log_{10}(\sigma)$  as a function of  $(1/T)$  is discussed with reference to these diagrams. From the results presented here, it seems that simple phenomenological models do not provide a correct description of the variation in conductivity in terms of the different dependent parameters. A better understanding of the interactions between the solvating polymer and the lithium salts under study leads to a more accurate definition of the factors determining the ion transport mechanisms in such electrolytes.

### Experimental

The high molecular weight (900 K) PEO was supplied by Aldrich. It was dried under partial vacuum, < 5 mm/Hg argon at 45°-50°C for ≈ 48h. The following lithium salts were recrystallized in acetonitrile then dried under partial vacuum for ≈ 48h at the temperatures specified:  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (Pennwalt), 100°-110°C,  $\text{LiAsF}_6$  (USS), 140°-150°C,  $\text{LiClO}_4$  (Alfa), 100°-110°C.

All subsequent manipulations of these materials were carried out under an argon or helium anhydrous atmosphere. Thin films of electrolytes were obtained using a procedure described elsewhere (3, 18, 19). The latter, briefly, consists in dissolving predetermined amounts of PEO and lithium salts in acetonitrile (12-20% by vol) and casting these solutions on inert supports, then evaporating the solvent at 25°C. This yields films approximately 50 μm thick, which are then dried under partial vacuum at 95°-100°C for a minimum of 48h. Once dry and solvent-free, the electrolytes were stored in a glove box at 25°C

and not used until crystallization was completed. Determination of the water content of the electrolyte materials by the Karl-Fischer technique revealed negligible values (< 25 ppm). The solvent used for the electrolyte preparations had previously been stored on a molecular sieve ( $\text{H}_2\text{O}$  < 20 ppm).

**Microscopy.**—The thermal behavior of the various electrolytes was studied by polarized-light optical microscopy using a Zeiss microscope and an in-house designed heating stage at an average heating rate of 2°C min<sup>-1</sup>. The samples were mounted between two glass slides which were then sealed together with rapid-action epoxy glue in the glove box. Such a setup was sufficiently airtight to allow microscope observations in air.

**X-ray diffraction.**—Capillaries, 0.5 mm in diameter, were filled in the glove box with small pieces of electrolyte. The sealed capillaries were then exposed to nickel-filtered  $\text{CuK}_\alpha$  radiation for 1.5h at ambient temperature. The diffraction patterns were recorded on Kodak AA5 film using a Debye-Scherrer camera ( $\phi = 114.6$  mm). The Bragg angle values were measured by means of a lighted glass plate fitted with a vernier with 1/20 mm graduations. The relative intensity of the diffraction lines was evaluated visually.

**Conductivity.**—The conductivity of the polymer electrolytes was determined by ac impedance measurements over a frequency range between 65 kHz and 1 Hz, with a Solartron 1250 frequency analyzer coupled to a HP-85 controller which handles all the digital-data acquisition and processing for the electrochemical cells under test. Two parallel symmetrical plane electrodes of stainless steel or lithium, 3.88 cm<sup>2</sup> in surface area, were used irrespectively although when lithium was used the surfaces were refreshed before being placed in contact with the electrolytes. The electrochemical cells were assembled at ambient temperature and were not preheated before the impedance measurements. They were kept under a mechanical pressure of approximately 2 kg cm<sup>-2</sup>. A stabilization time of 1h was allowed for each of the ten or so temperature levels. All the conductivity curves of this work represented average values of  $\sigma$  for at least two different samples of each electrolyte. For the reported experimental conditions the conductivity behavior was quite reproducible; the  $\sigma$  values were within a few percent of the mean value.

### Results and Discussion

Figure 1 gives the values of the various phase-transition temperatures published for the PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  system. The salt mass fractions are between 0.47 and 0.11, corresponding to mole ratios of O/Li = 4 and O/Li = 30, respectively. The values presented in Fig. 1 were obtained by NMR (12), by DTA or DSC (12, 18, 20), from ac conductivity measurements (12, 18), by optical microscopy (21) or by means of a conductivity-based model (15). The values determined by the authors of this work using optical microscopy and ac conductivity are also presented in the same figure. Gorecki (10), Berthier *et al.* (11), and Minier *et al.* (12) have proposed a 3.5:1 stoichiometry for the intermediate compound rather than the 4:1 stoichiometry usually accepted, basing their assumption on the NMR results and DSC analysis of the electrolytes, which characterize the electrolyte crystallinity and the salt concentration of the amorphous phase in terms of the temperature. Moreover the presence of a eutectic mixture at low salt concentrations is not unanimously accepted (10, 12, 15).

Figure 1 also presents a phase diagram for the POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  system which was obtained from experimental results. This diagram is slightly different from the diagram of Minier *et al.* (12) although similar to the approximate diagram proposed by Sorensen and Jacobsen (15). The present authors' results suggest that the eutectic composition is somewhere around an O/Li mole ratio of 100. The melting of the eutectic mixture is easily detected by optical microscopy if the sample contains a large enough proportion of this eutectic mixture. This can be

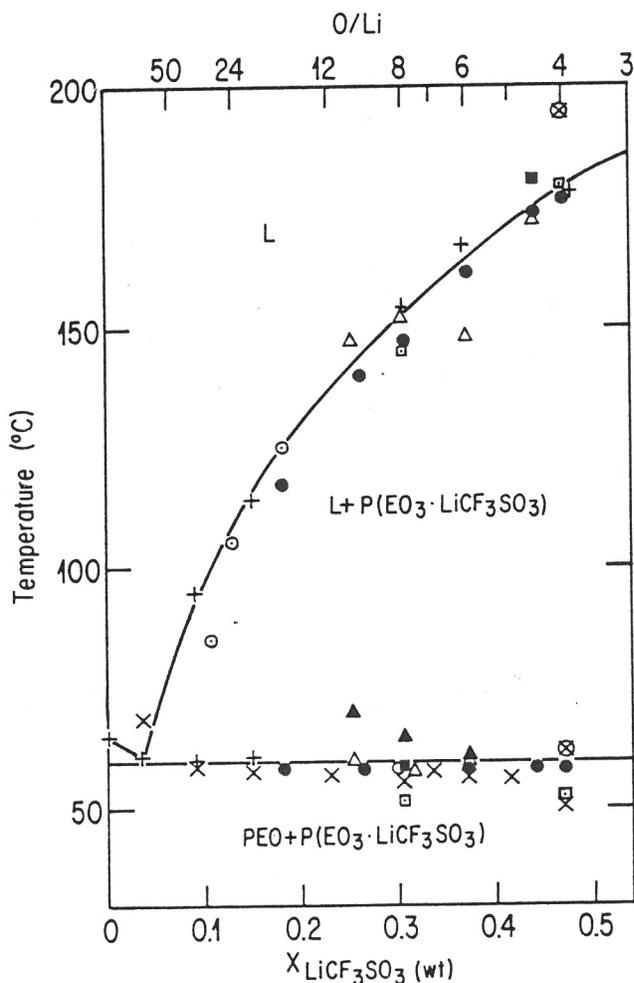


Fig. 1. Phase diagram of the PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> system. The transition temperatures were obtained using various experimental techniques: NMR  $\square$  (12), DTA or DSC  $\bullet$  (12),  $\Delta$  (18),  $\otimes$  (20), conductivity  $\circ$  (12),  $\blacktriangle$  (18), optical microscopy  $\blacksquare$  (21), and modeling  $\circ$  (15). This study: optical microscopy +; conductivity  $\times$ .

seen very clearly in Fig. 2 which presents a number of photomicrographs of the PEO<sub>36</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mixture. The photos were taken at different increasing temperatures. The transmitted intensity does not decrease before 55°C but by 59°C, two-thirds of the sample has melted, although at this temperature its spherulitic morphology is preserved (Fig. 2a). One degree higher, around 60°C, al-

