HAL
open science

Etude de l'interface lithium métal / électrolyte polymère fondu ou gélifié.

Anna Teyssot

To cite this version:

Anna Teyssot. Etude de l'interface lithium métal / électrolyte polymère fondu ou gélifié.. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT : . pastel-00001112

HAL Id: pastel-00001112

https://pastel.hal.science/pastel-00001112v1

Submitted on 27 Jul 2010

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

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

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Discipline : Sciences des Matériaux

Soutenue par :

Anna TEYSSOT

le 27 janvier 2005

Étude de l'Interface Lithium Métal/ Électrolyte Polymère Fondu et Gélifié

JURY

J.-M. Tarascon	*Président*
M. Armand	*Rapporteur*
J.-C. Lassègues	*Rapporteur*
H. Takenouti	
S. Lascaud	
M. Rosso	

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire PMC sous la direction de Michel Rosso, que je tiens à remercier pour son encouragement tout au long de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié sa rigueur scientifique et sa disponibilité. Je lui suis très reconnaissante pour toutes les opportunités de nombreux échanges scientifiques, qui ont fait de ma thèse une expérience très complète.

Je remercie Stéphane Lascaud du département R&D de EDF pour son enthousiasme et son esprit de proposition quant aux applications possibles de mes travaux de recherche. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son soutien.

Je remercie Michel Armand et Jean-Claude Lassègues pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Jean-Marie Tarascon, pour sa grande franchise lors de nombreuse discussion du projet ALEP, pour m'avoir accueillie à Amiens, et pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie Hisai Takenouti, pour avoir accepté de faire partie du jury, et pour ses remarques très pertinentes et très détaillées sur le manuscrit.

Un grand merci va aussi à Renaud Bouchet, qui grâce à ses excellentes capacités pédagogiques m'a souvent aidée à situer une partie de ma recherche dans un cadre plus général, en ouvrant la voie à des nouvelles approches. Je garde un excellent souvenir du « stage impédance » à Marseille en début de thèse, et nos longues discussions téléphoniques ont toujours ouvert des perspectives intéressantes.

Je remercie très chaleureusement tous les membres d'ALEP : les réunions ont représenté pour moi des moments d'échanges très fructueux et très agréables. Le niveau scientifique et le bon esprit de collaboration m'ont toujours beaucoup impressionné.

Merci à Lucas Sannier pour les expériences au MEB, pour l'excellent accueil, pour le blue-bag tombé du camion (chut !). Sa curiosité, sa sympathie et son dynamisme sont exemplaires, je tiens à l'assurer de toute mon amitié.

Merci également à Marianne Chami pour les mesures de spectroscopie infrarouge effectuées à Bordeaux.

Je souhaite à toutes les forces vives d'ALEP (Lucas, Marianne, Delphine, Mickael) une formidable continuation !

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Fouad pour la relecture du manuscrit, ses commentaires, et son engagement en général dans la vie du labo.

Je n'oublie pas de remercier François Ozanam et Jean-Noël Chazalviel, qui ont rendu enthousiasmant mon premier contact avec la recherche, et qui m'ont motivé à poursuivre dans cette voie.

Un grand merci à tout le « clan des dames » : l'ancienne génération (Annick, Jeannette) et la nouvelle (Annie, Eve), ainsi que les deux Anne-Maries ! Merci à Julien également, pour son aide informatique efficace et tempestive.

Je tiens à remercier aussi les thésards du labo PMC pour la superbe ambiance qui a toujours régné, au labo et hors labo. Je garderai dans mon cœur les soirées en Aile 3, nourris des biscuits bretons d'Anne, bercés par la douce musique de Thi-Hanh la sirène (provenant de la salle info)… Merci à Dom et à Dr Vava pour leurs nombreux et efficaces sauvetages de chapeau, et à Driss, le camarade de bureau idéal.

Parlant de bureau, j'ai eu à assister malgré moi (!) à des nombreuses discussions entre Philippe et Fouad : je tiens à dire ici comment j'ai été impressionné positivement par leur engagement envers leurs thésards, et leur sens de responsabilité en tant qu'encadrants.

Grazie agli Italo-Bulgari, agli Italo-Croati, Italo-Portoghesi, e... dovrei dire agli Italo-Francesi (eh Miskio!), e a tutti quelli che alla fine rimangono. Vero Ana?

Spaciba moi solnuchka!

Si Danielle n'avait pas été si forte et courageuse, ça aurait pu être une dernière année très différente. Je tiens à lui dire combien je l'admire, et comment elle est pour moi toujours un exemple.

Grazie infine al « family nucleus » ! E alle estensioni, parentali e non.

à R. Ammannati

Introduction

Le développement croissant du marché des appareils portables a entraîné de nombreux efforts pour améliorer les performances des sources d'alimentation de ces dispositifs. La communauté scientifique et la recherche industrielle ont ainsi contribué dans les trente dernières années à des progrès remarquables dans l'amélioration de la portabilité, la durée de vie, la puissance fonctionnelle des batteries rechargeables.

Cet intérêt dépend également de l'exigence de réduire progressivement le taux de pollution lié au fonctionnement et à la récupération des batteries usées : on assiste à une continuelle exploration de nouvelles voies « propres » dans le domaine du stockage de l'énergie. Dans ce cadre on peut comprendre l'engouement pour le développement de « batteries au lithium » à base d'éléments légers, non polluants, et dotés d'une grande densité d'énergie massique. Sous ce nom on désigne une classe de technologies dont le point commun est d'exploiter les remarquables propriétés de l'élément solide le plus léger du tableau périodique : le lithium.

Historique du développement des « batteries au lithium »

La grande densité d'énergie théorique, la légèreté, et la facilité d'ionisation du lithium métallique en font un matériau extrêmement prometteur dans le rôle d'électrode négative pour les batteries rechargeables. Pourtant, les premiers essais industriels sont décevants : dans les années 80, MOLI au Canada et Tanidran en Israël commercialisent des batteries composées d'une anode en Li métallique, d'un séparateur imbibé de liquide aprotique chargé en sel, et d'une cathode (MoS_2 et MnO_2, respectivement). Ces deux aventures industrielles se terminent par un échec. En effet, lors de la charge, le lithium métallique se dépose sous forme dendritique, et non pas de façon uniforme à la surface de l'électrode en métal (Figure 1).

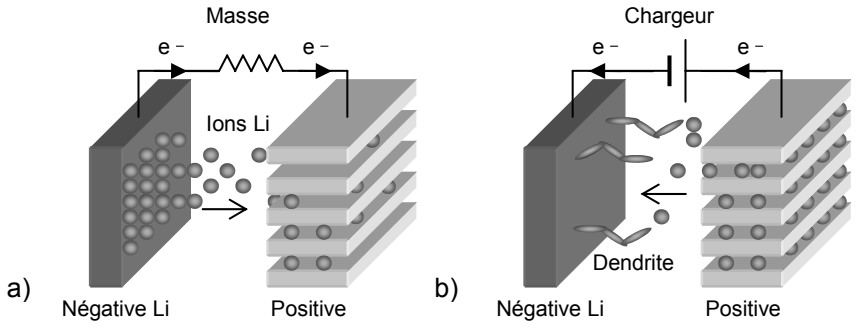


Figure 1 : Représentation schématique de décharge (a) et de recharge (b) pour une batteries utilisant une électrode négative métallique.

Les dendrites qui traversent l'électrolyte peuvent court-circuiter la cellule[1] et provoquer la perte de l'élément de batterie. Ces dépôts irréguliers peuvent également se casser en créant des micro agrégats isolés: au delà de la perte de capacité due à une partie du lithium qui ne participe plus au cyclage de la batterie, le lithium pulvérulent dans l'électrolyte liquide est très réactif, ce qui constitue un gros problème en termes de sécurité. Ces batteries ont été retirées du marché, et l'attention s'est focalisée sur des systèmes qui permettent d'éviter l'agrégation du lithium à l'état métallique, ceci au prix d'une perte en capacité massique.

Beaucoup d'efforts se concentrent sur le développement du principe « rocking chair » (Figure 2) : durant la décharge, les ions lithium basculent d'une électrode négative (un matériel d'insertion composé par des plans de graphite) à une électrode positive (typiquement $LiCoO_2$). Ils sont ensuite réinsérés dans l'électrode négative lors de la charge. Cette typologie de batterie, dite Lithium ion, représente aujourd'hui une des solutions les plus répandues pour tout dispositif électronique ou optoélectronique fonctionnant à température ambiante.

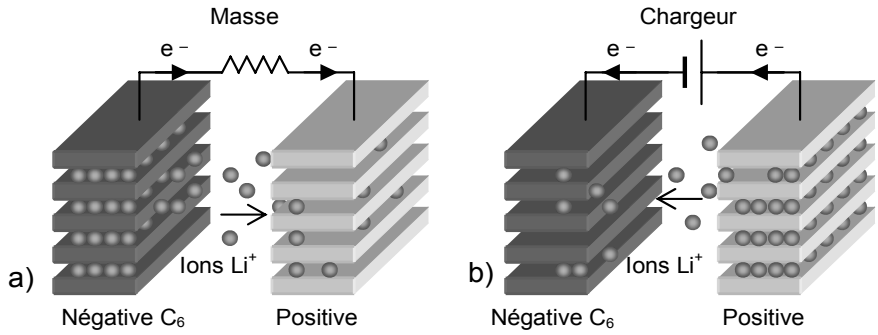


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium ion pendant la décharge (a) et la recharge (b).

[1] D.P Wilkinson, J.R Dahn, U. von Sacken, D.T Fouchard, Ext. Abstr., 178th Electrochem. Soc. Meeting, Seattle, 14-19 Octobre 1990.

Accumulateurs lithium métal électrolyte polymère (LMP)

Parallèlement s'annonce une voie qui ne renonce pas aux atouts du lithium métallique. En 1978 Armand propose d'utiliser de l'électrolyte polymère (dit aussi solid polymer electrolyte - SPE) à base de POE (poly oxyde d'éthylène) fondu chargé en sel de lithium pour des batteries à anode en lithium métallique[2,3].

En effet, la haute viscosité de ce polymère assure un blocage mécanique limitant la croissance dendritique, et son inertie chimique face au lithium diminue considérablement les risques de réaction explosive. La texture du polymère empêche les fuites d'électrolyte, et sa flexibilité permet de choisir une configuration (Figure 3) qui réunit les avantages d'une réalisation industrielle (possibilité de laminer ensemble les composantes en feuillets), et les critères géométriques qui optimisent les performances (grande surface et faible épaisseur de l'électrolyte).

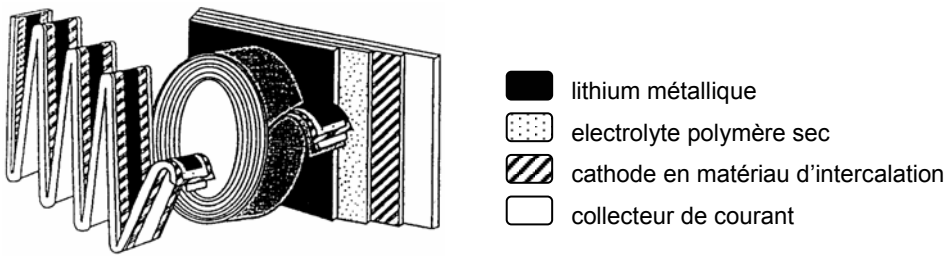


Figure 3 : Diagramme schématique des différentes géométries possibles pour une batterie basée sur les membranes en polymère composite[4].

Divers projets nationaux ont démarrés dans les années 90, aux USA (USABC), en Japon (NEDO) et en Europe (JOULE), pour lancer le développement de ces batteries LMP, avec la participation de nombreux industriels (Hydro Quebeq, 3M, Yuasa, et les français CEA, EDF et Bolloré). Actuellement, deux compagnies semblent être sur le point de pouvoir fournir des prototypes d'accumulateurs lithium métallique / électrolyte polymère fondu : Avestor (Canada – Etats-Unis), et Batscap (une filiale de EDF et Bolloré, en France).

Comme on peut le remarquer dans le tableau suivant la technologie lithium métal/SPE à base de polymère fondu se révèle extrêmement compétitive dans les applications qui

---

[2] M.B Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, Ext. Abst., Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, 20-22 Sept., 1978.

[3] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot in: P.Vashishta (Ed.), Fast transport in solids, North Holland, N.Y., 1979 p. 131.

[4] B.C. Tofield, R.M. Dell, J. Jensen, AERE Harwell Report 11261 (1984)

requièrent une grande capacité par unité de volume (véhicules électriques, véhicules hybrides, batteries de relève, UPS).

Type	Densité d'énergie pratique	Densité d'énergie théorique	Tension de l'élément	Durée de vie	Temps de charge	Auto-décharge
	Wh/kg	*Wh/kg*	*Volt*	*Cycles*	*h*	*% / mois*
Plomb	30-50	160	2	200-600	8-16	5 %
Ni-Cd	50-80	210	1,2	800-1500	1	20 %
Ni-Mh	60-120	190	1,2	300-800	2-4	30 %
Li-ion	110-160	390	3,6	500-1000	2-4	2 %
Li-métal	100-200	480	2,2-3,6	300-500	2-4	<0,3 %

Tableau 1 : Performances prévisionnelles d'un accumulateur Lithium Métal électrolyte Polymère (LMP) pour véhicule électrique comparées à d'autres batteries[5].

La température de fonctionnement (de 60°C à 80°C) limite pourtant le champ des applications aux grandes batteries, en excluant notamment le marché du portable.

En raison de cette limite intrinsèque, une nouvelle voie, qui tente d'associer les avantages du polymère sec avec la conductivité supérieure des électrolytes liquides, est très étudiée depuis la fin des années 90.

Le principe consiste à imbiber une matrice en polymère avec de l'électrolyte liquide. Cet électrolyte est composé d'un liquide aprotique pour ne pas engendrer une dégradation du lithium. On utilise typiquement de l'éthylène carbonate (EC), du propylène carbonate (PC), du diméthyle carbonate (DMC), et leur combinaisons, chargés en sel de lithium. Cette membrane séparatrice imbibée, dite électrolyte polymère gélifié (gelified polymer electrolyte - GPE), gonfle en se gélifiant et est conductrice à l'ambiante : elle doit à la fois assurer une bonne tenue mécanique, une bonne conductivité, et une excellente stabilité chimique face au lithium.

[5] http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur

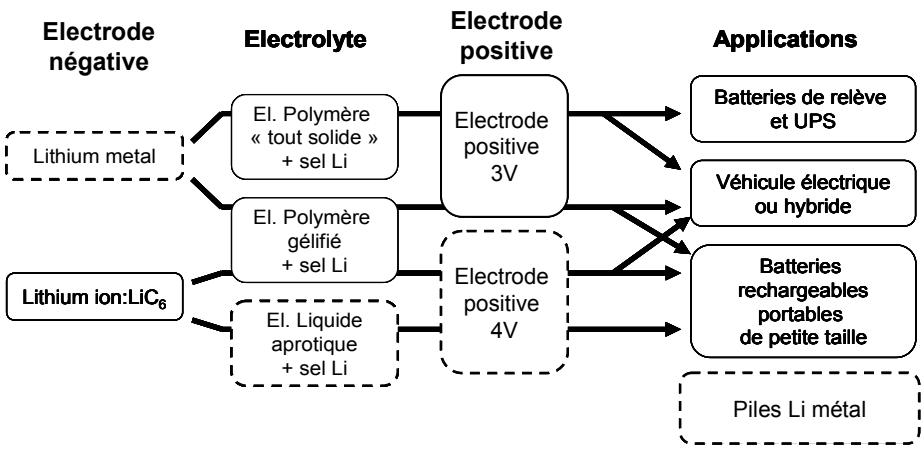


Figure 4 : Electrolyte polymère pour les applications en batterie[6]. En pointillé, les composants d'une pile non rechargeable à base de lithium métal.

Ces membranes ouvrent les portes du marché du portable (Figure 4), mais sont loin d'être optimisées pour une production industrielle.

C'est dans ce cadre qu'un projet pour le développement d'Accumulateurs Lithium Electrolyte Polymère gélifié (ALEP) à été approuvé par le Ministère de l'Education Nationale en 2001, au démarrage de cette thèse.

Objectifs de la thèse

Les facteurs limitants pour les performances des batteries lithium métal sont principalement liés à des croissances dendritiques sur l'anode durant la recharge, qui sont liés à l'interface électrolyte/ lithium métallique. Mon étude porte sur cette interface, que j'ai caractérisée par des méthodes électrochimiques, et observé *in situ* par visualisation optique grâce à un montage approprié.

D'autres études dans le cadre du projet ALEP ont été conduites sur cette interface, en particulier par des outils de microscopie électronique à balayage (MEB) au LRCS d'Amiens, et des études électrochimiques au Madirel de Marseille.

Je présenterai dans le premier chapitre du manuscrit un résumé des études scientifiques qui modélisent les mécanismes à l'origine du déclenchement de la croissance dendritique, pour des grandes et des faibles densités de courant ; je traiterai également les études conduites sur l'interface, en présentant les modèles courants pour la structuration d'une couche de passivation à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode métallique.

---

[6] M. Gauthier et. Al. J. Power Sources **54** 163-169 (1995)

Dans un deuxième chapitre je détaillerai les techniques de caractérisation utilisées, impédancemétrie et visualisation *in situ*, ainsi que les méthodes utilisées pour contourner l'extrême dispersion des données.

Si l'objectif général reste l'étude de cellules basées sur la technologie électrolyte polymère gélifié, les résultats acquis sur le système à base de polymère fondu représentent un élément précieux de comparaison. Les chapitres centraux traiteront des résultats principaux de la thèse : le Chapitre 3 sur nos techniques de visualisation *in situ* appliquées aux SPE, le Chapitre 4 sur la caractérisation de cellules gélifiées en géométrie « sandwich » par des méthodes électrochimiques, et le Chapitre 5 sur nos tentatives d'exploiter l'approche de visualisation *in situ* sur des cellules à base de GPE.

Les conclusions finales seront recueillies dans un 6me chapitre.

Table des matières

1. Contexte de l'étude 4
1.1. Croissance dendritique 4
1.1.1. Modèle simple pour une cellule soumise à une polarisation 5
1.1.2. Modèle de J.-N. Chazalviel 10
1.1.3. Croissance dendritique dans un système Li/polymère 12
1.2. Observation de la croissance dendritique sur des électrodes de lithium. 18
1.2.1. Visualisation de la croissance dendritique 18
1.2.2. Mesures in situ des paramètres physico-chimiques de l'électrolyte 28
1.3. L'interface lithium / électrolyte polymère 35
1.3.1. Modèles de la couche de passivation (SEI, PEI) à l'interface 35
1.3.2. Etudes de l'interface et de la couche de passivation 41
2. Montage expérimental 52
2.1. Les cellules dites « sandwich » 52
2.1.1. Cellules sandwich symétriques SPE 53
2.1.2. Cellules sandwich symétriques GPE 56
2.2. Technique de visualisation in situ. 60
2.2.1. Les cellules de visualisation à base de SPE. 60
2.2.2. Les cellules de visualisation avec GPE. 64
2.2.3. Le montage optique. 67
2.3. Mesures électrochimiques : l'appareillage expérimental. 71
2.4. Traitement des données 72
2.4.1. Dispersion sur les cellules sandwich SPE 72
2.4.2. Dispersion sur les cellules sandwich GPE 73
2.4.3. Traitement de données 74
3. Cellules à base de polymère fondu 76
3.1. Visualisation dans des cellules symétriques à base de POE chargé en $Li^+[CF_3\text{-}SO_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2]^-$ 76
3.1.1. Stabilisation en vieillissement : signal lumineux et interface 76

3.1.2. Comportement en polarisation à des densités de courant élevées. 81
3.1.3. Comportement en polarisation à des densités de courant faibles. 86
3.1.4. Tentatives d'amélioration de la pureté de l'électrolyte. 86
3.2. Visualisation dans des cellules symétriques à base de POE chargé en Li^+ $[C_6H_4 C_5H_4 (CN)_4]^-$ 87
3.2.1. Stabilisation du signal et de R_i. 87
3.2.2. Comportement en polarisation 90
3.2.3. Conclusions sur la partie de visualisation 96
3.3. Caractérisation électrochimique de cellules symétriques « sandwich »: différents couples lithium/SPE. 97
3.3.1. Comparaison entre SPE de différente formulation (Groupe A) 97
3.3.2. Comparaison entre différents types de lithiums (Groupe B) 104
4. Cellules à base de polymère gélifié 111
4.1. Cellules sandwich symétriques : caractérisation en vieillissement 112
4.1.1. Caractérisation des cellules vieillies à 20°C par impédancemétrie 112
4.1.2. Etude des cellules à 55°C. 119
4.1.3. Conclusions sur le vieillissement des cellules symétriques gélifiées de type « sandwich » 121
4.2. Cellules sandwich symétriques : polarisation. 122
4.2.1. Evolution du potentiel, comparaison avec un électrolyte SPE. 122
4.2.2. Démarrage d'une polarisation 123
4.2.3. Etudes au cours de polarisations longues (en mode dynamique). 129
4.2.4. Tests et polarisations courtes, contributions ohmiques et de Nernst. 131
4.3. Etudes sur cellules à 3 électrodes. 134
4.3.1. Evolution des différentes contributions au potentiel total. 136
4.3.2. Analyse par impédance de l'évolution de la partie ohmique. 142
4.4. Court circuit des cellules 144
4.4.1. Etude post mortem de cellules sandwich symétriques : images MEB et spectroscopie infrarouge. 145
4.5. Conclusions sur la polarisation des cellules symétriques « sandwich » à base de l'électrolyte GPE 148
5. Cellules de visualisation symétriques gélifiée 151
5.1. Etude de l'électrolyte en cours de polarisation 151
5.1.1. Etablissement d'un gradient de concentration stationnaire 152

5.1.2. Evaluation de la distribution de la densité de courant locale 154
5.2. Croissance dendritique. 157
5.2.1. Déplacement du front dendritique 157
5.2.2. Calcul du coefficient de diffusion 158
5.2.3. Dégradation de la cellule 159
6. Conclusion générale 163
Références bibliographiques 167

1. Contexte de l'étude

Le nom « dendrite » dérive de l'aspect arborescent du dépôt (en grec, arbre = *δενδρος*), qui peut prendre une forme linéaire et pointue « à aiguille », se développer en structure ramifiée, ou encore former un véritable dépôt de mousse poreuse.

Une compréhension de la croissance dendritique comporte un enjeu considérable, puisqu'il s'agit de régler un des inconvénients majeurs des accumulateurs à électrode négative en lithium métallique. Un nombre très grand d'études ont paru depuis trente ans sur ce sujet, la sélection qui suit n'a pas le but d'être exhaustive. Je présenterai d'abord un modèle simple de ce qui survient dans la cellule au cours d'une polarisation (§1.1). Cela rendra compte des nombreux efforts mis en place pour visualiser *in situ* et *ex situ* non seulement la croissance en elle-même (§1.2.1), mais également les cartes de concentration des ions dans l'espace inter électrodes (§1.2.2).

L'interface joue également un rôle crucial. En particulier, la surface du lithium métallique dès contact avec l'électrolyte se recouvre rapidement d'une couche de passivation qui influe considérablement sur les performances de la batterie. Je détaillerai les modèles existants sur la structure de cette couche (§1.3.1) et les différentes techniques actuellement utilisées pour la caractériser (§1.3.2).

1.1. Croissance dendritique

On dépose un métal par voie électrochimique en imposant un courant ou une différence de potentiel dans une cellule électrochimique remplie d'une solution contenant le sel du métal. A l'électrode positive on assiste à un dépôt métallique selon la réaction :

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M^0_{\text{déposé}}$$

Où M^{z+} est le ion métallique, $z+$ sa charge, et e^- l'électron. A l'électrode négative la réaction inverse a lieu.

Dans certaines conditions, au lieu d'un dépôt compact, on observe des structures métalliques dont la morphologie dépend de nombreux paramètres. Beaucoup d'efforts ont été

consacrés à la compréhension des mécanismes physiques qui régissent la morphologie de ces dépôts. Je me limiterai ici à aborder un modèle qui rend compte des raisons physiques du déclenchement d'une croissance dendritique, et de la vitesse de croissance du front du dépôt.

Pour ce faire, je propose dans un premier paragraphe introductif (§1.1.1) d'expliquer les phénomènes qui ont lieu dans une cellule électrochimique soumise à une polarisation à courant constant. Dans un deuxième paragraphe (§1.1.2) je présenterai un modèle, celui de J.-N.Chazalviel, qui explique comment l'évolution de la concentration dans l'électrolyte influe sur le déclenchement de la croissance dans le cas d'électrolytes binaires aqueux. Enfin, je montrerai dans le paragraphe §1.1.3 comment le modèle s'applique également dans le système lithium électrolyte polymère.

1.1.1. Modèle simple pour une cellule soumise à une polarisation

Imaginons une cellule simple constituée de deux électrodes métalliques planes et parallèles, entre lesquelles se trouve l'électrolyte. Celui-ci contient une solution diluée du sel du métal composant les électrodes. On considère que cet électrolyte se comporte idéalement, c'est-à-dire que ses propriétés de transport ne dépendent pas de la concentration. On néglige les éventuels gradients de température dans la cellule. En traitant les électrodes comme des plans infinis dans les directions y et z (Figure 1-1) distant de L, et en se limitant au cas de dépôt uniforme, la seule cordonnée spatiale pertinente est x.

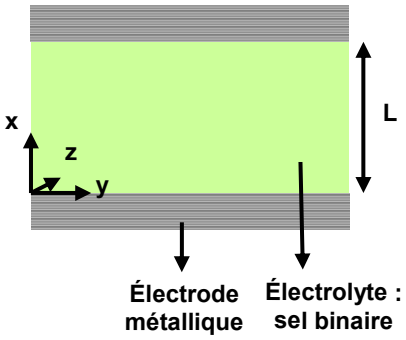


Figure 1-1 : Représentation schématique de la cellule : le paramètre spatial pertinent est dans la direction perpendiculaire aux plans des électrodes et varie de x=0 à x=L. La concentration ionique est homogène partout.

On veut maintenant obtenir le profil de la concentration ionique $C(t,x)$ qui évolue dans cette cellule lors d'une polarisation en mode galvanostatique, en connaissant la densité de courant J imposée, les paramètres géométriques de la cellule, et la concentration initiale C_0 de l'électrolyte.

La concentration ionique C est obtenue en tenant compte de la condition d'électroneutralité :

$$C \approx z_a C_a \approx z_c C_c \qquad \textit{Équation 1-1}$$

où C_a (C_c) et z_a (z_c) sont la concentration et la charge des anions (des cations respectivement).

L'équation de diffusion à une dimension est très simple:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad avec \qquad D = \frac{D_a\mu_c + D_c\mu_a}{\mu_a + \mu_c} \qquad \textit{Équation 1-2}$$

où D est le coefficient de diffusion ambipolaire, μ_c (μ_a) et D_c (D_a) sont la mobilité et le coefficient de diffusion cationiques et anioniques respectivement.

On suppose que les positions de l'anode et de la cathode ne varient pas pendant la polarisation, tout comme leur forme et leur dimension. On place la cathode à x = 0 et l'anode à x = L. La seule réaction aux électrodes est la dissolution du métal à l'anode et le dépôt à la cathode : les anions ne participent pas à la réaction aux électrodes. La densité de courant aux interfaces n'est donc due qu'aux cations, ce qui nous permet d'aboutir aux conditions aux limites :

$$-D\frac{dC_c}{dx} - \mu_c C_c \frac{dV}{dx} = \frac{J}{z_c e} \qquad \textit{Équation 1-3}$$

$$-D\frac{dC_a}{dx} + \mu_a C_a \frac{dV}{dx} = 0 \qquad \textit{Équation 1-4}$$

ce qui revient à l'équation suivante si on élimine le terme dépendant du potentiel :

$$\frac{\partial C(x=0)}{\partial x} = \frac{-J}{eD(1+\frac{\mu_c}{\mu_a})} \qquad \textit{Équation 1-5}$$

Cette équation détermine la variation de concentration à proximité de la cathode (c'est-à-dire de l'électrode de dépôt, là où x = 0).

La concentration initiale C_0 à t=0 est homogène partout,

$$C(x,t=0) = C_0 \quad , \forall x \qquad \textit{Équation 1-6}$$

et on exige sa conservation sur l'ensemble de la cellule à tout moment :

$$\frac{1}{L}\int_0^L C(x,t)dx = C_0 \qquad \textit{Équation 1-7}$$

A partir de ces équations, on peut calculer l'évolution du profil de concentration ionique en connaissant les données initiales suivantes : le coefficient de diffusion *D*, la concentration initiale C_0, l'écart entre les électrodes *L* et la densité de courant *J*.

Au cours d'une polarisation la concentration ionique à l'anode (cathode) va augmenter (diminuer) sous l'effet du gradient de concentration et du champ électrique (Figure 1-2). Les profils des anions et des cations se suivent pour garantir l'électroneutralité du système. La pente ($\delta C/\delta x$) au voisinage de l'interface dépend à la fois de la densité de courant et du coefficient de diffusion : plus le coefficient de diffusion *D* est petit, et plus on polarise à une densité de courant élevée, plus la variation de la concentration est importante.

L'évolution dans le temps montre une évolution des écarts à la concentration d'équilibre qui se fait depuis les interfaces vers le centre de la cellule. Selon la densité de courant appliquée on se place dans deux régimes possibles: en polarisant à une densité de courant « suffisamment faible » vis-à-vis des paramètres spécifiques de la cellule, le système se stabilise en atteignant un profil de concentration stationnaire. En polarisant à forte densité de courant, on tombe dans un autre régime qui lui aboutit à un comportement critique[1].

En effet, à basse densité de courant le système progresse vers une situation où le gradient de concentration traverse la cellule et se stabilise en équilibre dynamique (Figure 1-2). Le temps nécessaire pour atteindre cet état stationnaire (t_{stat}) ne dépend que du coefficient de diffusion *D* et de la distance entre les électrodes *L* :

$$t_{stat} = \frac{L^2}{4D} \qquad \textit{Équation 1-8}$$

ce qui représente le temps nécessaire à l'excès (où au défaut) d'espèces ioniques pour diffuser sur la longueur d'une demi cellule (L/2).

[1] H.J.S. Sand, Phil. Mag., **1** 45 (1901).

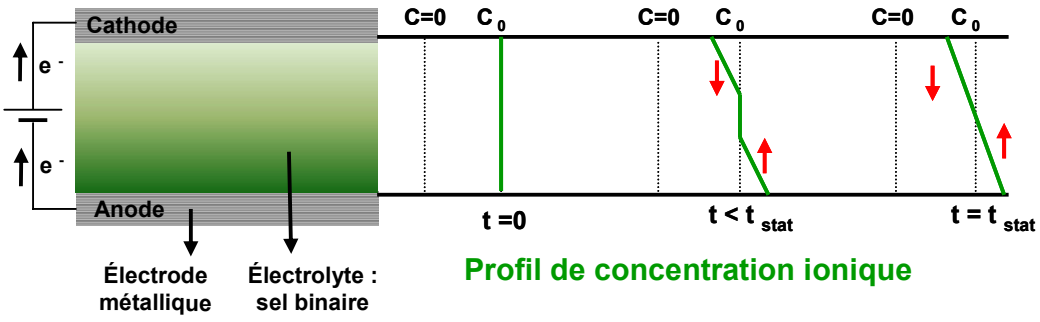


Figure 1-2 : Evolution schématique du profil ionique : initialement égale à C_0 partout, la concentration pendant la polarisation montre des écarts antisymétriques qui se stabilisent par diffusion jusqu'à atteindre un profil stationnaire au bout d'un temps t_{stat}.

A forte densité de courant, le système évolue différemment. En effet, si la pente ($\delta C/\delta x$) est suffisamment forte, c'est-à-dire si :

$$\frac{\delta C(x=0)}{\partial x} > 2C_0 L \qquad \textit{Équation 1-9}$$

la concentration ionique tombe à zéro au bout d'un temps dit temps de Sand[1] (τ_s).

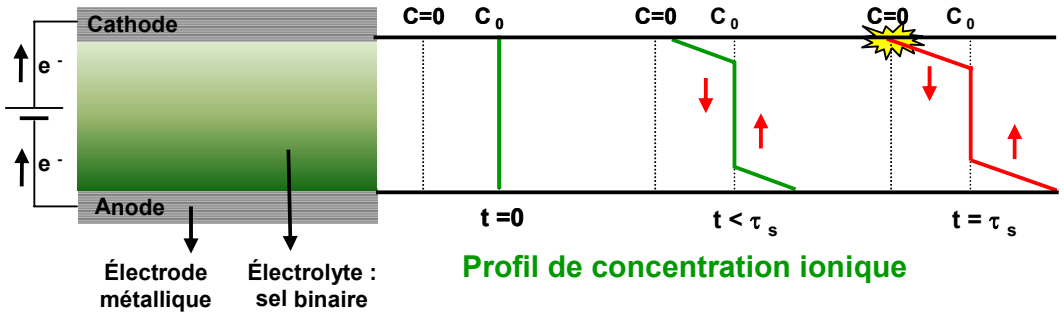


Figure 1-3 : Evolution schématique du profil ionique : à $t = \tau_s$ la concentration tombe à zéro à la cathode.

On peut calculer la densité de courant limite au delà de laquelle se vérifie ce comportement critique :

$$J^* = \frac{2eC_0 D}{t_a L} \qquad \textit{Équation 1-10}$$

où t_a est le nombre de transport anionique, défini comme :

$$t_a = \frac{\mu_a}{\mu_a + \mu_c} = (1 - t_c) \qquad \textit{Équation 1-11}$$

où t_c est le nombre de transport cationique défini de la même façon :

$$t_c = \frac{\mu_c}{\mu_a + \mu_c} = (1 - t_a)$$ *Équation 1-12*

Pour une densité de courant J supérieure à la densité de courant critique J^*, le temps de Sand τ_s pour lequel la concentration ionique tombe à zéro à la cathode est:

$$\tau_s = \pi D \left(\frac{C_0 e}{2 J t_a} \right)^2$$ *Équation 1-13*

On décrit donc un système simple grâce à un ensemble de paramètres chimiques (concentration initiale C_0, nombre de transport anionique t_a et coefficient D de l'électrolyte) et géométriques (distance L entre les électrodes). Ces seuls paramètres permettent de prévoir l'évolution des profils de concentration dans la cellule polarisée à une densité de courant J.

Sans vouloir montrer ici la forme du potentiel dans tout l'espace inter électrode en fonction du temps[2,3], on peut calculer l'évolution du potentiel *aux bornes* de la cellule au cours d'une polarisation galvanostatique, ce qui correspond au potentiel mesuré au cours d'une telle polarisation.

On retrouve un comportement qui diffère selon les cas de figure mentionnés. En effet, on peut décomposer le potentiel en une partie ohmique V_{ohm} *(*$=R_{int} \cdot I$, où R_{int} est la résistance interne de la cellule*)*, et en un terme dit « potentiel de polarisation » ou terme de Nernst, qui dépend de l'écart de concentration aux électrodes. Le potentiel total, en négligeant la surtension d'activation à l'interface, est :

$$V(t) = \mathrm{V}_{\mathrm{ohm}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C(t, x = 0_{ou} L)}{C_0} \right)$$ *Équation1-14*

En supposant que la résistance interne de la cellule ne varie que très peu au cours de la polarisation, la variation du potentiel dans le temps dépend du terme de Nernst qui évolue avec la variation du profil de concentration discutée précédemment (Figure 1-4).

---

[2] J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. A, **42**, 7355 (1990)

[3] C. Monroe, J. Newman, J. of Electrochem. Soc., **150** A1377-A1384 (2003).

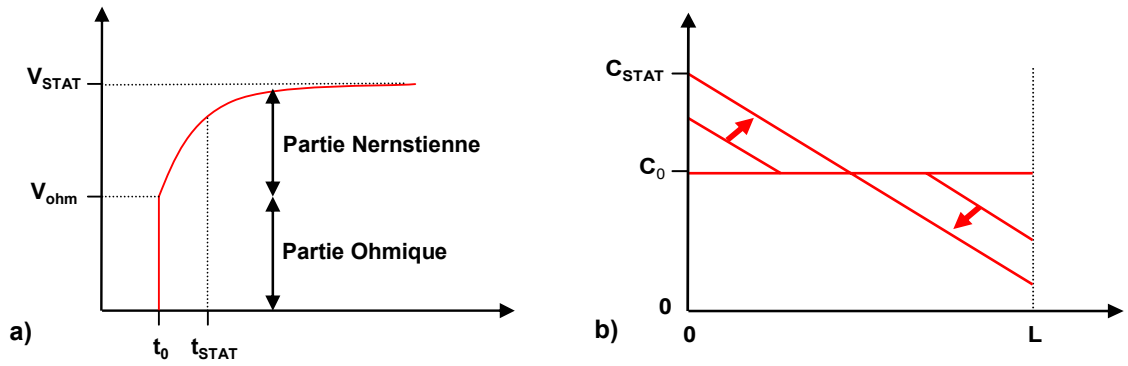


Figure 1-4 : Cas d'une polarisation à J<J. (a) Le potentiel, initialement égal à V_{ohm} (à t=0 la concentration est égale à C_0 partout, donc le terme de Nernst est nul), augmente avec l'écart croissant de la concentration aux électrodes, puis se stabilise au bout d'un temps $t = L^2/4D$. (b) L'évolution du profil de t=0 à $t=t_{stat} = L^2/4D$.*

L'excès (où le défaut) d'ions s'étale dynamiquement par diffusion vers le centre de la cellule en un temps $t = \ell^2/D$, où ℓ est la longueur de diffusion.

Dans le cas d'une polarisation à une densité de courant inférieure à la densité de courant critique J*, le terme de Nernst se stabilise quand le profil de concentration a atteint l'état stationnaire, c'est-à-dire quand la longueur de diffusion est égale à celle d'une demi cellule *L/2* (Figure 1-4). Dans le cas d'une polarisation à forte densité de courant (supérieure à J*), au bout du temps de Sand, comme on l'a vu, la concentration ionique devient nulle à la cathode, ce qui provoque une divergence du potentiel (Figure 1-5).

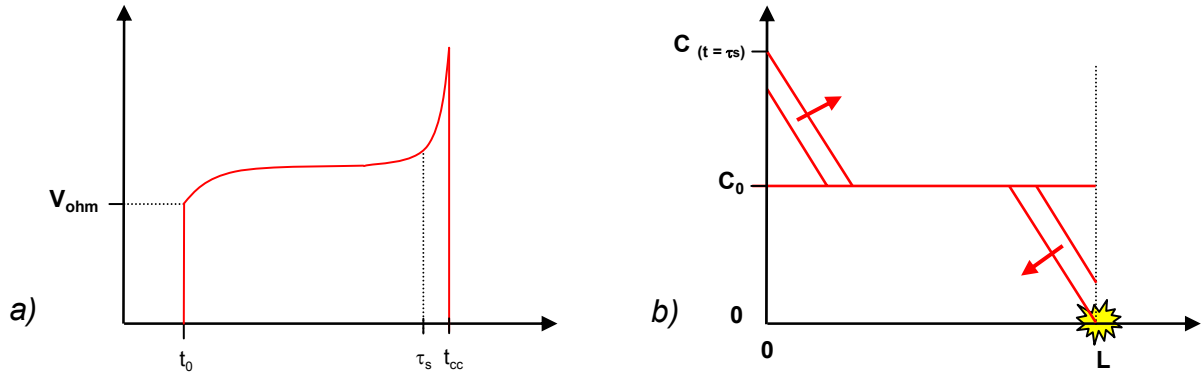


Figure 1-5 : Cas de polarisation à J>J. (a) Le potentiel diverge au temps de Sand τ_s. (b) L'origine de la divergence du potentiel : la concentration ionique tombe à zéro au temps de Sand.*

1.1.2. Modèle de J.-N. Chazalviel

Un modèle[2] a été proposé par J.-N. Chazalviel dans les années 90, permettant de préciser les mécanismes à l'origine de la croissance dendritique dans l'électrodéposition d'un métal à partir d'un électrolyte binaire dilué. Ce modèle a été confirmé expérimentalement,

notamment dans le cas d'électrolytes à base de sulfate de cuivre, par des expériences dont je parlerai plus tard.

A partir du modèle décrit dans le paragraphe précédant (§1.1.1), on peut calculer séparément les évolutions des concentrations anioniques et cationiques sans imposer la condition d'électroneutralité. Le résultat de ces calculs indique que, dans un temps proche du temps de Sand, la concentration anionique tombe à zéro. Mais la concentration cationique, elle, reste non nulle en créant une zone de charge d'espace positive aux alentours de la cathode où $z_aC_a << z_cC_c$ (Figure 1-7).

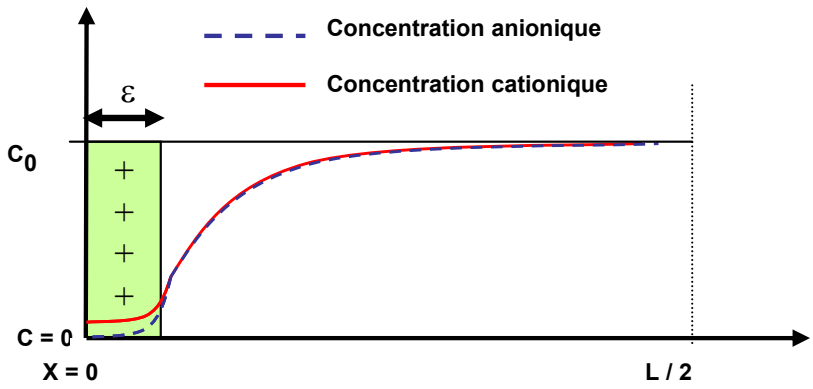


Figure 1-6 : Représentation schématique de la zone de charge d'espace qui vient se former en régime de forte densité de courant. En trait plein la concentration cationique, en pointillé la concentration anionique.

Cette zone chargée positivement, d'une épaisseur ε, induit un champ électrique très grand : Chazalviel a prédit que cette situation non physique induit une instabilité du dépôt, qui se traduit par une croissance dendritique. Le modèle prévoit également que la pointe des dendrites se déplace en suivant le front des anions, à une vitesse $v = \mu_a E$.

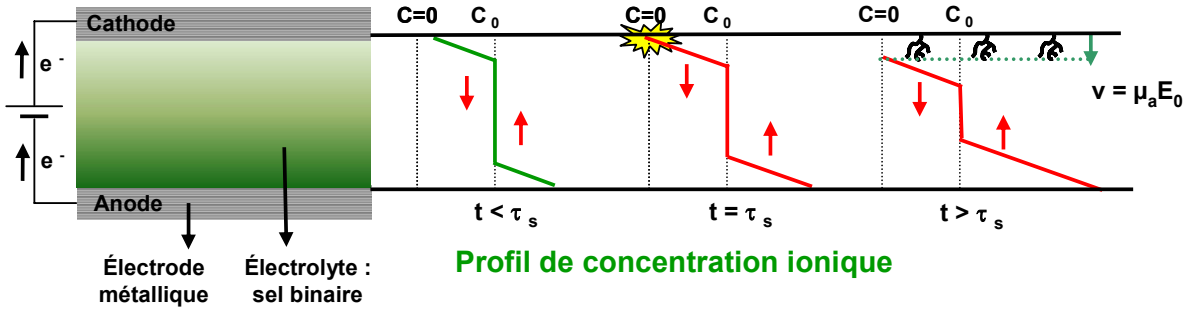


Figure 1-7 : Evolution schématique du profil anionique : à $t=\tau_s$ la concentration anionique tombe à zéro à la cathode. La croissance dendritique suit le front d'une charge d'espace qui évolue avec la migration des anions.

Ce modèle a été amplement vérifié expérimentalement[4,5,6], en particulier grâce à des expériences de visualisation *in situ* basées sur l'étude de l'électrolyte d'une cellule contenant deux électrodes en cuivre, parallèles. L'espace entre les électrodes est rempli d'une solution aqueuse chargée en sel binaire (sulfate de cuivre). Ce sel a l'avantage d'être coloré, ce qui permet d'en détecter la concentration grâce à la mesure de la quantité de lumière absorbé en transmission. Par cette technique ont été observés les gradients de concentration compatibles avec le modèle discuté précédemment, ainsi qu'un déclenchement de la croissance au temps de Sand. On obtient une véritable « cartographie de la concentration » dans l'espace inter-électrodes.

L'existence d'un phénomène d'électro-convection dans l'électrolyte dû à la charge d'espace autour des pointes des dendrites a également pu être vérifié[5,6] sur ce type de cellule (*remarque* : la convection n'est pas prise en compte par le modèle de Chazalviel).

Il y a eu bien évidemment le souci de vérifier si ce modèle était adapté au système lithium métal / électrolyte polymère : ceci a été le sujet d'une thèse[7], qui a confirmé le parallèle de ces deux systèmes, et dont je décrirai les résultats principaux (§1.1.3) sur la compréhension du déclenchement de la croissance dendritique dans les systèmes lithium/ électrolyte polymère.

Il faut remarquer que ce modèle ne s'applique que dans le cas d'une polarisation à des fortes densités de courant, où l'on va vers un comportement critique.

1.1.3. Croissance dendritique dans un système Li/polymère

Le modèle de Chazalviel apporte un cadre général pour la croissance dendritique à des densités de courant supérieures à une densité de courant critique J^*. Il a été conçu pour expliquer un système très simple, il est tout à fait légitime de se demander si ses conclusions sont adaptables à un système plus compliqué, tel que celui du Lithium / électrolyte polymère. En particulier certaines simplifications, par exemple l'hypothèse que les propriétés de transport ne dépendent pas de la concentration, sont des approximations beaucoup plus éloignées du cas réel pour ces systèmes, ce qui rend tout à fait non triviale l'exportation du modèle.

On considère pour l'instant uniquement le cas d'un électrolyte à base de polymère « tout solide » fondu (SPE), chargé en sel avec un rapport molaire de O/Li entre 20 et 30. Le cas

---

[4] V. Fleury, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France (1991).

[5] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, Phys. Rev. Lett. **68** 2492 (1992).

[6] V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, Phys. Rev. E **48** 1279 (1993).

[7] C. Brissot, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France (1998).

d'un électrolyte gélifié (GPE), étant composé d'un système mixte non homogène et non pas d'un liquide visqueux, est plus complexe et sera discutée au chapitre 4 de cette thèse.

Au cours de son travail de doctorat, Claire Brissot a observé par des techniques de cartographie optique *in situ* des cellules symétriques Li / électrolyte polymère fondu /Li au cours de plusieurs polarisations[7,8,9,10,11]. Cette technique de visualisation, qui sera détaillé plus tard, permet de suivre optiquement la croissance des dendrites, mais aussi de suivre les variations de la concentration dans l'électrolyte, avant et après le déclenchement de la croissance dendritique. En enregistrant le potentiel V aux bornes, on peut corréler son évolution aux événements qui ont lieu dans la cellule : l'évolution des gradients de concentration et éventuellement le début d'une croissance dendritique. Ceci a permis de vérifier l'existence d'un temps de divergence et d'une densité de courant critique J^* compatibles avec le modèle de Sand. Les deux régimes de potentiel distincts (Figure 1-8) ont été également observés : dans le cas de polarisations à forte densité de courant la divergence du potentiel correspond bien à un déclenchement de croissance dendritique, dont le front avance à la vitesse des anions $v_a=\mu_a E$.

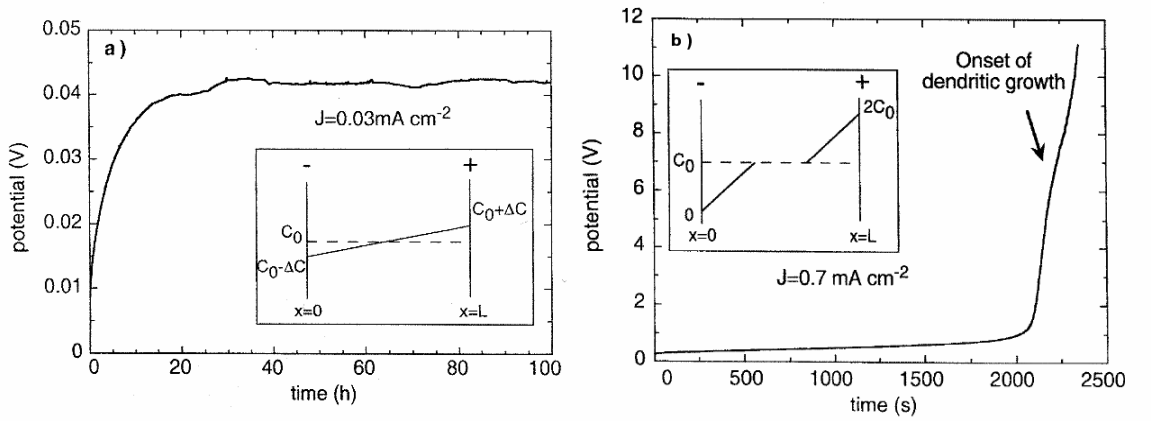


Figure 1-8 : Polarisation galvanostatique de cellules symétriques Li / POE fondu / Li. (a) L'évolution du potentiel pour une polarisation à J<J se stabilise quand la concentration a atteint un profil stationnaire. (b) A J>J* la concentration tombe à zéro au temps de Sand et on assiste à une divergence du potentiel. A noter les échelles différentes sur les deux figures. Figures d'après [9].*

---

[8] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **81-82** 925-929 (1999).

[9] M. Rosso, T. Gobron, C. Brissot, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **97-98** 804-806 (2001).

[10] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **94** 212-218 (2001).

[11] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. of Electrochem. Soc., **146** 4393-4400 (1999).

Des techniques de microspectrométrie Raman cofocale, ont aussi permis de suivre in situ l'évolution de la concentration dans l'espace inter électrode et seront discutées dans le paragraphe §1.2.2.

Le modèle semble donc bien vérifié dans le cas des cellules Lithium métal / électrolyte polymère : on pourrait alors penser qu'en se limitant pendant la recharge à une densité de courant faible, inférieure à J^*, on pourrait éviter la croissance dendritique. Malheureusement ce n'est pas le cas : même à des très faible densités de courants on observe des électrodépôts métalliques sous forme dendritique.

Une autre partie du travail de Claire Brissot[7,9] a été effectuée sur des cellules symétriques Li/SPE proches de la géométrie des batteries. Ces cellules montrent également les deux régimes de potentiel, et montrent aussi la présence de croissances dendritiques à des densités de courant inférieures à J^*, qui se signalent par un court circuit de la cellule sans aucun signe d'une divergence de potentiel.

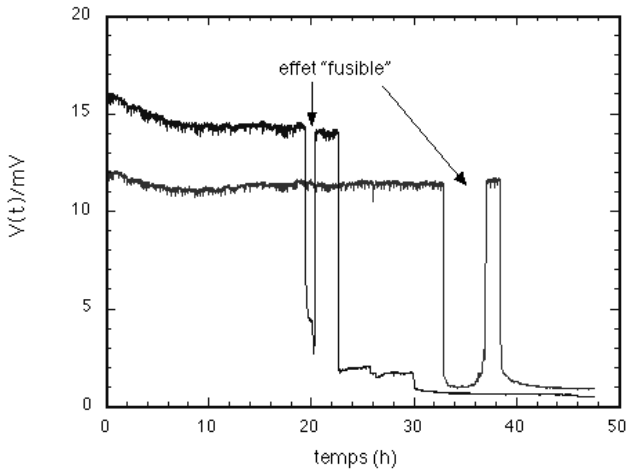


Figure 1-9 : Evolution de la tension aux bornes de deux cellules symétriques Li / POE fondu / Li, polarisées à $J=0,2\ mA{\cdot}cm^{-2}$.

La Figure 1-9 montre l'évolution du potentiel au cours d'une polarisation à une densité de courant J inférieure à la densité de courant critique J^*. Le potentiel se stabilise dans un temps de l'ordre de quelques minutes et reste ensuite dans son état stationnaire. Au bout d'un temps proche du temps de Sand on constate une chute du potentiel due à une ou à plusieurs dendrites qui traversent la cellule en la court-circuitant. Le potentiel revient parfois à sa valeur initiale. Ce phénomène curieux baptisé « effet fusible » mérite une petite digression.

Lorsqu'une dendrite provoque un court-circuit, elle canalise tout le courant qui traverse la cellule. Dans cette situation il se peut que la dendrite brûle et se coupe en fondant (d'où le

nom « effet fusible ») : dans ce cas on attend que le potentiel retrouve sa valeur d'avant le court-circuit.

Cet effet a été mis en évidence par Mickael Dollé *et al.*[12] au cours d'une expérience MEB *in situ* qui consiste à faire cycler à l'intérieur d'un MEB une cellule tout solide symétrique à base de Li/POE fondu. Au cours d'une polarisation galvanostatique, on a pu observer une dendrite qui a poussé suffisamment près de la coupe pour que le déplacement du polymère soit visible à la surface (Figure 1-10).

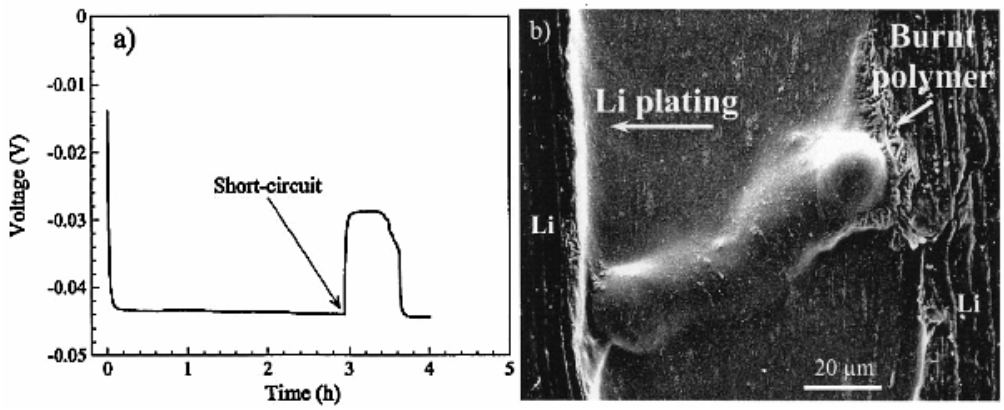


Figure 1-10 : (a) Evolution du potentiel négatif dans une cellule symétrique polarisée à 0,5 mA·cm^{-2}, (b) coupe de la même cellule après l'accident de potentiel. D'après[12].

L'intérêt de cette expérience est de corréler les mesures de potentiel aux images de l'avancement de la dendrite, ce qui permet de confirmer qu'au moment du retour du potentiel à sa valeur initiale on constate une dégradation du polymère autour de la pointe de la dendrite brûlée.

En polarisant à une densité de courant forte on peut enregistrer le temps de Sand (facile à déterminer grâce à la divergence du potentiel) : on s'attend à vérifier une relation linéaire avec l'inverse du carré de la densité de courant (*Equation 1-13*, page 9). A faible densité de courant, où l'on ne peut pas parler de temps de Sand (pas de divergence du potentiel), on peut par contre déterminer le temps qui correspond à la chute du potentiel quand une dendrite traverse la cellule (temps de court circuit, ou t_{cc}). En effet, dans une géométrie industrielle où l'épaisseur de l'électrolyte (c'est à dire la distance L entre les électrodes) est de quelques dizaines de microns, le temps de traversée d'une dendrite jusqu'au court circuit est très court, et le temps t_{cc} est très voisin du temps au bout duquel les dendrites ont commencé à pousser.

[12] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, *Electrochem. and Sol.-State Lett.,* **5** 286-289 (2002).

Les expériences de Claire Brissot, effectuées à faible densité de courant, ont mis en évidence (Figure 1-11) que le t_{cc} se comporte tout à fait comme le temps de Sand attendu, compte tenu des caractéristiques de l'électrolyte et des propriétés géométriques de la cellule.

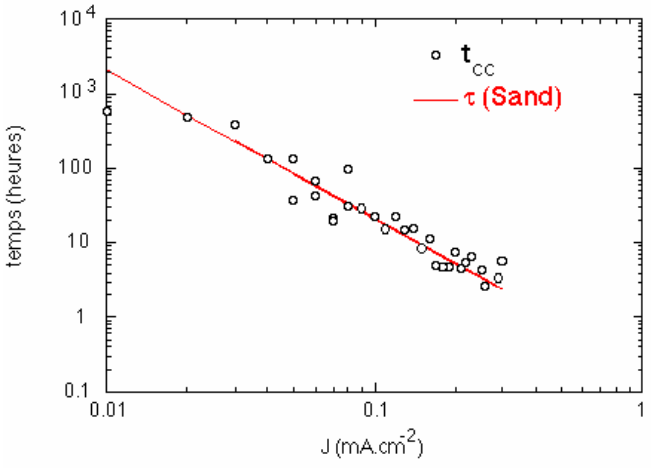


Figure 1-11 : Variation du temps de court circuit t_{cc} en fonction de la densité de courant J dans des cellules symétriques Li / POE fondu / Li à 80°C. La ligne pleine montre le temps de Sand ∝ 1/J².

Ceci semble indiquer que la croissance dendritique à $J < J^*$ a des similitudes avec un phénomène de type Sand, alors qu'on n'est pas dans des conditions où un tel phénomène peut avoir lieu.

Pour justifier cette dépendance, un modèle a été proposé[13], qui tient compte à la fois de l'effet des irrégularités présentes à la surface de départ, et de la petite distance entre les électrodes. D'une part, du fait de l'inhomogénéité de la surface, la densité de courant n'est pas uniforme. D'autre part, la distance entre les électrodes L est petite devant les autres dimensions de la cellule.

On peut alors diviser l'espace inter-électrodes d'épaisseur L et de longueur ℓ (avec $L << \ell$) en petites cellules unité de volume L^3 dans lesquelles la densité de courant locale est variable. La quantité de courant qui entre dans une telle cellule unitaire peut différer de la quantité qui sort en face. Ceci porte à la création de sources et de puits locaux, malgré la conservation de la densité de courant totale qui traverse la cellule.

[13] M. Rosso, E. Chassaing, J.-N. Chazalviel, T. Gobron, Electrochim. Acta **47** 1267-1273 (2002).

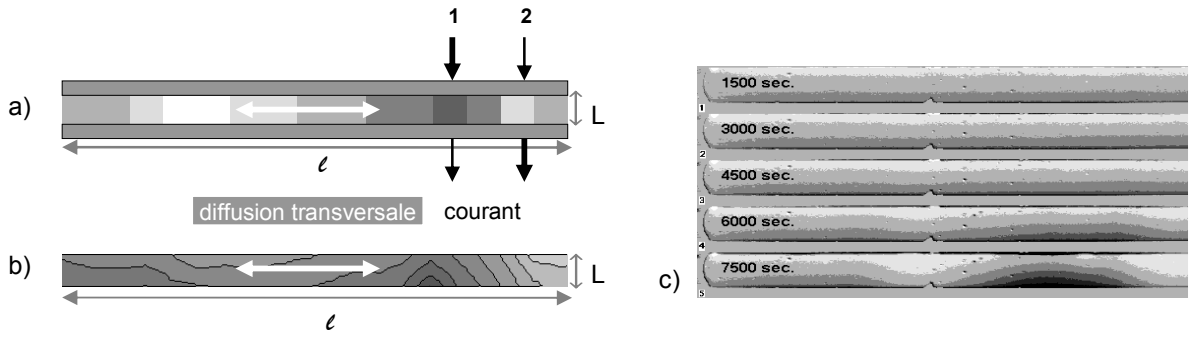


Figure 1-12 : (a) Schématisation du modèle : l'espace inter-électrodes d'épaisseur L et de longueur ℓ (L<<ℓ) divisé en petites cellules unité. La quantité de courant qui entre peut différer de la quantité qui en sort portant à la création de sources (1) et de puits (2) qui s'homogénéisent par diffusion transversale. (b) Résultat d'une simulation numérique[13]. (c) La vérification expérimentale dans une cellule Cu / $Cu^{++}SO_4^{--}$ / Cu, profils d'isoconcentration.

Pendant une polarisation à J < J* la concentration dans chaque cellule évolue jusqu'à atteindre le profil stationnaire en un temps $t_{stat} \approx L^2/4D$, mentionné précédemment, mais ce profil n'est pas forcement le même dans chacune des cellules unités, les fluctuations locales de J se répercutant sur les profils de concentration. A partir de cette situation, il est possible que le système évolue vers un autre état stationnaire dans lequel le système tend à s'homogénéiser par diffusion parallèlement aux électrodes (Figure 1-12/a-b). Le temps nécessaire pour atteindre ce nouvel état stationnaire est maintenant de l'ordre de ℓ^2/D, bien plus long que t_{stat}.

Les expériences pour vérifier ce modèle ont été conduites dans une cellule où la distance entre les électrodes L est très petite devant ℓ, leur longueur. Le montage se base sur un système simple, mentionné précédemment, constitué d'électrodes en cuivre et d'un électrolyte constitué d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Les résultats de ces expériences concordent avec le modèle (Figure 1-12/c) pour des densités de courant inférieures mais voisines de *J**.

Dans le cas du système Li / SPE, ce modèle a été proposé, mais n'a encore jamais été vérifié. On a supposé qu'il est à l'origine de la croissance dendritique à faible densité de courant. En effet un comportement type Sand dans la direction longitudinale pourrait expliquer la dépendance du temps de court circuit avec l'inverse du carré de la densité de courant. Et la plus grande inhomogénéité de la surface d'une électrode en lithium par rapport à une électrode en cuivre expliquerait le développement d'instabilités plus amples, à une densité de courant bien inférieure et non proche de *J**.

Il faut mentionner que d'autres modèles de croissance dendritique de lithium métallique ont été proposés. Par exemple une croissance par extrusion du métal mou à travers une couche de passivation stressée mécaniquement[14], ou une croissance de la dendrite par effet de pointe[3]. L'effet de pointe vient du fait que le champ électrique est plus fort au voisinage d'une pointe électrique chargée : une dendrite se trouve donc à un potentiel plus favorable au dépôt que le reste de la surface. A notre connaissance, cependant, ce modèle alternatif ne justifie pas la relation linéaire entre t_{cc} et $1/J^2$.

Si les études sur l'origine de la morphologie du dépôt et de son développement sont continuellement enrichi par des nouvelles contributions, le modèle Sand / Chazalviel fournit un cadre théorique cohérent et globalement vérifié pour expliquer le déclenchement de la croissance dendritique.

Je détaillerai maintenant les multiples techniques et expériences qui ont permis d'observer le dépôt dendritique et d'effectuer des analyses fines de l'évolution de la concentration dans l'électrolyte.

1.2. Observation de la croissance dendritique sur des électrodes de lithium.

Les techniques de visualisation, *in situ* et *ex situ*, permettent de corréler la morphologie du dépôt aux conditions auxquelles ce dépôt a eu lieu. Ceci apporte un outil très efficace pour tenter d'identifier les éléments limitant la croissance dendritique ; diverses options ont été testées en vérifiant l'efficacité de tel ou tel additif, sel, solvant, en observant directement les effets sur la croissance.

Je préciserai dans un deuxième paragraphe le cas d'expériences qui visent à observer l'évolution des profils de concentration. Pour ces études, une observation *au cours* de la polarisation nécessite d'expériences dédiées qui utilisent des techniques sensibles, directement ou indirectement, à la concentration.

1.2.1. Visualisation de la croissance dendritique

La technique la plus basique est celle d'une visualisation d'un dépôt dendritique ayant lieu dans une cellule en verre transparente. Les cellules peuvent être rectangulaires ou circulaires, mais en général il s'agit de cellules pseudo 2D, c'est-à-dire où le dépôt se fait entre deux

[14] J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, M. Arakawa, J. Pow. Sources, **78** 219-227 (1998).

plaques en verre très rapprochées, ce qui permet de bien observer la structure du dépôt et de fournir un support mécanique aux formes fragiles.

Un certain nombre d'observations sont valables pour la plupart des dépôts métalliques[15] :

- La croissance de dendrites lors d'une polarisation galvanostatique n'apparaît qu'après un certain délai (consistant avec un phénomène type Sand).
- Dans ces polarisations à courant constant la vitesse d'avancement du front des dendrites est constante et égale à la vitesse de dérive des anions. Ceci est aussi en accord avec le modèle de Chazalviel discuté plus tôt.
- La grande variété de formes dendritiques observées témoigne de l'importance de la nature et de la formulation de l'électrolyte, c'est-à-dire l'environnement chimique[16,17,19,21,22,26], qui joue un rôle crucial dans la morphologie du dépôt. Sans oublier naturellement les paramètre tels que la concentration[17,18], la densité de courant[18,20,22,23,24,25,28], la température[26,27], etc.

Pour ce qui est de l'influence d'autres paramètres, et de la réponse du système à d'éventuels inhibiteurs de la croissance dendritique, j'essaierai dans ce paragraphe de donner à la fois une perception des potentialités de certaines techniques d'analyse, mais aussi des résultats que ces techniques ont permis de confirmer.

Les études les plus poussées, qui engagent des techniques plus fines que la simple observation visuelle, seront présentées dans le paragraphe suivant (§1.2.2).

Techniques in situ

Voici une synthèse des résultats qui ont pu être recueillis en observant *in situ* la croissance dendritique du lithium métallique, dans des environnements divers.

Une approche courante dans la visualisation directe du dépôt est de faire varier un ou plusieurs paramètres de l'électrolyte pour analyser l'impact sur la croissance. En 1997 Osaka et al.[16] ont ainsi pu souligner l'influence de différents électrolytes sur la croissance dendritique du lithium métallique sur nickel.

L'expérience (Figure 1-13) consiste à déposer du lithium sur une surface plane de nickel à partir d'un sel de lithium ($LiClO_4$) dissout dans différents environnements organiques: un liquide aprotique (propylène carbonate, PC), du polymère fondu (poly oxyde éthylène, POE) et enfin du polymère gélifié (POE + PC). On accède à la fois à une information sur

[15] M. Rosso, E. Chassaing, V. Fleury, J.-N. Chazalviel, J. of Electroanal. Chem., **559** 165-173 (2003).

[16] T. Osaka, T. Homma, T. Momma, H. Yarimizu, J. of Electroanal. Chem., **421** 153-156 (1997).

l'uniformité du dépôt (homogène ou pas sur la surface de nickel), mais aussi à la présence plus ou moins marquée de croissance dendritique.

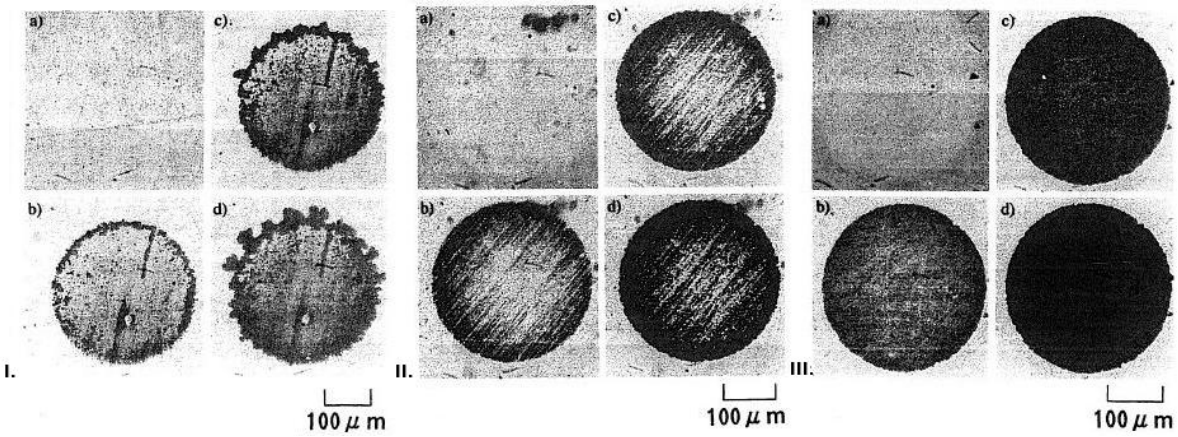


Figure 1-13 : Micrographies optiques du lithium déposé à 2,0 mA·cm^{-2} sur une électrode de nickel depuis un électrolyte à base de : (I) propylène carbonate, (II) POE_8 fondu, (III) POE_8+PC, tous chargés en $LiClO_4$ 1M. Images prises : (a) avant dépôt, (b) à 0,2 C·cm^{-2}, (c) à 0,5 C·cm^{-2}, (d) à 1,0 C·cm^{-2}. D'après [16].

L'étude montre que le système à base de polymère fondu permet de diminuer la croissance dendritique par blocage mécanique. Le système à base d'électrolyte gélifié semble également intéressant, car il couple à un effet limitant sur la croissance une meilleure homogénéité du dépôt (plutôt mauvaise en électrolyte polymère fondu à cause de la moindre conductivité de l'électrolyte).

Dans cette expérience, le dépôt se concentre préférentiellement sur les bords de la région active car cette géométrie génère une distribution inhomogène des lignes de courant. En général la géométrie où les électrodes sont parallèles est mieux définie.

Une autre étude[17] du même genre s'appuie sur cette technique pour identifier la meilleure composition de l'électrolyte gélifié, celle qui minimise la croissance dendritique (Figure 1-14). L'étude est effectuée in situ dans la cellule en verre déjà utilisée par Kahanda et al.[18] pour observer des dépôts de zinc. Dans cette cellule rectangulaire les électrodes sont parallèles : la géométrie est mieux définie car, comme on l'a dit, le dépôt ne subit pas des effets de bord.

Le dépôt semble être moins irrégulier quand l'électrode baigne dans un électrolyte *rigide* et *élastique*, qui d'un côté limite mécaniquement la croissance, et de l'autre est suffisamment mou pour assurer un bon contact avec l'électrode.

---

[17] T. Matsui, K. Takeyama, Electrochim. Acta **40** 2165-2169 (1995).

[18] G.L.M.K.S. Kahanda, M. Tomkiewicz, J. of Electrochem. Soc., **136** 1497-1502 (1989).

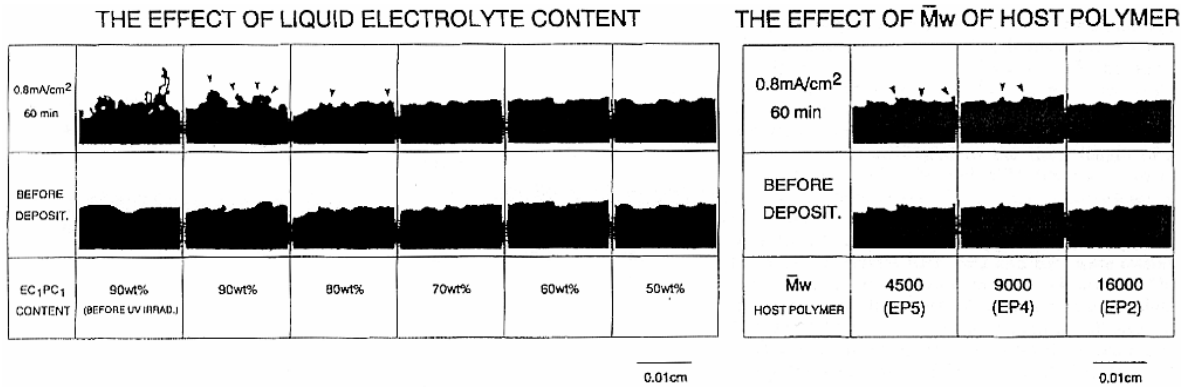


Figure 1-14 : Images du dépôt effectué dans l'expérience[17]. On observe l'influence bénéfique de la rigidité, en termes de petit pourcentage en masse d'électrolyte liquide, et de grande longueur de chaîne du polymère hôte, pour les mêmes valeurs des autres paramètres.

Les variables du système considéré par cette étude, constitué d'un polymère charpente dit « hôte » imbibé d'électrolyte liquide, sont la nature du polymère hôte, sa longueur de chaîne, le rapport entre sa propre masse et celle de l'électrolyte liquide, et la concentration en sel. L'amélioration des performances dans le cas d'une matrice hôte plus rigide mécaniquement a été constatée également par Tatsuma et al. [19]. En effet, une plus grande proportion d'agent réticulant rigidifie la structure et mène à des dépôts plus homogènes.

Claire Brissot[20] a observé la croissance dendritique dans une cellule symétrique Li/polymère fondu/Li en verre rectangulaire dans laquelle les électrodes sont parallèles. Le système à base de POE fondu chargé en sel de lithium est bien connu et constitue un bon système de référence.

Dans cette étude sont avancés les parallèles avec la croissance dans un milieu aqueux dilué : un délai est constaté avant le déclenchement de la croissance des dendrites, égal ou légèrement inférieur au temps de Sand, et leur avancement est proportionnel à la mobilité des anions. La morphologie du dépôt de lithium dépend de la densité de courant imposé : des formes allongées et fibrillaires se forment à des faibles densités de courant (de l'ordre de 0,2 $mA \cdot cm^{-2}$), alors qu'à des densité de courant intermédiaires (autour de 0,7 $mA \cdot cm^{-2}$) on observe plutôt des agglomérats arborescents, qui prennent la forme de mousses à des densité de courant fortes (1,3 $mA \cdot cm^{-2}$).

L'observation de l'ensemble de l'espace entre les électrodes permet également de mettre en évidence des phénomènes secondaires, tels que le déplacement physique de l'électrolyte en cours de polarisation. Ce déplacement est causé par l'expansion volumique de l'électrolyte, se

[19] T. Tatsuma, M. Taguchi, N. Oyama, Electrochim. Acta **46** 1201-1205 (2001).

[20] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, P. Baudry, S. Lascaud, Electrochim. Acta **43** 1569-1574 (1998).

densifiant suite à l'augmentation de concentration sur l'électrode positive et se contractant par phénomène inverse à l'électrode négative, ce qui entraîne un mouvement global de l'électrolyte. Ce mouvement est d'autant plus marqué quand la distance entre les électrodes est grande (et la densité de courant aussi). Ce déplacement peut avoir un effet nuisible, car les dendrites entourées par l'électrolyte visqueux sont emportées et se cassent en créant des particules de lithium pulvérulent non connecté, responsable à la fois d'une perte de capacité et d'une réactivité accrue aux impuretés.

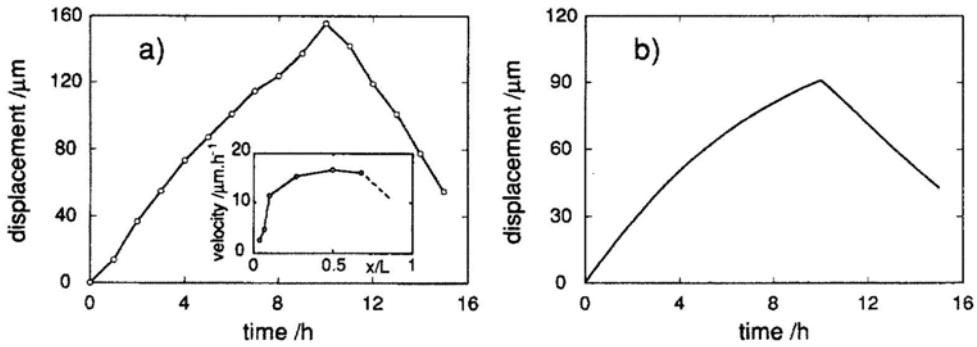


Figure 1-15: Mouvement de l'électrolyte: (a) déplacement d'une particule incorporée dans l'électrolyte durant deux polarisation successives à 0,1 et -0,2 mA·cm^{-2}. (b) Déplacement calculé pour les mêmes conditions. D'après[20].

D'autres expériences, plus récentes, évaluent l'utilisation de nouveaux électrolytes à base de liquides ioniques[21] : il s'agit de sels qui sont liquides à température ambiante, et qui ne nécessitent donc pas de solvant. La cellule est soumise à une polarisation alternée par cycles de courant inversé, pour simuler les conditions de charge et de décharge d'une batterie.

[21] P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp, J. Pow. Sources, **114** 277-284 (2003).

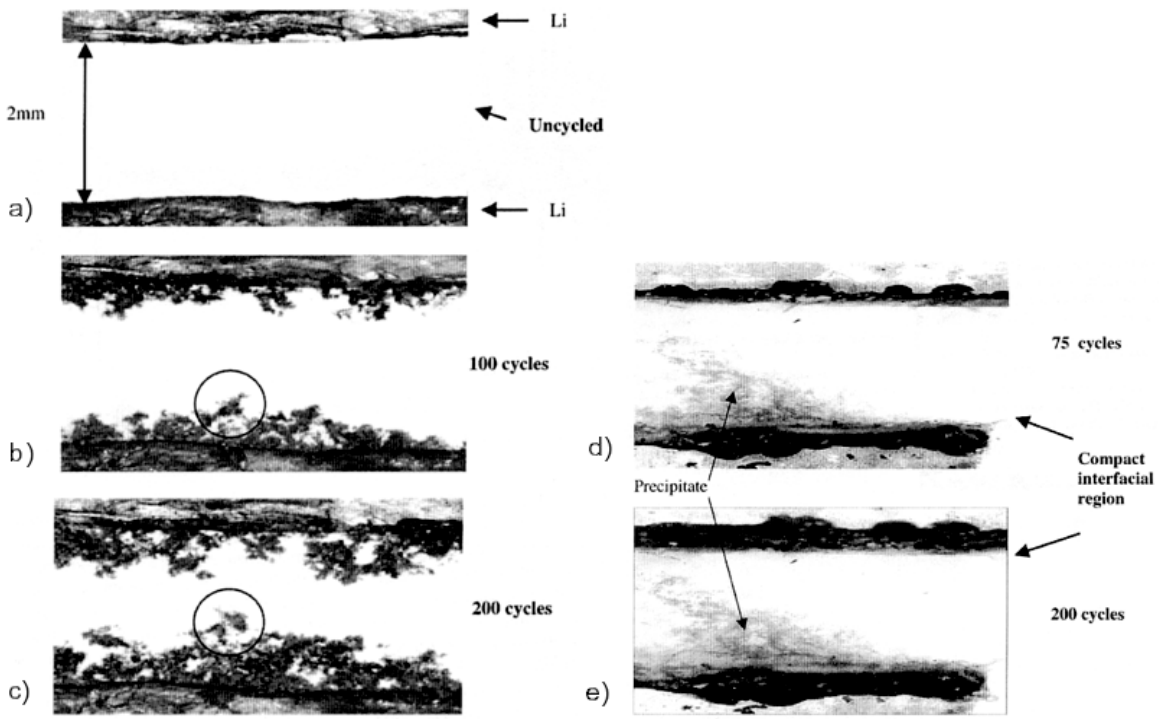


Figure 1-16 : Images de l'espace entre les électrodes d'une cellule polarisée à 1 mA·cm^{-2}, (a) avant polarisation, (b) et (c) à 100 et 200 cycles dans un électrolyte à base de liquide aprotique (PC + 1M $LiPF_6$), (e) et (f) à 75 et 200 cycles dans un liquide ionique (20% mol EMImTFSA + LiTFSA). D'après [21].

Le dépôt en liquide ionique, au bout de 200 cycles à 1mA·cm^{-2}, montre un aspect compact et homogène. Ces résultats sont confirmés par des études ultérieures[22] qui observent un dépôt non dendritique et réversible (rendement de 99%) en configuration liquide ionique pour des densités de courant inférieures à 1,75mA·cm^{-2}. Cependant, on constate une importante dégradation du liquide ionique, qui se manifeste par un jaunissement de l'électrolyte. Ces expériences sont par ailleurs comparées au dépôt de lithium effectué dans les mêmes conditions dans un électrolyte liquide à base de liquide aprotique chargé en sel de lithium (Figure 1-16/d-e) : il serait certainement intéressant de comparer le dépôt obtenu en liquide ionique à une expérience conduite dans des électrolytes de type SPE ou GPE, l'électrolyte liquide (PC+$LiPF_6$) n'étant pas un environnement limitant pour la croissance dendritique.

Techniques ex situ

Dans le même esprit de vérifier les effet des variations de paramètres sur la morphologie, beaucoup d'études sont conduites *ex situ*, sur une cellule polarisée qui est ensuite ouverte et analysée par différentes techniques.

---

[22] P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp. *Electrochem. and Sol.-State Lett.,* **7** A97-A101 (2004).

Par exemple on peut obtenir des très belles images du lithium déposé avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'observation ne permet pas d'étudier les aspects dynamiques (existence d'un délai avant la croissance dendritique, manière dont cette croissance a lieu), mais offre des images de bien meilleure qualité que les micrographies obtenues avec un microscope optique. La résolution peut aisément atteindre l'échelle du micron, ce qui constitue la taille typique d'une ramification dendritique. Pour l'analyse de dépôt de Lithium, il faut tenir compte du fait que ce dépôt ne doit pas entrer en contact avec l'air ambiant : cela nécessite un moyen pour transférer de façon étanche l'objet de l'étude d'une boite à gant au MEB. Un tel système a été mis au point pour la première fois au laboratoire LRCS de Amiens, et a été utilisé plusieurs fois au cours de cette thèse.

F.Orsini a analysé le dépôt de lithium dans des batteries à base d'électrolyte polymère gélifié[23,24,25], obtenues en assemblant une cathode (technologie Bellcore à base de $LiMn_2O_4$), et un séparateur commercial Bellcore en PVdF-HFP µ-poreux directement posé sur une feuille de lithium métallique. Le PVdF adhère mal sur le lithium : quelques gouttes de NMP sont ajoutées à l'interface dans le but d'améliorer l'adhésion. Par la suite, en cyclage, ce type d'approche a montré ses limites, probablement car on ne s'est pas vraiment soucié de la qualité de la couche interfacique qui vient se former à la surface du lithium.

La cellule est coupée après polarisation, et la coupe est observée par MEB[25]. On observe un dépôt mousseux qui se forme sur la surface du lithium à la recharge, au bout d'une dizaine de cycle (figure ci-dessous).

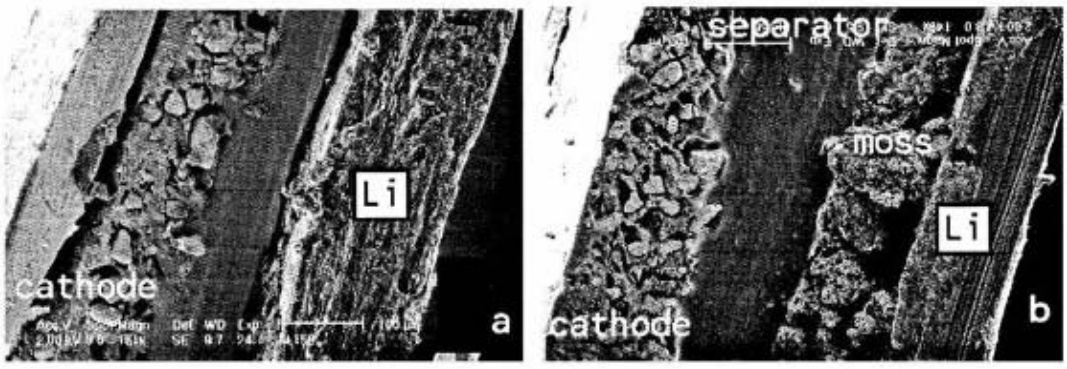


Figure 1-17 : Coupe d'une batterie lithium[25] : (a) après une charge et (b) après 14 charges (à 0,45mA·cm^{-2}).

[23] F. Orsini, Thèse, Université de Picardie Jules Vernes, France (1998).

[24] F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J.M. Tarascon et al. J. Pow. Sources, **76** 19-29 (1998).

[25] F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J.M. Tarascon et al. J. Pow. Sources, **81-82** 918-921 (1999).

Ce dépôt diffère d'un dépôt dendritique, au sens où il n'y a pas de dendrite qui perce le séparateur et traverse la cellule en la court-circuitant : on observe pourtant une accumulation de lithium métallique poreux qui n'est pas déposé régulièrement. Des polarisations sur des cellules similaires où une grille de cuivre remplace le lithium (Figure 1-18), montrent que cette surface est aussi sensible que le lithium à une croissance irrégulière, et qu'il faut monter à des fortes densités de courant pour que le dépôt ait un aspect dendritique.

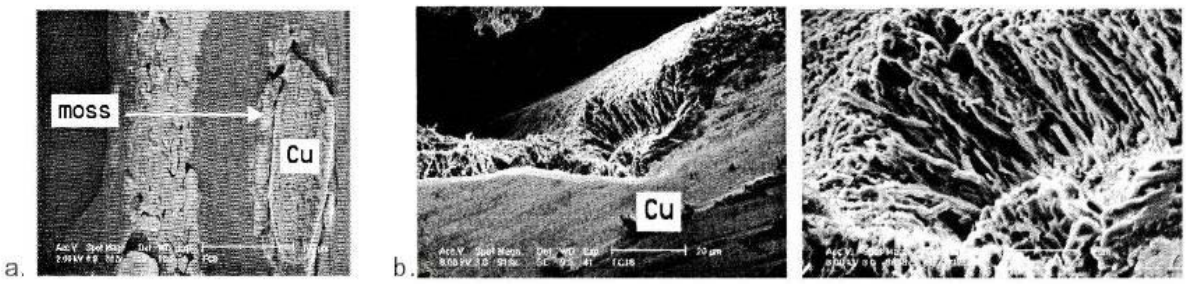


Figure 1-18 : Coupe d'une cellule à anode en grille de cuivre[25] (a) après une charge à 0,45mA·cm^{-2}, (b) après une charge à 4,4mA·cm^{-2}.

Récemment, un article très complet[26] de M. Ota *et al.* sur l'influence de l'environnement sur la morphologie du dépôt a montré toutes les potentialités d'une approche polarisation/découpe/analyse MEB. Le dépôt de lithium est fait sur une électrode en nickel immergée dans de l'électrolyte liquide aprotique chargé avec un sel de lithium. Un premier but est de déterminer le meilleur couple solvant / sel qui puisse assurer en conditions normales de cyclage une morphologie du dépôt « particulaire » et non dendritique. Il est intéressant de remarquer qu'une même quantité de lithium déposé forme une couche plus épaisse (i.e. poreuse) quand la morphologie est dendritique. Le meilleur candidat semble être un mélange THP+EC (Figure 1-19/a, page suivante).

[26] H. Ota, X. Wang, E. Yasukawa, J. of Electrochem. Soc., **151** 427-436 (2004).

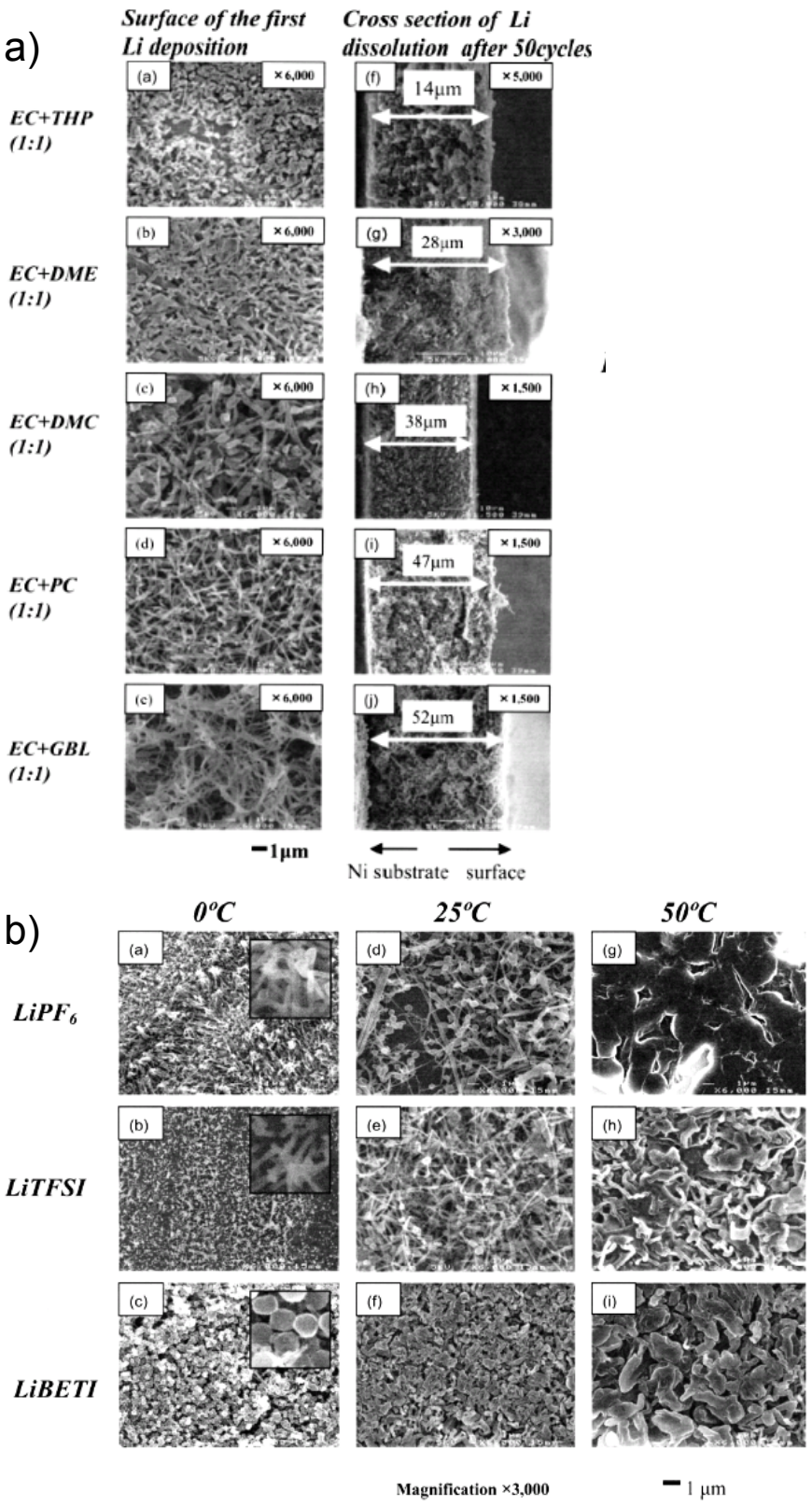


Figure 1-19 : Clichés MEB[26] du lithium déposé à 0,6 mA·cm^{-2} (et 0,5 C·cm^{-2} par cycle) sur du nickel, à gauche en faisant varier le solvant (le sel est du LiBETI), a droite le sel et la température (le solvant est du EC + THF).

Un résultat significatif consiste dans le parallèle réussi entre la morphologie du dépôt observé, et les performances en termes de rendement (cellules Li/électrolyte/Ni) et capacité à

la décharge (batteries Li/électrolyte/$LiCoO_2$). En général, quand le dépôt est très dendritique, au bout de 50 cycles on constate une détérioration du rendement (de 90% à 56%) et de la capacité en décharge à parité de sel et de cathode (allant de 90mA·h/g à zéro).

Le système LiBETI + EC/THF est donc choisi pour observer l'influence des paramètres de cyclage : la densité de courant, la quantité de lithium déposé à chaque cycle et la température (Figure 1-19/b). Globalement, le dépôt semble ne pas souffrir d'une plus grande quantité de lithium déposé (les grains sont plus larges, mais l'épaisseur de la couche varie linéairement avec la quantité de charge) ; il est plutôt affecté par une variation de la densité de courant (premières dendrites à 1 mA·cm^{-2}, l'épaisseur de la couche augmente à parité de quantité de charge). Une température plus élevée (50°C) semble avoir des effets bénéfiques.

Ce dernier résultat est d'ailleurs compatible avec d'autres études[27], qui ont aussi souligné l'influence de la température sur la morphologie du lithium déposé sur du nickel, dans une cellule à base de PC chargé en LiBETI. La surface est observée par AFM à trois moments successifs d'une charge. La surface d'un dépôt effectué à 80°C apparaît plus lisse et régulière que la surface obtenue à température ambiante, pour la même quantité de lithium déposé.