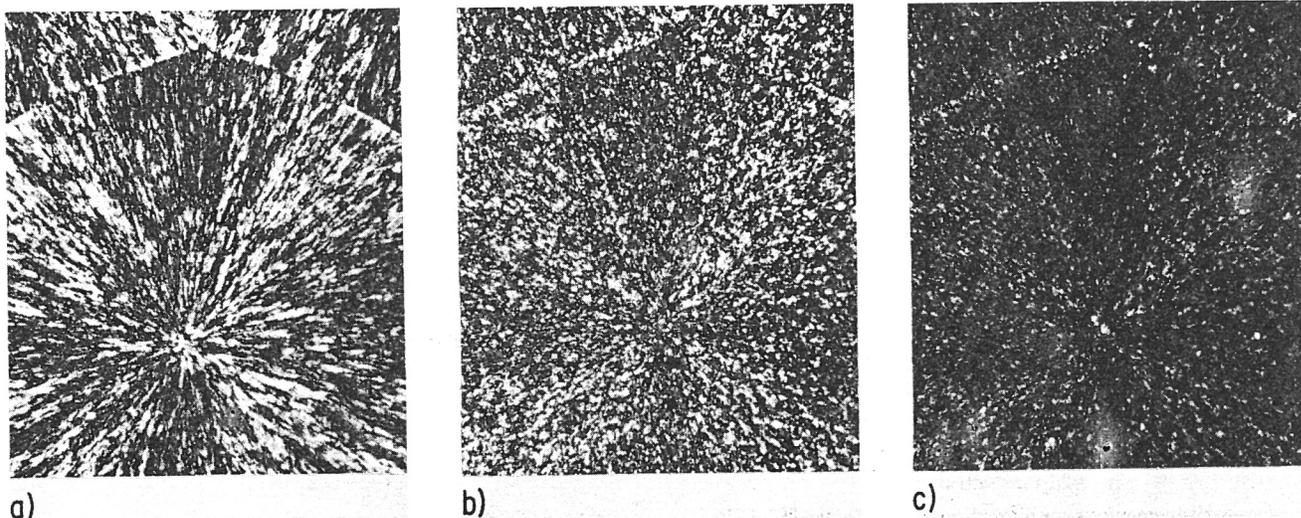


Fig. 2. Photomicrographs of the PEO<sub>36</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mixture: (a)  $T = 59^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 61^\circ\text{C}$ , and (c)  $T = 81^\circ\text{C}$ .

most all the sample has melted, leaving a liquid of eutectic composition in equilibrium with a small amount of the intermediate compound, whose spherulitic macrostructure is still conserved. The exposure time of the photo at 61°C (Fig. 2b) was about 30 times longer than for the previous one. The intensity transmitted by the small amount of intermediate compound then decreases gradually (Fig. 2c) to finally disappear at  $\approx 95^\circ\text{C}$ . The progressive dissolution of the small fraction of intermediate compound over such a wide temperature range would be hard to observe by DSC. Optical microscopy is therefore a suitable method for determining the liquidus line for compounds of near-eutectic composition, although it is less appropriate for detecting the presence of small amounts of eutectic mixtures in samples with a high salt concentration. The WAXS technique, as may be seen in Fig. 3, proves useful for this purpose. Debye-Scherrer patterns of PEO and LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> can be seen in Fig. 3a and 3c. The pattern of the PEO<sub>36</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolyte in Fig. 3b does not show any lines characteristic of the pure salt. However, it cannot be concluded from this pattern that crystalline PEO is not present in this electrolyte, because two faint lines can be discerned corresponding to the two strongest reflections of PEO.

Histograms of the entire set of WAXS results for the PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> system are presented in Fig. 4. A slight addition of LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> to PEO produces several new diffraction lines, the two strongest being located at  $2\theta$  Bragg angles of 0.21 and 0.37 rad. The intensity of these new lines gradually increases, in proportion to the salt content of the mixtures, with an accompanying decrease in the intensity of the characteristic PEO lines. For the PEO<sub>4</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolyte, only very faint lines corresponding to PEO still can be distinguished. Furthermore the absence of all reflections at 0.34 and 0.58 rad, which are characteristic of salt, bears witness to the absence of free salt in this electrolyte. Thus, in agreement with the DSC and NMR results (10-12), the stoichiometry of the definite compound appears to be less than 4.

Figure 5 depicts the curves of  $\log_{10}(\sigma)$  vs.  $(1/T)$  for electrolytes with a mole ratio between 4 and 100. These total ion conductivity curves were obtained at increasing temperatures (from 25° to 130°C) for electrolytes that had reached their maximum degree of crystallinity and without preheating of the electrochemical cell. This differs from the usual procedure described by Armand *et al.* (3) and Weston and Steele (18, 19) among others, which consists in preheating the electrolyte under study, *in situ*, at a high temperature of 120°-150°C, usually under vacuum, for 16-24h. It was observed during the present work that long thermal cycles up to high temperatures have several effects on electrolytes, including: (i) substantial modifications in the geometry of the sample due to radial

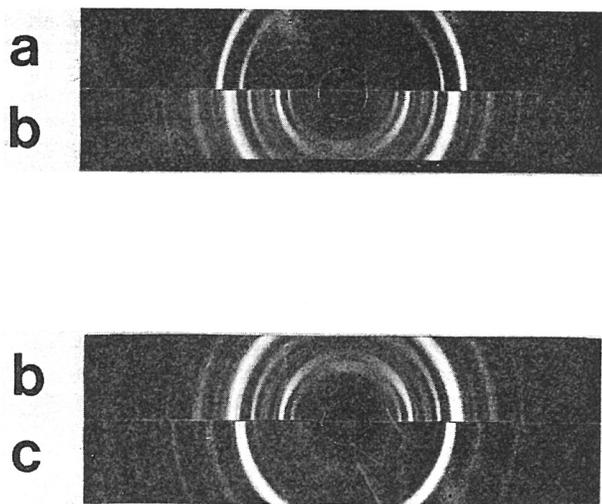


Fig. 3. X-ray diffraction patterns at  $T = 25^\circ\text{C}$ : (a) PEO, (b)  $\text{PEO}_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  mixture, and (c)  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ .

creeping of the electrolyte; (ii) VTF type conductivity behavior due to recrystallization kinetics, which can be very slow (several days, even weeks); (iii) modifications in the crystalline macrostructure of intermediate compounds and PEO when either of these are present (see phase diagrams).

For the experimental conditions used, the conductivity measurements therefore seem very representative of the materials characterized. All the curves in Fig. 5 show a knee and two regions of linear dependence of  $\log_{10}(\sigma)$  with  $(1/T)$ . Equation [1] provides an accurate description of these two regions. The temperatures observed for the discontinuities, plotted on Fig. 1, correspond to the eutectic melting temperature, the only exception being  $\text{PEO}_{100}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , whose transition temperature was observed to be slightly higher.

It should be noted that the sharp variation in the conductivity observed at the transition temperature is relatively proportional to the mass fraction of the amorphous phase formed when the eutectic melts. Figure 6 contains

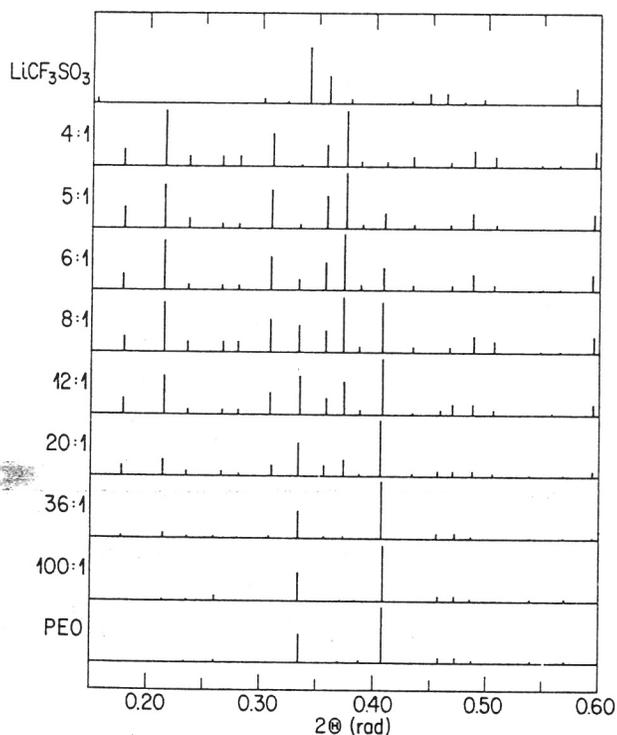


Fig. 4. Histograms of x-ray diffraction patterns for the  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$  system.

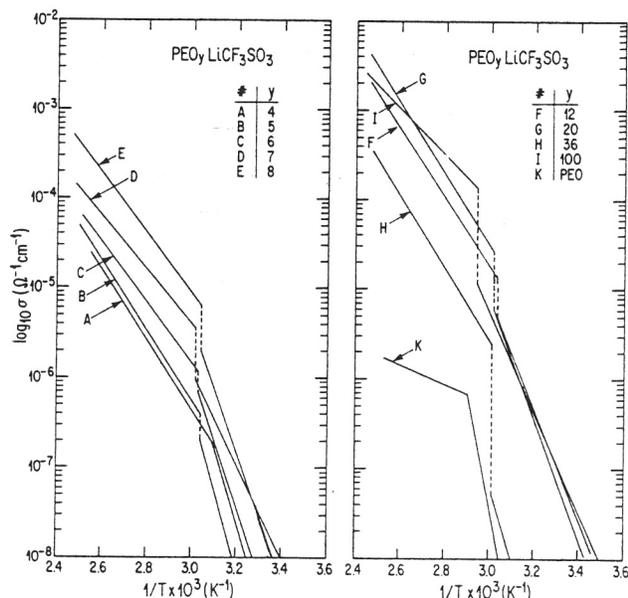


Fig. 5. Variation in total ion conductivity vs. inverse temperature for  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$  based electrolytes with variable mole ratios  $\text{O/Li}(y)$ .

plotted values of the activation energy of the ion conduction mechanism vs. the salt concentration for  $T > 60^\circ\text{C}$ . Also included are values published by Berthier *et al.* (11) and Weston and Steele (18), for the same temperature range but under nonequivalent experimental conditions. Since all these systems are close to thermodynamic equilibrium, the activation energy values show good agreement. For  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$  electrolytes with salt mass fractions of over  $X = 0.05$ , a single ion transport mechanism seems to be determinant. Its activation energy is  $\approx 0.7$  eV. For temperatures below the transition temperatures, both the recrystallization kinetics and the different crystalline macrostructures can significantly influence the measured conductivity values and, consequently, the activation-energy values of the apparent conduction mechanisms.

Variations in  $\log_{10}(\sigma)$  vs. the salt mass fraction in the electrolyte are plotted in Fig. 7 for different isotherms at  $T > 60^\circ\text{C}$ . Two conductivity maxima are observed: one at  $X \approx 0.03$  ( $\text{O/Li} \approx 100$ ), the other at  $X \approx 0.16$  ( $\text{O/Li} \approx 18$ ). Two phenomenological models have been proposed (10, 12, 15) to describe and predict the conductivity variation of polymer electrolytes vs. temperature and salt content. Neither is able to describe the observed dependence (Fig. 7).

The ambiguity related to the conduction mechanism of the  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$  system was pointed out by Gorecki (10). This system has a two-phase (crystalline and amorphous) composition at  $T > 60^\circ\text{C}$ , with ion mobility occurring mainly in the amorphous phase. However, such electrolytes have an apparently Arrhenius type rather than a VTF behavior. Ratner (22) mentions that if the amorphous chains strong molecular movements are prevented, as in the case of very crystalline polymers, the dependence of configurational entropy on temperature is weak, giving rise to the Arrhenius type behavior observed. The phase diagram in Fig. 1 can be used to evaluate the relative proportions of the amorphous and crystalline phases present at  $T > 60^\circ\text{C}$ . For  $\text{PEO}_y\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , for example, at least 50% (by wt) of the electrolyte is amorphous although after Ratner's discussion (22) this seems to represent a limiting case. Furthermore, according to Gorecki (10), Berthier *et al.* (11), and Minier *et al.* (12), the conductive amorphous-phase fraction ( $L(T)$ ) is defined by the following equation

$$L(T) = 1/2[3A(T)-1] \quad [3]$$

where  $A(T)$  is the amorphous-phase proportion evaluated from the phase diagram. Yet Eq. [3] is equal to zero when

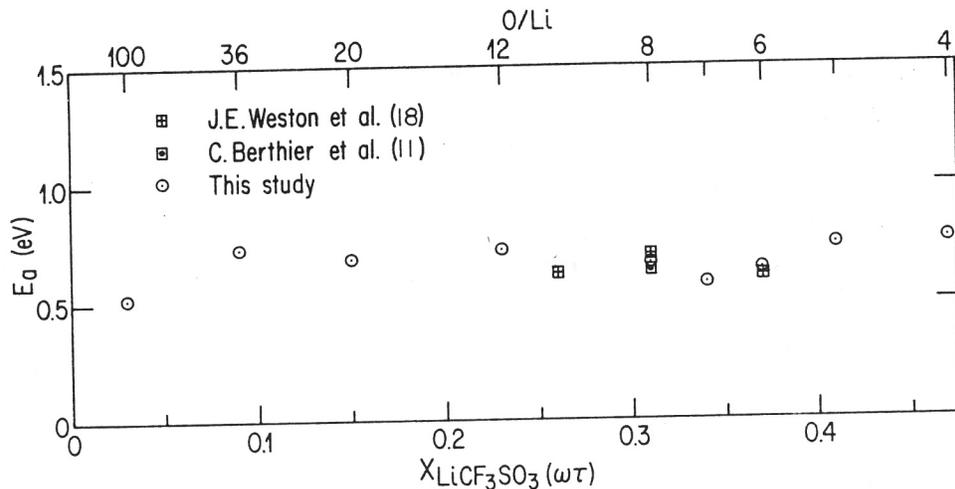


Fig. 6. Variation in activation energy of ion conduction mechanism vs. mass fraction of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in the electrolyte, for  $60 < T < 130^\circ\text{C}$ .

$A(T)$  is equal to  $1/3$  so that the proposed modeling equation

$$\sigma = L(T)N(T)/a(T)T \quad [4]$$

cannot apply to isotherms because temperature ( $T$ ), scale factor ( $a(T)$ ) and concentration ( $N(T)$ ) are constant, making  $\sigma$  dependent only on  $L(T)$ , which varies between  $-0.5$  and  $1$  over the entire concentration range. Sorensen and Jacobsen (15) proposed a model which, although simple, does not account for such significant parameters as variation in ion mobility vs. the salt concentration of the conductive amorphous phase. The activation energy of the conduction mechanism, calculated from Sorensen and Jacobsen's experimental results does depend on the salt concentration, contrary to previously reported results (18) and those of this study. The major influence of the amorphous phase on the ionic conductivity is the only point of convergence of the proposed models. A

nonmodel-based study (23) suggests that anion mobility in PEO-LiX electrolytes depends on the viscosity of the amorphous phase. A similar conclusion was drawn from results for lithium salts in liquid organic solvents (24). However, such observations fail to take account of all the parameters governing the ion conductivity mechanism in PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  polymer electrolytes.

Figure 8 presents the WAXS results obtained at ambient temperature for PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolytes. It shows very clearly that the addition of salt has two main effects. First it causes additional lines to appear, two of which, at  $2\theta = 0.18$  and  $0.29$  rad, are very distinct from those for PEO; these can already be seen on the pattern of the PEO<sub>20</sub> $\text{LiClO}_4$  mixture. Secondly, the intensity of two other lines at  $2\theta = 0.26$  and  $0.39$  increases up to a salt concentration corresponding to that of the PEO<sub>6</sub> $\text{LiClO}_4$  mixture. Note that at this stoichiometry there is no diffraction due to pure PEO. For salt concentrations higher than that of PEO<sub>6</sub> $\text{LiClO}_4$ , several new lines appear, the most intense

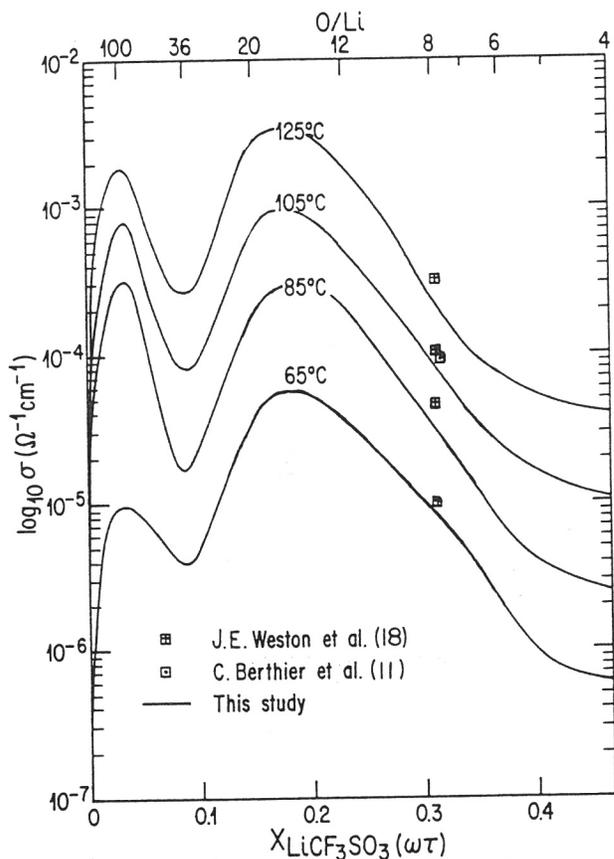


Fig. 7. Isotherms of ion conductivity vs. mass fraction of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in the electrolyte.

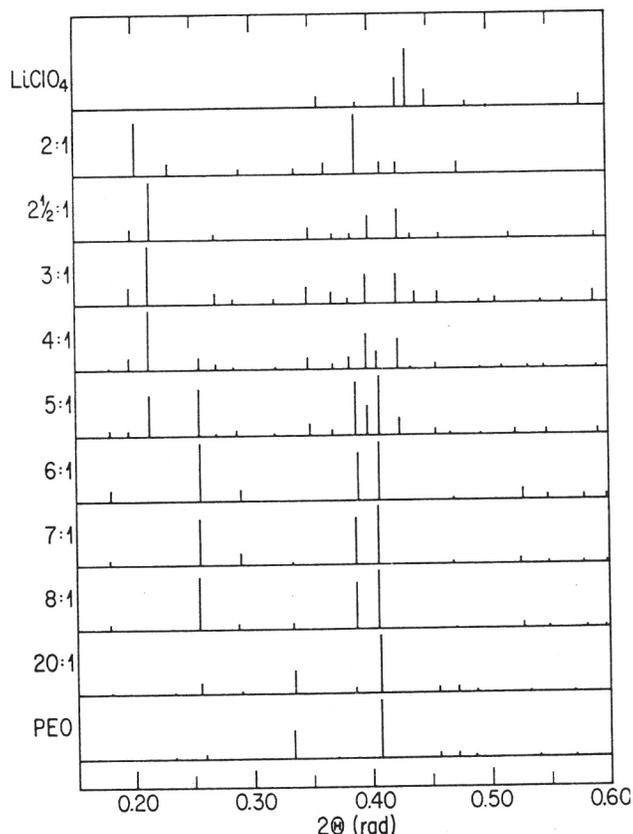


Fig. 8. Histograms of x-ray diffraction patterns for the PEO- $\text{LiClO}_4$  system.