Enfin, en ce qui concerne les dépôts « particulaires » qui s'observent à des densités de courant suffisamment faibles, ou avec des couples solvant/sel suffisamment stables, une constatation avancée par E. Zinigrad *et al.* est particulièrement intéressante[28]. Les clichés MEB de l'anode d'une batterie Li^0/Li_xMnO_2, cyclée à une densité de courant variable de 0,75 à 2,25 mA·cm^{-2} (Figure 1-20), montrent un dépôt poreux dont la taille de grains décroît avec une densité de courant croissante.

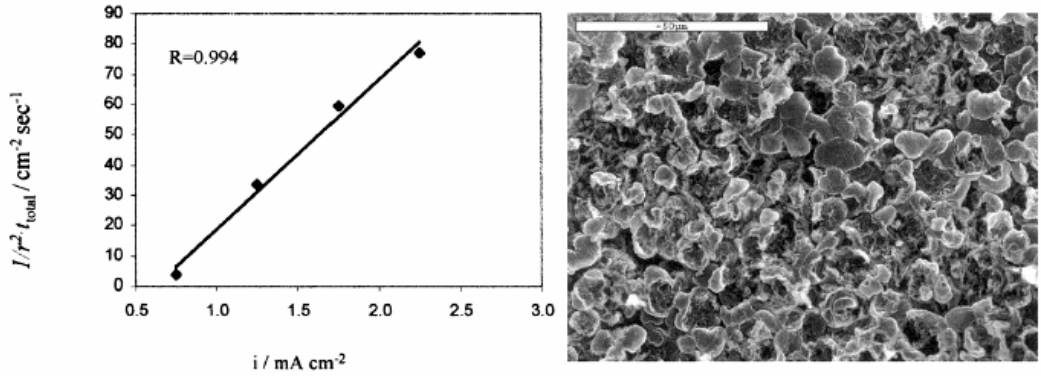


Figure 1-20 : Grains de lithium déposés à 1,25mA·cm^{-2}, au dixième cycle. Le rayon des grains peut être extrapolé des images MEB et comparé à la densité de courant. D'après [28].

[27] R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, J. Pow. Sources, **97-98** 265-268 (2001).

[28] E. Zinigrad, D. Aurbach, P. Dan, Electrochim. Acta **46** 1863-1869 (2001).

Ce comportement est compatible avec un modèle très simple de croissance par germination, suivi d'un développement de ceux-ci pendant un temps t_{tot}, jusqu'à une nucléation d'un nouveau germe à leur surface. L'analyse MEB des dimensions moyennes des grains de lithium confirme une relation linéaire entre $1/(r^2 t_{tot})$ et J qui est celle attendue par ce modèle.

La présentation de ces travaux a pour but de résumer quelques résultats expérimentaux sur la formation de dendrites et de mousses de lithium, qui arrivent en général tous aux mêmes conclusions. En gros, plus le dépôt est compact et composé par des grains arrondis, plus le dépôt est réversible, et plus le rendement est bon. Un grand nombre des études présentées cherchent en effet à fixer les conditions chimiques ou physiques pour obtenir ces dépôts lisses ou « particulaires ». Les fortes densités de courant et les basses températures favorisent des dépôts que l'on peut appeler dendritiques[20,26], filamentaires, « à aiguilles ». Ces dépôts sont moins compacts, moins faciles à dissoudre, occupent un volume plus grand, au détriment des performances des batteries.

1.2.2. Mesures in situ des paramètres physico-chimiques de l'électrolyte

Un grand nombre d'expériences ont été mises en place pour observer *in situ* l'évolution de la chimie et de certains paramètres physiques à l'intérieur de l'électrolyte pendant une polarisation. Les espèces chimiques peuvent être les ions qui migrent dans l'électrolyte, ou des impuretés qui se forment aux interfaces. Dans le cas des paramètres physiques il peut s'agir par exemple d'une mesure de la distribution de la densité de courant à l'intérieur de la cellule. Ces mesures sont plus compliquées à réaliser que les observations directes de la croissance, elles permettent d'associer ce qui se passe dans l'électrolyte à une éventuelle croissance dendritique, et de comprendre ce qui peut être à l'origine de cette croissance. Je traiterai d'abord des travaux qui portent sur les électrolytes « tout solide », à base de polymère fondu, et ensuite de quelques nouvelles expériences qui touchent aux nouveaux systèmes à base de polymère gélifié.

Une des techniques qui s'adapte bien à l'étude chimique de l'espace inter-électrodes est la spectroscopie Raman. Cet outil permet une analyse des espèces chimiques présentes dans un volume aussi petit que quelques μm^3. La difficulté technique consiste principalement dans l'arrangement géométrique de l'expérience : dans ses travaux, l'équipe du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de Bordeaux propose de regarder la coupe d'une

batterie[29] ou d'une cellule symétrique[30], placée derrière une lame de verre dans un montage étanche pouvant être introduit dans le spectromètre.

En capturant plusieurs spectres Raman suivant une ligne entre les deux électrodes, le signal correspondant à l'anion $TFSI^-$ a été suivi pendant la charge et la décharge, en en obtenant des profils de concentration (Figure 1-21). En configuration symétrique ces données peuvent donner accès à beaucoup d'informations sur l'électrolyte.

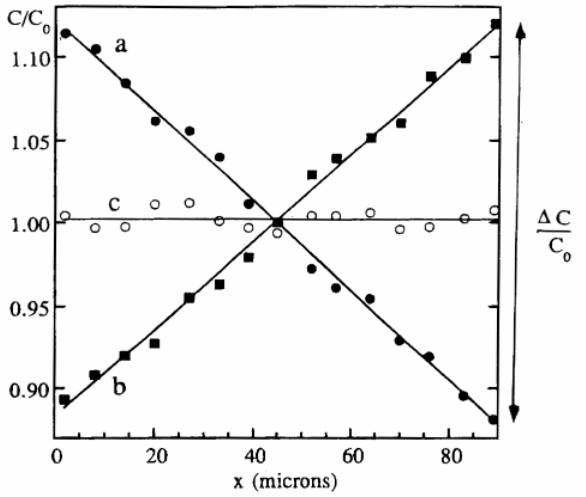


Figure 1-21 : Expérience de mesure in situ des profils de concentration par spectroscopie Raman. Variations du rapport C/C_0 pour une polarisation à (a) 0,3 $mA{\cdot}cm^{-2}$, (b) -0,3 $mA{\cdot}cm^{-2}$, (c) 0,0 $mA{\cdot}cm^{-2}$. D'après[30].

En mesurant le gradient stationnaire des profils obtenus à des densités de courant différentes, ainsi que la variation de la concentration anionique au démarrage d'une polarisation et en relaxation après la fin d'une polarisation, on peut extraire les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion D et des nombres de transport[31] t_a et t_c. Les équations utilisées sont les suivantes, où $\Delta C(t) = C(x=0,t) - C(x=L,t)$ est l'écart de la concentration mesurée aux deux électrodes.

Au démarrage d'une polarisation :

$$\Delta C(t) = \frac{4t_a}{F\sqrt{\pi D}} J\sqrt{t} \qquad \textit{Équation1-15}$$

A l'état stationnaire :

---

[29] I.Rey, J.C. Lassegues, P. Baudry, H. Majastre, Electrochim. Acta **43** 1539-1544 (1998).

[30] I.Rey, , J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, J.C. Lassègues, J. of Electrochem. Soc., **145** 3034-3042 (1998).

[31] Le nombre de transport anionique est $t_a = \mu_a/(\mu_a+\mu_c) = 1-t_c$, et, inversement, le nombre de transport cationique est $t_c = \mu_c/(\mu_a+\mu_c) = 1-t_a$.

$$\Delta C = \frac{t_a}{FD} JL \qquad \textit{Équation 1-16}$$

Pendant la relaxation à la fin d'une polarisation :

$$C(x=0,t) = C_0 + \frac{4\Delta C}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right) \qquad \textit{Équation 1-17}$$

Pour un électrolyte POE + sel avec un rapport O/Li de 20 [32], à 80°C, on obtient $D=(9{,}1\pm1{,}5)10^{-8}$ cm^2s^{-1}, et $t_a=0{,}71\pm0{,}08$.

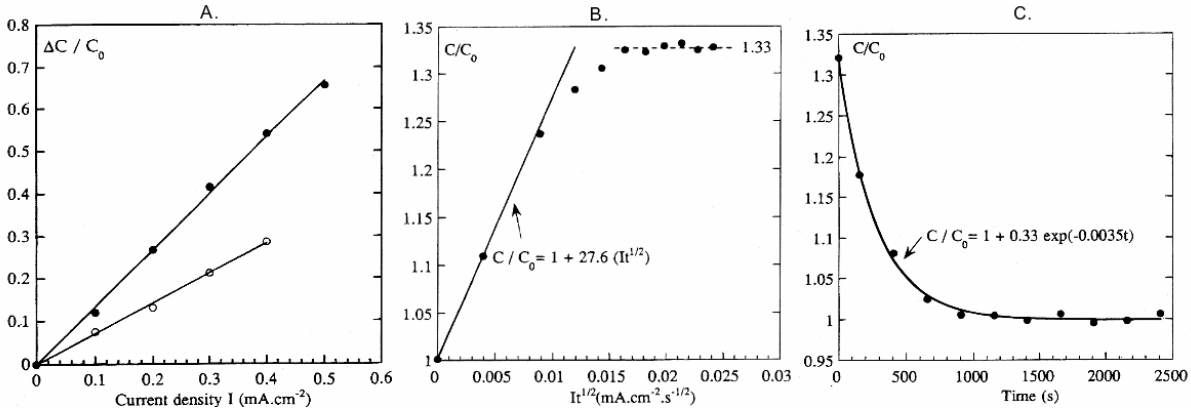


Figure 1-22 : Méthodes expérimentales pour la déduction de différents paramètres du système dans une cellule Li/P(EO)$_{20}$ à 80°C. (A) Variation de l'écart de concentration aux interfaces C/C$_0$ à l'état stationnaire en fonction de J, L= 90µm (cercles creux) et L=160µm (cercles pleins).(B) Etablissement d'un état stationnaire, L=160µm, J=0,5 mA·cm^{-2}. (C) Relaxation du gradient de concentration crée en B. D'après[30].

Ce type d'approche nous fait percevoir la richesse des informations auxquelles on peut avoir accès grâce à une connaissance quantitative des profils de concentration.

Notons que par contre les profils de concentration ionique ne sont pas symétriques en configuration batterie[29] (ce à quoi on s'attend, vue qu'une partie de l'augmentation de la concentration pendant la décharge se fait dans la cathode elle même).

Dans le même esprit, Claire Brissot[10] a suivi une méthode basée sur une observation directe de l'ensemble de l'espace inter-électrodes, dans les longueurs d'onde du visible. Il s'agit de mesures effectuées grâce à un montage optique où un faisceau lumineux traverse l'électrolyte en étant en partie absorbé, et dont la composante transmise est ensuite enregistrée par une caméra CCD noir et blanc. On obtient une cartographie instantanée, point par point, du spectre de l'absorption de l'ensemble de l'électrolyte dans la région spectrale du visible.

---

[32] Pour une définition du rapport O/Li, une manière d'exprimer la concentration de sel de lithium dans les systèmes SPE, voir le paragraphe 2.1.1.

Cette méthode a déjà été utilisée dans des expériences avec du sel de cuivre ($Cu^{++}SO_4^{--}$) dont l'absorption optique varie linéairement avec la concentration. D'une cartographie en niveaux de gris, on obtient une cartographie de la concentration.

Malheureusement le sel de lithium couramment utilisé dans les manipulations de Claire Brissot, du $LiN(CF_3SO_2)_2$, lithium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide, connu commercialement sous le nom LiTSFI, est transparent aux longueurs d'onde visibles, et si une tentative a été réalisée avec un sel mixte absorbant autour de 400nm (du Li^+TFSI^- mélangé avec du Li^+NPSI^-, dont l'anion est coloré), la mauvaise stabilité de ce composé à basse concentration à découragé la poursuite de ce type d'expériences. Une autre limite consiste dans le fait que, s'agissant d'un électrolyte contenant trois espèces ioniques différentes, les propriétés de transport sont calculées depuis les caractéristiques d'un « anion efficace », résumant le comportement du mélange d'anions. Il n'est donc pas possible de comparer ensuite ces propriétés avec celles d'une système sel + solvant connu.

D'autres approches permettent d'accéder à un certain nombre d'informations à partir de ce montage sur du polymère fondu chargé en LiTFSI uniquement. On peut se baser par exemple sur le principe de la diffusion d'une source de lumière à un angle θ_i dans un milieu, dans ce cas l'électrolyte chargé en sel. La déflexion des rayons diffusés du faisceau incident varie avec l'angle θ_i et avec le gradient de l'indice du milieu, qui dépend à son tour du gradient de la concentration.

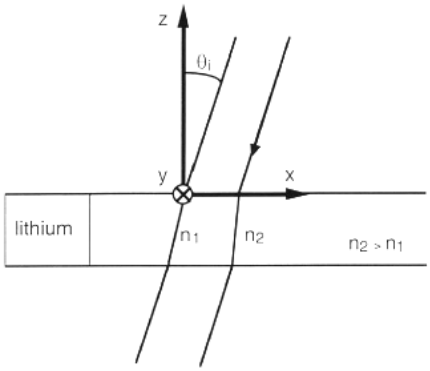


Figure 1-23 : Représentation du chemin optique d'un faisceau entrant avec un angle θ_i par rapport à l'axe z. A la surface de l'électrolyte le faisceau est dévié selon l'indice optique du milieu traversé. Ici le gradient d'indice est positif dans la direction x, ce qui détermine un élargissement du faisceau, et une zone claire autour du bord.

On peut donc obtenir une mesure indirecte de la concentration. Selon le signe du gradient de concentration (la direction du courant), on observe soit un éclaircissement suite à une déflexion qui disperse le faisceau transmis à travers du milieu (Figure 1-23, $n_2 > n_1$), soit un assombrissement dû à une déflexion qui concentre le faisceau ($n_2 < n_1$).

Ce que l'on a pu vérifier grâce à cette technique est l'existence d'un fort gradient de concentration à l'endroit où on observe le plus de croissance dendritique. Cette zone à fort gradient existe *avant* que l'amas dendritique ne commence à progresser. On peut également observer la longueur de diffusion de la variation de concentration qui démarre à l'interface et diffuse vers le centre de la cellule. On ne peut toutefois pas obtenir une mesure directe de la concentration.

La troisième méthode entreprise par Claire Brissot exploite la dépendance de la température de cristallisation du polymère POE avec la concentration. L'expérience consiste à refroidir rapidement une cellule symétrique en cours de polarisation. La cellule est ensuite réchauffée lentement et par paliers, et on peut établir des profils d'iso-concentration progressant avec l'interface cristalline/fondue dans la cellule à chaque palier, cette interface étant visible optiquement grâce au contraste opaque/transparent des deux phases. La limite d'utilisation de cette méthode est surtout dans l'accès à la distribution de la concentration uniquement à un moment précis (quand on a refroidi la cellule) et non pas à son évolution dans le temps. Il y a aussi un nombre fini de paliers, et également un moyennage par diffusion du front de iso-concentration, qui enlève de la précision aux contours et homogénéise les gradients. Une des images qu'on peut obtenir par cette méthode (Figure 1-24/1) est celle du gradient de concentration important autour des dendrites les plus avancées. C'est un gradient qui épouse la forme des dendrites et qui est nettement plus intense aux alentours de la pointe.

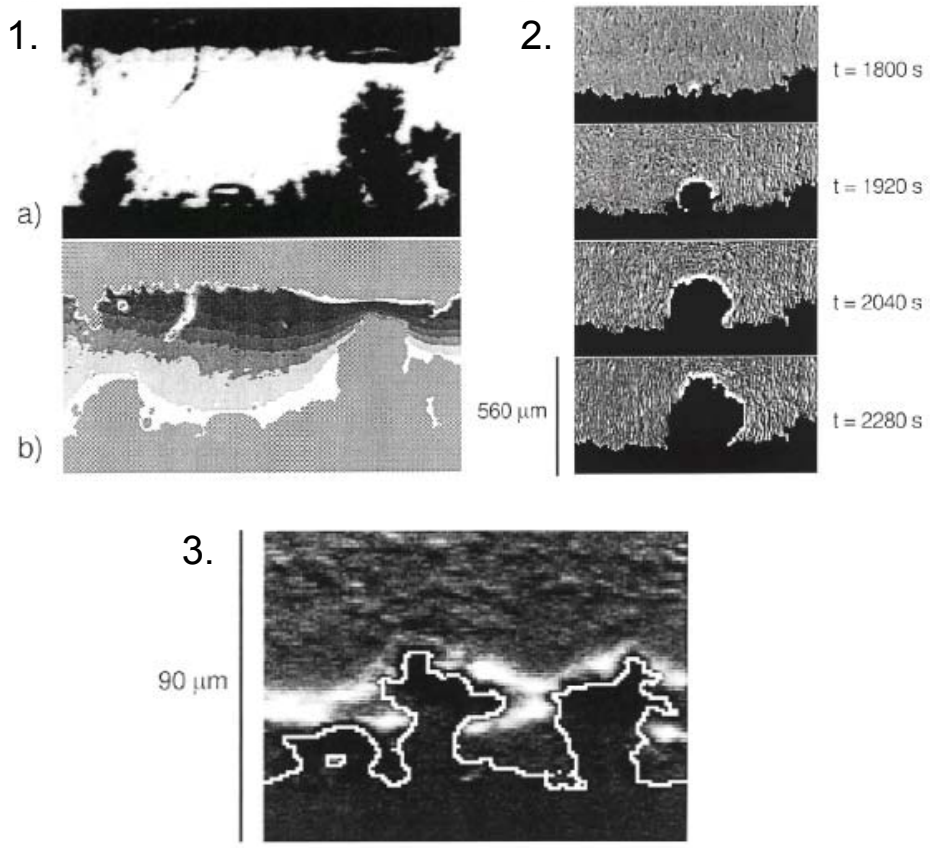


Figure 1-24 : Gradient de concentration observé par les trois méthodes. (1) Par méthode thermique, polarisation à 1mA·cm^{-2} pendant 5000s : (1.a) image directe, (1.b) cartographie de la concentration ; (2) Par détection sensible au gradient d'indice, polarisation à 0,7mA·cm^{-2}; (3) Par détection directe de l'absorption du sel, polarisation à 0,33mA·cm^{-2}, pendant 11200s. D'après[11,10] .

Pour conclure, l'approche de cartographie optique de l'espace inter électrode est très prometteuse, et permet de comprendre les mécanismes de déclenchement et de croissance des dendrites, ainsi que les propriétés de transport dans l'électrolyte. Cependant cette méthode n'a pas été encore optimisée pour une mesure directe et quantitative. L'accès à un paramètre qui dépend linéairement de la concentration et non pas de son gradient serait une amélioration nette par rapport aux méthodes plus classiques type Schlieren ou interférométrie basés eux aussi sur la déflexion de rayons traversant un milieu avec un gradient d'indice.

Des travaux utilisant ces méthodes indirectes (Schlieren[33], ou interférométrie[34]) pour étudier des systèmes à base de lithium + électrolyte polymère, ont d'ailleurs été publiés récemment.

M. Ota *et al.* [34] étudie par interférométrie l'électrolyte au voisinage de l'électrode de dépôt, pendant les toutes premières secondes qui suivent le démarrage d'une polarisation. La

[33] R.A.M. Hikmet, Solid State Ionics, **127** 199-205 (2000).

[34] M. Ota, S. Izuo, K. Nishikawa, Y. Fukunaka et al. J. of Electroanal. Chem., **559** 175-183 (2003).

technique est en effet appliquée pour visualiser le début de l'établissement du gradient de concentration. Il semblerait qu'un temps de latence dépendant de la densité de courant et compatible avec une accumulation d'une charge de 14 mC·cm^{-2} à la surface soit observé systématiquement. Cette charge cumulée est attribuée à la formation d'une couche de passivation à la surface du lithium, après diffusion de molécules d'eau à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode positive.

Une autre étude *in situ* assez particulière[35] porte sur la mesure locale des courants ioniques à la surface d'une électrode en cours de polarisation par une technique d'électrode vibrante à balayage (scanning vibrating electrode technique - SVET). Cet méthode se base sur l'analyse des courants ioniques à la surface lors d'une dissolution d'une couche de lithium précédemment déposée sur une électrode en nickel dans un système à base d'électrolyte gélifié (2Methyl-THF avec du PC chargé en $LiClO_4$).

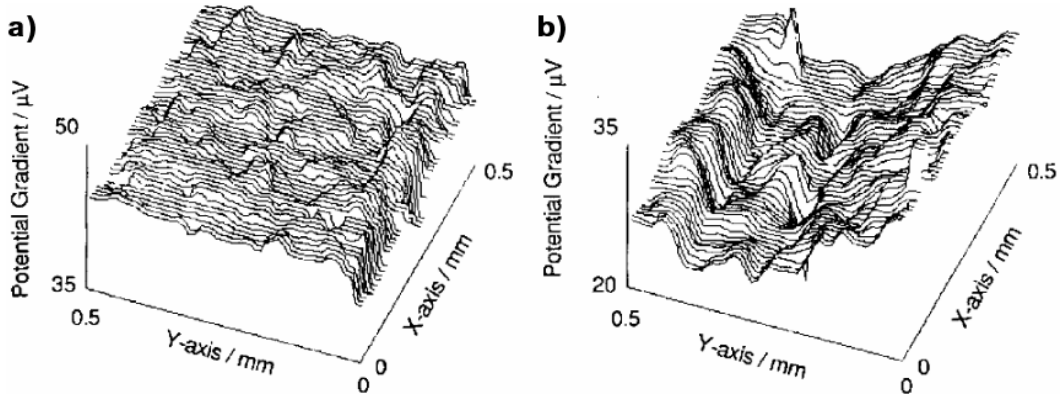


Figure 1-25 : Cartographie du gradient de potentiel (plan XY) sur une surface de lithium pré-déposé sur nickel à 2mA·cm^{-2} jusqu'à 0,2C·cm^{-2} en PC+2Me-THF/$LiClO_4$ (1mol·dm^{-3}), pendant la dissolution à un potentiel de 25mV vs. Li/Li$^+$. (a) Avec 200ppm de Al I_3. (b) Sans ajout d'additifs. D'après[35].

L'étude, dont le but est de tester l'efficacité des deux additifs Sn I_3 et Al I_3, met en évidence, à la surface de lithium pré-déposé sur un substrat en nickel, des zones de quelques centaines de microns carrés qui semblent inactives face au processus de dissolution. Ces parties inactives de la surface sont attribuées à des zones où le dépôt s'est fait sous forme dendritique, et qui se dissoudent donc moins facilement (Figure 1-25, ci-dessus). On constate un effet bénéfique du Al I_3 qui est confirmé par un meilleur rendement en cyclage.

Reste à comprendre le rôle exact de l'additif : en général il s'agit d'une réaction chimique à la surface du lithium qui modifie une couche de passivation préexistante, et qui a beaucoup

[35] M. Ishikawa, M.Morita, Y. Matsuda, J. Pow. Sources, **68** 501-505 (1997).

d'influence sur la distribution de la densité de courant dans la cellule, et donc sur les performances.

1.3. L'interface lithium / électrolyte polymère

Beaucoup de travaux, dont certains ont étés présentés dans la section précédente, cherchent à améliorer la morphologie du lithium et son rendement dépôt/dissolution en se basant sur l'action d'un additif qui influerait sur la nature chimique ou structurelle de la couche de passivation : de quoi s'agit-il exactement?

Le lithium étant un matériau extrêmement réducteur, sa surface, même exposée à un gaz inerte avec une très faible concentration en impuretés, se recouvre très vite d'une couche de passivation. En contact avec l'électrolyte cette couche native évolue encore, même à des très hauts niveaux de purification des composants. Divers études de Odziemkowski montrent que même en coupant in situ du lithium immergé dans de l'électrolyte, sa surface (qui est donc vierge de couche native) se recouvre d'une couche passivante dans un temps de l'ordre de 100 ms, et en tout cas inférieur à la seconde[36,37]. Cette couche de passivation, beaucoup plus épaisse qu'une monocouche atomique, protège ensuite la surface qui peut ne plus évoluer jusqu'à un éventuel contact avec des espèces chimiques plus réactives. Dans le cas d'électrolytes qui contiennent un taux élevé d'impuretés réactives (oxydantes), la progression de la couche se fait par diffusion dans la couche elle même ou par des fissures dans de sa structure, jusqu'à consommation des espèces réactives.

En général cette couche se comporte comme un conducteur ionique mais un isolant électronique : elle permet le dépôt/dissolution du lithium, tout en ayant une résistivité très supérieure à celle de l'électrolyte[38]. Sa structure et sa nature chimique influent beaucoup sur les performances de la batterie.

1.3.1. Modèles de la couche de passivation (SEI, PEI) à l'interface

Dans les différentes études qui traitent de l'interface lithium électrolyte, jusqu'aux années 70 la couche de passivation est présumée contrôlable en environnement purifié[39]. Brummer[40]

---

[36] M. Odziemkowski, D.E. Irish, J. Electrochem. Soc., **139**, 3063-3074 (1992).

[37] M. Odziemkowski, D.E. Irish, J. Electrochem. Soc., **140**, 1546-1555 (1993).

[38] S. Fouache-Ayoub, M. Garreau, P.V.S.S. Prabhu, J. Thevenin, J. Electrochem. Soc., **137**, 1659-1665 (1990).

[39] N. Munichandraiah, M.J. Scanlon, R.A. March, J. Power Sources, **72**, 203 (1998).

[40] S.B. Brummer, in : E.G. Yeager et al., Proc. Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry, The Electrochem. Society, NJ, **80-87**, 130 (1980).

et Newman[41] croient dans sa nuisance pour les performances d'une batterie en cyclage. Elle est même parfois ignorée dans l'attribution des contributions impédantes, l'étape limitante (la *rate determining step*) du processus de dissolution/dépôt étant identifiée dans le transfert de charge électronique. Ce n'est qu'en 1977 que Dey[42] montre qu'une fine couche de carbonate recouvre systématiquement la surface du lithium métallique en contact avec du propylène carbonate (PC), et insiste sur l'importance de ce film pour les performances en cyclage. Peled[43,44], suivi d'autres auteurs[45,46] propose des modèles différents pour expliquer la morphologie et les mécanismes de formation de cette couche de passivation. Ces études montrent que ce qui limite la réaction aux interfaces est plus probablement la diffusion des ions lithium dans la couche de passivation, ou éventuellement dans l'électrolyte remplissant les pores de la couche.

Dans la section suivante je vais rappeler les deux modèles principaux : il est bien entendu possible de réunir ces approches, et d'imaginer une couche plus complexe élaborée à partir de ces modèles. La troisième section va résumer l'application de ces modèles en électrolyte liquide, solide et gélifié, en abordant les études sur la cinétique de formation de la couche.

La « solid electrolyte interphase », ou SEI [43,44,45,46,47]

Une approche consiste à imaginer que la couche (solid électrolyte interphase, ou SEI) sépare intégralement la surface métallique de l'électrolyte (Figure 1-26/a, page 38). Comme on l'a déjà évoqué, cette couche se comporte comme un conducteur ionique et isolant électronique. La différence de potentiel entre l'électrolyte et le métal ($\Delta V_{M/sol}$) est donc composée de trois termes :

$$\Delta V_{M/sol} = \Delta V_{M/SE} + \Delta V_{SE} + \Delta V_{SE/sol} \qquad \textit{Équation 1-18}$$

En effet, pour venir se déposer (ou être libérés après dissolution), les ions lithium doivent obligatoirement passer par trois étapes. D'abord, se libérer des espèces solvatantes et entrer

---

[41] G.H. Newman, in : E.G. Yeager et al. (Eds.), Proc. Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry, The Electrochem. Society, NJ, **80-87**, 143 (1980).

[42] A.N. Dey, Thin Solid Films, **43**, 131 (1977).

[43] E. Peled, J. of Electrochem. Soc., **126** 2047-2051 (1979).

[44] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, Electrochim. Acta **40** 2197-2204 (1995).

[45] J. Thevenin, J. of Pow. Sources, **14**, 45 (1985).

[46] D. Fauteux, Electrochim. Acta **38** 1119-1210 (1993).

[47] M. Garreau, J. of Pow. Sources, **20**, 9 (1987).

dans la SEI. Ensuite traverser cette couche, car celle-ci étant un mauvais conducteur électronique le transfert de charge doit survenir à la surface du lithium : la conduction ionique à travers de la couche se fait par migration des ions Lithium sous l'effet du champ électrique *E* présent dans la SEI. Les ions se déposent enfin à la surface du métal.

Les valeurs de conductivité ionique à l'ambiante et les épaisseurs typiques d'une SEI suggèrent que l'étape limitante cinétiquement est la conduction ionique à travers la couche, et on peut écrire les équations suivantes qui régissent la cinétique, en négligeant la contribution des autres processus.

A champ suffisamment élevé ($azE > RT$) on a une loi type Tafel:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{azE}{RT}\right) \qquad \textit{Équation 1-19}$$

où i_0 est la densité de courant d'échange, a est la distance inter-atomique, z la charge de l'ion, F la constante de Faraday et E le champ appliqué.

Quand le champ E tend vers zéro, l'équation se réduit à une loi d'Ohm:

$$i = \frac{1}{\rho} E \qquad \textit{Équation 1-20}$$

où ρ est la résistivité de la couche SEI.

On peut modéliser cette interface par le circuit équivalent montré dans la Figure 1-26/b (page suivante) : la couche de passivation SEI est représentée par un élément RC parallèle. Cet élément indique que les ions ressentent un élément capacitif (C_{SEI}) s'ils s'accumulent sans traverser la couche, ou un élément résistif (R_{SEI}) s'ils la traversent. Ce type de circuit correspond à une représentation en diagramme de Nyquist montré dans la Figure 1-26/c : une présentation des principes de la spectroscopie d'impédance, et une introduction aux diagrammes de ce type est donnée en appendice.

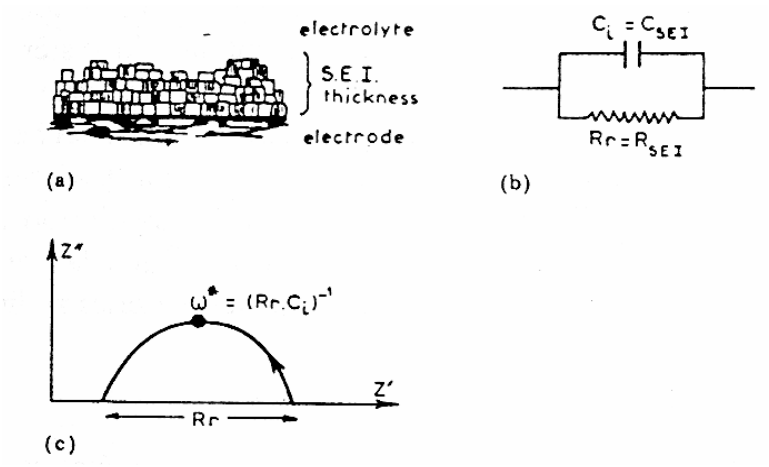


Figure 1-26 : La couche de passivation selon le modèle SEI [45] : (a) modèle schématique, (b) circuit équivalent, (c) digramme de Nyquist[48] correspondant.

La « polymer electrolyte interphase », ou PEI [45,46,47]

Dans ce modèle la surface est partiellement recouverte (θ est la fraction de recouvrement) d'une couche polymérique (Figure 1-27/a, page suivante). Cette couche est très résistive : il s'agit d'un très mauvais conducteur électronique et ionique. Ceci implique qu'il y a difficilement migration des ions dans les zones recouvertes par la couche polymérique. La couche étant poreuse, il y a par contre une fraction de la surface (1- θ) qui est en contact direct avec l'électrolyte. Ici, dans les pores, est canalisé le flux de ions qui diffuse à la surface de l'électrolyte.

Le dépôt/dissolution se fait directement à la surface du métal puisqu'il n'y a pas de couche intermédiaire, et la cinétique de l'étape limitante est régie par le transfert de charge, donc par l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0\left[\exp\left((1-\alpha)\frac{F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\alpha\frac{F\eta}{RT}\right)\right] \qquad \textit{Équation 1-21}$$

où j_0 est la densité de courant d'échange, α le coefficient de transfert d'énergie et η la surtension.

Pour des surtensions suffisamment faibles (typiquement <30mV), l'équation peut être simplifiée au premier terme de son développement :

[48] Une introduction aux diagrammes de Nyquist est donnée en appendice.

$$j = \frac{j_0 F \eta}{RT}$$ *Équation 1-22*

ou aussi :

$$i_0 = \frac{RT}{FR_{tc}}$$ *Équation 1-23*

où i_0 est le courant d'échange et R_{tc}=(dη/di) est dite résistance de transfert de charge.

Le processus de transfert de charge est limité par la diffusion de l'électrolyte dans les pores (loi de Fick) :

$$\frac{i}{F} = \frac{2D_{PEI}(C - C_0)}{\delta}$$ *Équation 1-24*

où D_{PEI} est le coefficient de diffusion des ions à travers la couche poreuse, δ est son épaisseur, C est la concentration à la surface de l'électrode et C_0 la concentration à l'équilibre.

Au niveau du circuit équivalent (Figure 1-27/b), les choses sont un peu plus compliquées. En général on peut simplifier en disant que des événements concomitants sont représentés par des éléments *en série* dans un circuit équivalent, et que les événements qui s'excluent mutuellement sont mis *en parallèle*.

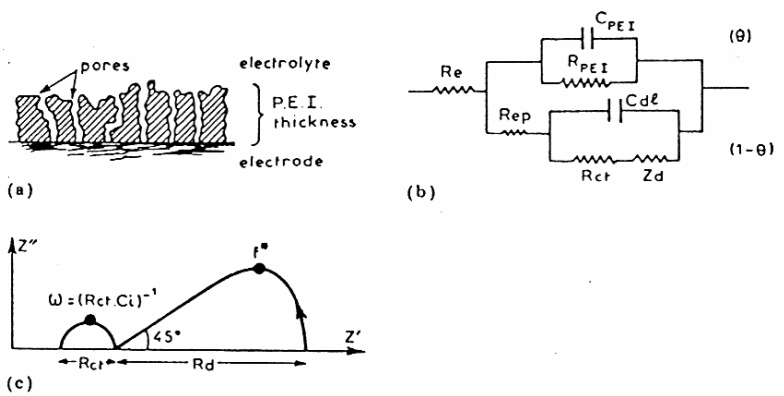


Figure 1-27 : La couche de passivation selon le modèle PEI [45] : (a) modèle schématique, (b) circuit équivalent, (c) digramme de Nyquist[48] correspondant.

Dans ce cas particulier, les ions « sentent » systématiquement la composante résistive de l'électrolyte (R_e), que l'on trouve *en série* avec tout le circuit. Certains ions voient les éléments de la couche polymérique PEI, un RC parallèle qui a la même signification que dans le modèle SEI, mais où la résistance est par compte plus élevée que pour une couche SEI. D'autres ions diffusent dans les pores (avec une résistance de l'électrolyte dans les pores R_{ep}, et une résistance de diffusion Z_d) pour aller réagir directement la surface. Cette surface est

constituée à son tour d'une composante capacitive due à l'accumulation de charges opposées dans les deux milieux créant une capacité dite de double couche[49] C_{dc}, et d'une composante résistive directement liée au transfert de charge (R_{tc}).

Ces deux modèles ne sont que les briques de base pour des modèles plus complexes, dont quelques exemples sont fournies au paragraphe §1.3.2 sur les travaux de caractérisation de l'interface par des mesures électrochimiques.

Cinétique de la passivation et influence de l'électrolyte

Une fois les modèles établis, beaucoup d'études ont porté sur l'aspect cinétique: comment ces couches évoluent dans le temps, et si on peut reconnaître un type de couche grâce aux diagrammes d'impédances et leur évolution en vieillissement. On s'est aussi demandé si ces modèles, élaborés pour des batteries à base de métaux alcalins baignant dans des électrolytes liquides à base de solvants aprotiques, sont toujours valables dans un système très différent, tel que celui du polymère fondu. Cette section a pour but de présenter quelques comportements qui ont été vérifiés par des études sur la couche de passivation.

En vieillissant, l'épaisseur δ d'une couche solide SEI progresse avec une loi en racine du temps. Cette tendance reste respectée qu'il s'agisse d'une croissance limitée par la mobilité intrinsèque des électrons (ou des couples électrons trous) contenus dans la couche, soit au contraire d'une croissance limitée par la conductivité électronique extrinsèque induite par les défauts.

Dans le cas d'une couche poreuse PEI, l'étape limitante de la croissance peut être l'augmentation de la fraction de surface θ recouverte par la couche polymère isolante : son épaisseur δ suit une loi en *exp(-t)* et tend asymptotiquement vers une valeur finale δ_{fin}. Si au contraire la croissance dépend plutôt de la diffusion de l'électrolyte dans les pores, l'épaisseur progresse en racine carrée du temps, sans saturer.

En ce qui concerne l'exportation de ces modèles à un électrolyte à polymère fondu, il y a différents cas de figure qui combinent les deux modèles PEI et SEI dans des configurations variées et assez complexes. Un des paramètres qui influe tout particulièrement est la rigidité de l'électrolyte polymère fondu[44]. Contrairement aux électrolytes liquides qui « mouillent » parfaitement la surface de l'électrode en lithium, le polymère fondu ne peut avoir qu'un contact partiel avec la surface (Figure 1-28).

---

[49] P.G. Bruce, E.S. McGregor, C. Vincent, Electrochim. Acta **37** 1525-1527 (1992).

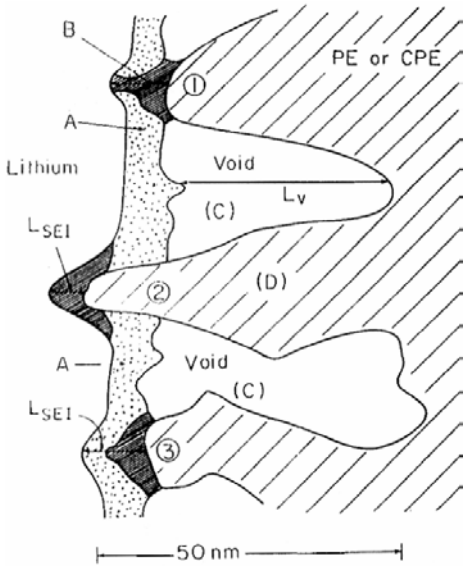


Figure 1-28 : Représentation schématique de l'interphase métal / électrolyte polymère fondu. (A) couche native. (B) couche SEI formée par contact avec l'électrolyte. (C) vide. (D) électrolyte polymère fondu. D'après[44].

Dans la plupart des cas, on peut traiter cette interface par une couche poreuse PEI (où la partie polymérique bloquante représente les vides couvrant une fraction θ de la surface) superposée à une couche SEI mixte : une couche native, et une autre issue du contact avec l'électrolyte polymère. Le vide est complètement bloquant, et on suppose qu'il ne progresse pas : on peut traiter chaque couche SEI par une SEI « efficace » dont la partie résistive $R_{SEI}=R^0_{SEI}/\theta$, où R^0_{SEI} est la valeur pour $\theta=1$, et la partie capacitive $C_{SEI}=\theta C^0_{SEI}$ où C^0_{SEI} est la valeur pour $\theta=1$.

Le cas spécifique d'un électrolyte gélifié ne diffère pas beaucoup du cas de l'électrolyte liquide, puisqu'il s'agit d'une membrane sèche imbibée d'électrolyte liquide. Il est en réalité probable qu'une fine couche d'électrolyte mouille la surface de l'électrode. Le polymère hôte peut toutefois intervenir dans la composition chimique de la SEI, spécialement s'il est constitué d'éléments qui se dégradent par contact avec le lithium (par exemple le fluor dans une membrane en PVdF).

1.3.2. Etudes de l'interface et de la couche de passivation

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser chimiquement la composition de la couche de passivation. Ces études ont été accompagnées par des travaux reposant principalement sur des analyses des spectres d'impédance qui permettent de décomposer les différentes contributions de l'interface.

Enfin, ces méthodes ont comme but final de pouvoir proposer et tester des améliorations : l'efficacité d'une couche protectrice, l'influence de paramètres tels que la pression, l'état physique de la surface de départ…

Caractérisation chimique de la surface

Une fois établi qu'une surface de lithium fraîchement coupé (même sous atmosphère contrôlée) est recouverte d'une couche de passivation, *avant* tout contact avec l'électrolyte, beaucoup de travaux ont cherché à caractériser la composition de cette couche native. Les études effectuées par FTIR, XPS[50], Raman et PM-IRRAS[51], semblent converger vers la même représentation de la couche native résumée en Figure 1-29 : une couche d'oxyde de lithium Li_2O en profondeur, recouverte d'une couche superficielle d'hydroxyde de lithium LiOH, et de carbonate Li_2CO_3.

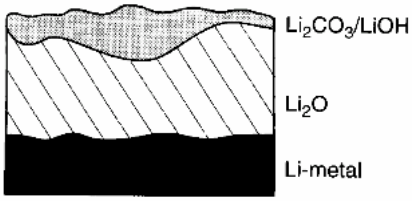


Figure 1-29 : Représentation schématique de la couche native sur la surface du lithium. D'après[50].

L'épaisseur de ces couches varie beaucoup selon l'histoire de la surface de lithium en question. Coralie Naudin, par une étude en spectroscopie infrarouge à polarisation modulée (PM-IRRAS) sensible au signal des carbonates, a comparé les épaisseurs de cette espèce chimique pour des surfaces de lithium commerciaux différents, stockés sous air sec ou sous argon. L'étude montre que les épaisseurs vont d'une couche de 3nm à une couche de 28nm. L'épaisseur peut donc varier d'un facteur dix[52] ! L'étude montre également qu'un stockage sous argon est plus efficace, et conduit à une couche de carbonate plus fine.

Les espèces chimiques de la couche qui se forme *après* contact avec l'électrolyte dépendent évidemment du sel et de l'électrolyte. Une autre étude[30] du même groupe (LPCM, Bordeaux), effectuée par microspectrométrie Raman, a permis d'identifier du LiOH, Li_2CO_3, et du Li_2O

---

[50] I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe, Electrochim. Acta **46** 1595-1603 (2001).

[51] C. Naudin, J.L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J.C. Lassègues, L. Servant, J. Pow. Sources, **124** 518-525 (2003).

[52] La valeur de ce facteur est d'ailleurs ce qu'il y de plus précis, les valeurs absolues étant calculées en intégrant les spectres IR et en les comparant à une référence, ce qui est évidemment plus délicat que de prendre leur rapport.

sur l'interface du côté anodique. Ces composés, déjà présents dans la couche native, sont les produits de réaction du lithium avec les impuretés aqueuses (oxydantes) de l'électrolyte.

D'autres espèces qui viennent s'ajouter à la couche inorganique sont les produits de réaction des composés organiques (EC, PC, DMC, POE, THF) avec le lithium. Majoritairement on observe (par FTIR[53,54] et par XPS[55]) de l'alkyl carbonate de lithium de forme R-OCO_2Li, et dans le cas de solvants contenant des groupes ester, de l'alkoxyle (R-OLi) et de l'alkyl carboxylate (R-COOLi) sont mentionnés fréquemment.

Une étude par AFM *in situ* [56] souligne que la couche organique se forme en suivant des tranchées (probablement au long des imperfections – rayures – de la surface du lithium), et qu'ensuite le dépôt de lithium se fait préférentiellement le long de ces pics et vallées de la couche organique.

Des mesures par XPS[55] ont également mis en évidence la présence de LiF superficiel dans le cas d'électrolyte chargé en sel contenant du fluor ($LiPF_6$), mais aussi dans d'autres environnements où ce composé dérive probablement d'une décomposition de polymère fluoré (par exemple du PVdF). Dans le cas de sels imides (LiTFSI, LiBETI) les mêmes mesures indiquent la présence des $Li_2S_2O_4$ et Li_2SO_3, qui semblent être bénéfiques pour la réversibilité du lithium déposé.

Etudes électrochimiques de l'interface

La plupart des études électrochimiques sont basée sur la technique de la spectroscopie d'impédance (EIS). L'impédance permet de tester la réponse d'un objet à une impulsion modulée en voltage ou en courant à des fréquences différentes, en séparant des contributions résistives et inductives ou capacitives. Une partie technique sur les principes de cette méthode est présentée en annexe, je me limiterai à présenter ici quelques résultats.

On a déjà rencontré les différents modèles de couche de passivation et leurs implications sur l'attribution de l'étape limitante du processus de dépôt/dissolution (résistance liée à la migration des ions lithium dans la couche, ou résistance du transfert de charge). On verra que

---

[53] D. Aurbach, O. Chusid, J. Electrochem. Soc., **140**, L1 (1993). D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, J. Electrochem. Soc., **141**, L1 (1995); D. Aurbach, A. Zaban, A. Sechechter, Y. Ein-Ely, E. Zinigrad, B. Markovsky, J. Electrochem. Soc., **142**, 2873 (1995); D. Aurbach, B. Markovsky, A. Sechechter, Y. Ein-Ely, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., **143**, 3809 (1996).

[54] K. Morigaki, , J. Pow. Sources, **104** 13-23 (2002).

[55] H. Ota, X. Wang, E. Yasukawa, J. Electrochem. Soc., **151**, A427-A436 (2004).

[56] G. Zhuang, K. Wang, G. Chottiner, R. Barbour et al., J. Pow. Sources, **54** 20-27 (1995).

si la spectroscopie d'impédance peut fournir les valeurs pour ces résistances, l'identification des contributions à une résistance de l'interface ou au transfert de charge est une question assez discutée. En général, cette attribution passe d'abord par le choix d'un circuit équivalent qui ajuste « au mieux » les spectres expérimentaux, en attribuant ensuite les éléments du circuit à des éléments physiques à l'intérieur de la cellule: le tout est extrêmement délicat et souvent sujet à des controverses.