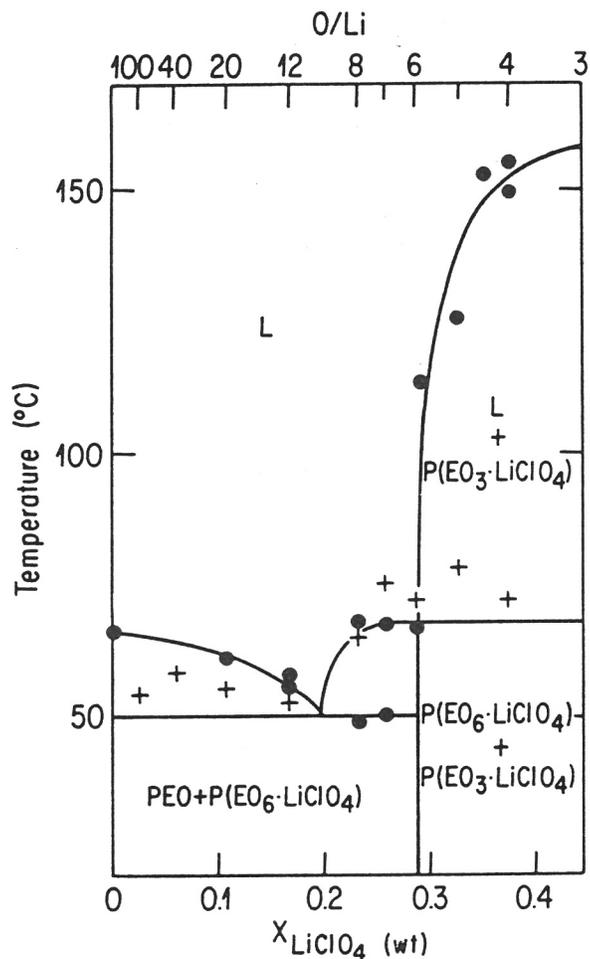


Fig. 9. Phase diagram of the PEO-LiClO<sub>4</sub> system: (●) transitions observed by microscopy, (+) transitions observed by conductivity measurements.

around  $2\theta = 0.21, 0.40,$  and  $0.42$  rad. These do not correspond to the lines of lithium perchlorate, and the intensity of these lines increases in proportion to the salt concentration whereas that for the PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> mixture are no longer observed.

The PEO-LiClO<sub>4</sub> system does not result in the formation of an intermediate compound with a mole ratio of 4 but in intermediate compounds with stoichiometries of P(EO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) and P(EO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>), among others. Referring again to Fig. 8, it can be seen that the subsequent addition of salt to P(EO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) does not produce diffraction lines characteristic of pure lithium salt. As observed, the diffraction pattern of the PEO<sub>2</sub>LiClO<sub>4</sub> mixture seems to indicate the presence of a new complex, whose most intense lines are located at  $2\theta = 0.20$  and  $0.39$  rad. It therefore appears that the PEO-LiClO<sub>4</sub> system results in the formation of at least three intermediate compounds having different stoichiometries. After characterizing a PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> mixture by DSC and NMR, Gorecki (10) raised the possible existence of two crystalline complexes with different LiClO<sub>4</sub> concentrations.

Figure 9 presents phase transitions observed by microscopy when various electrolytes of the PEO-LiClO<sub>4</sub> system were heated. These results suggest, in agreement with the WAXS results, the presence of an intermediate compound, P(EO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>), melting at  $\approx 65^\circ\text{C}$ . This compound forms with PEO, a eutectic whose melting temperature is  $\approx 50^\circ\text{C}$  and whose composition is near PEO<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub>. However, no eutectic is observed between the intermediate compounds P(EO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>) and P(EO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) but rather a monotectic, in other words the limit case where the eutectic composition is no longer distinguishable from the composition of one of the two constituents. The eutectic temperature, therefore, is the same as the melting temper-

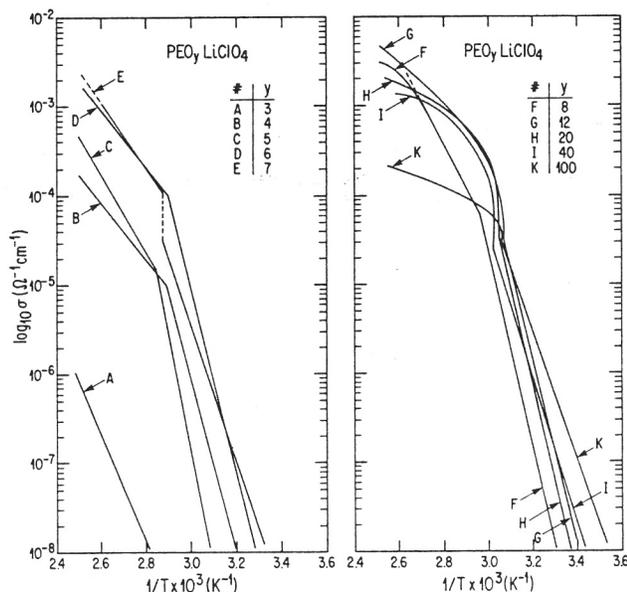


Fig. 10. Variations in total ion conductivity vs. inverse temperature for PEO-LiClO<sub>4</sub> based electrolytes with variable mole ratios O/Li(y).

ature of P(EO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>). The solubility curve of P(EO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) is relatively steep around this particular composition before finally reaching the melting temperature of PEO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>, namely,  $160^\circ\text{C}$ . Electrolytes with a salt concentration higher than that of P(EO<sub>3</sub>LiClO<sub>4</sub>) have not been studied by microscopy.

As observed by optical microscopy and in agreement with the phase diagram in Fig. 9, most of the PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> mixture melts at the eutectic temperature and then slowly dissolves the remaining P(EO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>). This process reaches completion at  $\approx 68^\circ\text{C}$ . Weston and Steele (18, 19) report very different behavior for PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> mixtures prepared in air with an anhydrous solvent compared to those prepared with solvents containing up to 2% water (by vol). However, infrared analysis reveals that anhydrous and BDH 99.7% acetonitriles have quasi equivalent water contents. Anhydrous PEO<sub>8.2</sub>LiClO<sub>4</sub> has a reversible behavior in DSC during thermal cycling, which indicates fast recrystallization kinetics. According to DSC and conductivity measurements, this same electrolyte is similar in behavior to PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolytes. The authors also report a transition temperature of  $137^\circ\text{C}$  for PEO<sub>8.2</sub>LiClO<sub>4</sub>, which is close to that obtained upon completion of the PEO<sub>8</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> dissolution. Analysis of the DSC results reveals an equivalent end of dissolution temperature. It should be recalled that the samples used in the present work were prepared and stored under anhydrous conditions. The results reported here accurately describe the behavior of PEO-LiClO<sub>4</sub> electrolytes. Berthier *et al.* (11) have also reported that a PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub> mixture prepared under anhydrous conditions is totally amorphous at temperatures above the PEO melting temperature.

The PEO-LiClO<sub>4</sub> electrolytes were characterized by ac conductivity measurements. Curves of  $\log_{10}(\sigma)$  vs.  $(1/T)$  are presented in Fig. 10 for various compositions. These conductivity values were obtained during the first temperature rise. For temperatures below the transition temperature, the variation of  $\log_{10}(\sigma)$  vs.  $(1/T)$  shows a linear relationship, adequately described by Eq. [1], for all compositions investigated. The transition temperatures, given in Fig. 9, show agreement with the phase transitions predicted by the phase diagram. For temperatures above the transition temperatures, the variation in  $\log_{10}(\sigma)$  vs.  $(1/T)$  can be described by Eq. [1] for electrolytes with a salt content greater than that of PEO<sub>6</sub>LiClO<sub>4</sub>. For less concentrated electrolytes the experimental results show a VTF-type dependence but, in view of the restricted temperature range, these results can statistically be linearized in accordance with Eq. [1], with linearity coefficients close

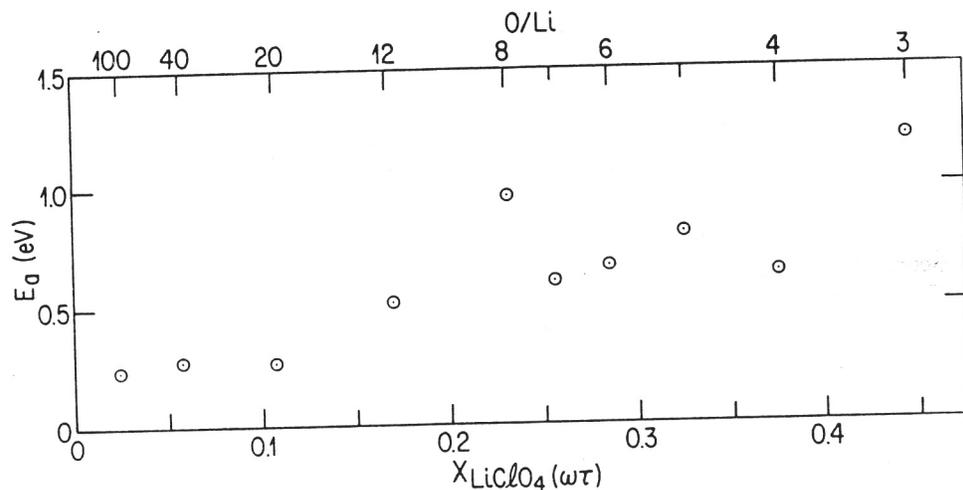


Fig. 11. Variations in activation energy of the ion conduction mechanism vs. mass fraction of  $\text{LiClO}_4$  in the electrolyte, for  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ . For  $X < 0.18$ , the values were obtained by VTF curve linearization.

to 1 ( $r > 0.95$ ), if account is taken of a jump in the conductivity value at the transition temperature. The calculated activation energies as a function of the salt mass fraction, are presented in Fig. 11. It can be seen that for high mass fractions the activation energy is approximately constant and equal to  $\approx 0.7$  eV whereas for diluted electrolytes, the value is nearer 0.3 eV.

Figure 12 depicts the variation in  $\log_{10}(\sigma)$  vs. the mass fraction of  $\text{LiClO}_4$  in the electrolyte for different isotherms at  $T > 60^\circ\text{C}$ . PEO- $\text{LiClO}_4$  electrolytes, similar to those based on PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , have a high conductivity when diluted and likewise show a maximum for salt mass fractions of 0.18 ( $\text{O/Li} = 12$ ). The latter agreement seems fortuitous, since PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  represents a two-phase system at  $X \approx 0.18$ , over the temperature range from  $65^\circ$  to  $125^\circ\text{C}$ . For the PEO- $\text{LiClO}_4$  system at  $X \approx 0.18$ , on the other hand, the electrolyte is single phase (amorphous) for the same temperature range. The same figure shows that the conductivity reaches a maximum near the

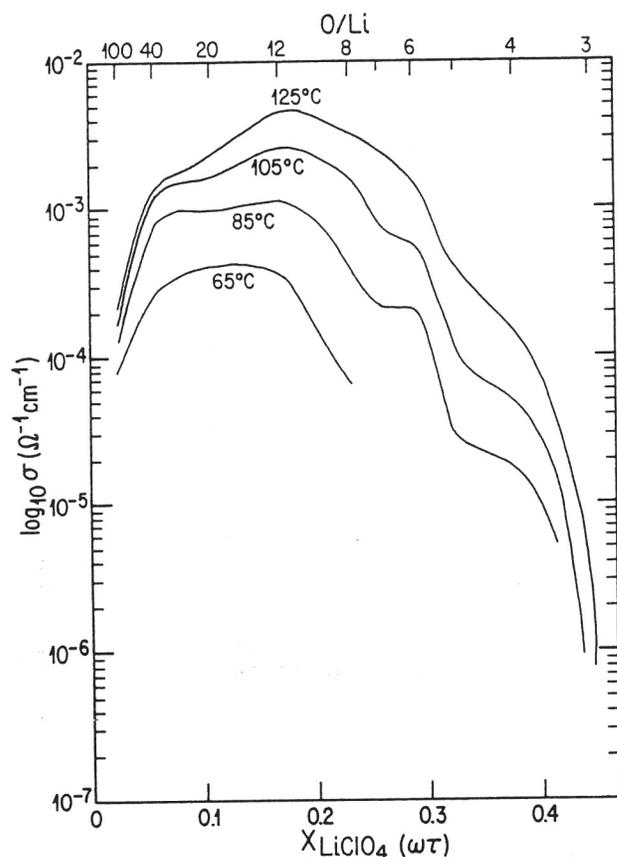


Fig. 12. Isotherms of ion conductivity vs. mass fraction of  $\text{LiClO}_4$  in the electrolyte.

P( $\text{EO}_6\text{LiClO}_4$ ) composition, which could be explained by a particular chain conformation, which is retained in the melted state, favoring the ion mobility. Raising the temperature to  $T > 105^\circ\text{C}$  reduces this maximum quite considerably.

Another lithium salt widely used in lithium batteries is  $\text{LiAsF}_6$ , which is the reason the PEO- $\text{LiAsF}_6$  system was studied within the framework of this project. Figure 13 presents histograms of the WAXS diffraction patterns for this system over the range from pure PEO to the pure salt. Here again, the addition of salt causes several new lines to appear, different from those of the pure constituents. The three most intense are located at  $2\theta = 0.25, 0.38,$  and  $0.395$  rad, and their intensity increases at higher salt contents up to a mole ratio of 6-7. This is accompanied by a reduction in the intensity diffracted by the PEO, which

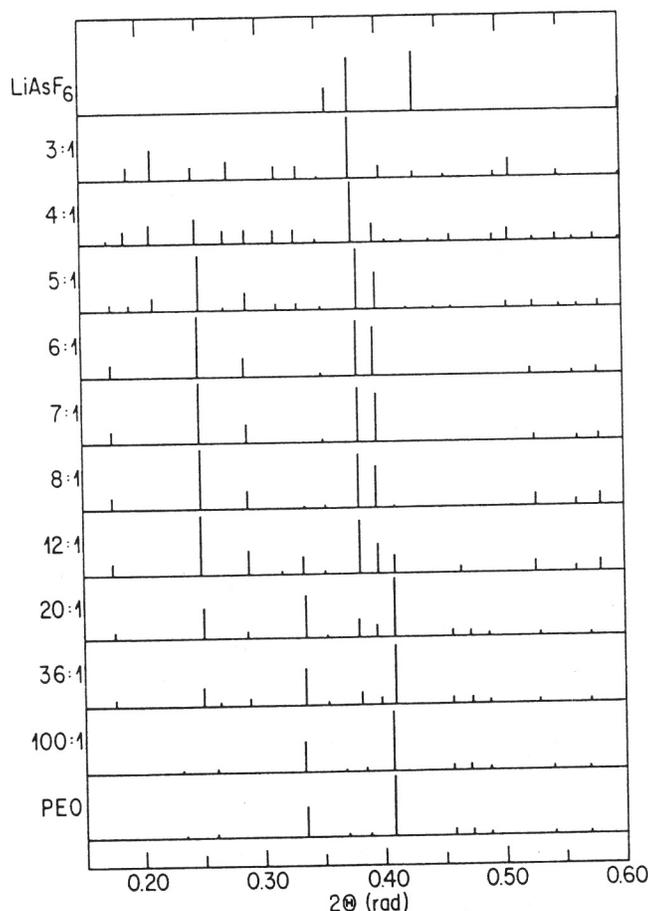


Fig. 13. Histograms of the x-ray diffraction patterns for the PEO- $\text{LiAsF}_6$  system.

from  $\text{PEO}_7\text{LiAsF}_6$  onwards can no longer be detected. For salt concentrations higher than that of  $\text{PEO}_6\text{LiAsF}_6$ , new lines different from those of the  $\text{LiAsF}_6$  salt appear. For  $\text{PEO}_3\text{LiAsF}_6$  the characteristic lines of  $\text{PEO}_6\text{LiAsF}_6$  are no longer observed. The  $\text{PEO-LiAsF}_6$  system is therefore similar in behavior to the  $\text{PEO-LiClO}_4$  system in that two intermediate compounds of stoichiometries  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiAsF}_6)$  and  $\text{P}(\text{EO}_3\text{LiAsF}_6)$  are formed.

Confirmation of the similarity between  $\text{PEO-LiAsF}_6$  and  $\text{PEO-LiClO}_4$  is provided by the isomorphism observed in one of their intermediate compounds. Figure 14, in fact, shows that the WAXS pattern of the intermediate compound  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiClO}_4)$  is barely affected when the anion  $\text{ClO}_4^-$  is replaced by the anion  $\text{AsF}_6^-$ . This is an indication that (i) these two compounds are isomorphous, i.e., have the same crystalline structure, and (ii) that their unit-cell parameters have very similar values. Actually, as seen in Fig. 14, these unit-cell values are slightly higher for  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiAsF}_6)$ , in agreement with the estimated volume of the  $\text{AsF}_6^-$  anion, which is also slightly larger. The difference in the scattering power of these two anions can explain the small variations observed in the relative intensity of the lines for the two intermediate compounds.