Fauteux[57] a étudié les spectres de cellules symétriques Li/SPE/Li de différentes concentrations en fonction de la température. La contribution résistive interfaciale R_i (le transfert de charge est ignoré) suit une loi d'Arrhenius (une dépendance linéaire du logarithme de T/R_i en $1/T$) qui est typique d'un conducteur ionique ou d'un semi-conducteur. La pente de la droite log (T/R_i) en fonction de $1/T$ donne l'énergie d'activation du mécanisme de la migration ionique à travers la couche. Cette énergie d'activation varie de 0,65 eV pour des basses concentrations, à 0,78 eV pour les concentrations habituelles utilisées dans les batteries. Ces valeurs sont des valeurs typiques pour les couches se formant sur lithium métallique, ce qui semble donc justifier d'avoir négligé le terme de transfert de charge.

Aurbach et al.[58] et Zaban *et al.*[59] par une approche qui ignore le transfert de charge, modélisent l'interface entre le lithium métallique et différents couples sel + liquide aprotique. Ils proposent que la boucle impédante associée à la couche passive soit composée de cinq éléments (représentés par des circuits RC parallèles) correspondants à cinq couches superposées. En général, c'est une tâche délicate de distinguer jusqu'à cinq boucles dont les fréquences caractéristiques sont proches. Munichandraiah[39] donne d'ailleurs une autre interprétation de ces données en attribuant la somme de toute les contributions résistives à une résistance de transfert de charge R_{tc} et calcule le courant d'échange i_0 correspondant ($i_0 = RT / FR_{tc}$, voir l'équation 23). Il observe que la dépendance de ln (i_0) est bien linéaire avec le logarithme de la concentration, comme prévu par la théorie. Ceci semble marquer qu'au moins une partie des ces boucles est compatible avec une contribution due au transfert de charge. Munichandraiah semble donc montrer qu'il n'est pas justifié de négliger le terme de transfert de charge, ceci en contradiction avec Fauteux.

---

[57] D. Fauteux, Solid State Ionics **17** 133 (1985).

[58] D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, O. Chusid, Electrochim. Acta, **39**, 55 (1994).

[59] A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, J. Phys. Chem., **100**, 3089 (1996).

Thevenin et Muller[60] reprennent les différentes approches pour tenter de modéliser l'interface, dont la SEI et la PEI, et aussi leurs combinaisons en SPL (solid polymer layer) et CSL (compact stratified layer). En particulier le modèle de SPL tient compte à la fois la contribution de la résistance de la couche et du transfert de charge, ce qui selon plusieurs auteurs semble souhaitable[39,61].

Renaud Bouchet[61] sur des cellules symétriques Li/P(OE)$_{20}$ LiTFSI/Li propose un circuit qui inclut (outre la connectique) la contribution de l'électrolyte, celle d'une couche de passivation, celle du transfert de charge, et de la diffusion dans l'électrolyte (voir Figure 1-30).

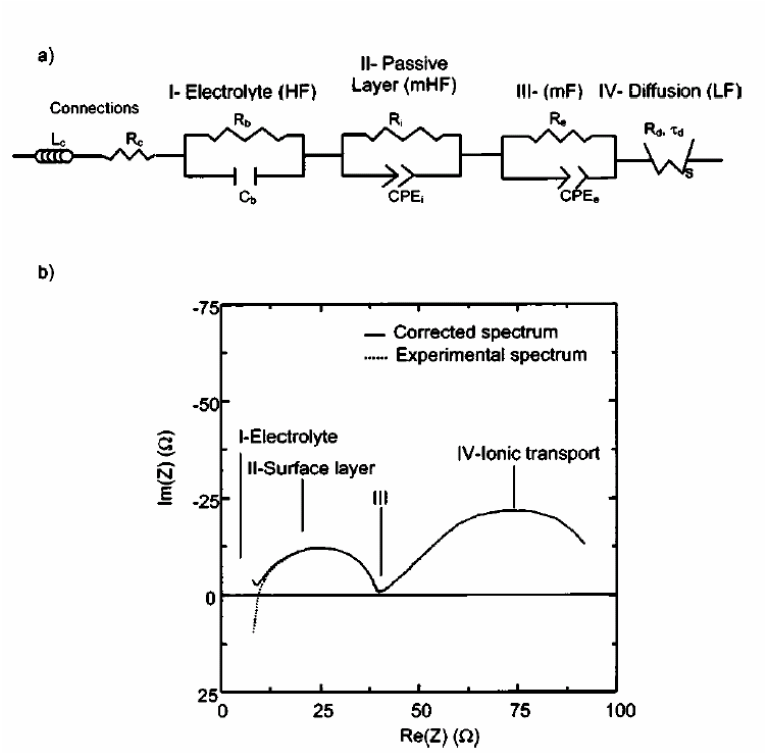


Figure 1-30 : (a) Circuit équivalent utilisé dans la référence [61]. (b) Spectre expérimental.

Les valeurs trouvées sont suivies en fonction du temps (vieillissement) et de la température. La résistance d'interface Ri vieillit en racine du temps jusqu'à une stabilisation en 10 jours. La variation de Ri en fonction de la température (Figure 1-31) montre un comportement type Arrhenius avec une énergie d'activation de 0.79 eV (en très bon accord avec le résultat de Fauteux). Le diagramme d'Arrhenius de la résistance de l'électrolyte R_e montre une cassure de pente vers 60°C, typique de la transition de phase qui a lieu à cette température, et la même

[60] J.G. Thevenin, R.H. Muller, J. Electrochem. Soc., **134**, 273 (1987).

[61] R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, J. Electrochem. Soc., **150**, A 1385-1389 (2003).

cassure est visible pour le terme résistif de la diffusion R_d, ce qui montre que la diffusion a bien lieu dans l'électrolyte.

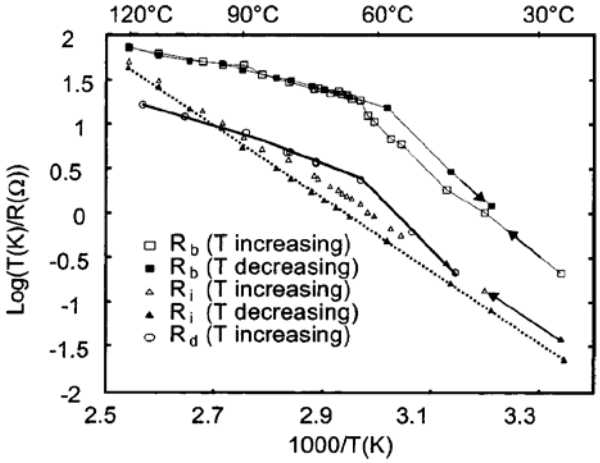


Figure 1-31 : Diagrammes d'Arrhenius de R_{bulk}, $R_{interface}$, $R_{diffusion}$.

En acquérant des spectres à des amplitudes croissantes du signal d'excitation, on n'observe pas d'écart à la linéarité de la réponse (comportement ohmique) jusqu'à 240 mV, ou 4 mA·cm^{-2} si on tient compte de la résistance de la cellule. Pour estimer la contribution maximale du transfert de charge (une petite boucle à moyennes fréquences qui est difficilement déconvoluée de la boucle attribuée à la résistance d'interface), les auteurs se basent sur le raisonnement qui suit. On suppose que la cinétique du transfert de charge est régie par l'équation de Butler-Volmer : on s'attends donc à un comportement linéaire jusqu'à une surtension, autour du potentiel à circuit ouvert, inférieure à 30mV. Dans ces conditions, le courant faradique s'écrit $i=i_0F\eta/RT$, où i_0 est le courant d'échange, et η correspond à la polarisation à travers l'interface Li/électrolyte. On peut alors estimer une valeur maximale de la résistance de transfert de charge à partir de $R_{tc}=\eta/i$ (pour ces cellules i=4 mA·cm^{-2}). Il en résulte que la contribution du transfert de charge ne peut pas dépasser 8 Ohm·cm^2, ce qui représente moins de la moitié de la résistance d'interface.

Appetecchi *et al.*[62] ont étudié à 60°C des cellules symétriques Li / $P(EO)_{20}LiCF_3SO_3$+20% $\gamma LiAlO_2$ / Li, et Li / $P(EO)_{20}LiBF_4$+20% $\gamma LiAlO_2$ / Li, obtenues par pression à chaud des composants sans ajout de solvants, de concentration très faible en impuretés (O_2, H_2O). Ils observent que la boucle attribuée à la couche de passivation ne varie pratiquement pas sur une période très longue, ce qui semblerait indiquer qu'en général la croissance de la couche dépend du degré d'impuretés présent dans l'électrolyte. Le transfert de charge, qui ne varie pas (R_{tc}=12 Ohm·cm^2) pour les cellules avec le sel $LiCF_3SO_3$, prend

[62] G.B. Appetecchi, F.Croce, L. Parsi, F. Ronci, B. Scrosati, Electrochim. Acta, **45**, 1481-1490 (2000).

des valeurs assez surprenantes de 100 Ohm·cm^2 et varie en vieillissement jusqu'à 150 Ohm·cm^2 dans les cellules avec $LiBF_4$.

Dans un système à base de POE + un agent réticulant, Laik *et al.* observent[63] une diminution initiale de la résistance d'interface attribuée à une dissolution partielle de la couche native en contact avec l'électrolyte. Cette diminution s'arrête au bout de 2 jours, puis souvent re-augmente avec la croissance d'une nouvelle couche de passivation.

Sur les système à base d'électrolyte gélifié, une étude de Lucas Sannier[64] sur des membranes très semblables à celles utilisées au cours de cette thèse montre que la contribution résistive de la couche de passivation en fonction de la température a un comportement de type Arrhenius, avec une énergie d'activation de 0.8 ± 0.02 eV, une valeur très semblable à celles des systèmes à base de polymère fondu[57,61]. Le vieillissement de la couche ressemble aussi à celui d'un système à base de polymère fondu, avec une augmentation en racine du temps, suivie par une stabilisation due à la consommation de la totalité des impuretés dans l'électrolyte. La plus grande différence par rapport aux systèmes à base de SPE est une dépendance avec l'amplitude du signal d'excitation, ce qui implique une contribution plus importante du transfert de charge.

Ota *et al.*[26] observent une augmentation de la résistance interne d'une cellule Ni/Li/GPE/Li en cyclage dans des couples sel/solvant pour lesquels on constate des dépôts dendritiques et, au contraire, n'observent pas de variation significative de résistance interne dans ceux où le dépôt est régulier. Ce résultat est expliqué en attribuant la contribution résistive à la couche interfaciale, et en imaginant que dans le cas de dépôt dendritique on a une perte de lithium actif donc une perte de surface active et une plus grande réactivité du lithium déposé, d'où une augmentation de l'épaisseur de la couche, ce qui porterait à une augmentation de la résistance R_i. Nous verrons, dans le quatrième chapitre de cette thèse, qu'il existe une autre explication pour rendre compte d'une augmentation de la résistance d'interface au cours d'une polarisation.

En général la résistance de l'électrolyte n'a pas de raison de varier en vieillissement et en polarisation. On peut éventuellement observer une légère augmentation dans les heures qui suivent la mise en température d'un système à base de polymère fondu, due à une amélioration du contact avec l'électrode, et à l'augmentation de la surface active qui en

---

[63] B. Laik, L. Legrand, A. Chausse, R. Messina, Electrochim. Acta, **44**, 773-780 (1998).

[64] L. Sannier, R. Bouchet, L. Santinacci, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., **151**, A 873-879 (2004).

découle. Dans certaines occasions, le suivi de cette valeur permet de vérifier qu'il n'y a pas de dégradation grave de l'électrolyte ou de la surface de l'électrode qui porterait à l'isolement de toute une partie de la surface (notamment à cause d'une fuite d'air dans une cellule non étanche, ou d'une instabilité de l'électrolyte[65]).

Les traitements qui visent à une amélioration des performances : par modification de la surface…

Au delà des précautions pour diminuer les sources de contamination telles que la teneur en eau de l'électrolyte (par exemple en ajoutant des particules d'oxydes capables de piéger ces impuretés[62]), il existe des études qui cherchent à mettre en place des véritables stratégies pour créer une couche de passivation qui :

- Soit stable mécaniquement et n'évolue pas dans une plage assez grande de températures.
- Soit une bonne conductrice ionique, donc peu résistive.
- Qui assure un excellent contact mécanique avec l'électrode en lithium.

Toute une série de travaux propose des additifs qui mèneraient à des dépôts moins dendritiques. Leur influence sur la composition chimique de la couche de passivation n'est cependant pas toujours analysée, se limitant souvent à une approche « essai et erreur».

Un bon candidat est une couche en carbonate de lithium LiC_2O_3 qui peut s'obtenir par dissolution d'oxyde de carbone dans l'électrolyte[66], soit par pré-dépôt en mélange polymérique[67] (d'une épaisseur importante : 40µm !) avant assemblage de la cellule. Dans ce cas, les images SEM montrent des dépôts plus réguliers et des performances améliorées en termes de nombre de cycles, et les mesures en impédance montrent une résistivité diminuée d'un facteur deux par rapport à une surface non traitée.

La voie d'un ajout de substances organiques est aussi très suivie.

L'approche de Choi *et al.*[68] consiste à déposer 10 µm d'une couche polymérique de protection similaire en composition à l'électrolyte (EC/PC réticulés + sel de lithium), mais plus dense et de teneur très faible en impuretés.

---

[65] F. Krok, J.R. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florianczyk, W. Bzducha, J. Pow. Sources, **81-82** 766-771 (1999).

[66] T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, Y. Uchida, J. Electrochem. Soc., **144** 1709-1713 (1997).

[67] K. Chung, J.-D. Lee, E.-J. Kim, W.-S. Kim, J.-H. Cho, Y.-K. Choi, Microchem. Journ., **75** 71-77 (2003).

[68] N.-S.Choi, Y.M. Lee, J.H. Park, J.-K. Park, J. Pow. Sources, **119-121** 610-616 (2003).

Lucas Sannier[64,69], a mis au point deux configurations qui exploitent la bonne interaction du lithium métallique avec le POE. Une consiste dans la superposition d'un séparateur rigide en PVdF microporeux (qui assure une bonne tenue mécanique), et d'une fine couche de POE du coté du lithium (qui améliore le contact). Le tout est imprégné d'électrolyte liquide EC/PC chargé en LiTFSI. L'autre configuration, qui est très similaire à celle utilisée dans cette thèse, consiste à mélanger les deux polymères PVdF et POE en une membrane unique.

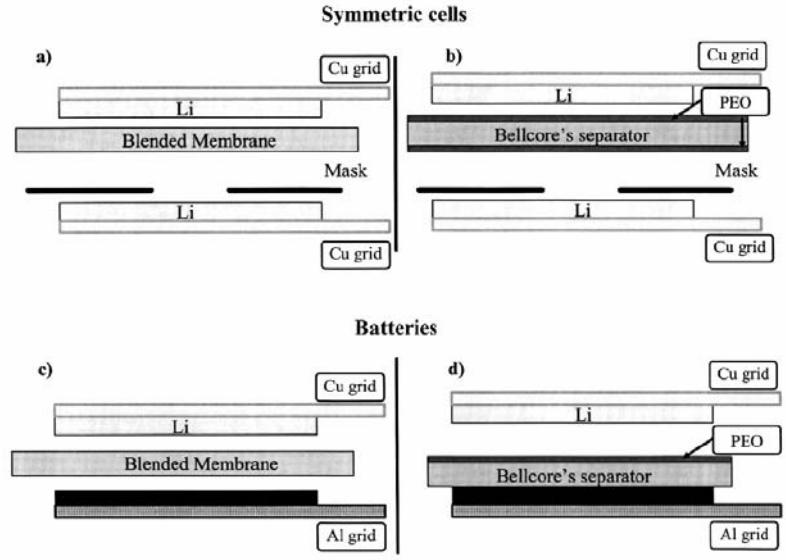


Figure 1-32 : Les deux configurations proposées par Lucas Sannier[64,69] pour des cellules symétriques (a-b), et pour des batteries (c-d).

L'utilisation d'un substrat en aluminium sur lequel le lithium est prédéposé semble permettre ensuite un dépôt de lithium sans croissance dendritique[70] à des densités de courant très élevés (2 mA·cm^{-2}). Ceci serait dû à une fine couche d'alliage métallique Li-Al (détectée par diffraction X) qui stabilise le dépôt de lithium. Cette idée a été reprise récemment par Suresh *et al.*[71] qui proposent l'utilisation d'électrodes négatives en aluminium intercalées avec du lithium, dans des batteries Li(Al) / PVdF microporeux / positive en $LiCoO_2$ ou $LiMn_2O_4$ imbibées d'électrolyte liquide (EC:DMC chargé en $LiBF_4$).

…où par d'autres méthodes.

Il y a beaucoup de facteurs externes qui peuvent influencer la morphologie du dépôt et par conséquent la cyclabilité en termes de rendement.

---

[69] L. Sannier, Thèse, Université de Picardie Jules Vernes, France (2003).

[70] I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, D. Warin, J. Electrochem. Soc., **127** 2100-2104 (1980).

[71] P. Suresh, A.K.Shukla, S.A. Shivashankar, N. Munichandraiah, J. Pow. Sources, **132** 166-171 (2004).

On a déjà pu constater dans les systèmes conducteurs à l'ambiante les effets bénéfiques d'une température de cyclage plus élevée (60°C). En effet à ces températures on a une meilleure conductivité de l'électrolyte, et des dépôts plus homogènes ; la résistivité de la couche de passivation diminue également, ce qui est positif pour les performances. D'autre part, les très hautes températures (>120°C) sont souvent mal supportées à cause d'une dégradation de l'électrolyte, et d'une plus grande réactivité vis-à-vis du lithium.

Un autre facteur important est la qualité initiale de la surface : une surface rayée aura plus de chances de montrer des dépôts irréguliers. Cette observation a été vérifiée par Aurbach *et al.*[72] avec des images MEB qui montrent effectivement des dépôt dendritiques se formant préférentiellement le long des rayures.

L'effet de la pression a été étudié par Hirai *et al.*[73]: un dépôt sur lithium que l'on obtient en plaçant la cellule dans une presse hydraulique sous une pression allant de zéro à 125 $kg \cdot cm^{-2}$ est plus compact quand la pression est élevée, et le rendement est meilleur. Les auteurs expliquent ce gain en performance par un meilleur contact entre les grains déposés, et ne constatent pas de changement visible de la morphologie. Au contraire, Stiles *et al.* [74] ont observé une pression critique (qui va de 3,5 à 35 $kg \cdot cm^{-2}$ selon les conditions de dépôt) au delà de laquelle la morphologie change drastiquement pour prendre une forme colonnaire en grains.

[72] D. Aurbach, Y.Gofer, J. Langzam, J. Electrochem. Soc., **136** 3198-3205 (1989).

[73] T.Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., **141** 611-614 (1989).

[74] J.A.R. Stilnes, K. Brandt, Canada Pat. 1,190,279 (1985).

2. Montage expérimental

Ce travail de thèse a porté sur des cellules symétriques Li/électrolyte/Li, et s'est articulé autour de deux axes expérimentaux principaux : une étude *ex situ* de cellules dites « sandwich », proches d'une configuration industrielle, et une visualisation *in situ* de l'espace inter électrode au cours d'une polarisation dans des cellules transparentes adaptées.

Ces deux approches ont été appliquées à deux systèmes : un système de référence « tout solide » où l'électrolyte est composé par du polymère chargé en sel fondu à 90°C (SPE), et un système nouveau où l'électrolyte est gélifié (GPE), bon conducteur à l'ambiante et qui était l'objet de l'étude du programme ALEP.

Dans ce chapitre je détaillerai pour chacun de ces deux axes (*in situ* et *ex situ*) les matériaux utilisés, leur préparation, le montage expérimental.

Je dédierai ensuite un paragraphe aux mesures électrochimiques qui sont systématiquement effectuées sur chaque cellule, pour chaque configuration, et qui constituent la base d'une polarisation.

Un paragraphe final est consacré à la question du traitement des données dans le cas d'une grande dispersion des paramètres caractéristiques : je montrerai comment on a cherché à contourner le manque de reproductibilité d'une cellule à l'autre.

2.1. Les cellules dites « sandwich »

Ces cellules reproduisent la géométrie des batteries industrielles sur une petite surface de l'ordre de quelques centimètres carrés. Les éléments, sous forme de feuilles (grande surface, petit volume), sont superposés à plat et intercalés d'un cache en polypropylène de 1 cm de diamètre qui délimite proprement la surface active des électrodes exposées à l'électrolyte (0,78cm^2), et prévient d'éventuels courts-circuits internes entre les électrodes.

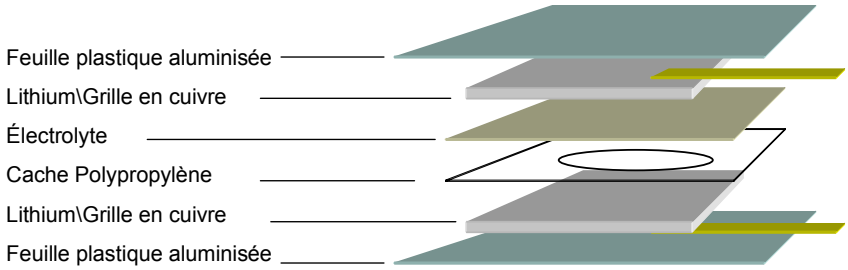


Figure 2-33 : Représentation d'une cellule symétrique « sandwich ».

La plupart de nos études ont porté sur des cellules symétriques Li/électrolyte/Li où les deux électrodes sont composées de feuilles de lithium métallique entre lesquelles on place l'électrolyte, SPE ou GPE selon le type de cellule. On a parfois introduit une troisième électrode composée d'un fil de cuivre recouvert de lithium, pour effectuer des mesures qui permettent de séparer la contribution des deux électrodes.

Le tout est inséré dans des sachets étanches thermo scellés, les électrodes étant connectées à l'extérieur grâce à des collecteurs en grille de cuivre.

2.1.1. Cellules sandwich symétriques SPE

Dans ces cellules l'électrolyte est composé par du polymère POE chargé en LiN $(CF_3SO_2)_2$, lithium bis (trifluorométhanesulfonyle) imide, connu commercialement sous le nom LiTSFI. Cet électrolyte est produit par extrusion par Batscap, une filière de Bolloré. Dans la première section j'introduirai la gamme des électrolytes étudiés et le couple électrolyte/lithium fourni par Batscap, dans la section suivante je détaillerai la procédure utilisée pour l'assemblage de ces cellules.

La concentration dans les SPE :

L'électrolyte est composé de POE chargé en LiTFSI, dans un rapport O/Li de 30. Ce rapport représente le rapport du nombre de moles entre le sel et le polymère : c'est une manière d'exprimer la concentration du sel dans les systèmes « tout solide » à base de POE fondu.

Il est défini par :

$$O/Li = \frac{Moles_{OE}}{Moles_{Li}} \qquad \textit{Équation 2-25}$$

où le nombre de moles se calcule en divisant la masse en grammes m (g) par la masse molaire M (mol/g)[75] du composé chimique en question. Dans le cas d'un polymère, par

[75] Les masses molaires en question sont les suivantes: M_{POE}=44 g/mol, M_{LiTFSI}= 287,1 g/mol.

exemple le POE, la masse molaire est relative au monomère (M_{OE} à ne pas confondre avec sa masse moyenne M_w liée à la longueur moyenne des chaînes polymériques).

En principe ce rapport permet de déterminer la concentration volumique (en mol·cm^{-3}) à condition de connaître la densité du polymère. En effet la densité du polymère varie avec la teneur en sel, il faut donc la déterminer expérimentalement. Ce travail a été effectué dans la thèse de Claire Brissot, où la variation volumique du PEG (polyéthylène glycol, M_w=8000 g·mol^{-1}) en fonction de la fraction de sel a été établie pour une masse fixe de PEG.

$$V(\tfrac{Li}{O}, m = 0.292g) = 0.28 + 1.031 * \left[\frac{Li}{O}\right] \qquad \textit{Équation 2-26}$$

où V est le volume, Li/O la teneur en sel, m la masse. Cette relation permet d'accéder la concentration volumique du sel de lithium (C_{Li}) :

$$C_{Li}(mol \cdot cm^{-3}) = \frac{Moles_{EG} \cdot \left[\frac{Li}{O}\right]}{0.28 + 1.031 \cdot \left[\frac{Li}{O}\right]} = \frac{6.64 \cdot 10^{-3}}{1.031 + 0.28 \cdot \left[\frac{O}{Li}\right]} \qquad \textit{Équation 2-27}$$

où les moles de PEG se calculent en divisant la masse (0,292g) par la masse molaire[76].

Cette formule, utilisée dans la thèse de Claire Brissot, le sera aussi dans celle-ci pour le calcul de la concentration volumique du sel de lithium dans l'électrolyte SPE à base de POE fondu. En effet l'écart volumique entre les deux polymères est très petit, il suffit de comparer les densités des polymères sans sel : 1,1 g·cm^{-3} pour le POE contre 1,027 g·cm^{-3} pour du PEG.

Les composants et leur préparation :

Les cellules sandwich à base de polymère fondu sont constituées par les éléments suivants :

1. Les électrodes en lithium, des feuilles pré-laminées par procédé industriel sur la feuille d'électrolyte polymère POE ;
2. Les collecteurs de courant ;
3. Un cache circulaire en polypropylène ;

Le lithium employé habituellement provient de la compagnie Kyokuto, il a une épaisseur de 100µm. On a également utilisé d'autres lithiums commerciaux pour une étude comparative (Kyokuto 50µm, Honjo 100µm, Chemetall 100µm), et un lithium qui n'est pas encore disponible commercialement (« Lithium A »).

[76] La masse molaire du PEG est : $M_{EG} = M_{OE} = 44$ gr/mol.

L'électrolyte est fabriqué par extrusion à Batscap. Il est composé de polymère POE ($M_w = 3 \cdot 10^5$ g·mol^{-1}) dans lequel le sel LiTFSI est ajouté en cours d'extrusion. Des additifs, dont de la poudre d'oxyde de magnésium, sont aussi ajoutés pendant l'extrusion pour améliorer les performances.

L'électrolyte extrudé est enroulé entre deux feuilles de polypropylène est ensuite séché par exposition à l'air sec pendant quelques heures. Les valeurs des teneurs en eau obtenues par Karl-Fisher sont considérées comme acceptables si elles sont inférieures à 450 ppm ; sinon la membrane est renvoyée au séchage.

Dans tout les cas, le lithium et l'électrolyte sont pressés ensemble par un procédé de laminage industriel, qui diffère des petites presses de laboratoire principalement par le grand rayon du cylindre pressant qui permet une meilleure distribution de la pression, ce qui a entraîné une plus grande reproductibilité du processus.

L'assemblage de la cellule :

Les feuilles d'électrolyte pré-laminé sur l'électrode de lithium sont gardées en boîte à gants sous atmosphère d'air sec, et découpées au moment de la préparation des cellules sandwich. Ces éléments sont d'abord pressés à chaud dans une presse de laboratoire pour incruster du coté du lithium métallique une « patte » de collecteur composé de grille en cuivre.

Cette presse automatisée, fournie par le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS) à Amiens, permet de régler la température et la pression du calandrage. Les éléments sont superposés et insérés entre deux feuilles de polypropylène placées à leur tour entre deux plaques de laiton. Le tout est inséré ensuite dans la presse pour le calandrage.

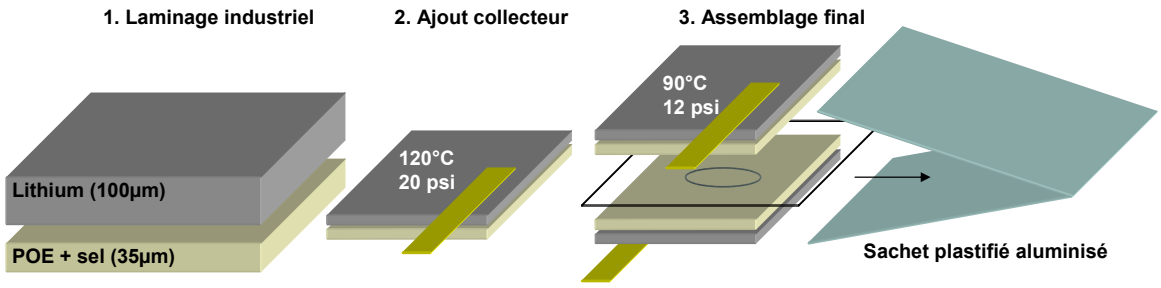


Figure 2-34 : Les étapes de la préparation des cellules sandwich symétriques SPE.

Dans le cas du lithium pressé sur une grille de cuivre, pour incruster la grille dans la feuille de lithium on opère un laminage à 20 psi et 120°C. On peut maintenant assembler la cellule composée de deux parties identiques séparées par un cache. Pour cette étape finale, où on assure un bon contact entre deux membranes polymère, une pression de 12 psi et une

température de 90°C (T_{fus} POE ≈ 60°C) sont suffisantes. La cellule complète est ensuite introduite dans un sachet plastique aluminisé fermé et rendu étanche par thermo scellage.

2.1.2. Cellules sandwich symétriques GPE

Ces cellules diffèrent des précédentes dans la composition de l'électrolyte. Il ne s'agit plus d'une membrane homogène constituée d'un même matériau, mais d'une membrane structurée, d'une morphologie interne assez complexe.

Si des campagnes d'extrusion de ces membranes gélifiées sont déjà en cours chez Batscap, on a choisi d'étudier des échantillons préparés par voie solvant en laboratoire. Cette méthode nous a paru fournir le meilleur moyen de contrôler les différentes étapes de fabrication, et surtout de travailler sur un système qui n'est pas sujet à variations car en cours d'optimisation.

Les composants et leur préparation :

La membrane séparatrice a été préparée au LRCS d'Amiens, et consiste en un mélange de deux polymères : PVdF-HFP (polyfluorure de vinylidène, Elf-Atochem Kynarflex 2801, contenant 12% d'hexafluoropropylène) qui assure une bonne tenue mécanique, et POE (polyéthylène oxyde, Aldrich, $M_w=4\cdot10^5$ g mol^{-1}) qui favorise le contact avec la surface de l'électrode en lithium. Ces deux polymères sont immiscibles. Pour une certaine plage de proportions relatives la morphologie de la membrane est co-continue, c'est-à-dire composé par deux réseaux polymériques interlacés, de façon à ce qu'on puisse traverser idéalement la membrane sans sortir de chacune de ses phases (Figure 2-35, page suivante). Le but est de choisir une proportion qui assure à la fois la bonne morphologie, mais qui fournisse aussi un bon compromis entre la conductivité transversale (plus de POE) et une bonne résistance mécanique (plus de PVdF-HFP). L'optimisation de la formulation de plusieurs membranes, dont la nôtre, à été faite par Lucas Sannier au LRCS d'Amiens et par Mickäel Castro du Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de St Etienne au cours de leur thèse de doctorat : je renvoie à ces deux thèses pour plus de détail concernant les aspects techniques et la caractérisation. Pour notre membrane, en particulier, un bon rapport semble être celui de 70% en masse de PVdF-HFP et de 30% de POE. C'est aussi les proportions qui optimisent les performances mécaniques d'une membrane extrudée, selon les études de Mickäel Castro, et qu'a adopté Batscap lors de ses premières campagnes d'extrusion.

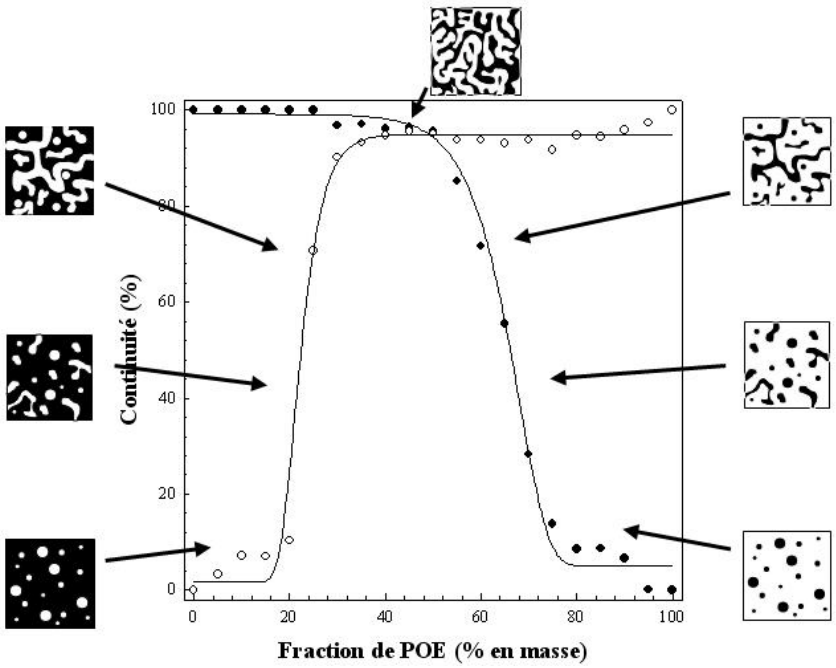


Figure 2-35 : Evolution de la morphologie de la membrane en termes de fraction de polymère co-continu, en fonction de la fraction de POE dans la formulation. Cette étude a été conduite par Mickäel Castro au LMRP de St Etienne. On observe que la plage de co-continuité va de 30% à 80% de POE.

La préparation se fait à l'extérieur d'une boite à gants, la membrane séparatrice sèche ne contenant pas de sel de lithium susceptible d'absorber l'humidité. La quantité voulue de chaque polymère est donc pesée et dissoute dans un solvant approprié (de l'acétone ultrapure pour le PVdF, de l'acétonitrile pour le POE). Une fois les solutions homogènes, on les mélange ensemble vigoureusement dans un mixeur de laboratoire pendant 15 minutes, et on verse la mixture sur un plan en l'étalant grâce à un étendeur à hauteur fixe. On laisse évaporer, et on obtient une membrane élastique qui a une excellente tenue mécanique, d'une épaisseur qui va de 20 à 30 µm. Au moment de stocker la membrane en boîte à gants, on la laisse étuver à 50°C pendant 5 heures, puis on la maintient sous vide pendant 3 heures à 20°C dans le sas de la boîte à gants.

Une mesure de l'humidité par méthode Karl Fischer a donné une teneur en eau de 270 ppm : une valeur par excès vu que les morceaux de membrane analysés ont été exposés à l'air pendant l'insertion dans l'appareil Karl Fischer, mais aussi parce qu'on peut imaginer que ce taux d'humidité diminue avec un stockage prolongé en boîte à gants.

La membrane n'est utilisable qu'après imbibition dans de l'électrolyte liquide. Ce dernier est composé d'un mélange de 50% en masse d'éthylène carbonate et de propylène carbonate (EC/PC, Merck qualité batterie H_2O < 10ppm), dans le quel on dissout 1M de LiTFSI, fourni par Batscap. Ces produits sont tous stockés en boîte à gants sous argon.

Après préparation, l'électrolyte liquide est également stocké sous argon, dans un flacon contenant des tamis moléculaires et une feuille de lithium, des éléments qui aident à piéger les molécules d'impuretés. Une mesure effectuée au LRCS d'Amiens par méthode Karl Fischer donne une teneur en eau de 150 ppm. La feuille de lithium plongée dans l'électrolyte conserve son éclat métallique pendant toute la période d'utilisation (plusieurs mois).

L'assemblage de la cellule à deux électrodes :

Les cellules gélifiées à deux électrodes sont constituées par les éléments suivants :

- Les électrodes en lithium, des feuilles métalliques Kyokuto 100µm ;
- Les collecteurs de courant (grille de cuivre) ;
- Une membrane séparatrice de 2cm×2cm prédécoupée ;
- Un cache circulaire en polypropylène ;
- L'électrolyte liquide ;

Les grilles sont laminées sur les électrodes comme pour les cellules à base d'électrolyte polymère fondu. Ces électrodes sont transportées de la boîte à gant sous air sec dédiée au stockage de lithium, à une autre boite à gants sous argon qui tolère l'usage de substances volatiles (où se trouvent stockées les membranes séparatrices sèches et l'électrolyte liquide).

Selon une étude de Lucas Sannier sur la prise en masse de la membrane gélifiée, la quantité maximale d'électrolyte liquide absorbé par la membrane est de 400% de son poids, après 35 minutes approximativement. Après, la membrane perd du poids, probablement en relâchant une certaine quantité de POE qui se dissout dans l'électrolyte liquide. Si on imbibe dans un excès d'électrolyte, il est finalement très difficile de maîtriser la quantité d'électrolyte liquide ajouté à la membrane. On procède donc en ajoutant une quantité fixée (1,08g, 4 fois le poids moyen d'une membrane 2cm×2cm) en répartissant l'électrolyte liquide des deux coté de la membrane.

La membrane imbibée devient immédiatement transparente, et colle par capillarité à la surface du lithium. Dans ces cellules, il n'y a pas besoin d'une étape de pression à chaud : les feuilles sont superposés à l'ambiante sans presser, et introduites directement dans un sachet rendu étanche par thermo scellage (Figure 2-36, page suivante).

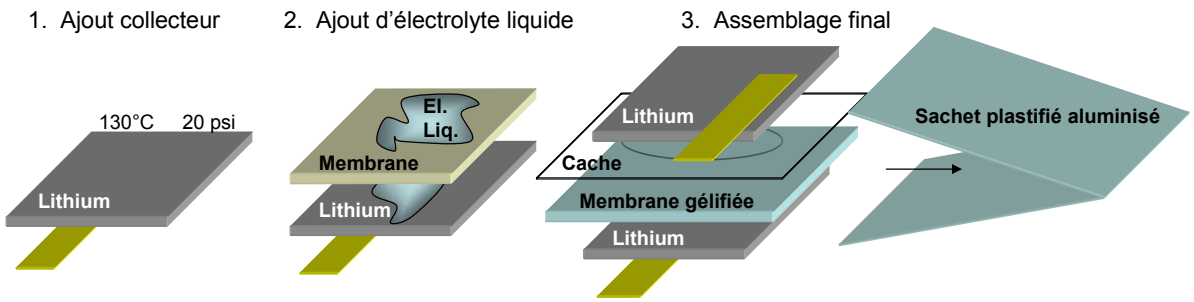


Figure 2-36 : Les étapes de l'assemblage d'une cellule symétrique gélifiée type GPE.

L'assemblage de la cellule à trois électrodes :

Pour nos études, on a utilisé aussi des cellules à base d'électrolyte gélifié dans une configuration à trois électrodes, la troisième électrode étant une électrode de référence placée à l'intérieur, au centre de la cellule. L'enjeu est d'avoir une électrode suffisamment petite pour ne pas perturber la géométrie habituelle de la cellule, et de ne pas favoriser des courts circuits internes (c'est ce qui rend très difficile la fabrication de cellules à trois électrodes type SPE : le fluage du polymère fondu ne garantit pas une séparation efficace).

La troisième électrode est constituée d'un fil de cuivre de 100µm de diamètre dont l'extrémité a été grattée pour éliminer la gaine polymérique, et laminée sur un petit morceau de feuille de lithium. L'excès de lithium est ensuite coupé en laissant un très petit parallélépipède de lithium métallique qui enveloppe l'extrémité du fil. Cette électrode de référence est ensuite insérée entre deux demi cellules identiques, comme l'indique la Figure 2-37.

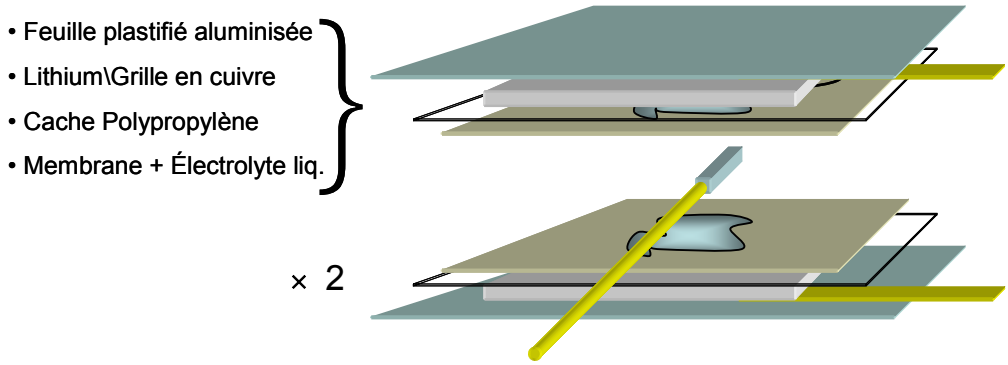


Figure 2-37 : Composition des deux demi cellules dans lesquelles on intercale l'électrode de référence.

2.2. *Technique de visualisation in situ.*

Pour observer les processus en jeu pendant une polarisation (une variation de concentration des ions, croissance dendritique, *etc.*) nous avons opté pour une technique d'imagerie en lumière visible qui permet de suivre ces phénomènes *in situ*. Pour réaliser ce type d'expérience la cellule qui contient les éléments, devant être obligatoirement fermée et étanche, nécessite d'être emboîté dans un matériau transparent, donnant la possibilité d'observer la cellule en transmission.

La cellule employée est celle mise au point par Claire Brissot, composée par deux pièces en verre, une pièce en « T » et une en « U », qui glissent l'une dans l'autre après intercalation des divers composants de la cellule (Figure 2-38).

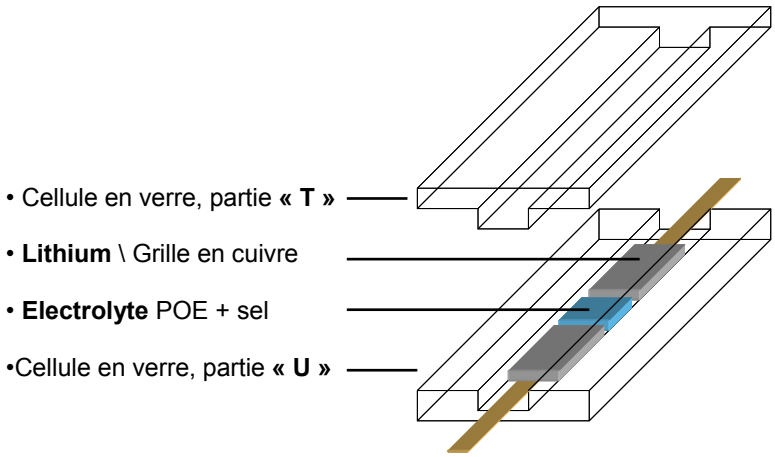


Figure 2-38 : Représentation de la cellule de visualisation en verre. A l'intérieur : deux électrodes de lithium, l'électrolyte, les collecteurs de courant.

Les éléments composant la cellule sont stockés en atmosphère contrôlée, c'est-à-dire dans une boîte à gants à air sec où la teneur en eau ne dépasse pas les 0,5 ppm. Ils consistent en :

- deux électrodes de lithium ;
- leurs collecteurs de courant ;
- l'électrolyte placé entre les électrodes ;

La cellule est également assemblée en boîte à gants sous air sec et n'est sortie de la boîte que quand elle est devenue étanche, pour éviter la contamination de la surface de lithium. Les détails de la préparation préalable des composants et de l'assemblage diffèrent pour des cellules où l'électrolyte est composé en polymère ou gélifié.

2.2.1. Les cellules de visualisation à base de SPE.

Ces cellules sont symétriques, avec deux électrodes en lithium qui se font face, intercalées par un électrolyte à base de POE fondu. Cet électrolyte a dû être préparé préalablement.

Les composants et leur préparation :

Les électrodes sont issues d'une feuille de lithium métal fournie par Aldrich, de 380µm d'épaisseur, stocké sous air sec dans la boite où la cellule est assemblée. Cette épaisseur définira la troisième dimension d'une cellule quasi bidimensionnelle où les deux autres dimensions sont la distance entre les électrodes L et leur largeur ℓ.

L'électrolyte est du type « tout solide », ou SPE, issu d'un mélange de polymère (Poly-oxyde d'éthylène, POE). Pour observer las variations de concentration ionique par imagerie dans le visible, nous avons utilisé des sels de lithium synthétisés pour nous par Michel Armand à l'Université de Montréal, Québéc. L'intérêt de ces sels est d'être colorés, c'est-à-dire d'absorber dans une certaine plage du spectre visible. Ceux qu'on appelle les « sels jaunes » absorbent dans les 350nm (bleu) et transmettent le reste du spectre (jaune/orange). Il s'agit de deux variantes configurationelles de la même molécule, composée d'un cation Li^+ et d'un anion imide $[CF_3\text{-}SO_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2]^-$, proche du LiTFSI. Dans les deux variantes les groupements NO_2 et $CF_3\text{-}SO_2N\text{-}SO_2$ sont dans les positions « para » ou « meta » du cycle aromatique. Leur spectre d'absorption respectif est montré en Figure 2-39.

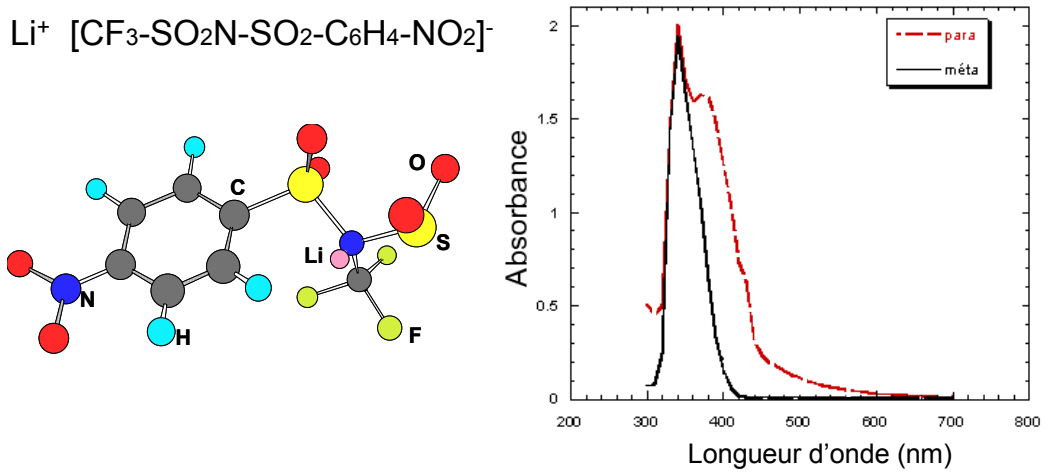


Figure 2-39 : Molécule et spectre d'absorption des « sels jaunes ».