The thermal behavior of the  $\text{PEO-LiAsF}_6$  mixtures corroborates the previous conclusions. As shown in Fig. 15, the different transitions observed by microscopy describe the formation of an eutectic between an intermediate compound,  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiAsF}_6)$ , and pure PEO. The eutectic temperature is around  $55^\circ\text{C}$ . The eutectic composition, approximately  $\text{PEO}_{22}\text{LiAsF}_6$ , has a higher salt concentration than the  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$  system. As in the case of the  $\text{PEO-LiClO}_4$  system, a sharp increase in the liquidus line of  $\text{P}(\text{EO}_3\text{LiAsF}_6)$  is noted. It should be pointed out that the melting temperature of  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiAsF}_6)$ , i.e.,  $136^\circ\text{C}$ , is  $\approx 70^\circ\text{C}$  higher than that of  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiClO}_4)$ . Electrolytes with a higher salt content than  $\text{PEO}_3\text{LiAsF}_6$  proved to be thermally unstable when observed microscopically and during conductivity measurements. The instability is worse in the presence of lithium electrodes and is observed even with electrolytes having a low salt concentration. It is characterized by a blackening of the electrolytes and an increase in conductivity vs. time at constant temperature when  $T > 90^\circ\text{C}$ .

Figure 16 presents curves of  $\log_{10}(\sigma)$  vs.  $(1/T)$  for electrolytes with mole ratios between 4 and 100; these curves are described by Eq. [1]. The curve obtained for  $\text{PEO}_4\text{LiAsF}_6$  is included only as an indication of conductivity values at higher salt concentration. The high apparent activation energy of this particular sample is at least partly due to its thermal degradation. The conductivity

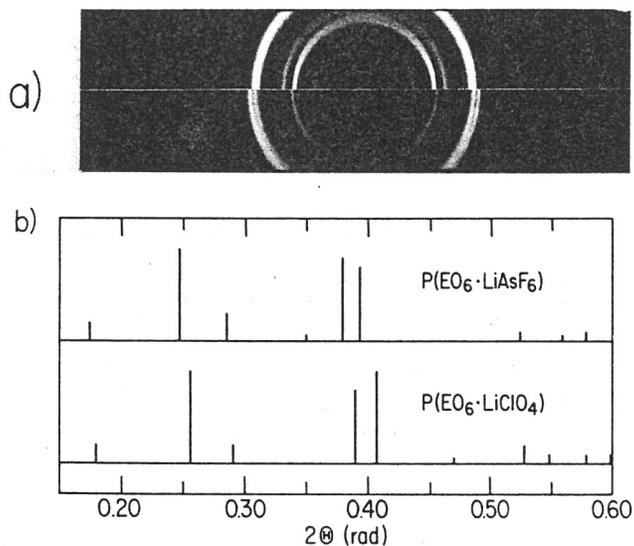


Fig. 14. X-ray diffraction patterns (a) and histogram (b) of the two isomorphous intermediate definite compounds,  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiAsF}_6)$  and  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiClO}_4)$ .

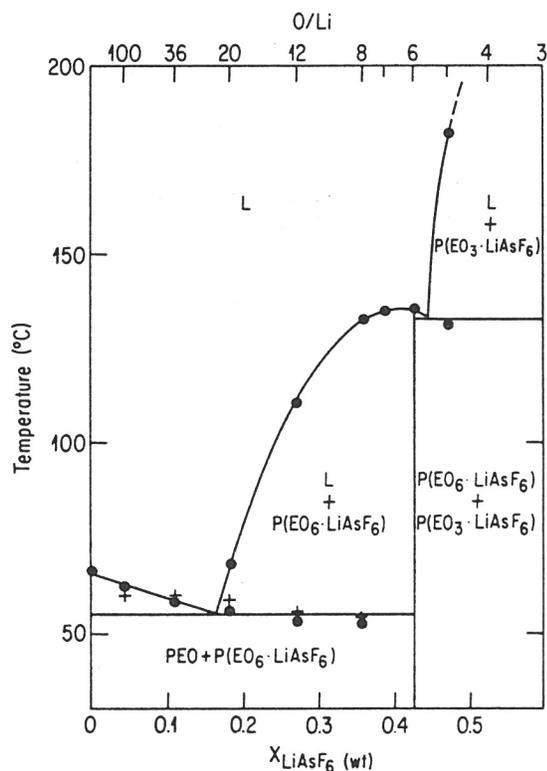


Fig. 15. Phase diagram of the  $\text{PEO-LiAsF}_6$  system: (●) transitions observed by microscopy, (+) transitions observed by conductivity measurements.

transition temperatures observed (Fig. 15) correspond to the melting temperatures of the eutectic for electrolytes with a salt concentration higher than that of  $\text{PEO}_{22}\text{LiAsF}_6$ , and to the end of dissolution temperature for less concentrated electrolytes. Note that in the case of the  $\text{PEO-LiAsF}_6$  system as for the  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ , the variation in conductivity at the transition temperature seems to be proportional to the amorphous-phase fraction formed.

Activation energy values obtained at temperatures higher than the conductivity transition temperatures observed are presented in Fig. 17 but only for electrolytes with a salt mass fraction lower than 0.35 ( $\text{O/Li} > 8$ ). The above-mentioned instability of these electrolytes introduces a degree of nonreproducibility in the conductivity

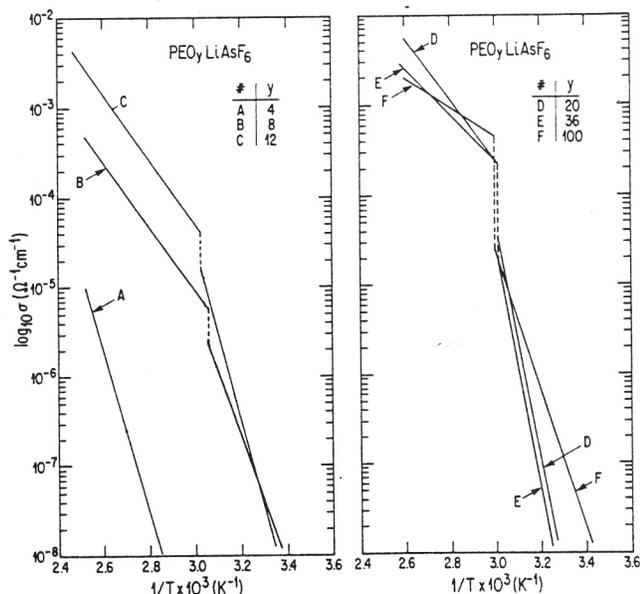


Fig. 16. Variations in total ion conductivity vs. inverse temperature for  $\text{PEO-LiAsF}_6$  based electrolytes with variable mole ratios  $\text{O/Li}(y)$ .

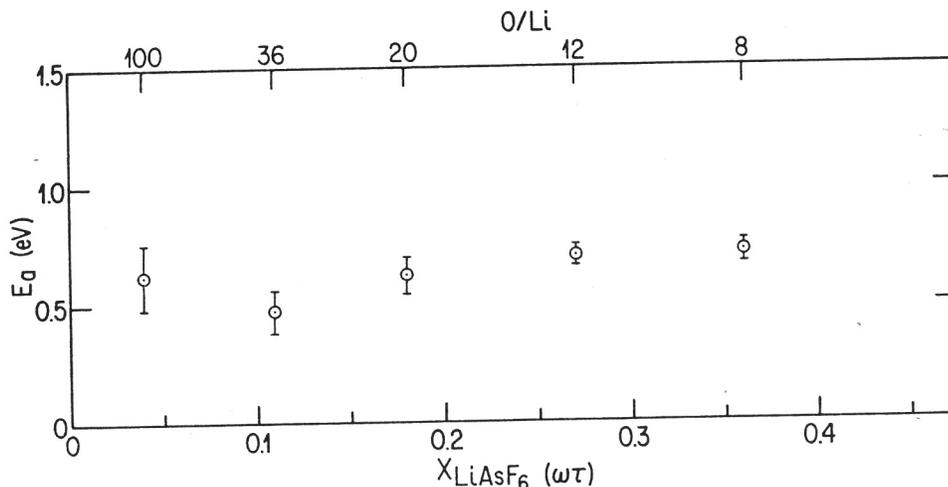


Fig. 17. Variations in the activation energy of the ion conduction mechanism vs. mass fraction of  $\text{LiAsF}_6$  in the electrolyte, for  $60 < T < 120^\circ\text{C}$ . For  $X > 0.35$ , the electrolytes are thermally unstable.

behavior, which explains the greater margin of uncertainty for the activation energy values of the PEO- $\text{LiAsF}_6$  system conduction mechanism. A more or less constant value of 0.6-0.7 eV can be taken as characteristic.