Le sel jaune « meta » a été écarté, le sel « para » étant plus adapté à cause de son double pic plus centré vers la plage de sensibilité de la caméra (Figure 2-47, ci-dessus).

Un autre sel, dit « sel bleu », de formule $Li^+ [C_6H_4\ \ C_5H_4\ (CN)_4]^-$, possède un spectre encore mieux adapté, centré autour des 600nm. N'en disposant que d'une faible quantité, il n'a été utilisé que dans un deuxième temps, après l'optimisation de la procédure de montage.

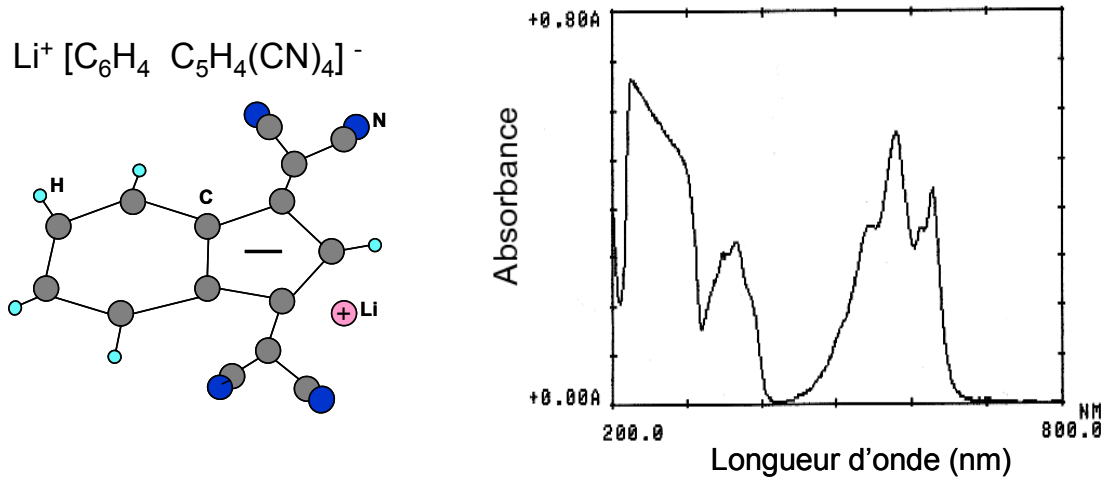


Figure 2-40 : Molécule et spectre d'absorption du « sel bleu ».

L'électrolyte est préparé dans en boîte à gants sous argon. On mélange les poudres des deux composants, du POE (provenant de Batscap, $M_w=3\times10^5$ g mol^{-1}) avec un des sels de lithium colorés, dans les proportions nécessaires[77] pour avoir un rapport O/Li de 23.

Le mélange de poudres est ensuite dilué dans un mélange de solvants (de l'acétonitrile et de l'acétone en quantités égales), chauffé légèrement sous agitation jusqu'à dissolution des parties solides. On obtient un liquide visqueux homogène, que l'on étale sur un film de polypropylène et qu'on laisse sécher quelques jours sous argon. Le film d'électrolyte est maintenant prêt : on le soumet à une étape de séchage supplémentaire à 90°C sous vide. La durée du séchage, initialement de 12 heures (thèse de Claire Brissot), a été étendue au cours de la thèse à une semaine entière, pour tenter de diminuer la concentration d'impuretés réactives (typiquement de l'eau) dans l'électrolyte.

Le film est ensuite transporté rapidement dans la boîte à gants sous air sec, en passant par un petit sas où il subit 3 cycles d'une heure sous vide.

L'assemblage de la cellule :

Un rectangle de lithium de taille 2 cm × 3 cm est laminé sur deux collecteurs en grille de cuivre par une presse automatique à 120°C sous une pression de 30 psi. Cet élément est ensuite découpé par deux lames de rasoir parallèles et distantes de 1cm (Figure 2-41/a), la dimension exacte du canal de la cellule en verre.

On effectue ensuite la coupe la plus délicate, car c'est celle qui définit les deux surfaces actives des électrodes : cette coupe doit être parfaitement perpendiculaire à la surface de la

[77] Les masses molaires en question sont : M_{POE}= 44 gr/mol, $M_{seljaune}$= 340 gr/mol, $M_{selbleu}$= 248,2 gr/mol.

feuille de lithium, et le plus propre possible, c'est-à-dire sans rayures ou transport de matière au bords (le lithium est un métal très mou, et il est facile d'avoir des « bavures » en bord de coupe). Cette coupe est exécutée grâce à un appareil fabriqué au laboratoire, doté de deux lames en alumine coupantes en non collantes (Figure 2-41/b), actionné comme une guillotine en faisant descendre un bras fixé latéralement.

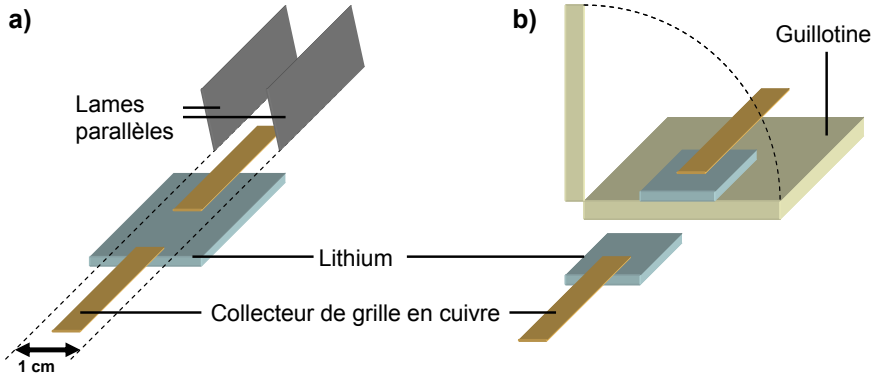


Figure 2-41 : Deux phases de la découpe des électrodes. (a) Mise en forme par deux lames de rasoir parallèles. (b) Découpe de l'interface par une guillotine en alumine.

Ensuite, il s'agit de remplir l'espace entre les deux électrodes par l'électrolyte en polymère POE chargé en sel de lithium coloré, qui est solide à température ambiante. Pour ce faire, on découpe avec une lame de rasoir un morceau d'épaisseur 700µm, le double de l'épaisseur du lithium, et 1cm de longueur pour qu'il puisse bien se caler dans le canal de la cellule en verre. On a préparé un électrolyte très épais dans le but de pouvoir laisser des espaces vides autour des électrodes qui sont relativement ductiles et qui risquent de s'écraser sur l'électrolyte encore solide (Figure 2-42/a).

On assemble la cellule et on la place sur une plaque chauffante à 100°C, pincée par un clip de bureau. On laisse chauffer la cellule sous pression pendant à peu près 10 minutes, le temps que le polymère fonde, et qu'il flue en contact avec les électrodes. Les électrodes doivent être suffisamment proches pour que tout l'espace vide soit rempli lors de l'étape de chauffage sous pression. Si les électrodes sont trop éloignées, ou l'électrolyte est trop fin, on observe un développement de bulles dans l'électrolyte fondu (Figure 2-42/b).

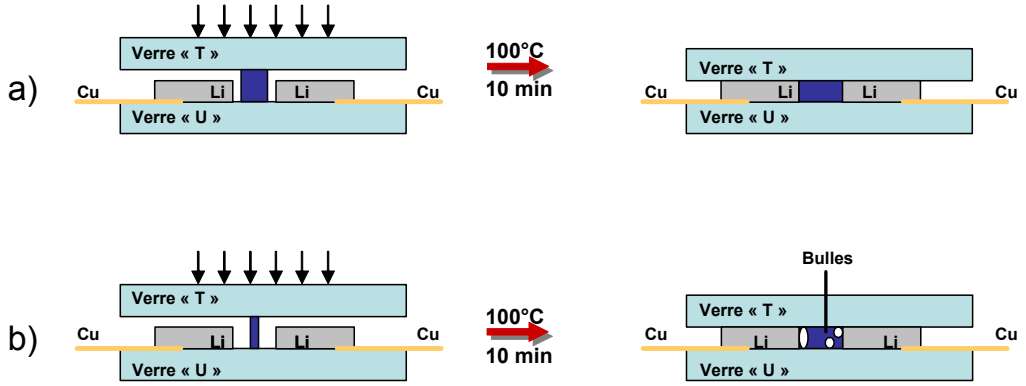


Figure 2-42 : L'étape de chauffage sous pression, vue de coté. (a) Assemblage correct. (b) Les électrodes sont trop éloignées, l'électrolyte après la pression à chaud ne remplit pas intégralement l'espace inter-électrodes.

La cellule est ensuite refroidie en maintenant la pression, et scellée sur les jointures des deux éléments en verre par une résine (Ecco bond) : quand la résine a polymérisé on peut sortir la cellule de la boîte à gants.

2.2.2. Les cellules de visualisation avec GPE.

Les cellules de visualisation à base d'électrolyte gélifiée diffèrent des précédentes dans la composition de l'électrolyte évidemment, mais aussi par une préparation spéciale que l'étape de gélification requiert, et qui a demandé beaucoup d'ajustements. Je présenterai d'abord les particularités de la préparation d'un électrolyte gélifié.

Les composants et leur préparation :

L'électrolyte est composé par la membrane séparatrice et l'électrolyte liquide décrits dans le paragraphe §2.1.2. Cependant, l'épaisseur moyenne de la membrane (25 µm à sec et 30 µm après gélification, valeur estimée par des images MEB sur cellules sandwich), n'est pas du tout adaptée à la géométrie de nos cellules de visualisation. Il n'est pas possible non plus de préparer une membrane sèche très épaisse (les valeurs typiques dans le cas d'un électrolyte SPE sont 700µm×1mm×1cm) et homogène, car pour ces épaisseurs on n'arrive pas à faire évaporer uniformément les solvants: la première couche sèche à la surface vient former un film solide qui piège le solvant restant à l'intérieur.

La solution envisagée a été de presser à chaud plusieurs épaisseurs de la membrane d'origine. La membrane obtenue est composée de plusieurs feuillets superposés, qui doivent être parallèles à la surface des électrodes, comme l'indique la Figure 2-43, pour que la conduction ait lieu à travers la membrane, et non pas à l'interface entre les feuillets.

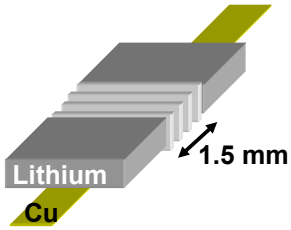


Figure 2-43 : Orientation des feuillet composants la membrane par rapport aux interfaces des électrodes lithium.

Pour respecter cette orientation, on presse les feuillets à chaud dans le laminoir automatisé (à 90°C et à 20 psi) jusqu'à obtenir une épaisseur totale d'un millimètre et demi (une bonne valeur pour la distance entre les électrodes), comme le montre la Figure 2-44.

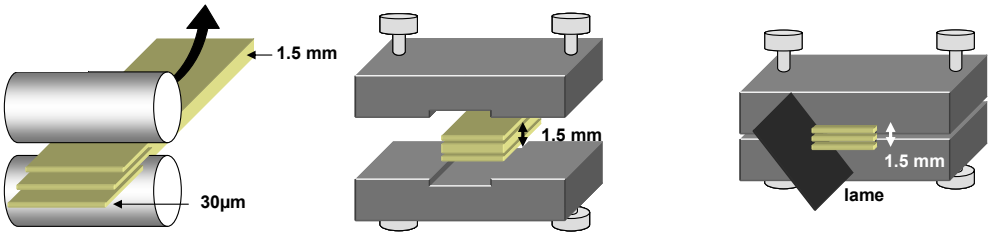


Figure 2-44 : Procédure de préparation de la membrane sèche, pressée et découpée.

On écrase la membrane obtenue entre deux plaques en inox en ne faisant sortir que la quantité qu'on veut découper ; la découpe est obtenue en faisant glisser à la surface une lame de rasoir. L'étape de gélification de la membrane par l'électrolyte liquide est présentée dans la section suivante.

L'assemblage de la cellule :

L'assemblage de ces cellules a été optimisé à travers une série d'essais qui ont permis de préciser des défaillances importantes. La fabrication des électrodes est exactement la même que pour les cellules de visualisation SPE. La membrane séparatrice doit être calée entre ces deux électrodes, puis imbibée d'électrolyte liquide, écrasée entre les deux plaques de verre de la cellule, puis collée et gardée en boîte à gants jusqu'à ce que la résine ait polymérisé. L'étape critique qui pose le plus de problèmes est l'ajout d'électrolyte liquide. Plusieurs essais ont été faits, qui ont permis de déterminer la méthode optimale de préparation :

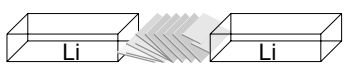
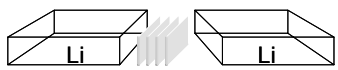
	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Procédure	L'assemblage est fait dans une **cellule U+T standard**. On cale entre les électrodes la membrane sèche puis on la gélifie en ajoutant **l'électrolyte liquide avant de fermer la cellule**.	Le tout est assemblé à sec entre deux lames de **verre planaires**. Les lames sont suffisamment écartées pour permettre de glisser une seringue et d'ajouter **l'électrolyte liquide dans un deuxième temps**, quand la colle est sèche.	L'assemblage est fait à sec dans une **cellule U+T standard**. **Après sa fermeture, mais avant le collage**, une aiguille est glissée le long du collecteur en écartant les parties en verre pour ajouter l'électrolyte liquide. La cellule est ensuite collée.
Inconvénient	L'électrolyte se désagrège dans les feuillets d'origine qui se positionnent perpendiculairement aux interfaces.	En se gélifiant l'électrolyte gonfle et écarte des électrode de leur position initiale parallèle : la géométrie de la cellule est compromise.	Avant que l'électrolyte liquide ne soit entièrement adsorbé il est contaminé par la résine non polymérisée : le lithium se dégrade rapidement.
Schéma			

Tableau 2-1 : Schéma des essais non retenus pour la procédure d'assemblage des cellules de visualisation à base d'électrolyte gélifié.

Finalement, nous avons retenu la procédure suivante (illustrée dans la Figure 2-45) : on utilise la cellule en verre U+T dont la cannelure centrale assure le maintient des électrodes en position. Il faut cependant modifier la partie en « U » en y gravant une fente latérale pour qu'on puisse y glisser une aiguille.

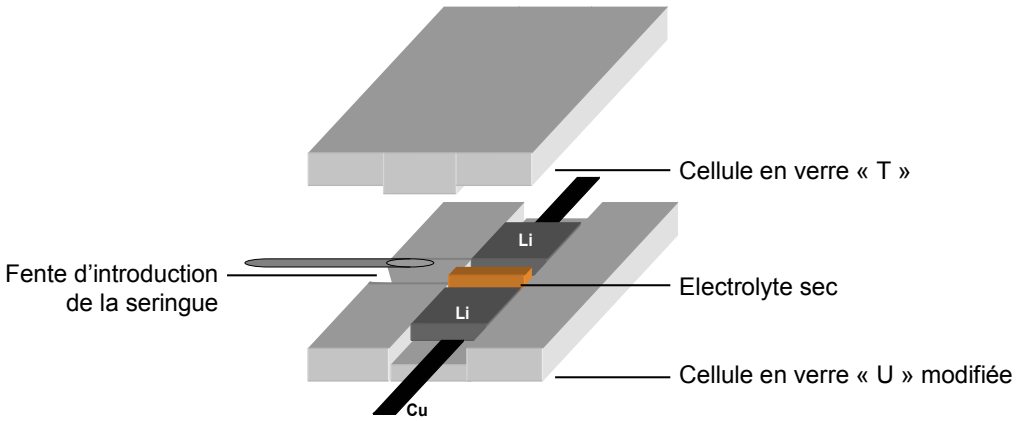


Figure 2-45 : Modification de la cellule en verre pour permettre l'introduction de l'électrolyte liquide une fois la cellule scellée et la colle séchée.

La procédure d'assemblage est la suivante :

1. On assemble à sec et on colle les bords de la cellule, en prenant soin de laisser un accès à la fente latérale.

2. On ajoute de l'électrolyte liquide quand la colle est bien sèche (1 jour minimum) avec une seringue fine (0,4 mm de diamètre extérieur).
3. On attend que toute la membrane se gélifie et devienne transparente (une semaine), puis on enlève l'excès d'électrolyte.
4. On scelle la fente par un point de colle quand la région autour est libre de toute trace d'électrolyte liquide (1 semaine) et séchage du point de colle (6 heures).

Cette préparation est complexe, consistant en trois étapes à une semaine d'intervalle : c'est par contre une méthode sûre qui permet d'obtenir des cellules géométriquement bien définies qui ne se dégradent pas dans le temps.

2.2.3. Le montage optique.

Les cellules de visualisation sont introduites dans un montage qui permet d'enregistrer l'image de l'espace inter-électrodes en lumière transmise.

Structure du montage

Le montage optique est constitué les éléments suivants :

- Une source de lumière ;
- Un miroir réfléchissant ;
- Un emplacement pour la cellule doté d'une fenêtre d'entrée et de sortie ;
- Des plaques chauffantes pour chauffer éventuellement la cellule, dotés aussi d'une fenêtre d'entrée et de sortie ;
- Un microscope ;
- Une caméra noir et blanc, « charged coupled device » (CCD);

On a parfois intercalé des filtres neutres (NG4 de 3mm à 1mm) avant le passage dans l'électrolyte pour diminuer l'intensité de la lumière entrante, ou des filtres colorés (BG3 1mm) pour sélectionner la plage de longueurs d'ondes susceptible d'être absorbée par l'électrolyte. On utilise également des diffuseurs de lumière pour homogénéiser la lumière incidente sur l'ensemble de l'espace inter-électrodes.

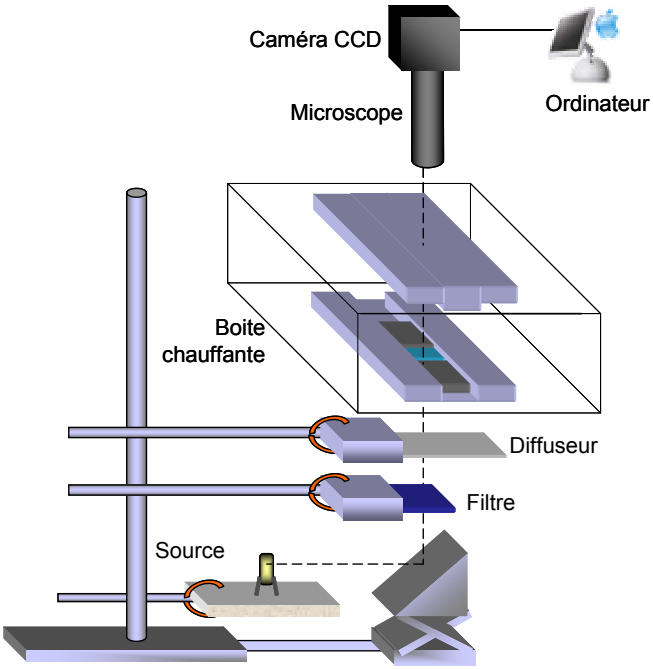


Figure 2-46 : Schéma du montage optique. En pointillé le parcours de la lumière de la source à la caméra.

La lumière émise, puis orientée par réflexion sur le miroir vers la fenêtre d'entrée de la boîte qui contient la cellule, est partiellement absorbée par l'électrolyte. L'image de l'espace inter-électrodes est agrandie en traversant le microscope et atteint la caméra CCD, reliée à un ordinateur qui l'enregistre. Nous avons en général utilisé un agrandissement permettant une résolution de 15µm par pixel.

Sources de lumière

Depuis le début de nos expériences, beaucoup de sources de lumière ont été testées. Certaines ont une limite intrinsèque liée à la nature même de leur spectre d'émission. Une lampe à vapeurs de mercure, par exemple, émet des raies discrètes qui provoquent des phénomènes de diffusion sur les bords à cause du gradient d'indice. Cette sensibilité au gradient d'indice (proportionnel au gradient de la concentration) perturbe nos mesures directes de concentration.

En général le (bon) choix de la source de lumière, éventuellement combinée à des filtres, est lié au spectre d'absorption de l'électrolyte en question.

- **Cas du sel coloré dit « sel jaune » dans les cellules à base d'électrolyte polymère fondu :** Du fait des problèmes mentionnés ci-dessus, liés à l'utilisation de la lampe à vapeur de mercure, nous avons utilisé de diodes bleues dont le spectre est une gaussienne centrée à 435nm. Cette valeur correspond assez bien au spectre d'absorption (Figure 2-39) de l'électrolyte : on espère améliorer ainsi le rapport

signal sur bruit, et éviter les absorptions parasites en coupant toute absorption en dehors du spectre de l'électrolyte.

- **Cas du sel coloré dit « sel bleu » dans les cellules à base d'électrolyte polymère fondu :** Les premières expériences ont été conduites avec des diodes de couleur ambre, dont le spectre est centré à 630nm pour s'adapter au spectre de l'électrolyte (absorbant à 600nm). L'électrolyte étant très absorbant, très peu de lumière le traverse et le signal est très faible. Un deuxième choix a été d'éclairer avec une lampe halogène puissante, dont la lumière blanche couvre entièrement le spectre de l'électrolyte, et d'interposer un filtre « coupe haut » pour éviter d'irradier le polymère avec des longueurs d'ondes à haute énergie.
- **Cas du sel transparent (LiTFSI) dans les cellules à base d'électrolyte polymère gélifié :** Le sel standard LiTFSI est transparent au visible. Ce qui est nécessaire ici est d'utiliser un éclairage homogène et bien reparti sur l'ensemble de l'espace inter électrodes. Dans la plupart des expériences on a utilisé un éclairage de faible intensité et homogène, à base de diodes infrarouges.

Finalement, on est aussi restreint par la sensibilité spectrale de la caméra, qui est limité à la gamme des 300-1000nm.

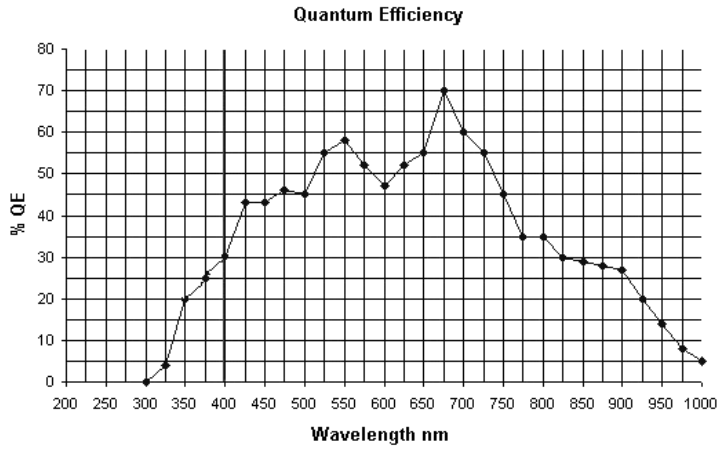


Figure 2-47 : Sensibilité spectrale typique d'une caméra CCD.

Acquisition et traitement de l'image

L'image de l'espace inter-électrodes à un moment « *t* » est capturée par la caméra CCD et enregistrée par un ordinateur doté d'une carte graphique (Perceptics ou Scion).

La procédure classique est de coordonner le début d'une polarisation avec une prise d'image automatisée, programmée pour acquérir des images à des intervalles de temps fixés. On peut

aussi changer cet intervalle pour obtenir des acquisitions plus rapprochées en début de polarisation et plus espacées sur les temps plus longs.

Les images sont en format TIFF 8-bit noir et blanc. A chaque pixel est associée une valeur dans une gamme de 256 niveaux de gris. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, on peut moyenner sur un certain nombre d'images (typiquement 25 images). Ce moyennage temporel se fait sur des temps de l'ordre d'une seconde, un délai très court comparé aux échelles de temps d'une polarisation. On l'a utilisé systématiquement.

En ayant acquis une image de référence au démarrage de la polarisation, la procédure pour étudier les gradients de concentration dans l'électrolyte est de comparer les images prises à différents instants à cette image de référence, en supposant la concentration initiale homogène partout et égale à C_0. On détecte ainsi la variation de concentration à chaque point de l'image, qui se traduit pas des zones plus sombres ou plus claires (Figure 2-48).

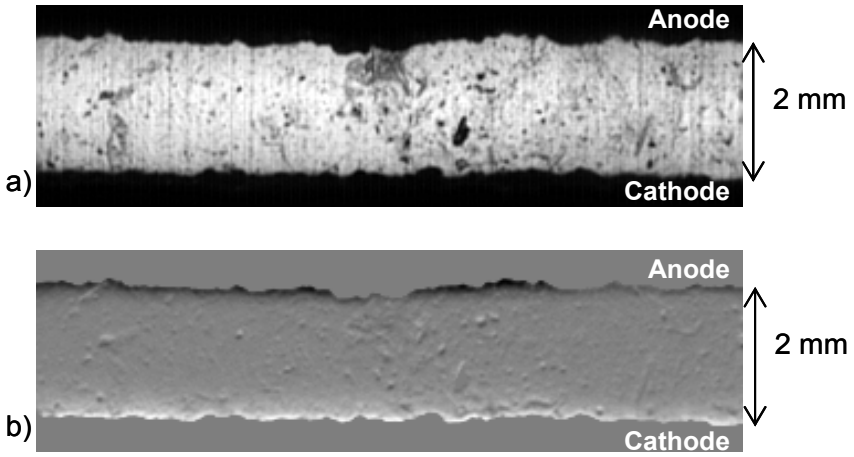


Figure 2-48 : Images de l'espace inter-électrodes. (a) L'image de référence prise par la caméra au démarrage de la polarisation. (b) Image obtenue en soustrayant à l'image de référence l'image prise 5minutes après le démarrage de la polarisation.

Par ces comparaisons on met en avant ce qui a évolué sous l'effet de la polarisation depuis une situation initiale au repos. On pourra identifier des zones qui s'éclaircissent ou qui s'assombrissent, ou encore des déplacements d'impuretés dans l'électrolyte, identifiables par un contour sombre à l'endroit où l'objet s'est partiellement déplacé et un contour clair à l'endroit d'où l'objet provient.

Il existe plusieurs façons de procéder pour comparer quantitativement une série d'images prises à des moments successifs d'une polarisation avec une image de référence. Une façon de faire est de *soustraire* point par point les valeurs de niveaux de gris. On obtient la variation absolue, ce qui implique tout de même que l'éclairage au départ soit plutôt homogène. Il y a

une manière d'opérer qui tient compte d'une éventuelle inhomogénéité de l'éclairage, et qui est plus adaptée au traitement des petites variations du signal. Il consiste à calculer la variation relative, en *divisant* point par point toute image par l'image de référence. Ce traitement est automatisé par un programme développé au laboratoire, et a été couramment utilisé pour nos expériences de visualisation.

2.3. Mesures électrochimiques : l'appareillage expérimental.

Toute cellule fabriquée, sans exception, est thermalisée à sa température de fonctionnement (20°C pour les GPE et 90°C pour les SPE) et suivie systématiquement en vieillissement par des mesures d'impédance, pendant des temps variables, de 10 jours à 3 mois.

Pour un certain nombre de cellules, des mesures d'impédance en « mode dynamique » en cours de polarisation ont aussi été effectuées. Les appareils utilisés permettent en effet d'effectuer des polarisations ou des mesures d'impédancemétrie, et éventuellement de coupler les deux.

Les polarisations sont effectuées grâce à un potentiostat qui permet de contrôler la différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique. On peut travailler avec une différence de potentiel constante (mode potentiostatique), ou bien avec un courant constant et laisser l'appareil ajuster la différence de potentiel aux bornes par un système d'asservissement (mode galvanostatique).

Toute nos polarisations ont été effectuées en mode galvanostatique, en enregistrant le potentiel en fonction du temps. Dans certains cas, on a alterné polarisations et périodes de repos ($I=0$), en changeant parfois l'intensité du courant imposé. Les détails de ces polarisations seront donnés avec leurs résultats.

Pour réaliser une mesure d'impédance il faut disposer d'un analyseur de fréquences. Si on veut effectuer ces mesures en mode dynamique, c'est-à-dire autour d'un potentiel ou d'un courant non nuls, il faut coupler l'analyseur de fréquence au potentiostat. Ceci est nécessaire également dans le cas d'une mesure d'impédancemétrie sur une batterie (qui possède intrinsèquement une différence de potentiel aux bornes).

Voici un résumé des appareillages utilisés dans les différentes situations :

	Mesure d'impédancemétrie sur des cellules symétriques au repos	Polarisations de cellules symétriques	Mesure d'impédancemétrie sur des cellules symétriques en cours de polarisation
	Z	V	Z,V
Appareils	- Analyseur de fréquences Solartron 1260 seul. - VMP2 multi-potentiostat/ analyseur de fréquences, à 8 voies.	- VMP1 Multi-potentiostat 8 voies. - VMP2 Multi-potentiostat/ analyseur de fréquences, à 8 voies.	- Analyseur de fréquences Solartron 1260 / Potentiostat Solartron 1255. - VMP2 Potentiostat, à 8 voies.
Commentaire	Le multi-potentiostat/analyseur de fréquences VMP2 permet de programmer les mesures sur chacune de ses lignes, et a été utilisé systématiquement dès son acquisition (dernière année de thèse).	Le multi-potentiostat VMP1 permet l'automatisation des mesures sur chacune de ses 8 lignes. Il a été remplacé par le multi-potentiostat/analyseur de fréquences VMP2 en dernière année de thèse.	Le montage Solartron est géré par un programme permettant de planifier plusieurs cycles de mesures sans passer par une période de repos en circuit ouvert. Cette procédure n'a été possible sur VMP2 qu'à partir des tous derniers mois de thèse.

2.4. Traitement des données

Un grand nombre de cellules ont étés fabriquées et étudiées au cours de cette étude. On s'attendrait à ce que deux cellules issues d'un même lot de fabrication, formellement identiques, aient des propriétés identiques. Or, sauf dans quelques cas malheureusement isolés, nous avons constamment été confrontés au problème de la très grande distribution des résultats obtenus. Nous avons essayé de trouver l'origine de ces disparités, en particulier dans les méthodes de préparation.

2.4.1. Dispersion sur les cellules sandwich SPE

Cette disparité a été constatée auparavant sur les systèmes à électrolyte polymère fondu[2]. Une des causes qui semblerait être à l'origine de ce manque de reproductibilité est l'étape de pression à chaud (laminage) qui détermine à la fois la qualité de l'interface et l'homogénéité de l'épaisseur de l'électrolyte. Cette hypothèse semble être confirmée expérimentalement par la comparaison entre les cellules laminées à la main, où la pression de laminage est peu contrôlée, et les cellules laminées avec le laminoir commercial prêté par le LRCS d'Amiens. Ces dernières cellules montrent, à égalité d'autres paramètres (concentration et épaisseur de l'électrolyte avant laminage, lithium utilisé), des résistances d'interface à la fois plus faibles et

moins dispersées. Une confirmation ultérieure de l'hypothèse et un pas vers une meilleure qualité/reproductibilité de l'interface ont été fait en passant aux cellules issues d'un laminage industriel (Figure 2-49).

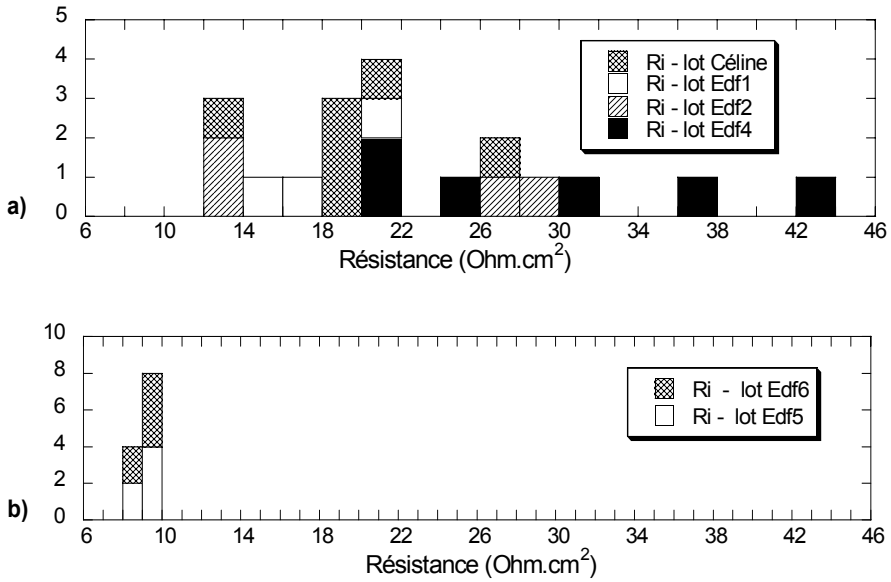


Figure 2-49 : (a) Distribution des valeurs de Ri pour des différents lots de cellules symétriques Li/SPE/Li laminées sur une presse de laboratoire : <Ri>= 20 Ohm·cm^2 ± 50%. (b) Distribution des valeurs de Ri des cellules symétriques Li/SPE/Li laminées industriellement : < Ri> = 9 Ohm·cm^2 ± 5%.

En conclusion, le manque de reproductibilité à été identifié comme fortement lié à la procédure de laminage à chaud, et l'utilisation de produits déjà laminées industriellement permet de s'en affranchir au moins en partie.

2.4.2. Dispersion sur les cellules sandwich GPE

On pourrait penser que les cellules symétriques sandwich à base d'électrolyte gélifié, n'ayant pas besoin d'une pression à chaud (l'adhésion lithium électrolyte se faisant par capillarité) aurait une meilleure reproductibilité. Malheureusement ceci est loin d'être le cas. D'une part, les valeurs de résistance d'interface de ces cellules sont à peu près mille fois plus grandes que celles des cellules symétriques à base d'électrolyte polymère fondu. Ceci est dû en grande partie au fait que ces cellules sont gardées à une température (20°C) très inférieure à celle des électrolytes à base de polymère fondu, car les électrolytes GPE sont bons conducteurs à l'ambiante. Il est donc normal que la couche de passivation soit beaucoup plus résistive à basse température. D'autre part la dispersion de ces valeurs est très importante, et son évolution varie beaucoup d'une cellule à l'autre, ce qui signifie que l'interface lithium/électrolyte est très mal contrôlée.

Des cellules issues de quatre lots différents (l'appartenance à un même lot implique en principe le même état de surface du lithium, la même teneur en eau de l'électrolyte) montrent des résistances d'interface d'une valeur moyenne de 1.5 kOhm·cm^2 ± 50% (Figure 2-50).

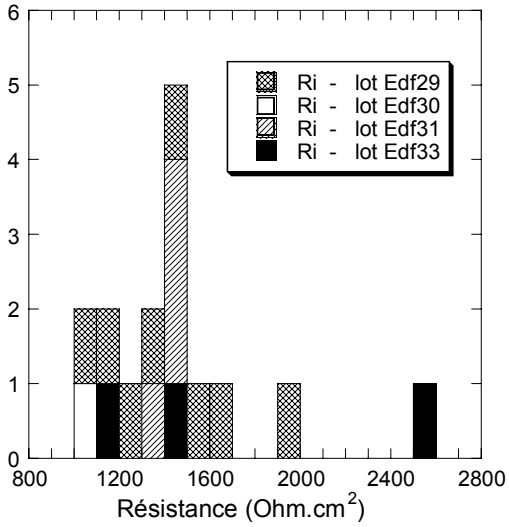


Figure 2-50 : Distribution des valeurs de Ri pour des différents lots de cellules symétriques Li/GPE/Li, <Ri>= 1 kOhm·cm^2 ± 50%.

En conclusion, il y a plusieurs paramètres susceptibles d'affecter la reproductibilité des résistances d'interface :

1. Distribution de la surface active du lithium (à cause de bulles, par exemple, ou existence d'une PEI).
2. Distribution de la nature et de l'épaisseur de la couche de passivation (SEI).

Une source de mauvaise reproductibilité au niveau de la résistance de l'électrolyte est la distribution de l'épaisseur de l'électrolyte dans les cellules sandwich: l'épaisseur est très inhomogène dans les cellules type SPE, et sa valeur est mal connue pour les cellules GPE où il faut tenir compte du gain en volume d'une membrane gélifiée.

Il a fallu au cours de cette thèse accorder une attention particulière pour améliorer la reproductibilité des données : quand malgré nos efforts celles-ci restait très distribués, on a utilisé des méthodes adaptées pour les exploiter au mieux.

2.4.3. Traitement de données

En l'absence d'une reproductibilité suffisante des résultats expérimentaux, nous avons eu recours à deux types de méthodes: des méthodes "statistiques", s'appuyant sur des nombres aussi grands que possibles d'échantillons, et des études comparant des expériences réalisées sur une seule et même cellule.

Etude statistique :

Une démarche évidente est d'extraire des tendances sur un nombre important de cellules. Sur un lot le plus homogène possible (fabriqué sur une même journée, ou en tout cas à partir des mêmes composants), en traçant certaines variable en fonction d'autres on peut vérifier si une tendance existe ou si elle se trouve « noyée » par la dispersion.

Normalisation :

Dans le cas de données très dispersées, il peut s'avérer utile de ramener à une même valeur des paramètres de référence qui sont en principe les mêmes d'une cellule à l'autre. Par exemple, il n'y a pas de raison de penser que la conductivité de l'électrolyte varie d'une cellule à l'autre. On peut ramener toutes les résistances d'électrolyte à la même valeur, le facteur d'écart pouvant nous renseigner sur l'épaisseur ou sur la dispersion de la surface active.

Etude sur une seule cellule :

Il s'est parfois révélé très utile d'effectuer sur une même cellule des expériences qui mesurent la réponse à une variation d'un paramètre, tel que la densité de courant ou le temps d'une polarisation courte. Cette réponse d'une seule cellule est exempte des problèmes de reproductibilité, et pour toute une série de tests peut fournir une tendance tout à fait significative, qui peut être confirmée par le même comportement sur d'autres cellules. Ces mesures sont en général très propres, et ne laissent aucun doute sur l'existence d'une tendance.

Un aspect important dans ce cas est de quantifier la perturbation apportée par la mesure, chaque phase successive du test doit avoir lieu sur une cellule qui, a priori, n'a pas été modifiée. On ne peut pas, bien évidemment, utiliser cette approche pour des expériences qui risquent d'induire une dégradation irréversible de la cellule, par exemple pour déterminer le temps de court circuit à différentes densités de courant.

3. Cellules à base de polymère fondu

Ce chapitre s'articule autour de deux axes : un aspect visualisation *in situ* de l'espace inter-électrodes, et un aspect caractérisation de l'interface. D'un côté on a conduit des expériences de cartographie optique des profils de concentration dans l'électrolyte sur des cellules symétriques de visualisation. En complément, on a étudié par impédance électrochimique des cellules symétriques type « sandwich », en comparant différents couples lithium/électrolyte polymère fondu.

3.1. Visualisation dans des cellules symétriques à base de POE chargé en $Li^+[CF_3\text{-}SO_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2]^-$

Pour cette étude, on a utilisé des cellules symétriques Li / $P(OE)_{23}$ LiX / Li, avec X = CF_3-SO_2N-SO_2-C_6H_4-NO_2^-, qui permettent de visualiser *in situ* l'évolution de la concentration dans l'électrolyte et la croissance dendritique. Ces cellules sont préparées et assemblées comme on l'a présenté dans le chapitre précèdent, elles sont connectées et placées dans une boîte chauffante maintenue à une température de 90°C, de façon à ce que le mélange POE-LiX soit fondu.

3.1.1. Stabilisation en vieillissement : signal lumineux et interface

Après la mise en température, la cellule est observée en vieillissement. On suit son évolution par deux méthodes : d'une part on enregistre périodiquement une image de l'espace inter-électrodes, d'autre part on mesure son impédance dès la mise en température.

Suivi du vieillissement par absorption optique

Par un traitement des images acquises pendant le vieillissement on peut à la fois vérifier le bon comportement de l'électrolyte (pas de bulles, pas de fluage), et en même temps quantifier l'évolution du signal transmis à travers la cellule. Pour ce faire, on suit l'évolution dans le

temps du niveau moyen de gris (<*N.G.*>) d'une sélection rectangulaire placée au centre de l'électrolyte. Typiquement on constate une diminution du signal transmis.

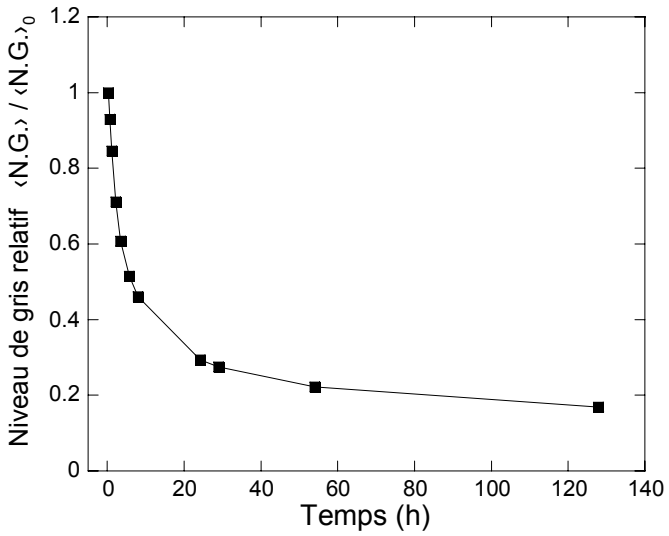


Figure 3-51 : Niveau relatif de lumière transmise (en niveau moyen de gris) pour une cellule symétrique à base de POE+sel jaune, sous l'éclairage de diodes bleues (435nm).

En traçant la variation de luminosité en fonction du temps de vieillissement (Figure 3-51), on remarque un assombrissement d'abord très rapide puis qui ralentit au bout d'environ une semaine. Nous attribuons cet assombrissement à l'absorption optique d'espèces chimiques qui apparaissent en vieillissement, et dont le taux augmente immédiatement après la mise en température. Ces espèces absorbantes diffusent dans la cellule à partir des interfaces (Figure 3-52), ce qui suggère qu'elles se forment par réaction entre l'électrolyte et les électrodes en lithium.

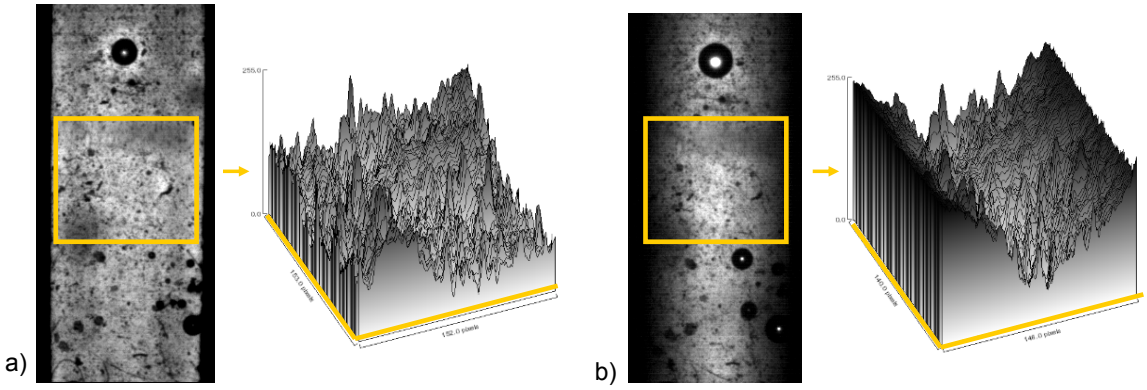


Figure 3-52 : Image brutes de l'électrolyte, (a) 20 minutes et (b) un jour après la mise en température : il ne s'agit pas ici d'images rapportées à une référence pour observer les variations, le front sombre des impuretés est visible sans traitement. En plus des impuretés chimiques absorbantes, on peut voir dans ces images les particules de poussière piégées dans l'électrolyte (points noirs), et des bulles d'air qui se développent.

Nous avons doublé (de 12 h à 1 jour) le temps de séchage de l'électrolyte sous vide à 90°C, puis nous avons prolongé ce temps jusqu'à 9 jours de séchage, pour essayer de nous affranchir de ces impuretés. L'évolution en vieillissement de la lumière transmise pour des cellules avec un électrolyte à différents degrés de séchage est montrée en Figure 3-53.

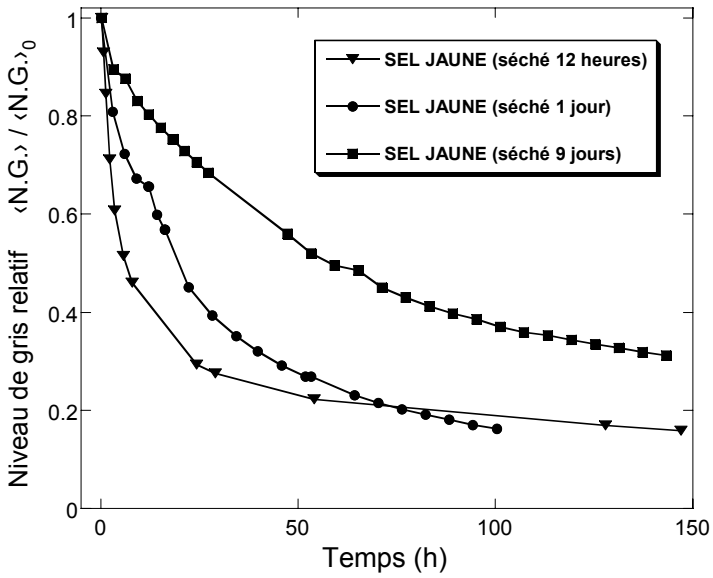


Figure 3-53 : Niveau relatif de lumière transmise (en niveau moyen de gris) pour une cellule symétrique à base de POE+sel jaune, sous l'éclairage de diodes bleues (435nm), à des états de séchage progressifs.

En comparant l'évolution du niveau relatif de lumière transmise en vieillissement, on constate qu'un électrolyte qui a été séché 9 jours s'assombrit moins, et moins rapidement, que le même électrolyte séché 12 heures. Ce résultat confirme une réactivité accrue de l'électrolyte contenant un taux élevé d'impuretés oxydantes (de l'eau notamment). Il y a aussi une influence de la nature du sel utilisé, qui peut être plus ou moins stable face au lithium, c'est ce qu'on verra dans le paragraphe sur le systèmes à base de sel bleu (§3.2.1, page 87). Une étude systématique de la dégradation des différents éléments face au lithium est reprise en annexe.