Figure 18 shows variations in  $\log_{10}(\sigma)$  as a function of the salt mass fraction for different isotherms. Here again the conductivity reaches a maximum for diluted electrolytes. A second maximum is noted around  $X = 0.18$ , as in the case of the two previous systems. Unfortunately, the electrolyte instability makes it impossible to define the variation of  $\log_{10}(\sigma)$  for  $X > 0.35$  properly.

#### Discussion

It is known that the interactions between PEO and several organic compounds can be experimentally described by phase diagrams (25-29). Moreover, this seems to be a feature of macromolecular systems (30-35). For PEO-alkaline metal salts, however, the phase-diagram ap-

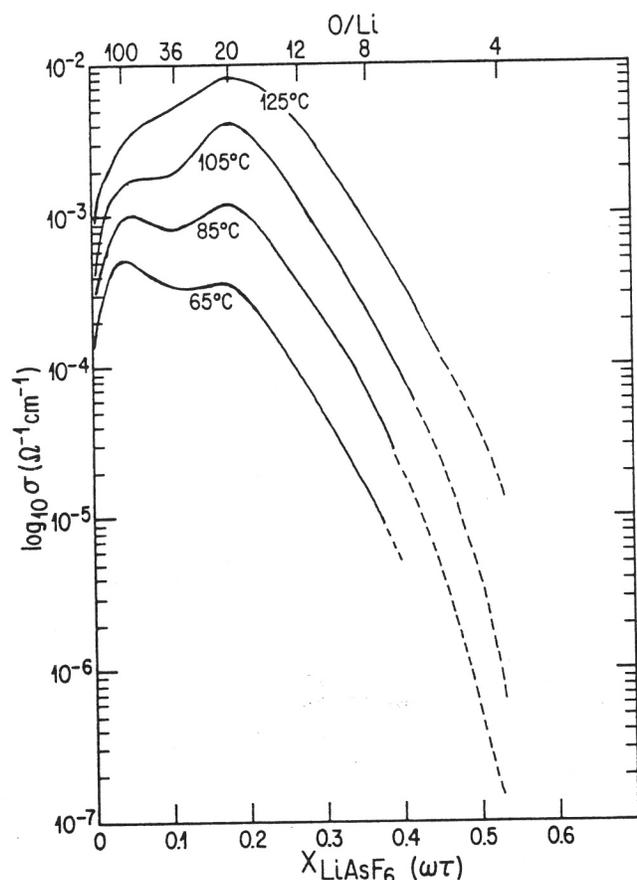


Fig. 18. Isotherms of the ion conductivity vs. mass fraction of  $\text{LiAsF}_6$  in the electrolyte.

proach has only been applied to the following salts:  $\text{NaSCN}$  (8),  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (10, 12, 15, 18),  $\text{NaI}$  (10),  $\text{KSCN}$  (36),  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , and  $\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$  (16), all of which are characterized by one or several eutectic reactions. A number of other salts are also known (3, 14, 17, 37, 38) to form intermediate compounds or complexes with PEO but their phase diagrams have not yet been established.

One of the characteristics of two of the systems covered by the present study is the formation of more than one intermediate compound or complex. The same characteristic has also been observed for other PEO-salt systems (10, 16, 17). The presence of several eutectic reactions has been noted for the PEO- $\text{LiClO}_4$  and PEO- $\text{LiAsF}_6$  systems whereas for the PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  system a simple eutectic reaction has been observed, although its salt concentration is far weaker than that of the other two systems. The former both have solubility curves which show that their intermediate compounds,  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiX})$ , are not very soluble in molten  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiX})$ . This shows up in the phase diagrams under the form of monotectics at a mole ratio of 6. This hexacoordination is kept in the amorphous state over quite wide temperature ranges, characteristic of each system. Only in the case of the PEO- $\text{LiClO}_4$  system is the hexacoordination such that the salt is solvated at the minimum temperature where the PEO can be considered as solvent ( $T = 70^\circ\text{C}$ ). In the case of the PEO- $\text{LiAsF}_6$  system it takes 25 oxygen monomer units to ensure total salt solvation at that temperature whereas at the other extreme some 100 units are needed for the PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  system.

The spherulitic growth rate is slow for both hexacoordinated intermediate compounds at equivalent undercooling values. This makes the organization of this crystalline structure a slow process, probably limited by the diffusion of macromolecular chains, as shown by conductivity measurements of these intermediate compounds which show no reduction in the mobility of the ionic species. On the contrary, the conductivity of  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiClO}_4)$  shows a slight maximum for  $60 < T < 105^\circ\text{C}$  (Fig. 12), which is consistent with the assumption that an intramolecular helix (6/1) is formed. This assumption agrees with the model proposed by Papke *et al.* (21) which corresponds to a macromolecular chain conformation of the  $\text{T}_2\text{GT}_2\text{G}$  type. Moreover, the isomorphism and quasi-equivalent unit cell parameters observed for the two  $\text{P}(\text{EO}_6\text{LiX})$  intermediate compounds seem to confirm the existence of a common polymer-cation/arrangement. These compounds together should form solid solutions.

As mentioned in the introduction, the formation of complexes of salt concentrations higher than a mole ratio of 4 has already been identified for lithium and sodium salts. A stoichiometry of 3 seems to be favored for such systems. In fact the experimental results obtained in the present study show that for the PEO- $\text{LiClO}_4$  and PEO- $\text{LiAsF}_6$  systems, the stoichiometry of at least one of the

intermediate compounds is 3; by analogy, an equivalent stoichiometry is proposed for the intermediate compound  $P(\text{EO}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ .

When the variation in conductivity *vs.* the salt concentration in the electrolyte is presented in the form of isotherms, it is obvious that simple models cannot explain the conductivity dependence over the entire concentration range. The decrease in conductivity observed when the volume fraction of the crystalline phase increases can be modeled without taking all the determining parameters into account.

The experimental results of this work reveal that the activation energy of the ion conduction mechanism is constant, and consequently independent of the nature of the anion. The limiting step for conductivity is therefore dependent on the cation mobility in the amorphous phase. Supposing the conductivity is purely cationic, this should therefore result in equivalent conductivity values, from one amorphous system to another. But this is not what is observed experimentally and it may hence be deduced that the anionic interactions are not equivalent in each system (39-41). Graphic representations of the variations in equivalent conductance *vs.* concentration (Fig. 19) show a deviation from the expected linear behavior for dissociated 1:1 electrolytes (42). From the low dielectric constant of PEO,  $\epsilon = 5$  (43), and the shape of the equivalent-conductance curves, there is reason to believe that ion pairs and/or triplets are formed in PEO-LiX solutions. Note, however, that the results presented here provide no information on anion mobility or their temperature- or concentration-dependence. The only way to determine the respective participation of ions is to make direct measurements of the cation and anion transport numbers.

Study of the variation in the conductivity of two-phase electrolytes calls for special consideration, particularly in the case of  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ , which has a two-phase domain extending over wide temperature and concentration ranges. In this situation, two additional parameters may

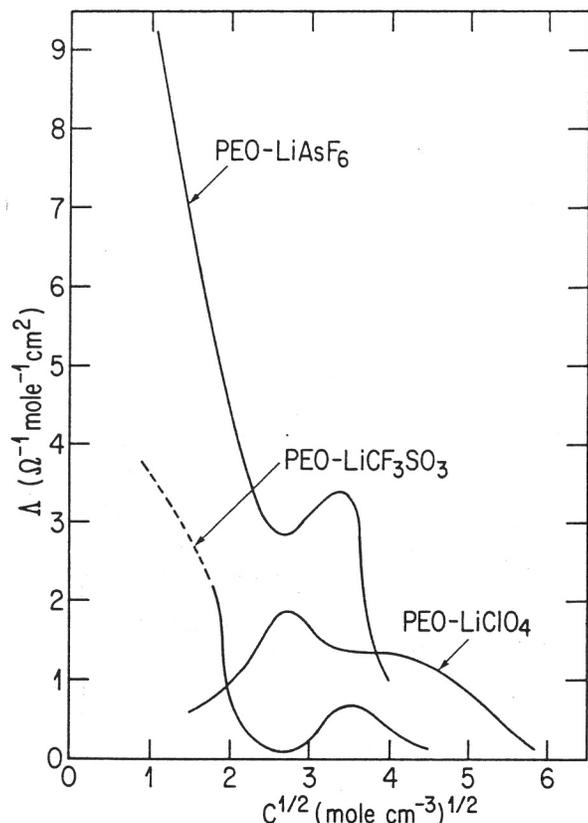


Fig. 19. Equivalent conductance *vs.* salt concentration in the electrolyte for the  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{PEO-LiClO}_4$ , and  $\text{PEO-LiAsF}_6$  systems at  $T = 105^\circ\text{C}$ .

be identified, namely, (i) the nature of the nonconductive charges and their dielectric constant, and (ii) the effects of the interface between the amorphous and the crystalline phases which, in this specific case, presents very large surface/volume ratios.

### Conclusion

The PEO systems studied in this work are subject to the laws of classical thermodynamics and can therefore be described by phase diagrams. However, deviations can be induced by a number of particularities of the molecular nature of the solvent. For example, at temperatures below  $60^\circ\text{C}$  a fraction of the electrolyte remains in the amorphous state.  $\text{PEO-LiX}$  systems therefore can only be considered close to thermodynamic equilibrium in the two-phase or single-phase domain, which implies a liquid phase, as reflected by their conductivity behavior. Efforts to model the conductivity in terms of the various dependent parameters should therefore be based on precise data about the amorphous phase, *i.e.*, transport numbers and the ion pair/triplet formation constants. In the crystalline phase, other parameters such as the morphology or the crystalline macrostructure should be considered together with any deviations from thermodynamic equilibrium following the segregation of ionic species.

### Acknowledgments

The authors would like to express their appreciation to Dr. M. Gauthier of IREQ and to Dr. M.B. Armand of the Laboratoire d'énergie électrochimique of Grenoble, France, for valuable general discussions. The technical assistance of F. Brochu, D. Lebeuf, and R. Bellemare is also acknowledged.

Manuscript submitted May 8, 1985; revised manuscript received Oct. 18, 1985. This was Paper 312 presented at the Toronto, Ontario, Canada, Meeting of the Society, May 12-17, 1985.

*Institut de Recherche d'Hydro-Québec assisted in meeting the publication costs of this article.*

### REFERENCES

1. D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
2. P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
3. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot, in "Fast Ion Transport in Solids," P. Vashishta, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy, Editors, pp. 131-136, North-Holland, New York (1979).
4. A. Hooper and J. M. North, *Solid State Ionics*, **9 and 10**, 1161 (1983).
5. M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J. M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M. B. Armand, and D. Deroo, Second International Meeting on Lithium Batteries, Paris, France, April 25-27, 1984.
6. B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, *This Journal*, **129**, 1694 (1982).
7. D. B. James, R. S. Stein, and W. J. Macknight, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **24**, 479 (1979).
8. C. Robitaille and J. Prud'homme, 65th Canadian Chemical Congress, Toronto, May 1982, Abstract no. MA-10.
9. T. Hibma, *Solid State Ionics*, **9 and 10**, 1101 (1983).
10. W. Gorecki, Doctoral Thesis, Grenoble University, France (1984).
11. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983).
12. M. Minier, C. Berthier, and W. Gorecki, *J. Phys.*, **45**, 739 (1984).
13. R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6247 (1982).
14. A. A. Blumberg, S. S. Pollack, and C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci. (A)*, **2**, 2499 (1964).
15. P. R. Sorensen and T. Jacobsen, *Polymer Bull.*, **9**, 47 (1983).
16. M. Stainer, L. C. Hardy, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, *This Journal*, **131**, 784 (1984).
17. M. Yakoyama, H. Ishihara, I. H. Iwamoto, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **2**, 184 (1969).

18. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **2**, 347 (1981).
19. J. E. Weston and B. C. H. Steele, *ibid.*, **7**, 81 (1982).
20. D. R. Payne and P. V. Wright, *Polymer*, **23**, 690 (1982).
21. B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, *This Journal*, **129**, 1434 (1982).
22. M. A. Ratner, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 355 (1982).
23. D. Fauteux, J. Gauthier, A. Bélanger, and M. Gauthier, Abstract 711, p. 1140, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 82-1, Montreal, Que., Canada, May 9-14, 1982.
24. J. M. Sullivan, D. C. Hanson, and R. Keller, *This Journal*, **117**, 779 (1970).
25. R. M. Myasnikova, *Vysokomol. soyad.*, **A19**, 564 (1977).
26. R. M. Myasnikova, E. F. Titova, and E. S. Obolonkova, *Polymer*, **21**, 403 (1980).
27. C. C. Gryte, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1295 (1979).
28. J. C. Wittmann and R. St. John Manley, *ibid.*, **15**, 2277 (1977).
29. R. E. Prud'homme, *ibid.*, **20**, 307 (1982).
30. P. Smith, G. O. R. Alberda van Ekenstein, and A. J. Pennings, *Br. Polymer J.*, **9**, 258 (1977).
31. A. M. Hodge, G. Kiss, B. Lotz, and J. C. Wittmann, *Polymer*, **23**, 985 (1982).
32. P. Smith and A. J. Pennings, *ibid.*, **15**, 413 (1974).
33. J. C. Wittmann and R. St. John Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1089 (1977).
34. P. Smith and A. J. Pennings, *ibid.*, **15**, 523 (1977).
35. M. Farina, G. Di Silvestro, and M. Grassi, *Makromol. Chem.*, **180**, 1041 (1979).
36. S. Marques, Master's Thesis, University of Montreal (1984).
37. D. F. Shriver, B. L. Papke, M. A. Ratner, R. Dupon, T. Wong, and M. Brodwin, *Solid State Ionics*, **5**, 83 (1981).
38. A. A. Brumberg and J. Wyatt, *J. Polym. Sci., Polymer Lett.*, **4**, 653 (1966).
39. H. Cheradame, A. Gandini, A. Killis, and J. F. LeNest, *J. Power Sources*, **9**, 389 (1983).
40. M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, 22nd Ampere Colloquium, Zurich, Switzerland (1984).
41. S. Clancy and D. F. Shriver, Abstract 625, p. 911, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 84-2, New Orleans, LA, Oct. 7-12, 1984.
42. R. M. Fuoss and F. Accascina, "Electrical Conductance of Electrolytes," Interscience, New York (1959).
43. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids," John Wiley & Sons, New York (1967).

## Aluminum Bromide-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Bromide Ionic Liquids

### I. Densities, Viscosities, Electrical Conductivities, and Phase Transitions

John R. Sanders, Edmund H. Ward, and Charles L. Hussey\*

*Department of Chemistry, University of Mississippi, University, Mississippi 38677*

#### ABSTRACT

The solid-liquid phase diagram, experimental glass transition points, densities, viscosities, and electrical conductivities of the aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquid are reported. Certain compositions of this two-component molten salt are liquid at room temperature. Density, viscosity, and conductivity data were collected over the range of aluminum bromide mole fractions from ca. 0.35 to 0.75 and over the range of temperatures from ca. 25° to 100°C. Equations are presented that describe both the composition and temperature dependence of the densities and transport properties. Both the viscosities and the conductivities display the non-Arrhenius temperature dependence typically associated with glass forming ionic liquids. Temperature-dependent activation energies are derived for these transport processes by using the Vogel-Tammann-Fulcher equation.

Certain mixtures of aluminum bromide ( $\text{AlBr}_3$ ) and 1-methyl-3-ethylimidazolium bromide (MeEtimBr) are liquid at room temperature and display physical and chemical characteristics similar to binary aluminum chloride-organic chloride molten salt systems like aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride ( $\text{AlCl}_3\text{-BupyCl}$ ) and aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ( $\text{AlCl}_3\text{-MeEtimCl}$ ). In fact, the  $\text{AlBr}_3\text{-MeEtimBr}$  system is the bromide analog of the latter melt. All of these molten salts fall into the same general class of solvents that are known as room-temperature haloaluminate ionic liquids. Several reviews that discuss these haloaluminate melts are available (1-3).

$\text{AlBr}_3\text{-MeEtimBr}$  molten salts may be useful solvents for electrochemical and spectroscopic investigations that are concerned with the chemistry of bromo complexes and related species since they are expected to display adjustable Lewis acid-base characteristics similar to those exhibited by the related chloroaluminate systems. However, the utilization of these melts as solvents presupposes knowledge of their physical properties and liquid range. The study reported herein was undertaken in an effort to obtain information about the densities, transport properties, and phase transitions of this new ionic solvent system. It is the first reported comprehensive investigation of the preparation and physical properties of a room-temperature bromoaluminate melt.

\*Electrochemical Society Active Member.

#### Experimental

*Melt preparation.*—The preparation of melt samples and the loading of these samples into the apparatus described below were conducted in the nitrogen-filled dry-box system described previously (4). Anhydrous aluminum bromide (Fluka, 98%) was sublimed under vacuum in this dry box a minimum of three times before use. 1-Methyl-3-ethylimidazolium bromide was prepared by combining freshly distilled 1-methylimidazole (Aldrich, 99%) with an excess of ethyl bromide (Baker, reagent grade). The 1-methylimidazole was added dropwise to the chilled ethyl bromide in a flask fitted with a reflux condenser and balloon. (Caution: a rapid exothermic reaction takes place between these components.) The flask was cooled and the resulting white solid was recrystallized twice from anhydrous acetonitrile in Kontes Airless-ware. Great care was taken to avoid exposure of the salt to atmospheric moisture. The melting point of the purified product was 77°C. The aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide melts were prepared by combining precisely weighed quantities of the purified components inside the dry box. These melts appeared somewhat photosensitive and developed a yellow coloration due to the formation of free bromine after exposure to ordinary room light for several days. Appropriate precautions were taken to avoid unnecessary exposure of the  $\text{AlBr}_3\text{-MeEtimBr}$  melt to light, and no measurements were performed with highly discolored samples.