Toutes les études présentées en polarisation (§3.1.2 et §3.1.3), sur ces cellules à base de sel jaune, ont été conduites avec l'électrolyte séché 1 jour, l'étape de séchage prolongé ayant introduit trop de poussières (points noirs en lumière transmise). Puis nous avons choisi de tester l'autre sel coloré, qui s'est révélé plus stable (voir §3.2.1, page 87).

En général, un signal parasite dû aux impuretés est bien sur préoccupant car cela implique que l'électrolyte est réactif face au lithium métallique. Mais l'assombrissement qui se superpose au signal absorbant des anions n'est néanmoins pas critique pour notre expérience (où l'on observe les variation du signal par rapport à une référence) à condition qu'il atteigne une valeur susceptible de ne pas bouger en cours de polarisation.

Suivi du vieillissement par spectroscopie d'impédance

En impédance on obtient des spectres caractéristiques du système Li/SPE/Li, en comptant qu'ici l'épaisseur de l'électrolyte est d'environ 2 mm, et que par conséquent la contribution de la résistance d'électrolyte R_e est plus importante que dans le cas des cellules sandwich.

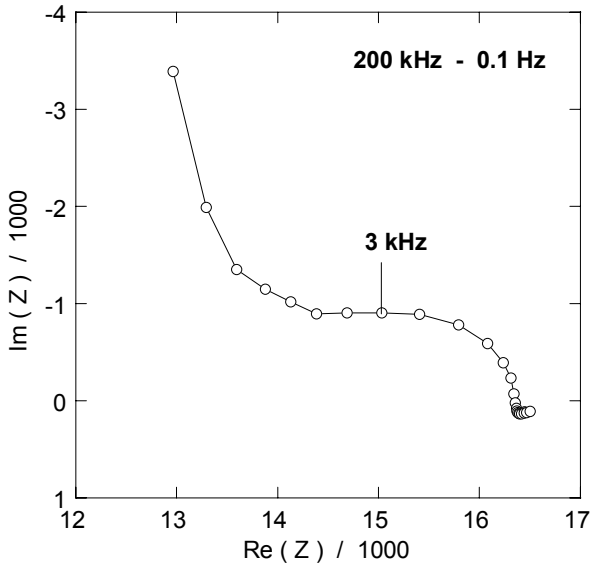


Figure 3-54 : Spectre d'impédance typique d'une cellule de visualisation (surface= 0,036 cm²). La résistance d'interface de l'ordre de quelques kOhm est relativement petite devant la contribution de la résistance d'électrolyte de l'ordre de 14 kOhm.

Il est assez difficile, étant donné la forme du spectre, d'être très précis dans l'estimation de la valeur de résistance d'électrolyte R_e, car elle dépend beaucoup de la qualité de l'ajustement choisi. On a parfois préféré suivre plutôt la valeur de résistance à une fréquence fixée pour une cellule donnée : cette fréquence dépend de la forme du diagramme d'impédance. Cette approche induit une estimation très approximative de la valeur absolue de R_e, mais nous permet un suivi de son évolution en vieillissement exempt des fluctuations liées à l'ajustement. Ce suivi a montré que la résistance de l'électrolyte ne varie pas sensiblement (Figure 3-55).

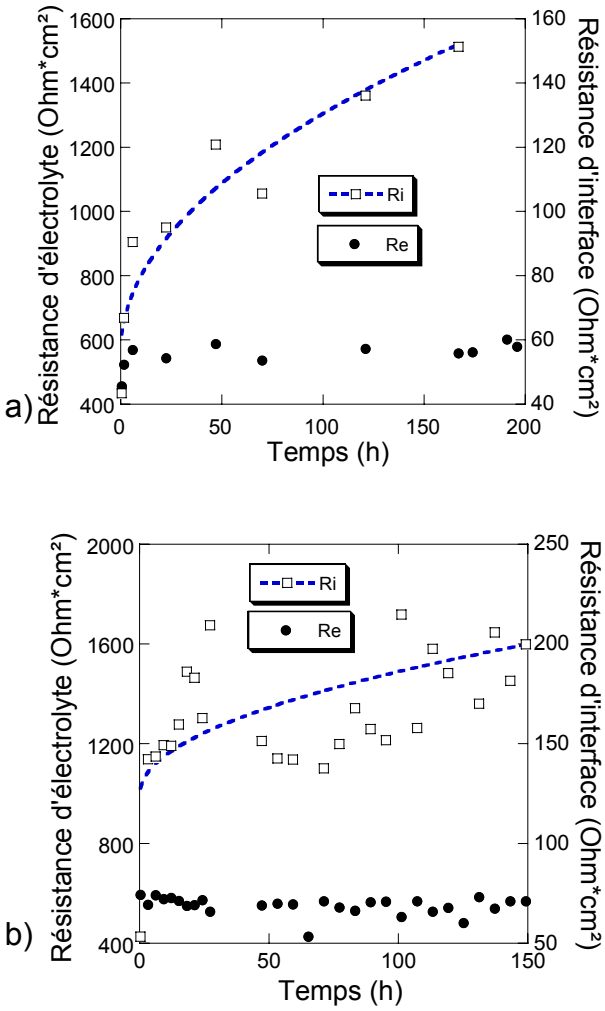


Figure 3-55 : Evolution de la résistance d'électrolyte (ronds) et de la résistance d'interface (carrés), pour une cellule à base d'électrolyte séché 12h (a), et séchée 9 jours (b). L'évolution de l'interface est ajustée par une loi en racine du temps (ligne pointillée), la résistance d'électrolyte reste à peu près constante. Les échelles utilisées conservent le même rapport maximum/minimum des axes des ordonnées.

L'évolution de la résistance d'interface dans le temps suit une loi en racine carrée du temps dans le cas des cellule séchées 12 heures (Figure 3-55/a). Dans le cas de l'unique cellule à base d'électrolyte séché pendant 9 jours, les données sont compatibles avec une croissance en racine carrée du temps, mais les mesures sont très bruitées à cause d'un système de régulation en température peu performant [78] (Figure 3-55/b). On peut cependant remarquer que la variation relative de la résistance d'interface est moindre dans les cellules séchées 9 jours que dans les cellules séchées 12 heures.

[78] Le thermostat utilisé pour cette expérience (malheureusement unique pour cet électrolyte) était doté d'un système d'asservissement rudimentaire responsable d'une mauvaise régulation de la température, d'où une réponse variable de l'impédance.

Une augmentation de la résistance d'interface avec la racine carrée du temps a déjà été constatée dans les électrolytes à base de polymère fondu[61] : c'est le comportement typique de la résistance d'une couche SEI, qui croit par diffusion des espèce réactives à travers la couche elle-même.

Au bout d'une semaine de vieillissement, la résistance d'interface montre une valeur élevée (~200 Ohm·cm^2) indépendamment du degré de séchage de l'électrolyte. Il s'agit d'une valeur typique bien plus importante que pour les cellules symétriques « sandwich » (~8 Ohm·cm^2 dans les cellules symétriques standard), sans doute à cause de la plus grande épaisseur de l'électrolyte, 30 fois plus épais, et qui contient donc 30 fois plus d'impuretés par unité de surface de l'électrode.

3.1.2. Comportement en polarisation à des densités de courant élevées.

Le principe de l'expérience a été présenté dans le deuxième chapitre : on synchronise le début de la polarisation avec le début d'une prise d'images de l'espace inter-électrodes, puis on observe par comparaison avec la première image une carte optique des variations de l'absorption de l'électrolyte.

Pour tester notre mesure, les premières polarisations ont été effectuées à une densité de courant supérieure à la densité de courant critique (J* estimée à environ 0,1 mA·cm^{-2} sur la base du calcul du coefficient de diffusion à partir de la conductivité de l'électrolyte) pour obtenir une évolution importante des profils de concentration, ce qui implique un bon rapport signal sur bruit. Au bout de cinq minutes de polarisation d'une cellule à J = 0,55 mA·cm^{-2} on observe le profil antisymétrique prévu par la théorie (Figure 3-56).

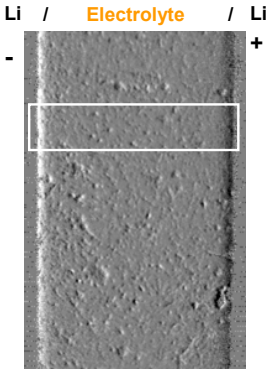


Figure 3-56 : Espace inter-électrodes d'une cellule de visualisation Li/ POE+sel Jaune /Li, à 10 minute de polarisation à 0,55mA·cm^{-2}. On observe l'assombrissement du coté de l'anode, et l'éclaircissement du coté de la cathode, là où on dépose le lithium. Le rectangle indique la zone dont l'évolution dans le temps est montrée en Figure 3-57 (page suivante).

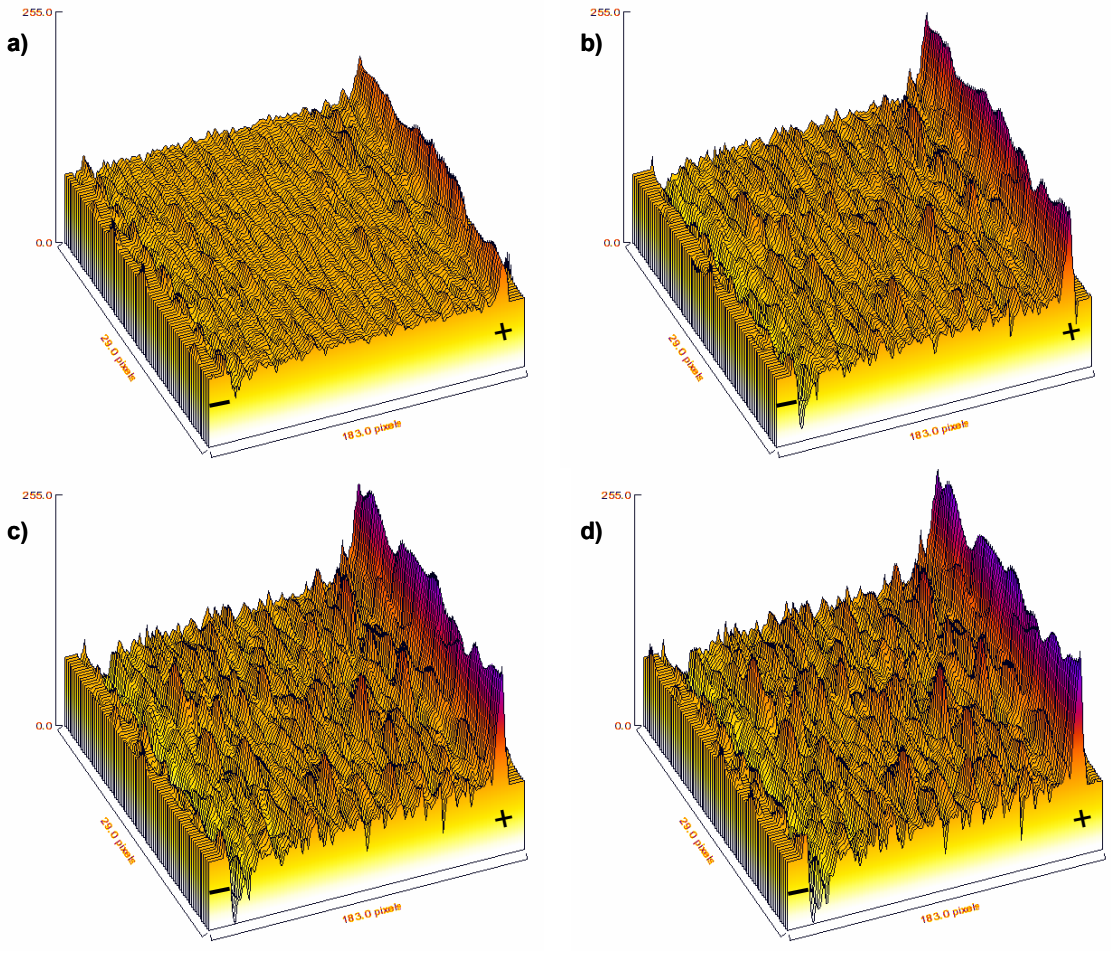


Figure 3-57 : Evolution de l'absorption optique (chaque image est divisée par l'image de référence) d'une portion d'une cellule de visualisation Li/ POE+sel Jaune /Li, polarisée à 0,55mA·cm^{-2}. A (a) cinq minutes, (b) dix minutes, (c) quinze minutes, (d) vingt minutes du démarrage de la polarisation. Une grande valeur du signal d'absorption indique un assombrissement, une petite valeur indique un éclaircissement.

Du coté cathodique (où l'on dépose le lithium) la concentration ionique diminue et on constate par conséquent un éclaircissement au voisinage de l'électrode. L'effet inverse a lieu à l'anode (un assombrissement dû à l'augmentation de la concentration anionique)[79].

[79] Le signal d'absorption est perturbé par un bruit qui augmente avec le temps de polarisation. Il s'agit du déplacement des particules de poussière qui se sont piégées dans l'électrolyte au cours des étapes de fabrication, de séchage et de stockage prolongé en boîte à gants. Ces poussières sont à priori inertes et n'interagissent pas chimiquement avec l'électrolyte. Elles sont cependant opaques à la lumière transmise (des points noirs saturés sur l'image brute de l'électrolyte) et bougent pendant la polarisation. Sur une images obtenue par différence ou par division, il en résulte des zones claires couplées à des zones sombres là ou ces points se sont déplacés.

En principe, pour des faibles variations de concentration ionique, le signal optique absorbé *S* est directement proportionnel à la variation de concentration. On peut observer l'évolution dans le temps des profils d'absorption optique, pour évaluer la diffusion anionique de l'anode vers le centre de la cellule (Figure 3-58).

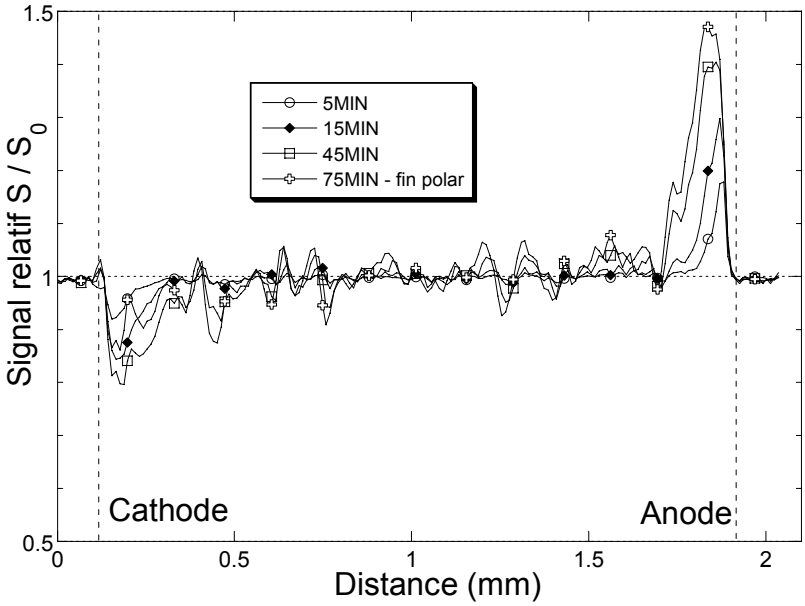


Figure 3-58 : Evolution des profils d'absorption optique dans la cellule à base de sel jaune séché 12h, polarisée à 0,55 mA·cm^{-2}. Une valeur du signal supérieure à un indique un assombrissement, une valeur du signal relatif inférieure à un indique un éclaircissement.

En observant ce profil évoluer dans le temps (en restant à des temps inférieurs au temps de Sand, environ 1h30), on constate que pour des temps courts (moins que 20 minutes) le profil antisymétrique du signal d'absorption évolue en suivant le profil de concentration prévu théoriquement, ce qui n'est pas surprenant, vu que pour des petites variations de concentration on s'attend à une dépendance linéaire entre la variation de concentration et la variation de signal d'absorption optique[80].

Mais très vite on observe une différence entre le comportement à l'anode et à la cathode. Du coté anodique le signal est suffisamment « propre » pour établir ce coefficient de proportionnalité (Figure 3-59)

[80] Cette relation n'est linéaire que pour des faibles variations de signal : on peut alors réduire à δS l'expression $\ln[(S_0+\delta S)/S_0]$, qui dépend linéairement de l'absorbance (et donc de la concentration).

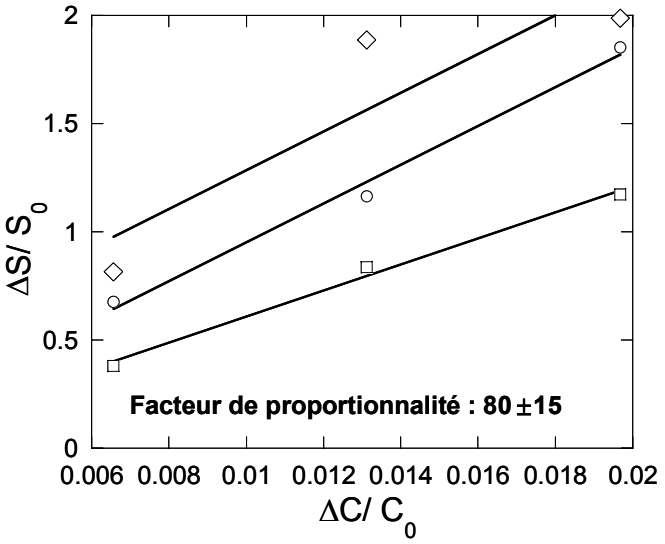


Figure 3-59 : Variation du signal relatif normalisé du côté anodique en fonction de la variation de concentration normalisée à la concentration initiale C_0 pour trois polarisation de la même cellule, polarisée à +0,55mA·cm^{-2}(ronds), à -0,55mA·cm^{-2}(carrés), et enfin à nouveau à +0,55mA·cm^{-2} (losanges).

Du coté cathodique, très vite on observe une dégradation du signal : en effet après environ 20 minutes de polarisation, aux alentours de cette électrode un front sombre se superpose au signal d'absorption des anions. Il s'agit d'un signal parasite que l'on attribue à la présence d'impuretés absorbantes et qui pollue la mesure de concentration. Cet assombrissement a lieu du côté cathodique vraisemblablement pour deux raisons : d'un côté, le lithium déposé sur cette électrode est « frais » et de ce fait est plus prêt à réagir avec son environnement, et d'autre côté il présente une plus grande surface de contact (à cause de sa structure très ramifiée) ce qui augmente encore sa réactivité.

Du coté anodique, au contraire, l'évolution des profils reste correcte jusqu'à la fin de cette courte polarisation : on observe bien l'excès d'anions (assombrissement) augmenter en intensité tout en diffusant vers le centre de la cellule. En particulier on s'attend à ce que la longueur caractéristique de cette diffusion l_D évolue en racine du temps, et que le facteur de proportionnalité soit le coefficient de diffusion D du sel. La forme du signal est très perturbée par les impuretés qui bougent dans l'électrolyte[81], et qui sont à l'origine de pics/vallées contigus (Figure 3-58), ce qui dissuade de tenter l'ajustement de la forme du pic. On peut calculer la progression de la longueur de diffusion l_D, en utilisant une méthode très rudimentaire, montrée en Figure 3-60, qui considère triangulaire la forme de chaque profil à un temps donné. Cette approche permet de calculer l_D à partir de l'aire du triangle A, obtenue

[81] Voir la remarque 79 en bas de page 82.

en intégrant le profil sur la demi cellule, et de la valeur maximale du signal d'absorption S_{max} : $l_D = 2A/S_{max}$.

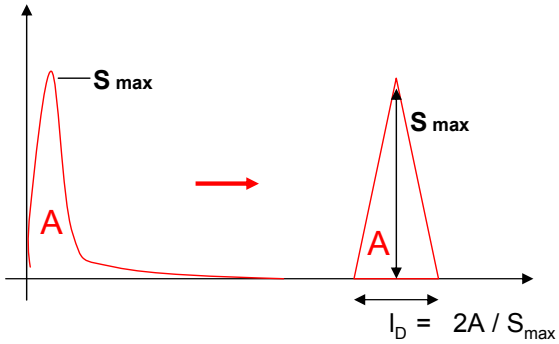


Figure 3-60 : Représentation schématique du calcul de la longueur de diffusion, à partir de l'intégrale du signal en niveaux de gris (A), et de la valeur maximale S_{max} du signal d'absorption sur une demi cellule.

En traçant le carré de la longueur de diffusion en fonction du temps, on trouve approximativement une droite (Figure 3-61) dont la pente donne une valeur, pour le coefficient de diffusion, de 3×10^{-7} cm^2·s^{-1}.

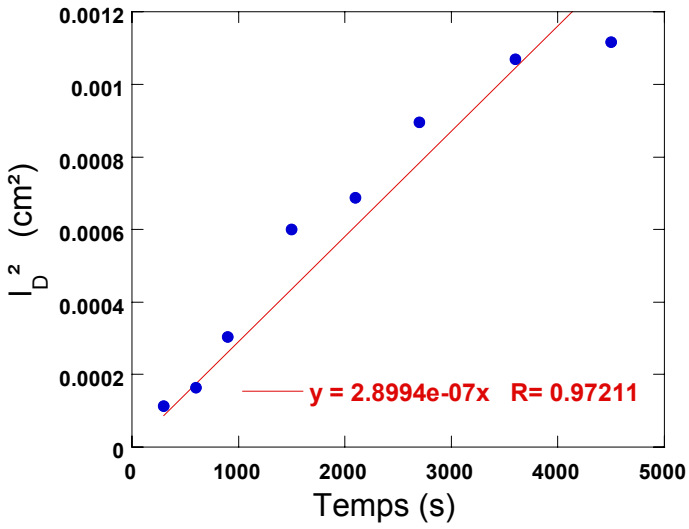


Figure 3-61 : Carré de la longueur de diffusion l_D au en fonction du temps de polarisation, de cinq minutes à une heure et quart de polarisation. La pente donne le coefficient de diffusion D.

Cette valeur est assez proche de celle du coefficient de diffusion trouvé expérimentalement par Claire Brissot dans sa thèse pour un électrolyte à base de POE fondu (M_w=3×10^5g·mol^{-1}), à 90°C, chargé en LiTFSI (O/Li=20) : $1{,}5\times10^{-7}$ cm^2·s^{-1}.

En conclusion, ces expériences nous ont permis de vérifier l'évolution correcte des profils à des densités de courant élevés ($J = 0{,}55$ mA·cm^{-2} > J*) pour des temps courts du côté anodique, mais un signal parasite pollue la mesure à la cathode.

Nous avons reproduit cette expérience en utilisant des densités de courants plus faibles et en polarisant à des temps plus longs. Un des buts était de vérifier l'existence d'instabilités dans la concentration à des densités de courant proches de J^*, susceptibles de mener au déclenchement de la croissance dendritique.

3.1.3. Comportement en polarisation à des densités de courant faibles.

On a commencé par polariser une autre cellule à une densité de courant plus faible (0,14 mA·cm^{-2}) pendant des temps très longs (20 heures environ).

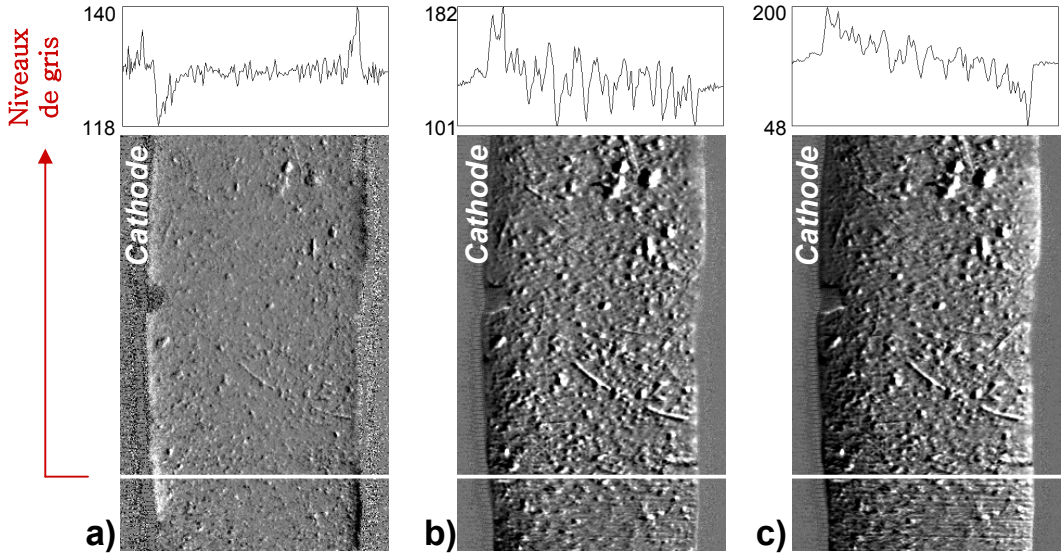


Figure 3-62 : Inversion du profil d'absorption attendu dans l'espace inter-électrodes lors d'une polarisation à J=0,14mA·cm^{-2}, (a) à 15 minutes, (b) à 9 heures et (c) à 14 heures de polarisation.

En observant la cellule à des moments successifs après le démarrage de la polarisation, on constate initialement un front clair apparaître à la cathode et un front sombre à l'anode. Le rapport signal sur bruit est faible à cause des faibles variations de concentration. A des temps plus longs, un front sombre apparaît à la cathode et diffuse vers le centre de la cellule. Ce qui est surprenant est qu'on observe un éclaircissement graduel en face, à l'anode : si on peut supposer que l'assombrissement à la cathode est dû à une production d'impuretés à l'interface qui se recouvre de lithium réactif, on ne saurait pas attribuer l'éclaircissement à l'électrode opposée. Cet aspect reste inexpliqué, l'hypothèse d'une réaction chimique inverse à l'anode a été évoquée mais n'est pas confirmée par d'autres techniques.

3.1.4. Tentatives d'amélioration de la pureté de l'électrolyte.

En polarisation, une cellule préparée avec l'électrolyte séché 9 jours montre une apparition retardée du signal parasite, ce qui confirme encore la relation avec la teneur en eau et en

impuretés dans l'électrolyte au départ. Mais cette étape de chauffage supplémentaire, comme on l'a déjà évoqué, introduit dans l'électrolyte beaucoup de résidus poussiéreux qui, au cours des polarisations, créent un bruit comparable à l'amplitude du signal qui devient rapidement critique (voir la remarque 79 en bas de page 82). Il s'est avéré nécessaire de fabriquer un nouvel électrolyte, et on a choisi de tester le sel dit « bleu », dont l'un des avantages est qu'il n'absorbe pas aux mêmes longueurs d'onde.

3.2. Visualisation dans des cellules symétriques à base de POE chargé en Li^+ $[C_6H_4\ C_5H_4\ (CN)_4]^-$

La préparation de cet électrolyte est la même que pour le sel jaune : on a cependant essayé de protéger le plus possible la membrane d'électrolyte des sources de poussières, et on a choisi une procédure de séchage d'une durée d'une semaine (à 90°C sous vide).

3.2.1. Stabilisation du signal et de R_i.

La lumière la plus adaptée au spectre d'absorption de cet électrolyte est centrée sur une longueur d'onde de 600nm. On a utilisé initialement des diodes ambre qui émettent à 630 nm, et ensuite une lumière blanche (une ampoule halogène de 50W), traversant un filtre « coupe haut » pour éviter d'irradier le polymère avec des longueurs d'ondes à haute énergie. Comme l'électrolyte est très absorbant, l'halogène a l'avantage de fournir une grande puissance lumineuse.

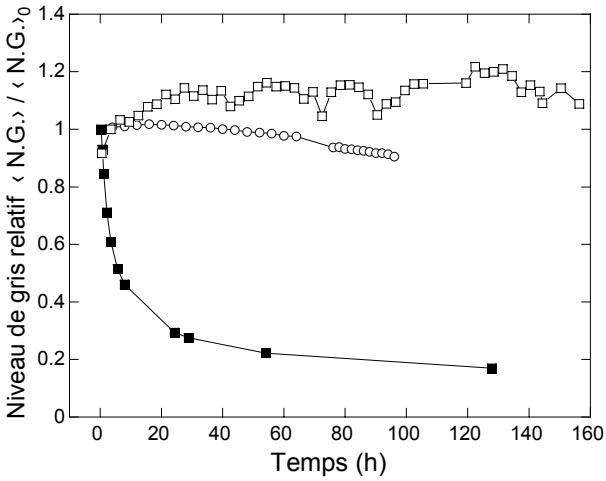


Figure 3-63 : Evolution du niveau signal lumineux relatif après la mise en température: en plein l'électrolyte jaune pour comparaison, et en vide le nouveau sel dit « bleu », éclairé par des diodes ambre (ronds) ou par la lumière blanche de l'halogène (carrés).

La Figure 3-63 montre que ce sel a une excellente stabilité optique : on n'observe pas de perte du signal due au relâchement d'impuretés absorbantes. Une très légère décroissance de la luminosité est visible sous l'éclairage des diodes (on maintient 90% du signal initial à quatre jours de vieillissement). Cette bonne stabilité optique est assez prometteuse, et probablement liée à l'absence de produits de dégradation absorbants : il est néanmoins possible qu'elle dépende également du fait qu'on n'éclaire pas dans la même région spectrale, d'où une possible sélection de l'absorption des anions par rapport à celle des impuretés.

En éclairant à l'halogène on observe par contre une augmentation du niveau de lumière transmise dont l'origine n'est pas tout à fait claire. La lumière halogène est aussi moins stable que les diodes, mais son intensité lumineuse constitue un tel avantage en termes de rapport signal sur bruit qu'on l'a systématiquement employé pour nos expériences.

La différence la plus marquante par rapport aux cellules à base de sel jaune est que les spectres d'impédance (voir Figure 3-64) montrent une plus grande séparation des boucles attribuées à la résistance d'électrolyte et à celle d'interface, ce qui permet une plus grande précision dans le traitement d'ajustement.

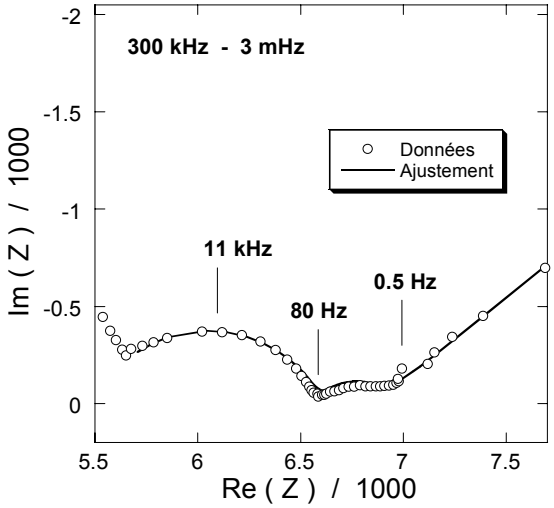


Figure 3-64 : Spectre d'impédance d'une cellule à base de sel bleu.

La faible résistance d'électrolyte est à attribuer au facteur géométrique et non pas à une meilleure conductivité. En effet les conductivités des deux électrolytes sont quasi identiques ($5{,}2 \times 10^{-4}$ S·cm^{-1} pour l'électrolyte jaune contre $5{,}5 \times 10^{-4}$ S·cm^{-1} pour l'électrolyte bleu), mais on a réussi à mieux rapprocher les électrodes (d'une distance ≈ 2mm à ≈ 1mm) dans les cellules à base d'électrolyte bleu, à cause d'une plus grande rigidité qui le rend plus facile à

couper en lame fine. Une faible distance entre les électrodes offre aussi des meilleurs conditions ($L << \ell$) pour observer des fluctuations de concentration à faible densité de courant.

La quantité plus faible d'électrolyte comporte un moindre taux en impureté par unité de surface des électrodes, ce qui pour une distance réduite de la moitié pourrait laisser espérer, au mieux, à une valeur de résistance d'interface divisé par deux. On observe toutefois des résistances d'interface encore plus faibles (60 Ohm·cm^2) par rapport à celle que l'on mesure dans les cellules à base de sel jaune (200 Ohm·cm^2). Il s'agit plus probablement de la conséquence d'une moindre réactivité de cet électrolyte face au lithium, qui se traduit en une couche de passivation plus fine, et d'ailleurs très stable en vieillissement.

En effet, le bon comportement en terme de signal optique est accompagné d'une bonne stabilité (et reproductibilité) de la résistance d'interface et d'électrolyte (Figure 3-65). Contrairement à toutes les cellules à base de polymère fondu observées en vieillissement, la résistance d'interface R_i n'évolue pratiquement pas, mis à part une diminution initiale (visible aussi sur la résistance d'électrolyte), sans doute liée à l'amélioration du contact avec les électrodes dans les premières heures de la mise en température.

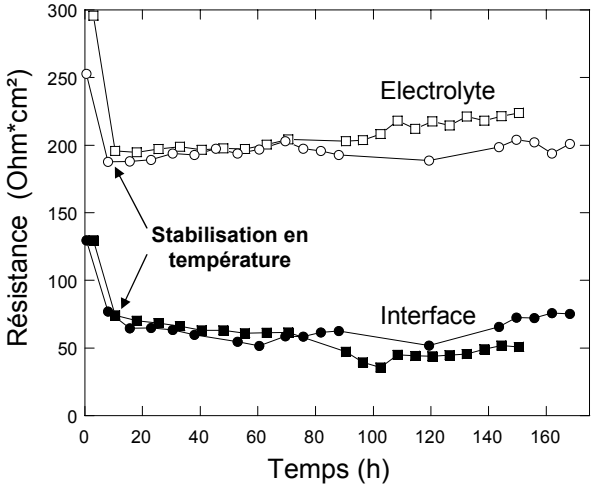


Figure 3-65 : Evolution des valeurs de résistance d'électrolyte (symboles vides) et de résistance d'interface (symboles pleins) pour deux cellules différentes (ronds et carrés).

La reproductibilité est aussi très bonne entre cellules, à la fois dans les valeurs absolues et dans l'évolution des paramètres observés dans le temps (Figure 3-65). Une remarque : les valeurs de résistance d'électrolyte rapportés à la surface sont ici comparés sans être normalisées à l'épaisseur L de l'électrolyte, car dans le cas de ces deux cellules cette distance L était la même à quelque dizaine de microns près.

3.2.2. Comportement en polarisation

L'enjeu est maintenant de polariser les cellules à une faible densité de courant (à 0,14 $mA \cdot cm^{-2}$, inférieur au J* estimé à 0,2 $mA \cdot cm^{-2}$ pour ces cellules où la distance entre électrodes $L \approx 1mm$), jusqu'au démarrage de la croissance dendritique, en essayant de corréler des instabilités locales dans l'évolution de la concentration au déclenchement de cette croissance.

Les images de la Figure 3-66 montrent la variation de l'absorption optique dans l'électrolyte au cours de cette polarisation, qui a duré au total plus d'un jour et demi.

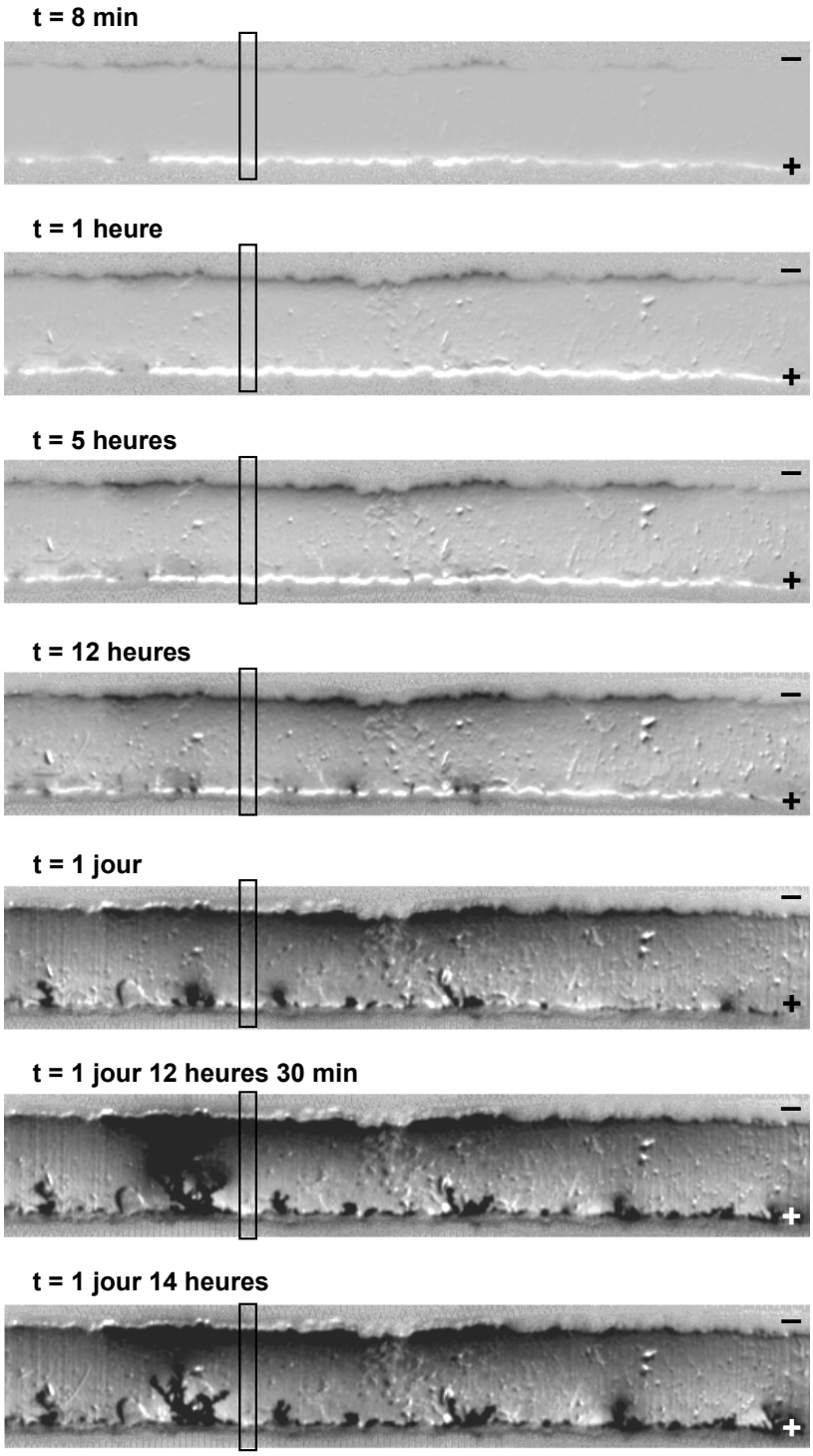


Figure 3-66 : Evolution du signal d'absorption optique dans l'électrolyte et croissance dendritique dans une cellule à base de sel bleu. Ces images sont élaborées en rapportant toute image à un temps donné à la première image prise avant la polarisation (méthode de division, page 70). Le rectangle indique la zone considérée pour les graphes de la Figure 3-67.

L'évolution du profil d'absorption optique est en accord avec les variations de concentration attendues : on ne constate pas de pollution importante du signal. Environ dix heures après le

début de la polarisation, on observe le démarrage de la croissance dendritique. Les dendrites croissent et constituent évidemment un lieu de réactivité préférentielle. Des considérations sur la croissance dendritique seront avancées plus en avant dans le paragraphe, pour l'instant nous traiterons les profils de concentration.

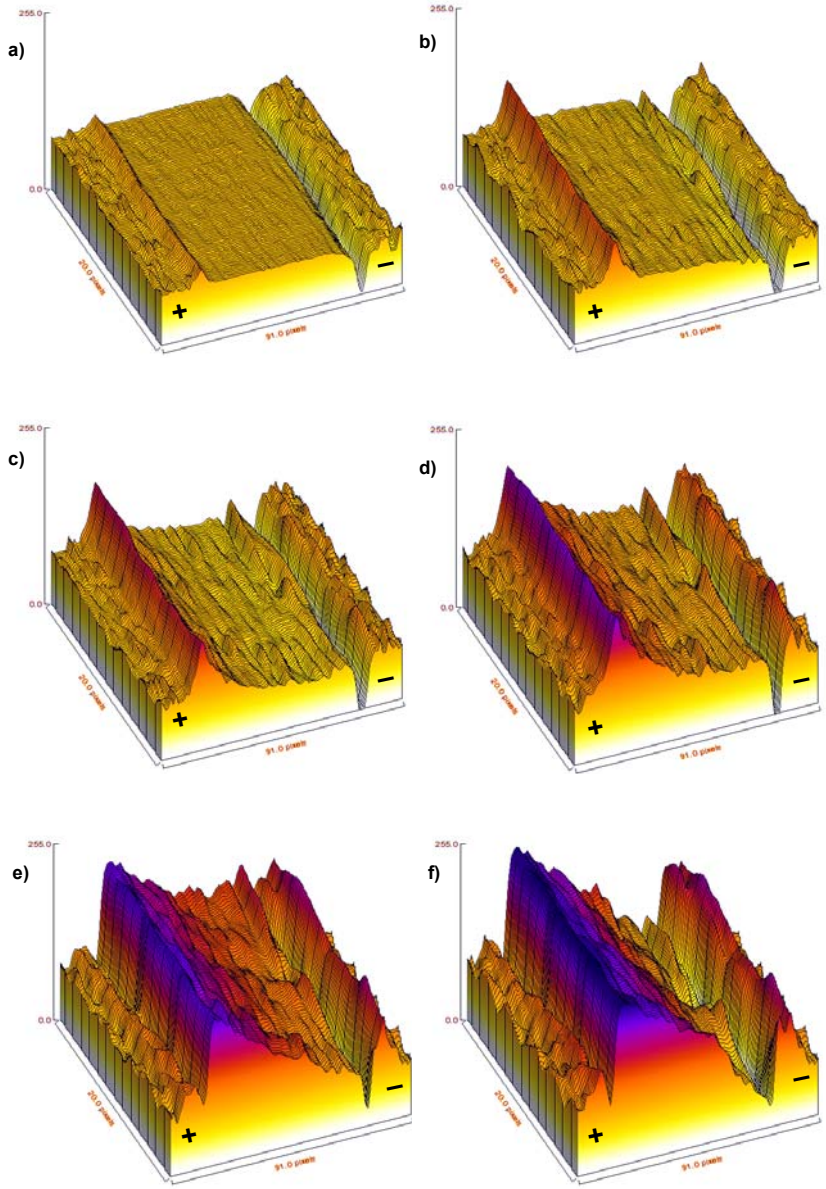


Figure 3-67 : Evolution de l'absorption (ici chaque image est rapportée à une image de référence par la méthode de division, page 70) dans une portion d'une cellule de visualisation Li/ POE+sel Bleu /Li, polarisée à 0,14mA·cm^{-2}. Les temps correspondent aux images de la Figure 3-66 : (a) huit minutes, (b) une heure, (c) cinq heures, (d) douze heures, (e) un jour, et (f) un jour et demi après le démarrage de la polarisation.

En observant l'évolution à un endroit qui n'est pas perturbé par la croissance dendritique (montrée dans les graphes de la Figure 3-67, page précédente), on peut vérifier l'évolution des

profils d'absorption liés à la concentration anionique jusqu'à l'établissement d'un gradient stationnaire. Celui-ci s'établit dans le bon sens : un assombrissement du coté anodique, c'est-à-dire une augmentation de la concentration anionique, et un éclaircissement du coté cathodique, c'est-à-dire une diminution de la concentration anionique.

Pour des temps de polarisation différents, on trace les profils d'absorption transversaux moyennés sur une tranche propre de la cellule, (Figure 3-68/a). On remarque qu'à l'anode le signal d'absorption évolue comme prévu, c'est-à-dire en gardant le même gradient au voisinage de l'électrode, et en progressant vers le centre de la cellule. On observe d'ailleurs que le signal total du côté anodique augmente linéairement avec le temps (Figure 3-68/b), ce qui est le comportement attendu d'un paramètre directement proportionnel à la variation du nombre des ions dans la demi cellule (dans l'hypothèse $z_aC_a=z_cC_c$). Cette évolution « propre » évolue de façon cohérente pour des temps qui sont de l'ordre de jours !

Au contraire, du coté cathodique, les profils restent localisés, et le signal total ne progresse pas linéairement, ce qui implique que peu après le démarrage un signal parasite se superpose au signal d'absorption.

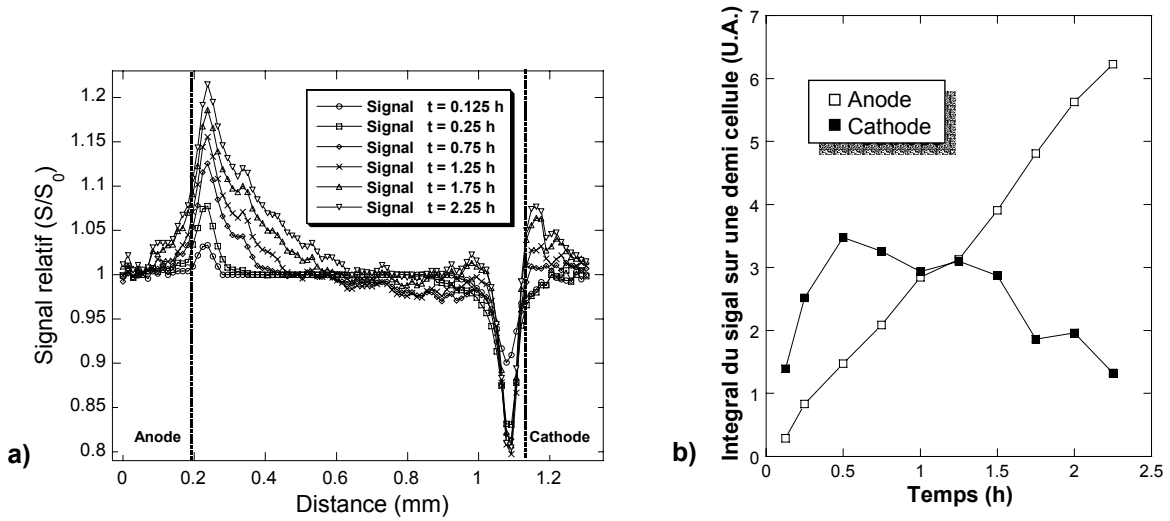


Figure 3-68 : (a) Evolution du signal relatif d'absorption optique à travers de la cellule au démarrage de la polarisation. (b) Evolution dans le temps de l'intégrale du signal relatif sur une demi cellule du coté anodique et du coté cathodique.

Pour estimer la valeur du coefficient de diffusion à partir des profils d'absorption, on agit comme pour l'électrolyte à base de sel jaune : on calcule la longueur de diffusion à partir de l'intégral du signal anodique et du maximum d'absorption, et on trace le carré de cette longueur de diffusion en fonction du temps (Figure 3-69).

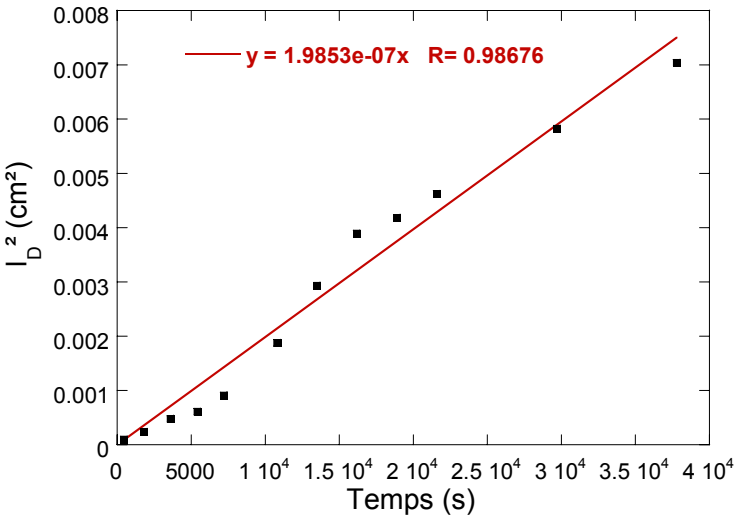


Figure 3-69 : Evolution du carré de la longueur de diffusion en fonction du temps jusqu'à l'établissement d'un profil stationnaire dans la demi cellule du coté anodique.

Cette représentation nous a permis d'évaluer la cohérence de comportement sur une période très longue, ce qui implique une très bonne stabilité du système. Le coefficient de diffusion qui en est déduit (2×10^{-7} $cm^2\cdot s^{-1}$) est compatible en ordre de grandeur avec le coefficient estimé ($\sim1,1\times10^{-7}$ $cm^2\cdot s^{-1}$) en supposant applicable la relation d'Einstein à partir le la conductivité ($5,5\times10^{-4}$ $S\cdot cm^{-1}$) et des nombres de transport trouvés en analysant la croissance dendritique (voir plus loin dans ce paragraphe).

On aurait souhaité pouvoir observer des instabilités de la concentration avant le déclenchement de la croissance dendritique. Ceci n'a pas été possible, car la croissance a démarré au moment où on a atteint le profil stationnaire, et il est difficile de déterminer si les fluctuations observées dans la direction transversale sont à l'origine du dépôt dendritique dans la même région, ou si au contraire elles en sont une conséquence. D'autant plus qu'autour des dendrites apparaissent rapidement des nuages sombres qui témoignent de la réactivité accrue autour des pointes : nous attribuons ces zones sombres à des impuretés qui se forment dans l'électrolyte par contact avec le lithium réactif des pointes.

En effet, entre les deux images de la Figure 3-70, prises vers la fin de la polarisation, la dendrite principale a cessé de croître, probablement à cause d'une cassure qui la déconnecte de la cathode : on voit disparaître l'assombrissement autour des pointes à partir de l'image suivante. L'arrêt de la croissance de la dendrite principale semble avoir pour conséquence une reprise, visible, de l'activité des autres dendrites.

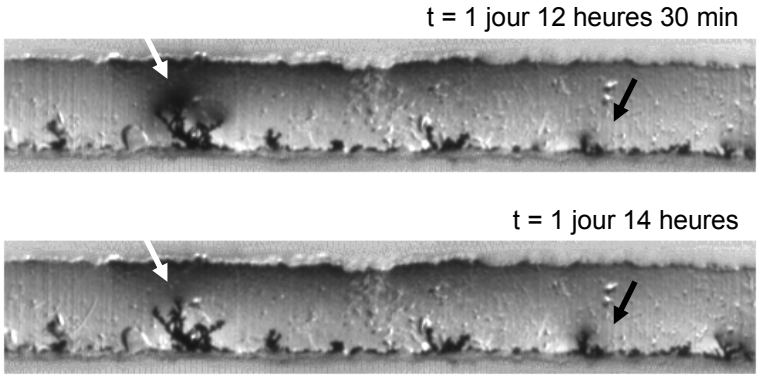


Figure 3-70 : Disparition du nuage noir autour de la dendrite principale suite à sa cassure (flèche blanche) et reprise de croissance d'une dendrite secondaire (flèche noire).

La croissance dendritique est d'ailleurs liée à certains paramètres physiques de la cellule et peut fournir des informations sur le système quant à la mobilité des anions et à leur nombre de transport. On a mesuré l'évolution de la taille de la dendrite principale en fonction du temps de polarisation (Figure 3-71), pour calculer sa vitesse de croissance, et on obtient une vitesse de $(6{,}8\pm0{,}9)\times10^{-7}$cm·s^{-1}. L'erreur est calculée en considérant la déviation standard à la vitesse de croissance moyenne.

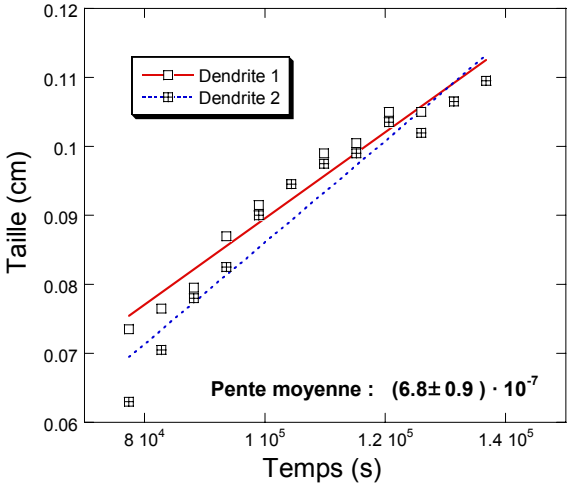


Figure 3-71 : Evolution de la taille de deux ramifications de la dendrite principale (signalée par une flèche blanche dans la figure précédente) pour une polarisation à 0,11 mA·cm^{-2} : on détermine la vitesse de croissance, à partir de laquelle on peut déduire la mobilité anionique μ_a.

En divisant la vitesse de croissance par le champ E, calculé à partir du potentiel au temps zéro V_0 ($E = V_0 / L = 0{,}12$ V·cm^{-1}) on peut estimer une valeur expérimentale de la mobilité des anions μ_a ($v_a=\mu_a E$, selon le modèle de Chazalviel). On obtient des mobilités anioniques de $(5{,}4\pm0{,}8)\times10^{-6} cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$.

La vitesse de croissance est aussi liée au nombre de transport anionique par la conductivité. Dans un électrolyte binaire dissocié la conductivité s'écrit :

$$\sigma = C_0 e(\mu_a + \mu_c)$$ *Équation 3-28*

En supposant vérifiée la loi d'Ohm ($J = \sigma E$) on en déduit:

$$v_a = \frac{Jt_a}{C_0 e}$$ *Équation 3-29*

ce qui porte à des valeurs de t_a de 0,5 ± 0,1. Notons que, du fait de la dispersion des vitesses de croissance des différentes dendrites, on ne peut obtenir qu'une valeur approximative de t_a.

3.2.3. Conclusions sur la partie de visualisation

Au démarrage d'une polarisation effectuée à des densités de courant élevées, on a pu vérifier sur un premier sel coloré (dit sel jaune : $Li^+ [CF_3\text{-}SO_2N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2]^-$) une évolution des profils de concentration compatible avec le modèle de Chazalviel. Pour des temps plus longs, la mesure est perturbé par une absorption parasite qui se superpose au signal dû aux anions : cette pollution du signal, qu'on attribue à l'absorption optique d'impuretés dans l'électrolyte, est surtout visible à la cathode. Cet effet diminue avec un meilleur séchage de l'électrolyte, mais reste gênant. Nous avons donc testé un autre sel coloré qui s'est révélé plus stable pour s'affranchir en grande partie de cet effet parasite.

En effet, au cours d'une polarisation à faible densité de courant, on a observé sur ce deuxième sel (dit sel bleu : $Li^+ [C_6H_4\text{-}C_5H_4\text{-}(CN)_4]^-$) une évolution du profil d'absorption optique correcte jusqu'à des temps très longs. A l'anode, l'intégrale du signal sur la demi cellule progresse linéairement, ce qui est compatible avec une proportionnalité directe entre la variation du signal optique et la variation de concentration. L'intérêt de l'expérience était justement de mesurer un paramètre (l'absorption optique du sel) dépendant directement de la concentration. Toujours du coté anodique, on a pu calculer un coefficient de diffusion sur la base de la longueur de diffusion qui évolue comme prévu en racine du temps. Du coté cathodique on constate toutefois qu'à des temps longs la mesure est perturbée par des absorptions parasites.

La croissance dendritique ayant démarré au moment où on a atteint le profil stationnaire, on n'a pas pu observer le développement d'instabilités dans les des profils de concentration : il est difficile de déterminer si les fluctuations observées dans la direction transversale sont à l'origine d'un dépôt dendritique, ou si au contraire elles en sont une conséquence. Néanmoins, on a pu estimer la mobilité anionique et les nombres de transport à partir de la vitesse de croissance.

3.3. Caractérisation électrochimique de cellules symétriques « sandwich »: différents couples lithium/SPE.

Un autre volet de l'étude consiste dans l'étude des spectres d'impédance de cellules symétriques Li/SPE/Li pour des lithiums commerciaux et des formulations d'électrolyte différentes, et de sélectionner le meilleur couple Li/SPE pour une application en batterie.

Pour étudier l'effet d'un changement d'électrolyte on a comparé des cellules composées avec le même lithium commercial (Kyokuto 100µm), et pour observer l'effet de différents lithiums commerciaux on a utilisé un même électrolyte standard (CJ). On a appelé « Groupe A » le groupe des cellules composées du même lithium, et « Groupe B » le groupe des cellules à base du même électrolyte. Cette approche est schématisée dans la Figure 3-72.

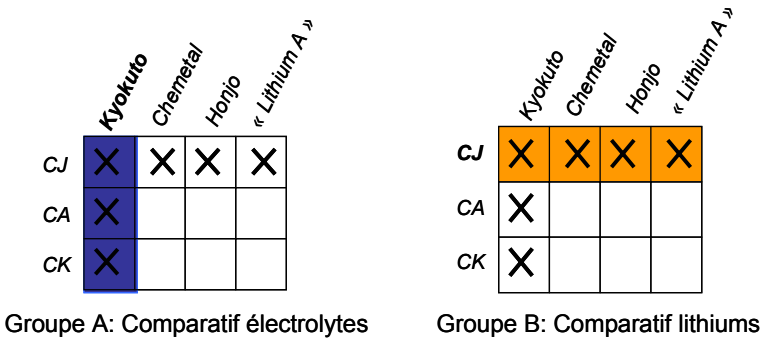


Figure 3-72 : Schéma des deux lots comparatifs.

Les cellules ont étés assemblés selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Elles sont soumises le jour même à une mesure d'impédance, au moment de la mise en température à 90°C. On les a laissé se stabiliser trois jours en mesurant leur impédance régulièrement, et on les a ensuite polarisées à courant constant avec J = 0,3 mA·cm^{-2}.

3.3.1. Comparaison entre SPE de différente formulation (Groupe A)

On a comparé trois électrolytes polymère fondu. Un résumé des différences de formulation de ces trois SPE est donné ici :

- **CJ** : C'est l'électrolyte standard de référence, composé de POE ($M_w = 3 \cdot 10^4$ g·mol) et de LiTFSI dans une proportion de O/Li entre 25 et 30. Une poudre d'oxyde inorganique (MgO) est ajoutée pour améliorer les performances.
- **CA** : La formulation est identique au précédent. Cet électrolyte se différencie par une différence d'équipement d'extrusion industrielle : une filière modifiée par rapport à la filière standard.
- **CK** : Cet électrolyte ne contient pas d'oxyde de magnésium (MgO).

Il y a aussi deux additifs supplémentaires dans tous les électrolytes qui ne nous ont pas été communiqués pour des raisons de confidentialité. Il est important de retenir que pour comparer les différents électrolytes on a utilisé systématiquement le même type de lithium (Kyokuto 100µm) pour toutes les cellules.

Comparaison des différents électrolytes en vieillissement

Un premier aspect est immédiatement visible en observant les spectres d'impédance acquis à une heure de la mise en température, avant le vieillissement. Les spectres de cellules constituées par ces différents électrolytes sont très proches dans leur forme : on peut reprendre les quatre domaines de fréquence identifiés dans la référence[58], que l'on va appeler I, II, III et IV.

I. À haute fréquence (200kHz-50kHz) on observe une contribution de l'électrolyte perturbée par la connectique. On a quantifiée cette perturbation (l'inductance des fils L_{conn} et leur résistance R_{conn}) par une mesure des fils uniquement[82]. La valeur de résistance d'électrolyte correspond à l'intersection avec l'axe des réels.
II. A moyenne fréquence (50 kHz-200 Hz) on observe une boucle que l'on attribue à une couche de passivation.
III. Dans les moyennes-basses fréquences (200 Hz-10 Hz), une petite boucle pourrait être liée au transfert de charge, on renvoie pour cette attribution aux arguments discutés dans la référence[58].
IV. A basse fréquence (< 10 Hz), on observe le début de la contribution de la diffusion dans l'électrolyte, que l'on ne voit pas entièrement car on n'a pas poussé l'étude à des très basses fréquences.

Etant donné qu'on s'intéresse tout particulièrement à l'interface et à son éventuelle corrélation avec la résistance d'électrolyte, on a ajusté les spectres sur une plage de fréquence réduite, de 50 kHz à 200 Hz, avec un circuit simplifié[83] (Figure 3-73, ci-dessous) qui ne tient pas compte des basses ni des très hautes fréquences.

---

[82] On effectue cette mesure en court-circuitant les pinces habituellement en contact avec les collecteurs de la cellule.

[83] Remarque : l'élément CPE (Constant Phase Element), composé d'une pseudo-capacitance Y associée à un exposant φ, permet de prendre en compte le décentrage d'une boucle par rapport à l'axe des réels. Ce traitement dérive de l'hypothèse qu'il n'y ait pas une valeur unique de capacité, mais plutôt une distribution centrée autour d'une valeur moyenne.

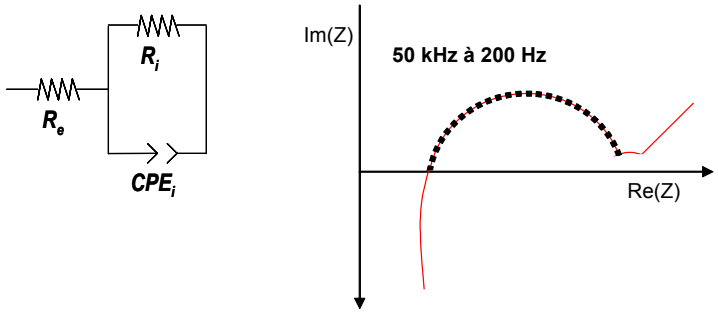


Figure 3-73 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la plage en fréquences correspondante à la partie en pointillé dans le diagramme de Nyquist.

On a discuté dans le dernier paragraphe du deuxième chapitre comment le procédé de laminage industriel aide à améliorer la reproductibilité des cellules. Les exemples étaient basés sur les données des cellules de type Li Kyokuto / électrolyte CJ standard. Pour tout électrolyte non standard, c'est-à-dire CK et CA, si on compare entre eux les spectres *initiaux* de cellules à priori identiques (même lithium, même électrolyte) on observe une dispersion très importante (Figure 3-74), malgré le procédé industriel. Pour ces deux types de lithium, les valeurs de R_e et de R_i sont corrélés, ce qui porte à croire qu'il s'agit d'un phénomène lié à la surface active. En effet, si une partie de la surface n'est pas en contact avec l'électrolyte, cela se répercute de la même façon sur la résistance totale de l'électrolyte et sur la résistance d'interface.

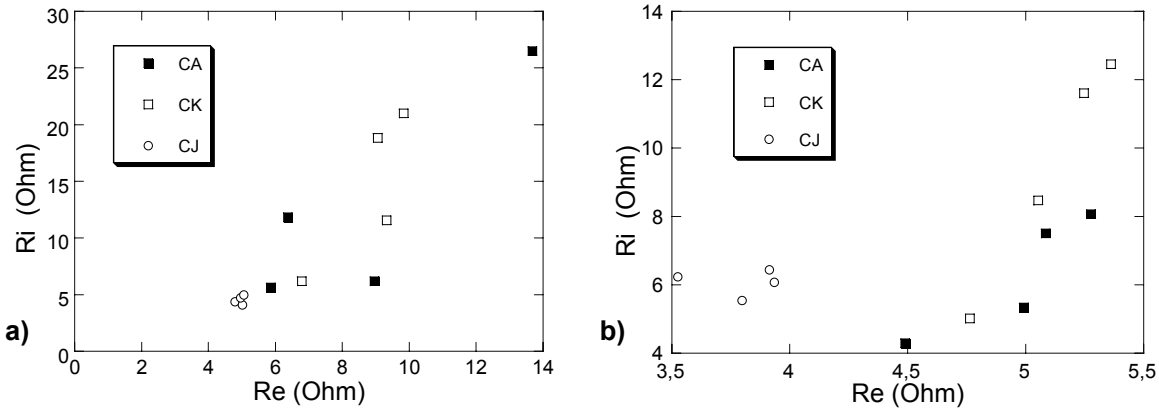


Figure 3-74 : Corrélation entre les valeurs de résistance d'électrolyte (R_e) et de résistance d'interface (R_i) pour les trois types d'électrolyte, obtenues en ajustant les spectres (a) pris 1 heure après la mise en température et (b) pris 3 jours après la mise en température.

Ensuite, après un vieillissement de 3 jours, les spectres des cellules à base d'électrolyte CK et CA montrent que la résistance d'interface et la résistance d'électrolyte ont diminué et ont atteint des valeurs plus homogènes et reproductibles (voir l'échelles des deux axes de la Figure 3-74/b) : cependant, on observe toujours une corrélation entre R_e et R_i.

Le fait que les valeurs de R_e et de R_i soient non seulement corrélés, mais qu'elles diminuent et s'homogénéisent confirme l'hypothèse qu'il existe au départ une fraction de surface inactive. Cette fraction diminue en vieillissant, peut-être par un fluage de l'électrolyte qui améliore le contact à l'interface (diminution de poches d'air isolantes). Notons que la dissolution d'une couche de passivation native n'aurait pas entraîné de variations de la résistance d'électrolyte. On remarque aussi que les variations qu'on suppose liées à une augmentation de la surface ne se constatent que pour les électrolytes non standard (CA et CK). Pourtant, leurs spectres d'impédance après 3 jours de vieillissement sont très semblables à celui de l'électrolyte standard CJ (Figure 3-75, ci-dessous).

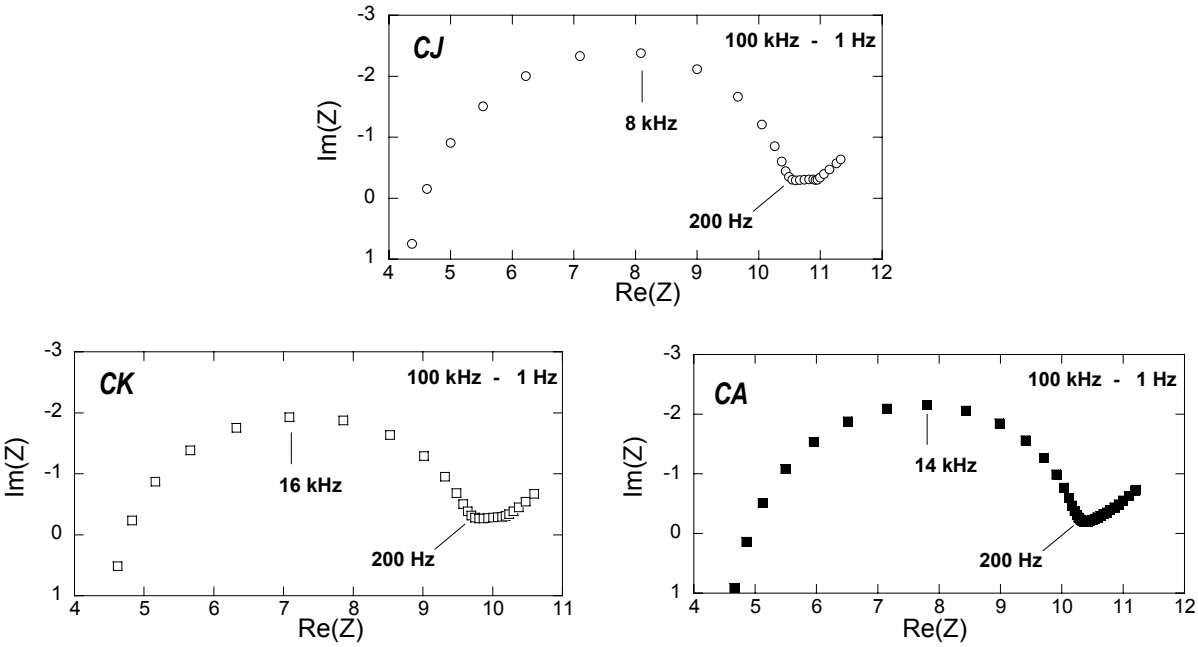


Figure 3-75 : Spectres d'impédance de trois cellules avec trois électrolytes différents, après trois jours de vieillissement.

On en conclut que les électrolytes CA et CK ont un mauvais contact avec l'électrode de lithium (contrairement à l'électrolyte standard CJ), mais que la nature de la couche de passivation, qui détermine la forme du spectre d'impédance, semble être la même pour les trois électrolytes. Pour étudier l'évolution en vieillissement des paramètres de la cellule (tels que la résistance d'électrolyte, la résistance d'interface, les performances en polarisation), on a choisi des cellules à base d'électrolyte CJ standard, qui sont plus reproductibles, et dont les variations de R_i et de R_e ne sont pas dominées par l'augmentation de la surface de contact.

Etude des effets du vieillissement sur les cellules à base d'électrolyte CJ/ Kyokuto

On a donc fait vieillir un lot à base du couple standard (électrolyte CJ / lithium Kyokuto) sur des temps de l'ordre d'un mois. Sur des temps longs la valeur de résistance d'électrolyte R_e ne varie pas, mais on assiste à une augmentation de la résistance d'interface R_i en racine carrée du temps, qui correspond typiquement à une croissance de la couche de passivation type SEI limitée par la diffusion des espèces réactives au travers de la couche existante[43,46], qui a déjà été observée dans des cellules très semblables aux notres[61].

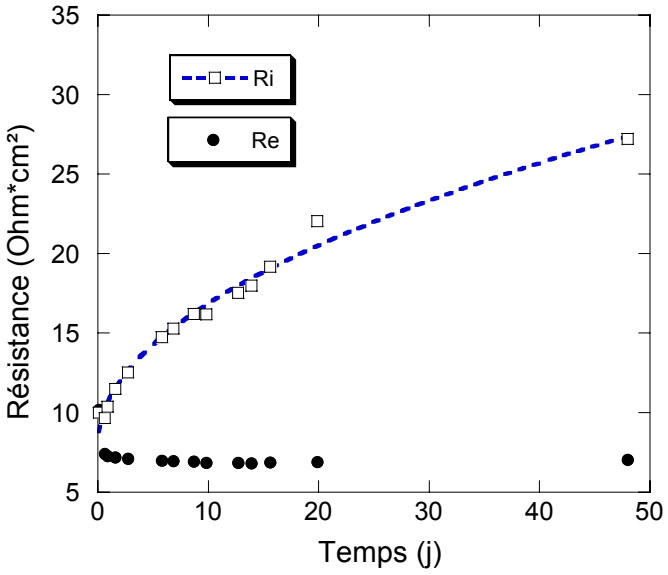


Figure 3-76 : Evolution de la résistance d'interface R_i ajustée par une loi en racine carrée du temps et de la résistance d'électrolyte R_e d'une cellule symétrique Li / électrolyte CJ / Li.

Les cellules ont ensuite étés polarisées à la même densité de courant (J= 0,3 mA·cm^{-2}) en enregistrant l'évolution du potentiel jusqu'au court-circuit qui survient quand une ou plusieurs dendrites traversent l'électrolyte.

Pour les systèmes à base de polymère fondu, qui nous intéressent dans ce chapitre, la dépendance du temps de court circuit (t_{cc}) avec l'inverse de la densité de courant a été vérifiée[3,7,9] (une explication a été argumentée dans le paragraphe §1.1.3). On en déduit que la quantité $t_{cc}\cdot J^2$ est constante, et que la valeur de cette constante est utile pour évaluer le bon comportement d'un système face à la croissance dendritique. Une grande valeur de $t_{cc}\cdot J^2$ implique que pour une densité de courant donnée une cellule va durer plus longtemps avant de court-circuiter. Dans notre cas il serait suffisant de comparer directement les temps de court circuit, mais le terme $t_{cc}\cdot J^2$ permet en général de comparer des polarisation effectuées à des courants différents.

Un premier effet que l'on a pu vérifier sur le lot CJ, l'électrolyte standard, vieilli à des temps différents avant polarisation, est l'effet du vieillissement sur les valeurs de $t_{cc} \cdot J^2$.

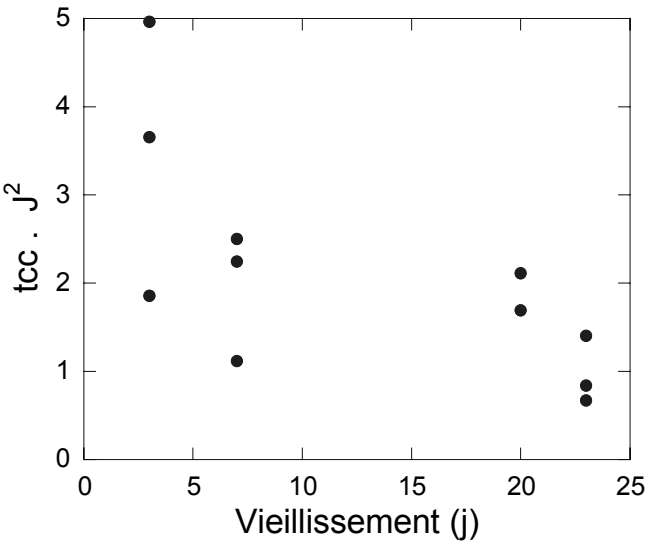


Figure 3-77 : Valeurs du coefficient tcc·J² en fonction du vieillissement pour un seul type de cellule (à base d'électrolyte CJ standard) sur trois lots à priori identiques.

La première observation est que ce paramètre est très variable, même parmi les cellules d'un même lot, à égalité de vieillissement, et que cette dispersion ne semble pas augmenter dans le temps. La valeur absolue de $t_{cc} \cdot J^2$ a tendance par contre à diminuer avec le temps de vieillissement, ce qui implique que les cellules qui vieillissent longtemps après la mise en température ont des moins bonnes performances en polarisation. Il est probable que les cellules avec une couche de passivation plus épaisse aient plus d'inhomogénéités de surface et par conséquent une mauvaise distribution de la densité de courant, ce qui engendre plus facilement le déclenchement de la croissance dendritique.

Comparaison des performances des différents électrolytes en polarisation

Les cellules ont été soumises à une polarisation au troisième jour de vieillissement pour tester et comparer les performances des trois électrolytes. Les temps de court circuit sont comparés en fonction du type d'électrolyte (Figure 3-78).

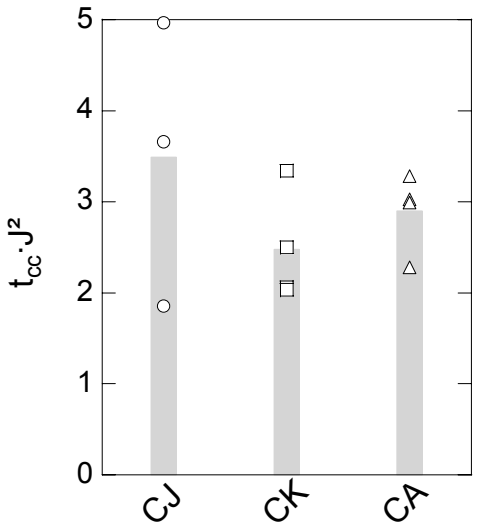


Figure 3-78 : Valeurs de $t_{cc}J^2$ obtenues avec les différents types d'électrolytes, J=0,3mA·cm^{-2}, vieillissement de trois jours. Leur valeur moyenne est représentée par les colonnes en grisé.

On s'attendrait que le lot CJ standard, qui semble présenter un meilleur contact électrolyte/lithium (valeurs de R_e et R_i les plus basses), comporte des densités de courant mieux distribuée et par conséquent des meilleures performances en polarisation. Ceci se traduirait par des $t_{cc}\cdot J^2$ plus grands et peu distribués.

De façon assez surprenante, les tendances qu'on a relevées sur les paramètres liés à l'interface ne semblent pas du tout influer sur les performances en polarisation : les valeurs de $t_{cc}\cdot J^2$ sont comparables pour tous les électrolytes, et ont une valeur moyenne de 2,9 ± 0,9 h·mA^2·cm^{-4} (où l'erreur est la déviation standard). Les valeurs sont un peu moins dispersées pour les types CK et CA.

Conclusions

Une étude de l'impédance de cellules symétriques fournit un bon outil pour évaluer l'état de la couche de passivation native, et de son évolution en vieillissement. La nature de la couche passive semble être très semblable pour les trois types d'électrolytes, mais il semble y avoir un meilleur contact électrolyte/lithium avec le type CJ. En effet, dans le cas des électrolytes CK et CA, la diminution dans le temps (et la corrélation) des valeurs de R_e et de R_i fait penser à un mauvais contact initial de l'électrolyte sur le lithium, qui s'améliore dans les premiers jours de vieillissement. Cet effet domine les variations de R_i, et nous empêche d'effectuer une étude significative de l'évolution de l'interface pour ces deux types d'électrolyte : on a pourtant limité cet étude à l'électrolyte CJ seulement.

En faisant vieillir pendant un mois une cellule à base d'électrolyte CJ, on observe une croissance de sa résistance d'interface R_i selon une loi en racine du temps, indiquant une

croissance de la couche de passivation limitée par la diffusion des espèces réactives au travers de la couche existante. Ce vieillissement de l'interface semble avoir un effet négatif sur les performances en polarisation.

Le mauvais contact initial ne semble toutefois pas influer sur les performances en termes de durée de polarisation avant court-circuit : les cellules durent en moyenne 32h à 0,3 $mA \cdot cm^{-2}$, tous électrolytes confondus.

3.3.2. Comparaison entre différents types de lithiums (Groupe B)

On a comparé trois lithiums commerciaux et un qui a été fourni par Batscap sous contrat de confidentialité, que l'on appellera « lithium A ». Ces lithiums sont reçus sous forme de feuilles de différentes épaisseurs, et laminés industriellement par Batscap sur le même électrolyte à base de polymère fondu (du CJ standard). Voici présentés les différents lithiums utilisés et leurs caractéristiques :

- **Kyokuto (100µm)** : C'est le lithium commercial utilisé habituellement par Batscap, et qui a servi d'électrode pour l'étude précédente sur les électrolytes.
- **Honjo (100µm)** : Ces feuilles présentent un aspect froissé et l'éclat métallique est un peu terni.
- **Chemetall (50µm)** : Ces feuilles sont plus fines, ce qui est assez avantageux en termes de volume total de la batterie, mais le procédé de laminage supplémentaire peut dégrader l'état de la surface initiale.
- **« Lithium A » (50µm)** : Ce lithium n'est pas commercialisé : il est testé dans le cadre d'une collaboration soumise à un contrat de confidentialité entre Batscap et les producteurs.

Comparaison entre des différents types de lithium en vieillissement

En observant la mesure d'impédance prise à une heure de la mise en température, dans le cas de différents types de lithium pour un même électrolyte, on s'aperçoit que les spectres des cellules sont très différents entre eux.

Il ne s'agit pas uniquement d'une très grande dispersion des valeurs de résistance d'interface ou d'électrolyte ; la forme de la boucle principale liée à l'interface en représentation de Nyquist change d'un type de lithium à un autre.

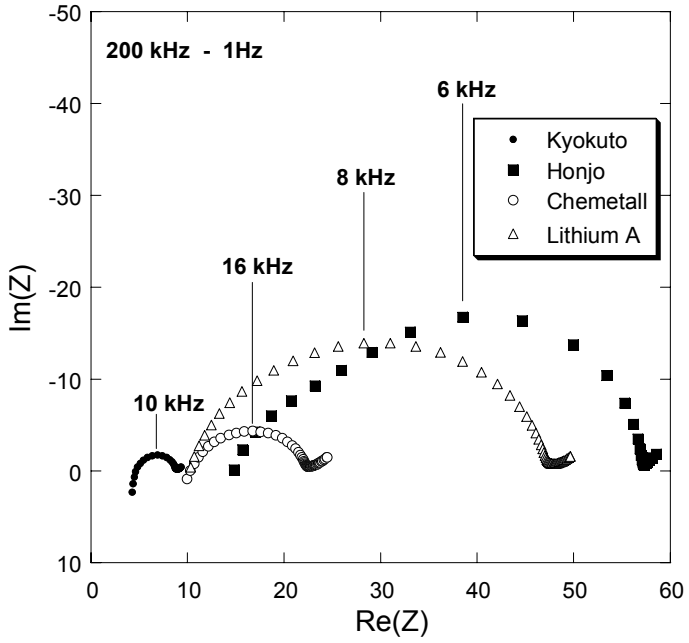


Figure 3-79 : Spectres d'impédance pris une heure après mise en température, de quatre cellules constituées d'un même électrolyte (CJ) et de quatre types de lithium différents.

La forme des spectres en représentation de Nyquist des cellules symétriques à base de lithium Honjo et « Lithium A » suggère l'existence de deux boucles principales. Ces deux contributions peuvent signifier d'une part que les deux interfaces de chacune des électrodes, en principe identiques, sont en réalités très différentes du fait de l'inhomogénéité de l'ensemble de la feuille de lithium prélaminée. D'autre part l'asymétrie des contributions pourrait être due à une superposition de deux couches de passivation aux caractéristiques chimiques différentes. Ceci évoque en tout cas des couches de passivation natives (déjà présentes à 1 heure de la mise en température et le jour même de l'assemblage) plus résistives et plus compliquées que la couche unique type SEI imaginée pour les cellules à base de lithium Kyokuto.

Les spectres sont d'ailleurs très dispersés parmi le même lot de cellules (même lithium) et montrent une tendance à une diminution de R_e et de R_i, en atteignant en fin de vieillissement des valeurs assez homogènes en termes de résistance d'électrolyte.

La variété des comportements observés induit à traiter chaque type de lithium différemment : certains lots qui montraient une stabilisation plus lente ont étés laissés vieillir plus longtemps. Je vais présenter séparément chaque lot composé d'un type de lithium différent.

Honjo :

Les cellules à base de lithium Honjo montrent une telle dispersion dans leurs spectres et de telles résistances d'interface qu'on a préféré ne pas respecter le même temps de vieillissement que les autres cellules (3 jours), pour suivre l'évolution des cellules jusqu'à une stabilisation (sur 15 jours). Dans la Figure 3-80, on peut comparer ces spectres tout de suite après une stabilisation thermique à 90°C, avec ceux pris juste avant la polarisation, après 15 jours de vieillissement.

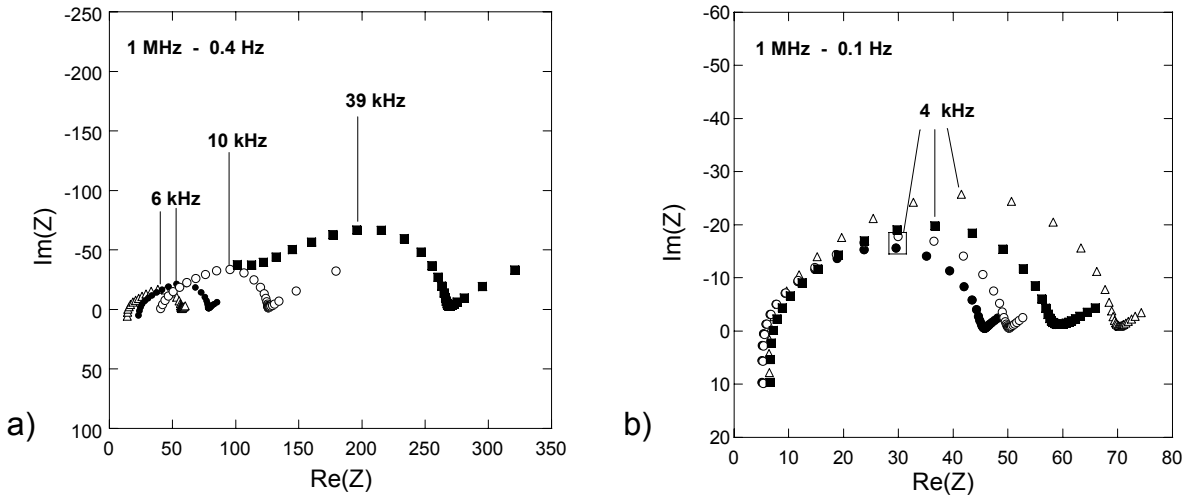


Figure 3-80 : Les spectres des quatre cellules symétriques à base de lithium Honjo. (a) A une heure de la mise en température, (b) à quinze jours de vieillissement. Les mêmes motifs correspondent aux mêmes cellules.

La résistance d'interface *diminue* d'un facteur qui va jusqu'à cinq ! C'est la plus grande variation observée dans notre étude : ce comportement est d'autant plus extraordinaire du fait que le comportement systématiquement observé en configuration standard (lithium Kyokuto/électrolyte CJ standard) montre plutôt une graduelle *augmentation* de Ri en racine du temps.

La corrélation R_e/R_i des spectres initiaux montre que derrière cette diminution drastique il y a encore un effet de surface active, qui revient à des valeurs homogènes (en résistance d'électrolyte et en fréquence du maximum de la boucle) en 15 jours de temps. En fin de vieillissement, la forme des spectres reste incompatible avec une seule boucle RC parallèle, mais les deux boucles semblent mois séparés en fréquence, ce qui implique une homogénéisation soit des deux interfaces, soit de la composition chimique des deux couches de passivation superposées.

Lithium A :

L'échantillon de « Lithium A » exhibe une variation également très importante des boucles en vieillissement qui ressemble à l'évolution constatée dans le cas des cellules à base de lithium Honjo.

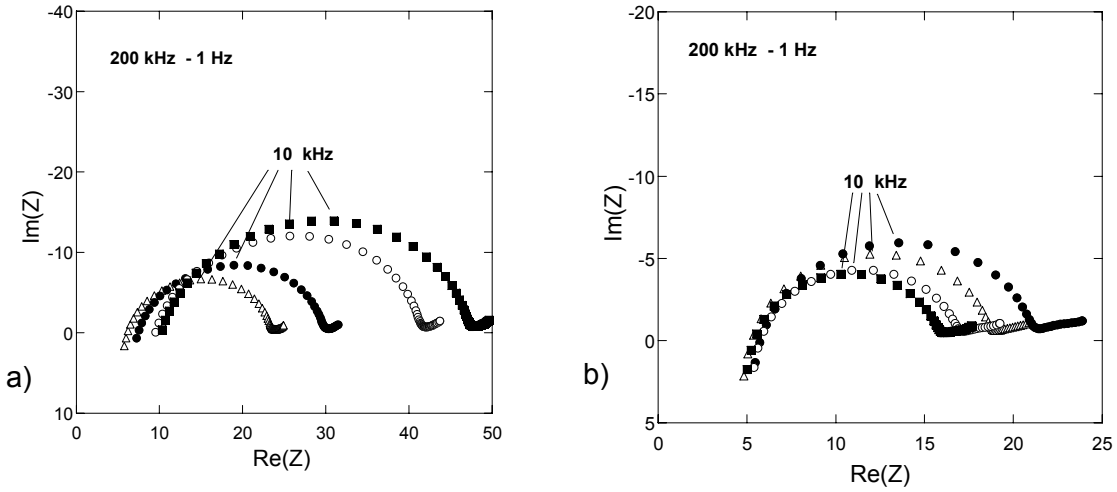


Figure 3-81 : Les spectres des quatre cellules avec lithium « Lithium A ». (a) A une heure de la mise en température, (b) A huit jours de vieillissement. Le même motif correspond à la même cellule.

Les spectres s'homogénéisent en 8 jours, avec des diminutions variables de cellule en cellule, mais sans variations de la fréquence caractéristique.

Chemetall :

Deux des cellules de ce lot se sont dégradées à cause d'une fuite d'air, on n'a donc suivi et polarisé que les deux autres.

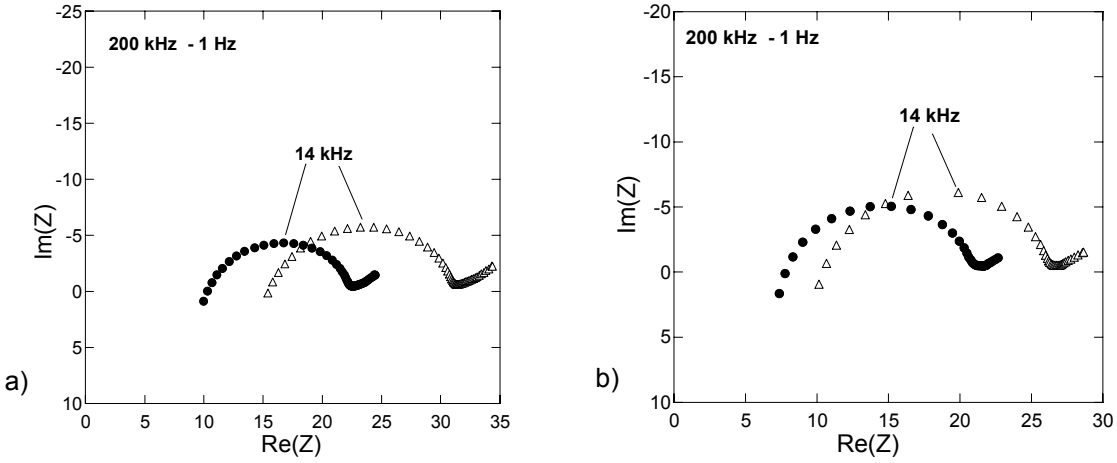


Figure 3-82 : Les spectres des deux cellules avec lithium Chemetall. (a) A une heure de la mise en température, (b) A trois jours de vieillissement. Le même motif correspond à la même cellule.

C'est le lithium qui ressemble le plus au lithium Kyokuto, étant ajustable par une seule boucle d'impédance décentrée. En vieillissant, les boucles deviennent de plus en plus des demi-cercles. Ces cellules ne semblant pas très dispersées on les a polarisées dans le temps prévu de 3 jours de vieillissement.

Comparaison des performances des différents lithiums en polarisation

Les cellules ont été polarisées à une densité de courant de 0,3 mA·cm^{-2}. Comme on l'a discuté dans la section précédente, le coefficient de proportionnalité entre les temps de court circuit et l'inverse du carré de la densité de courant est un bon indicateur de la bonne performance de la cellule.

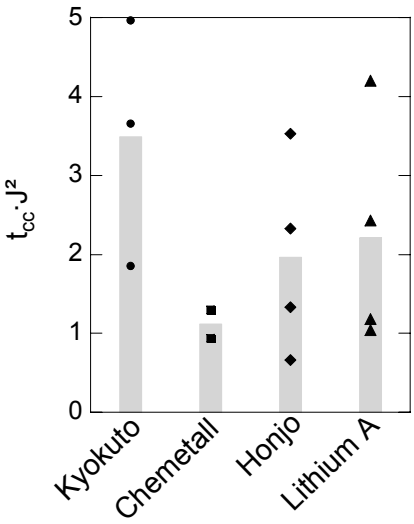


Figure 3-83 : Valeurs de $t_{cc}\cdot J^2$ obtenues pour les différents types de lithium (avec l'électrolyte CJ standard), polarisation à J=0,3mA·cm^{-2} après un vieillissement de 3 jours pour les cellules à base de Kyokuyo et Chemetall, de 8 jours pour celles à base de Lithium A, de 15 jours pour les cellules à base de lithium Honjo. Leur valeur moyenne est représentée par la hauteur des colonnes (en gris).

On observe (Figure 3-83) que les performances des cellules à base des deux lithiums avec les valeurs les plus grandes de la résistance d'interface (Lithium A et Honjo, $t_{cc}\cdot J^2$ moyens de 2 et 2,2 respectivement) sont comparativement bonnes par rapport à la moyenne globale de 2,3 (déviation standard = 1,3), mais restent inférieures à celles du lithium standard Kyokuto (3,5). Il faut d'ailleurs tenir compte du fait que ces cellules ont vieilli plus que les autres, pour tenter d'homogénéiser la dispersion entre les spectres.

Une autre remarque est que les cellules avec lithium Honjo ont systématiquement montré des multiples courts-circuits alternés avec des retours au potentiel de polarisation par effet fusible (voir § 1.1.3). Ca pourrait signifier que les dendrites du lithium Honjo sont plus fines

et nombreuses, mais cette observation n'a pas pu être vérifiée par une étude microscopique du dépôt.

Conclusions

On a pu vérifier que malgré l'excellente reproductibilité obtenue en laminant industriellement un type de lithium (Kyokuto) sur l'électrolyte standard CJ, la même méthode pour d'autres types de lithium montre à nouveau un état initial de l'interface très variable. Il semble par ailleurs que cette variabilité ne soit due que partiellement à l'inhomogénéité de la couche de passivation. En effet, la corrélation entre valeurs de résistance d'électrolyte et d'interface et surtout leur diminution vers des valeurs plus reproductibles avec le vieillissement font penser à une graduelle augmentation de la surface en contact avec l'électrolyte. Ceci peut être dû au fluage de l'électrolyte, pendant la période de vieillissement. Enfin, les performances en polarisation ne semblent pas fortement corrélés aux valeurs de résistance d'interface ni à leur dispersion.

Le meilleur couple électrolyte lithium qui émerge de cette étude est le couple lithium Kyokuto avec l'électrolyte standard CJ, mais le « lithium A » et l'électrolyte CA semblent aussi avoir des performances comparables en polarisation.

4. Cellules à base de polymère gélifié

Le fait de pouvoir étendre la technologie lithium métal / électrolyte polymère fondu (SPE) à des systèmes conducteurs à l'ambiante est un enjeu considérable, et l'étude de systèmes à base de membranes gélifiées (GPE) est un point central de cette thèse, et du programme ALEP dans lequel elle s'inscrit.

Ce chapitre porte sur la caractérisation en vieillissement et en polarisation de cellules symétriques Li/GPE/Li, dont la géométrie et la formulation chimique est très proche des cellules qu'il est possible de produire industriellement. Bien qu'ayant testé et étudié une certaine variété d'électrolytes, on ne présentera ici que les résultats obtenus sur les membranes gélifiées introduites dans le deuxième chapitre, et dont la réalisation par extrusion est actuellement à l'étude à Batscap.

Nos résultats sont basés sur des mesures d'impédance de cellules symétriques en vieillissement statique et en vieillissement dynamique (polarisation). Pour des raisons de faisabilité, la plupart de nos études portent sur des cellules à deux électrodes : les spectres enregistrés représentent la réponse de l'ensemble de la cellule, donc, en ce qui concerne l'interface, de la somme des contributions des deux électrodes.

En vieillissement ces deux interfaces sont en principe équivalentes et les quelques études à trois électrodes (qui permettent de séparer les deux contributions) ont servi uniquement à vérifier cette équivalence. Elles ne constitueront donc pas une section à part.

En polarisation cette symétrie est perdue, car des phénomènes différents (dépôt/dissolution) ont lieu aux électrodes. Par conséquent, nos études à trois électrodes ont revêtu une importance particulière : c'est pour cela qu'elles sont présentées dans une section à part (4.3). Après la polarisation quelques cellules ont pu être analysées par microscopie MEB pour observer, post mortem, la morphologie du dépôt. La structure des sections de ce chapitre dédié aux cellules sandwich à base d'électrolyte gélifié (GPE) est résumée dans le Tableau 4-2.

	Vieillissement	Polarisation	Post Mortem
Cellules à 2 électrodes	4.1	4.2	4.4
Cellules à 3 électrodes		4.3	

Tableau 4-2 : Etudes réalisées sur les cellules symétriques sandwich, et mise en évidence de la structure des parties de ce chapitre qui les concernent.

4.1. Cellules sandwich symétriques : caractérisation en vieillissement

Les cellules sont placées dans une enceinte thermostatée, maintenue à 20°C, dans le but de conduire l'étude en vieillissement à une même température pour l'ensemble des cellules, mais aussi pour éviter les fluctuations de la température ambiante, qui se répercutent sur les spectres d'impédance. On a également conduit une étude à 55°C.

4.1.1. Caractérisation des cellules vieillies à 20°C par impédancemétrie

Les spectres d'impédance se présentent comme dans la Figure 4-84/a. Dans le domaine des hautes fréquences, à l'intersection avec l'axe des réels on trouve la résistance de l'électrolyte (R_e), avec une correction due à la connectique et à l'appareillage (R_{conn} et L_{conn}). Dans le domaine des moyennes fréquences, on observe une boucle liée à l'interface de la cellule (R_i, CPE_i)[84], et à plus basse fréquence on observe une seconde boucle que l'on attribue à la diffusion, représentée par un élément de Warburg (W_s).

[84] Voir la remarque 83 en bas de page 98.

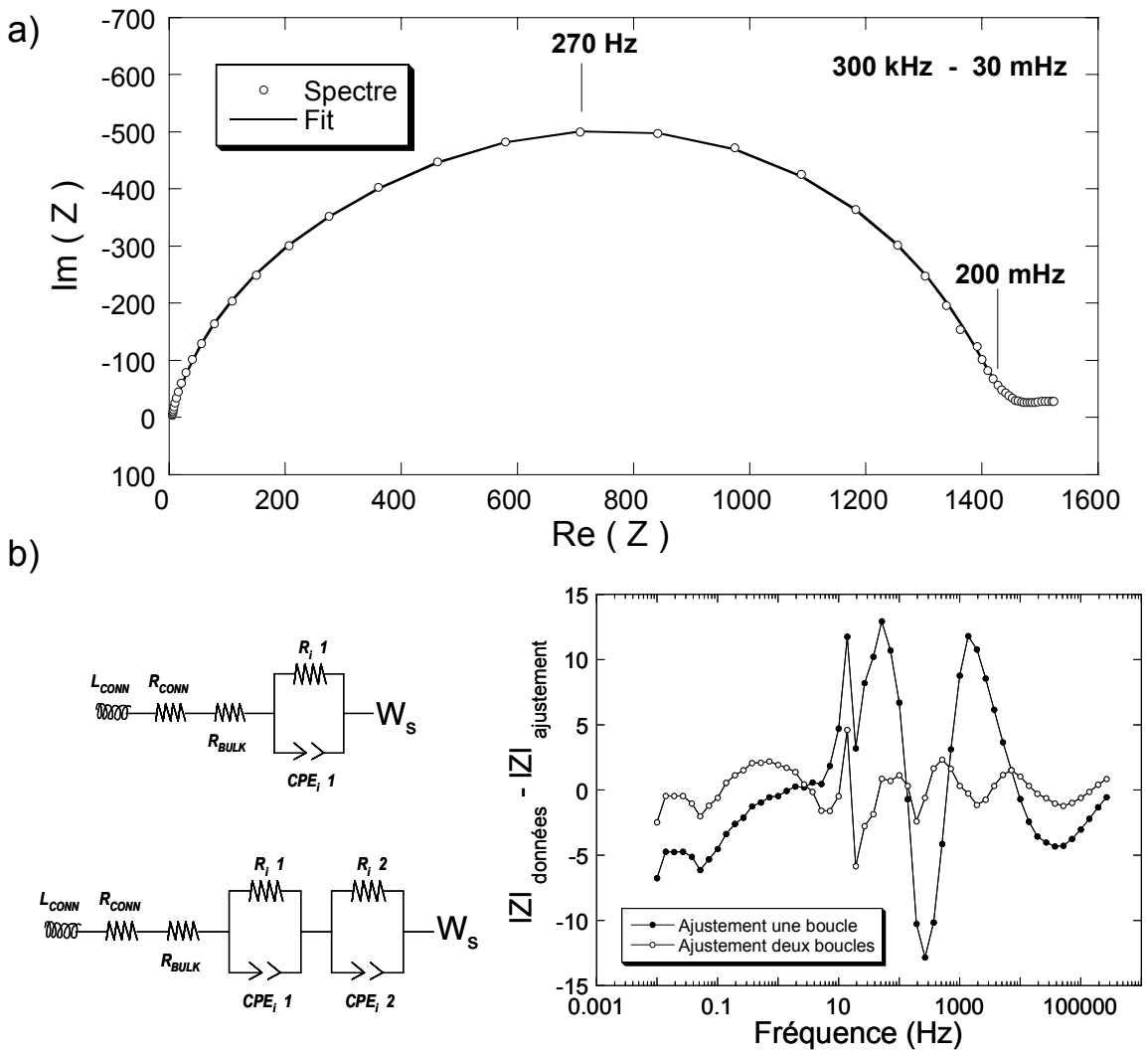


Figure 4-84 : (a) Spectre typique d'une cellule symétrique Li / (PVdF:HFP)-POE +1M LiTFSI / Li ajusté par le circuit équivalent choisi, qui modélise l'interface avec deux boucles. (b) Les deux circuits évoqués (avec une ou deux boucles pour l'interface), et la différence données/ajustement pour le module de l'impédance.

Comme on le voit dans la Figure 4-84/b, l'ajustement n'est pas satisfaisant si on utilise un circuit équivalent qui ne dispose que d'un seul R//CPE pour ajuster la contribution de l'interface. L'ajustement gagne en qualité et en stabilité si on utilise deux boucles. Ces deux contributions à l'interface, dites 1 (pour $R_i1//CPE_i1$) et 2 (pour $R_i2//CPE_i2$), sont d'ailleurs assez bien distinctes en fréquence : leur évolution au cours du vieillissement est présentée plus loin dans ce paragraphe. C'est donc le deuxième circuit qui a été utilisé systématiquement, souvent en coupant les basses fréquences au dessous de 1 Hz pour ne pas prendre en compte la boucle diffusive, ce qui ajoute de la stabilité à l'ajustement des deux boucles 1 et 2 de l'interface. Enfin, le critère utilisé pour minimiser l'écart de l'ajustement aux différents points expérimentaux, effectué par le logiciel ZView, est celui dit « unit weighting » qui consiste à attribuer le même poids à tous les erreurs, ce qui entraîne une plus

grande précision à basses fréquences (et hautes valeurs du module de l'impédance). Ce type de méthode a été choisie pour sa qualité (meilleure superposition aux données en Nyquist), et pour sa plus grande stabilité (convergence au même résultat en réitérant l'ajustement, à partir de données d'entrée différentes).

Résistance d'électrolyte

Par rapport aux cellules à base de polymère fondu (SPE), la disparité entre les valeurs de R_e et de R_i est ici beaucoup plus importante. En effet, la contribution de l'électrolyte est comparable (environ 3 Ohm·cm^2), car l'électrolyte gélifié est optimisé pour être conducteur à l'ambiante. Mais les valeurs de résistance d'interface sont liées à la couche de passivation qui, indépendamment de son épaisseur et de sa nature chimique, est plus résistive à 20°C qu'à 80/90°C. La prépondérance de la contribution de l'interface (environ 1000 fois supérieure à la résistance d'électrolyte) peut parfois gêner une estimation précise de R_e, et on a souvent dû recourir à un ajustement local limité aux hautes fréquences.

Á partir de la résistance d'électrolyte et des données géométriques, on peut estimer l'ordre de grandeur de la conductivité σ. On obtient une valeur de $2{,}4\times10^{-3}$ S·cm^{-1} ± 20%, où l'erreur est due à l'incertitude sur l'estimation de l'épaisseur de la membrane gélifiée (30µm d'après les images MEB).

En calculant le coefficient de diffusion à partir de cette valeur de conductivité, en supposant applicable la relation de Nernst-Einstein, on trouve une valeur de $2{,}6\times10^{-7}$ cm^2·s^{-1} pour le coefficient de diffusion D.

Le suivi en vieillissement de la valeur de résistance d'électrolyte montre, comme pour les études en vieillissement sur les cellules à base de polymère fondu présentées au chapitre précédent, que cette valeur reste stable et ne montre pas de variation importante.

Résistance d'interface

La première difficulté rencontrée avec la mesure des résistances d'interface a été de discriminer la contribution de chacune des deux interfaces lithium/électrolyte (GPE). On a donc comparé les spectres qui correspondent à ces deux interfaces avec une cellule à trois électrodes.

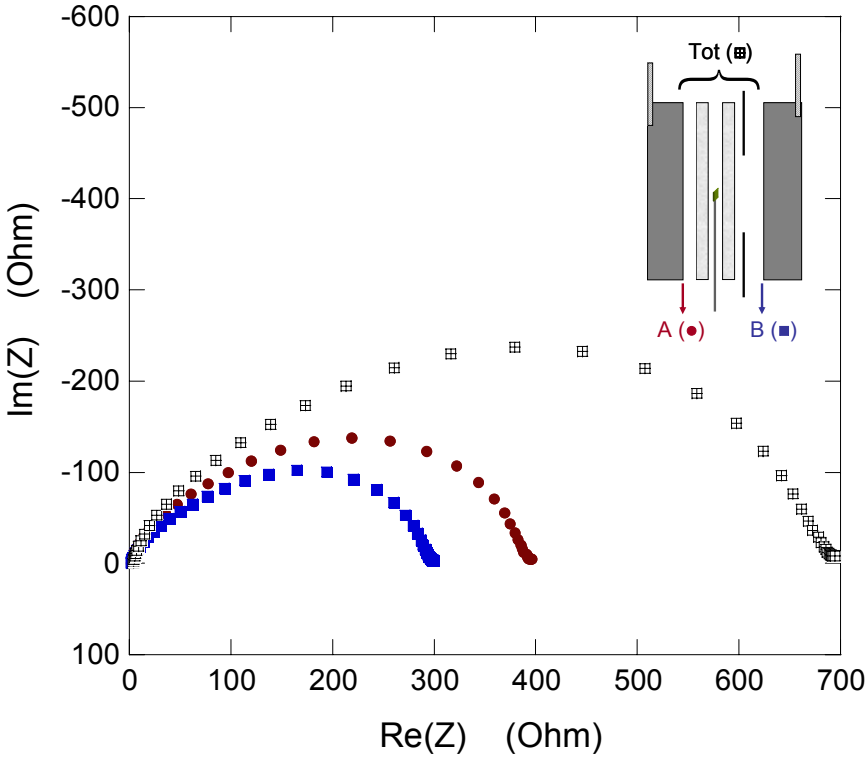


Figure 4-85 : Spectre d'impédance des deux interfaces (A et B dans le dessin de la cellule), et spectre pris par la mesure à deux électrodes, qui correspond bien à la somme des deux spectres.

Cette mesure, obtenue sur des cellules à trois électrodes, montre que les spectres de chaque électrode ont la même forme, ce qui veut dire que les deux contributions (R_i1 et R_i2) sont présentes dans chacune des interfaces. Une fois vérifié que la forme des spectres d'impédance des deux interfaces est analogue, on a conduit une étude statistique sur des lots de cellules à deux électrodes (donc sur la somme des contributions) : l'ajustement par un circuit équivalent qui contient deux boucles pour modéliser l'interface est stable, et montre que ces deux boucles sont clairement séparées. On remarque systématiquement les deux différentes contributions dans chaque cellule, toujours associées à la même fréquence caractéristique.

La fréquence caractéristique d'une boucle R//C (où R//CPE) est la fréquence correspondant au point situé au sommet du cercle en représentation Nyquist. Dans une boucle R//C (ou R//CPE) cette fréquence se déduit de la relation :

$$\mathrm{RC}\omega = 1 \quad (\text{pour un R//CPE :} \quad \mathrm{RY}\omega^{\varphi} = 1) \qquad \textit{Équation 4-30}$$

φ étant l'exposant de l'élément CPE qui typiquement varie entre 0,7 et 1 (φ=1 pour une boucle RC).

Donc, dans le cas simple d'une boucle R//C, la fréquence caractéristique F = ω/2π s'écrit :

$$F_{char} = \frac{1}{2\pi \cdot RC}$$ *Équation 4-31*

Dans le cas d'une boucle R//CPE constituée des trois paramètres (R, Y, φ), une peudo-capacité se déduit à partir des relations introduites dans l'*Équation 4-30*.

$$C = R^{\frac{1-\varphi}{\varphi}} \cdot Y^{\frac{1}{\varphi}}$$ *Équation 4-32*

Et la fréquence caractéristique s'écrit, par conséquent :

$$F_{char} = \frac{1}{2\pi \cdot (R \cdot Y)^{\frac{1}{\varphi}}}$$ *Équation 4-33*

On note que dans le cas d'un conducteur ionique (de conductivité σ et de constante diélectrique ε) modélisé par un R//C, la fréquence caractéristique F = 1/(2πRC) = σ/(2πε) est une propriété intrinsèque du matériau.

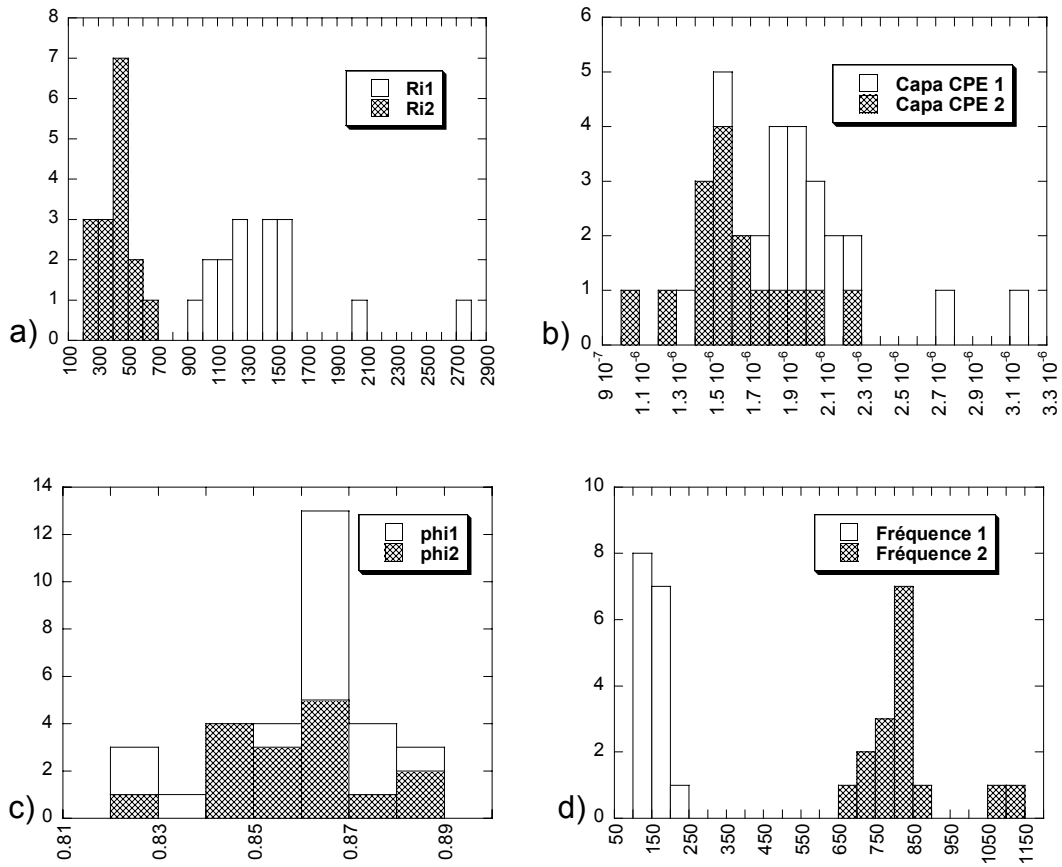


Figure 4-86 : Distribution des valeurs de Ri (a), de la composante capacitive (b) et de l'exposant phi (c) de l'élément distribué CPE, et de la fréquence caractéristique (d), pour les boucles 1 (blanc) et 2 (grille).

Si les valeurs des résistances R_i1 et R_i2 de ces boucles sont assez dispersées et peuvent être assez proches (Figure 4-86/a), celles des fréquences caractéristiques respectives sont toujours

très bien séparées pour deux boucles (Figure 4-86/d). Ceci aide à la qualité de l'ajustement, et permet de séparer aisément ces deux contributions : leurs valeurs typiques (obtenues d'une étude statistique menée sur des cellules à deux électrodes) sont résumées dans le tableau suivant.

VALEURS INITIALES Á t = 1 j	< R_i > Ohm·cm^2	Dispers. Dev.Std.	< Capa $_{CPE}$> F/cm^2	Dispers. Dev.Std.	< Fréquence > Hz	Dispers. Dev.Std.
Boucle 1	1130	30 %	$2{,}1\times10^{-6}$	22 %	150	15 %
Boucle 2	330	25 %	$2{,}6\times10^{-6}$	18 %	840	15 %

Tableau 4-3 : Valeurs moyennes typiques à 20°C des deux contributions (R_i 1 et R_i 2) à la résistance d'interface, pour des cellules à deux électrodes (ces valeurs sont relatives à la somme de l'interface des deux électrodes).

Une fois leurs valeurs moyennes établies, on a étudié l'évolution de ces contributions dans le temps dans le cas de cellules à trois électrodes. Sur chacune des interfaces, on a suivi R_i *1* et R_i *2*, qui en général exhibent un comportement typique en vieillissement très différent (Figure 4-87) : la valeur de R_i *2* reste stable, alors que R_i *1* augmente avec une loi en racine du temps.

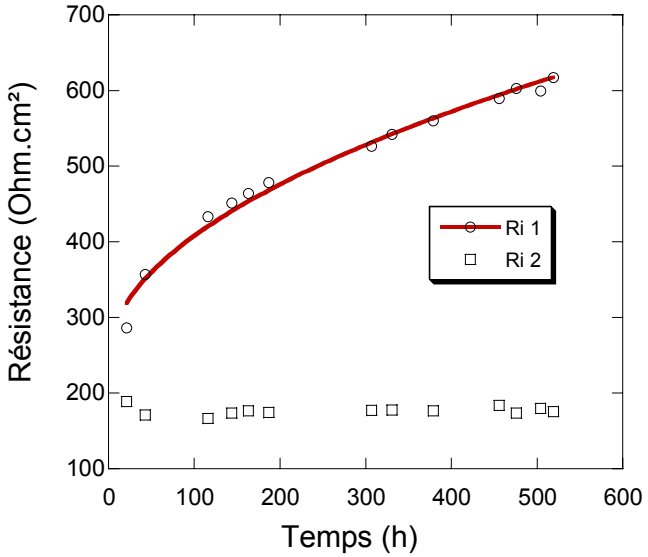


Figure 4-87 : Evolution en vieillissement des valeurs des deux contributions de la résistance d'interface (R_i1 et R_i2). Ces valeurs proviennent de l'ajustement de spectres d'impédance sur une cellule à trois électrodes. Le premier point est pris à 24 h environ du moment de l'assemblage, considéré à t=0. Les valeurs de R_i1 sont ajustées avec une loi en racine du temps (ligne pleine), les valeurs de la boucle R_i2 sont quasiment constantes.

Cette évolution est assez reproductible pour chacune des électrodes des cellules observées en vieillissement : la contribution R_i*2*, moins résistive, ne varie quasiment pas en cours de

vieillissement et parfois même diminue, alors que toute l'augmentation totale de la résistance d'interface peut être attribuée essentiellement à la contribution de la boucle 2 (Figure 4-88).

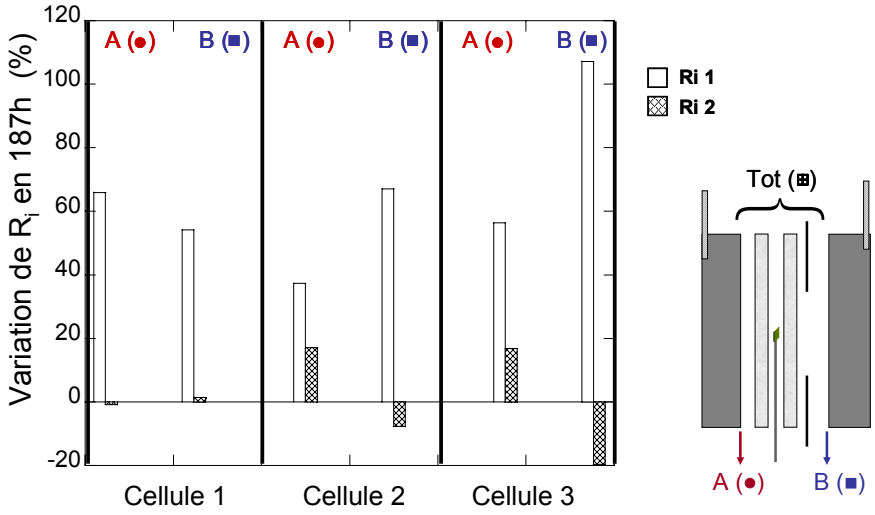


Figure 4-88 : Variation, après 187 heures de vieillissement, des deux contributions attribuées aux résistances d'interface pour chacune des électrodes (A et B) de trois cellules symétriques à trois électrodes.

Ces résultats (augmentation en racine du temps de R_i1 et stabilité de R_i2) sont compatibles avec une attribution de R_i1 à une couche de type SEI « en formation », et de R_i2 à la couche de passivation déjà présente sur le lithium avant l'assemblage. La première se forme par contact avec l'électrolyte et croit avec une loi typique pour une croissance par diffusion des espèces réactives au travers de la couche même. La deuxième (R_i2) est la couche native qui n'évolue pas après le contact avec l'électrolyte. Par la suite on va appeler la couche ajustée par la boucle 1 « couche réactive », et la couche ajustée par la boucle 2 « couche native ». On peut condenser cette interprétation dans une représentation schématique suivante (Figure 4-89) :

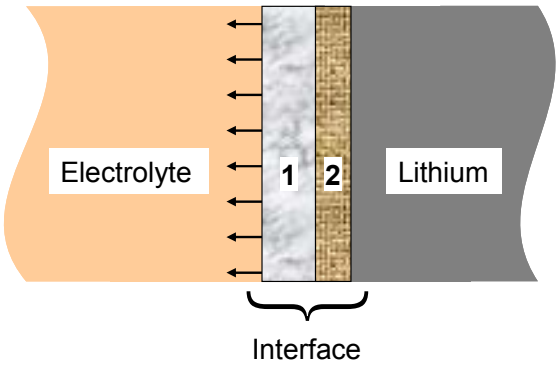


Figure 4-89 :Représentation schématique de l'interface avec ses deux contributions : d'une part une couche native déjà présente sur le lithium (2), et d'autre part une couche qui croit par contact avec l'électrolyte (1).

En voulant pousser l'analyse de la boucle « réactive » un peu plus loin, on peut observer que, s'il s'agissait d'une simple augmentation de l'épaisseur, la fréquence caractéristique devrait être conservée. Typiquement on observerait une augmentation de R_i1 en racine du temps, et une diminution correspondante de la composante capacitive de l'élément CPE du circuit équivalent, sans changement de la valeur de fréquence caractéristique de la boucle.

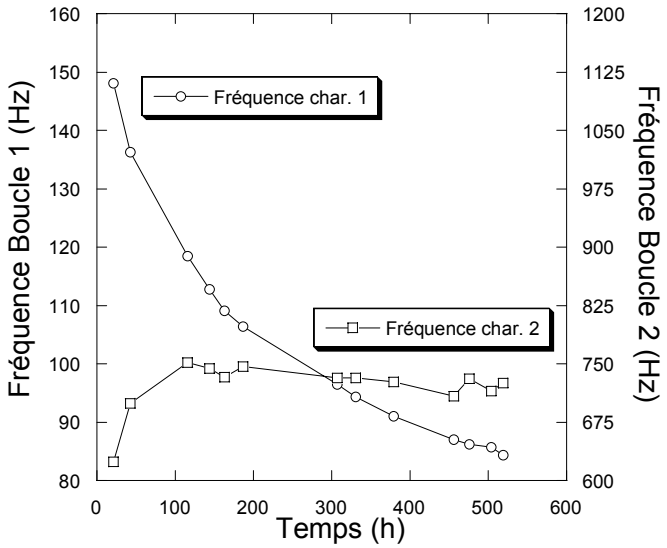


Figure 4-90: Evolution en vieillissement des valeurs de fréquence caractéristique pour les deux boucles R//CPE (1 et 2) qui correspondent respectivement à la couche réactive et à la couche native à l'interface de la cellule. Ces valeurs proviennent de l'ajustement de spectres d'impédance d'une interface sur une cellule à trois électrodes.

Cependant on constate que la fréquence caractéristique de la boucle 1 attribuée à une couche « réactive » diminue d'environ la moitié de sa valeur initiale (Figure 4-90). Une telle variation de la fréquence de la boucle implique un changement important de son rapport σ/ε, et donc de la nature chimique de ses composants. On observera l'évolution en polarisation des valeurs correspondant à ces deux couches dans le paragraphe § 4.2.3 de ce chapitre.

4.1.2. Etude des cellules à 55°C.

On a voulu suivre l'évolution de cellules mise dans une étuve à 55°C pour vérifier la stabilité de cet électrolyte dans des cellules symétriques Li/GPE/Li. Il serait effectivement intéressant d'envisager un vieillissement rapide d'une cellule à 55°C pour atteindre rapidement un régime où la croissance de la couche de passivation se stabilise, puis de porter la cellule à nouveau à 20°C pour la polarisation.

Une première observation est que dès leur stabilisation en température, les cellules montrent une contribution impédante très semblable à celle qu'on trouve à 20°C : on a donc gardé le même circuit équivalent pour ajuster les spectres.

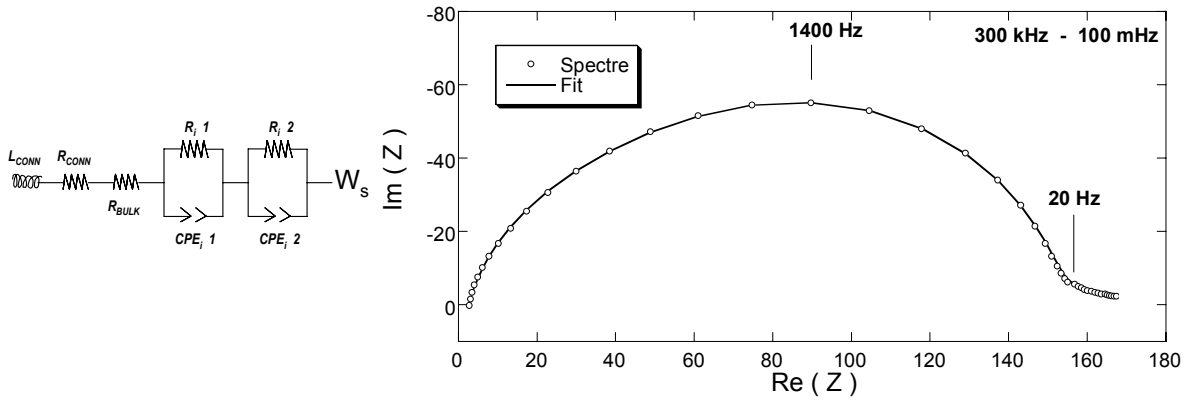


Figure 4-91 : Spectre typique d'une cellule symétrique Li / (PVdF:HFP)-POE +1M LiTFSI / Li à 55°C et après une semaine de vieillissement, ajusté par le même circuit équivalent comprenant deux boucles que celui utilisé pour les cellules maintenue à 20°C.

Evidemment les valeurs absolues sont plus petites qu'à 20°C, du fait de la meilleure conductivité de l'électrolyte et de la couche de passivation. On trouve des valeurs de résistance d'électrolyte qui correspondent à une conductivité de σ de 5×10^{-3} S·cm^{-1} ± 20%, où l'erreur dépend toujours de l'estimation approximative de l'épaisseur de la couche gélifiée. Cette valeur de conductivité est supérieure à celle des cellules gardées à 20°C. On en déduit un coefficient de diffusion D de $6{,}1\times10^{-7}$ cm^2·s^{-1}.

En ce qui concerne la résistance d'interface, on a porté dans le Tableau 4-4 les valeurs moyennes typiques pour ce lot de cellules.

VALEURS INITIALES Á t = 1 j	< Ri > Ohm·cm^2	Dispers. Dev.Std.	< Capa CPE> F/cm^2	Dispers. Dev.Std.	< Fréquence > Hz	Dispers. Dev.Std.
Boucle 1 « réactive »	56	14 %	2,8×10-6	15 %	2000	25 %
Boucle 2 « native »	31	16 %	4,3×10-6	14 %	8000	15 %

Tableau 4-4 : Valeurs moyennes typiques à 55°C des deux contributions (R_i 1 et R_i 2) à la résistance d'interface, pour des cellules à deux électrodes (ces valeurs sont relatives à la somme de l'interface des deux électrodes).

On retrouve bien à basse fréquence la boucle 1 plus résistive, et à haute fréquence la boucle 2 moins résistive, mais ces deux contributions ne gardent pas tout fait leurs proportions relatives ($R_i1 / R_i2 = 1{,}8$ à 20°C et $R_i1 / R_i2 = 3{,}4$ à 55°C), ce qui veut dire que les deux contributions ne dépendent pas de la même façon de la température, et qu'elles n'ont donc pas la même énergie d'activation.

En vieillissement à 55°C on observe une différence par rapport au vieillissement à 20°C : après une semaine l'augmentation relative des deux contributions est tout à fait comparable.

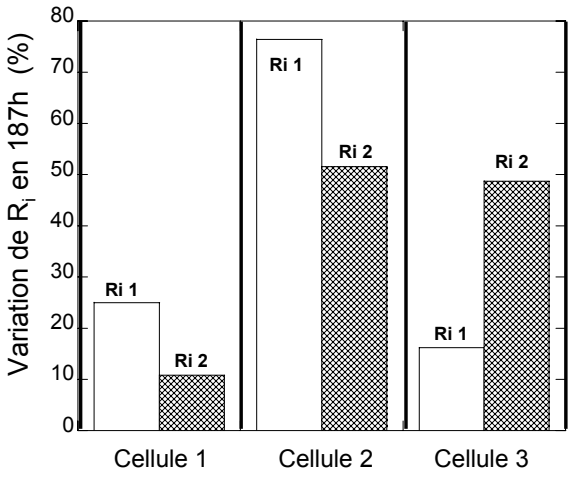


Figure 4-92 : Evolution après 187 heures de vieillissement des deux contributions à la résistance d'interface pour trois cellules symétriques à deux électrodes.

La couche dite « native » n'est pas stable et montre une augmentation relative parfois même supérieure à la couche dite « réactive ». En général l'analyse de l'évolution de ces valeurs au cours du temps a montré des comportements irréguliers, et on ne peut pas affirmer dans ce cas que l'augmentation de résistance suit une loi en racine du temps.

4.1.3. Conclusions sur le vieillissement des cellules symétriques gélifiées de type « sandwich »

Nous avons identifié deux contributions de la résistance d'interface, identifiables avec deux boucles R//CPE bien séparées en fréquence, et visibles sur les deux interfaces en configuration trois électrodes :

1. Une des deux boucles (la plus résistive) croit en racine du temps, et semble évoluer chimiquement (variation importante de sa fréquence caractéristique en vieillissement). On l'a appelé boucle 1 et on l'attribue à une couche de passivation « réactive » qui se forme par contact avec l'électrolyte.
2. L'autre boucle (moins résistive) est relativement stable à 20°C (mais augmente à 55°C). Elle a été nommée boucle 2, et elle est attribuée à la couche dite « native » qui se trouve sur le lithium avant son contact avec l'électrolyte.

La contribution du transfert de charge n'a pas été prise en compte dans ce modèle initial, mais son existence a été évoquée lors des premières expériences en polarisation. Je renvoie donc au paragraphe 4.2.2 pour plus de détail sur ce point.

4.2. Cellules sandwich symétriques : polarisation.

Les cellules vieillies ont ensuite été polarisées en effectuant différents types de polarisation. Sur la plupart des cellules on a effectué une polarisation galvanostatique, en enregistrant les variations de potentiel dans le temps, jusqu'à ce que le potentiel chute en raison d'un court-circuit par croissance dendritique. D'autres cellules ont été utilisées pour des tests de polarisations courtes qui visent à la compréhension des phénomènes mis en évidence par l'étude des polarisations longues. Toutes les études présentées ici sont conduites sur des cellules à deux électrodes.

4.2.1. Evolution du potentiel, comparaison avec un électrolyte SPE.

En polarisation, pour des temps inférieurs au temps de Sand, l'évolution du potentiel *attendue* pour tout régime de densité de courant est la suivante : une stabilisation rapide du potentiel, correspondant à l'établissement d'un gradient de concentration stationnaire, au bout d'un temps $t_{stat} = L^2/4D$ (où L est l'épaisseur de l'électrolyte). Ce temps est de l'ordre de ≈ 300 secondes pour des systèmes à base de $P(OE)_{20}LiTFSI$, d'épaisseur d'environ 60µm. Une fois ce potentiel stationnaire établi, il devrait se maintenir, et éventuellement diverger dans le cas d'une polarisation à J>J*. Le comportement que l'on vient de décrire a été amplement vérifié sur des cellules à base de SPE.

Dans le cas de nos cellules à base de membrane polymère gélifiée, l'évolution est très différente (Figure 4-93).

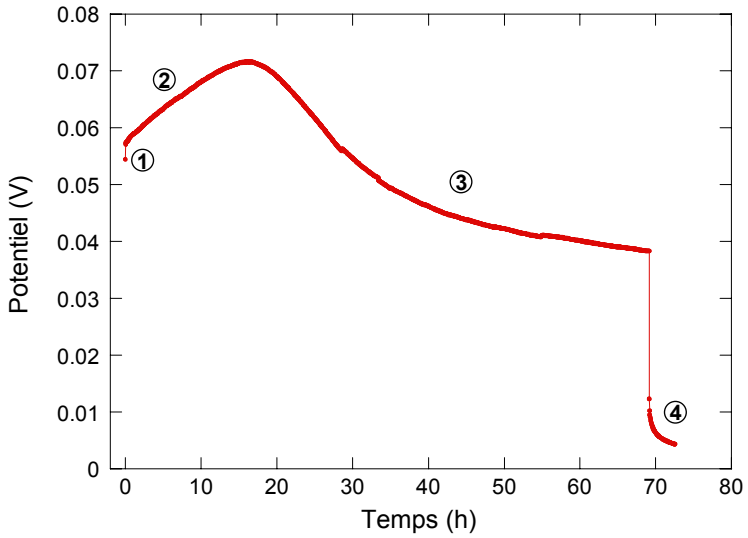


Figure 4-93 : Evolution typique du potentiel d'une cellule Li/GPE/Li, les numéros se réfèrent aux points indiqués au paragraphe suivant. Cellule polarisée à 0,12mA·cm^{-2}, de surface 0,79cm^2.

On observe systématiquement les comportements suivants (les nombres correspondent à ceux de la Figure 4-93) :

1. Croissance rapide à un potentiel d'équilibre (durée ≈ 10/20s).
2. Croissance plus lente jusqu'à une valeur de potentiel maximale V_{max} (durée de 1 à 10 heures, selon J).
3. Diminution, parfois suivie d'une période à potentiel constant.
4. Relaxation lente vers un potentiel d'équilibre petit mais non nul (durée ≈ 1 ou 2 h), après l'interruption de la polarisation.

Parfois, l'expérience s'arrête au point 3 à cause d'un court circuit qui survient avant l'arrêt de la polarisation. On n'a pas voulu étudier la relaxation après un court circuit car ce cas est plus compliqué et peut dépendre d'éléments non accessibles lors d'une analyse comme celle-ci.

On va tenter d'interpréter tous les aspects de l'évolution du potentiel de la cellule en fonction du temps. Dans un premier paragraphe (§4.2.2) je présenterai nos études sur le démarrage de la polarisation, en mettant en évidence les implications de la résistance de transfert de charge. Ensuite, un paragraphe (§4.2.3) est dédié aux polarisations longues, et aux interprétations que l'on propose pour rendre compte des variations lentes du potentiel. Le paragraphe §4.2.4 traitera enfin des expériences qui ont permis d'étayer ces interprétations.

4.2.2. Démarrage d'une polarisation

L'augmentation rapide du potentiel au démarrage d'une polarisation est semblable à celle que l'on observe dans les cellules à base de POE fondu (Figure 4-94). Elle est attribuée à l'établissement du gradient de concentration stationnaire dans l'électrolyte. Sa durée ne dépend pas en principe de la densité de courant de la polarisation.

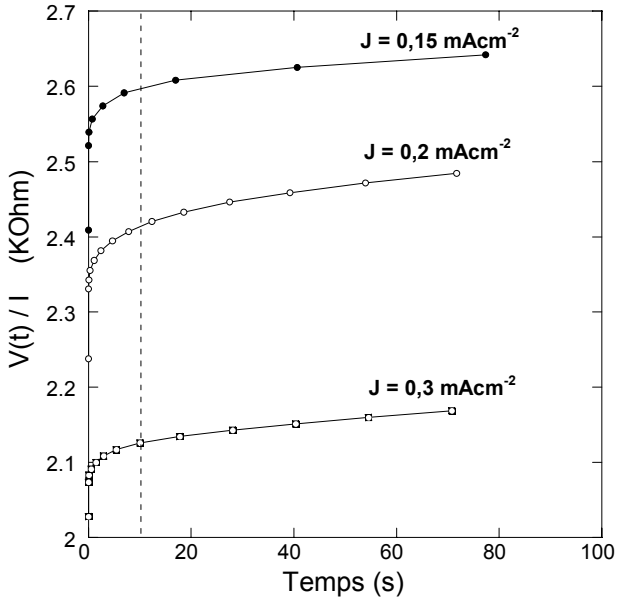


Figure 4-94 : Stabilisation rapide du potentiel au démarrage de la polarisation. Pour comparer des polarisations à différentes densités de courant, on a rapporté le potentiel au courant imposé. La courbe de relaxation vers un état stationnaire est quasiment la même pour des polarisations à différentes densités de courant. Les cellules ont vieilli deux semaines avant polarisation, elles ont une surface de 0,79 cm².

A partir du coefficient de diffusion $D = 2{,}6\times10^{-7}$ cm^2s^{-1}, estimé grâce à la relation de Nernst-Einstein (voir §4.1.1), on peut prévoir le temps (t_{stat}) nécessaire pour l'établissement d'un gradient de concentration stationnaire à travers de l'électrolyte. En supposant que l'épaisseur de l'électrolyte est de 30µm (la membrane sèche mesure ≈ 25µm), on obtient un temps t_{stat} de 9 secondes, ce qui semble être compatible (droite verticale en pointillé sur la Figure 4-94) avec l'allure du potentiel.

On peut aussi tirer des informations du premier point de potentiel mesuré après le démarrage de la polarisation, dit V_0. Si on trace les valeurs de V_0 en fonction de la densité de courant (chaque point correspond à une cellule différente), on obtient, pour des densités de courant suffisamment élevées, une loi de type Tafel (Figure 4-95).

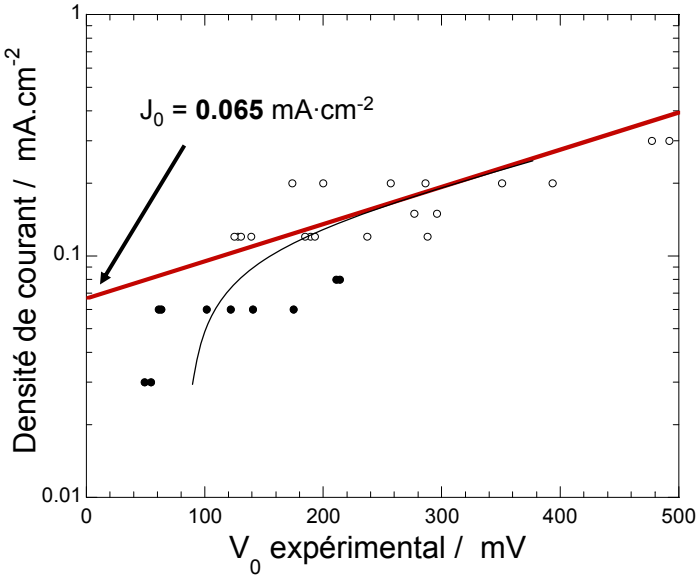


Figure 4-95 : Statistique des valeurs de V_0 en fonction de la densité de courant en échelle logarithmique : à chaque point correspond une cellule différente, et seuls les points blancs ont été utilisés pour l'ajustement. La courbe est une courbe de tendance.

L'extrapolation à un potentiel nul nous fournit en principe la densité de courant d'échange J_0, à partir de laquelle on peut calculer la résistance surfacique du transfert de charge R_{tc} (à partir de la relation $i_0=RT/FR_{tc}$, présentée à page 39). La valeur estimée de J_0 est 65 µA·cm^{-2}.

On constate cependant une forte dispersion des résultats, qui nous a amenés à reprendre cette étude de façon propre, en cherchant à s'affranchir des fortes fluctuations observées d'une cellule à l'autre.

Pour ce faire, on a conduit l'étude sur une seule cellule, dont on compare les données uniquement avec d'autres données relatives à la même cellule. Dans cette expérience, on espère à partir d'une évaluation convaincante du courant d'échange, quantifier la contribution liée au transfert de charge, en tenant compte de la chute ohmique due à l'existence en série d'une résistance d'interface importante (la résistance d'électrolyte est très faible pour ces cellules). Nous avons effectué des polarisations de courte durée (4h) à différents régimes de densité de courant appliquée. Nous obtenons un ensemble de données sur la réponse de la tension totale (V_0) à des polarisations d'intensité (J) différente.

On rappelle que V_0 est la première valeur de potentiel acquise après le démarrage de la polarisation : elle dépend du temps de réponse de l'appareil de mesure, 20 ms dans notre cas, ce qui correspond à une fréquence de 50 Hz. Ce terme n'inclut pas la contribution de la diffusion dans l'électrolyte, qui se fait à des temps plus longs : il peut se décomposer en la somme d'une partie ohmique et d'une contribution liée au transfert de charge.

$$V_{tot} = V_0 = R_i J + \eta_C + \eta_A$$ *Équation 4-34*

où, pour une cellule à deux électrodes, R_i est la résistance interfacique totale (exprimée en Ohm·cm^2) pour les deux interfaces, J est la densité de courant appliquée, η_C est la surtension liée au transfert de charge du côté cathodique, et η_A est la surtension liée au transfert de charge du coté anodique.

Le transfert de charge, à chaque interface, est régi par l'équation de Butler-Volmer (B.-V.). En supposant le paramètre α égal à 0,5, on peut simplifier et inverser l'équation de B-V de la façon suivante :

$$J = J_0 2\sinh\left(\frac{F\eta}{2RT}\right) \quad ; \quad \eta = \frac{2RT}{F}\arg\sin\left(\frac{J}{2J_0}\right)$$ *Équation 4-35*

On suppose que la surtension liée au transfert de charge est la même du côté anodique et cathodique ($\eta_C = \eta_A = \eta$), et on obtient une relation entre les valeurs de V_0 et les densités de courant appliquées J qui dépend de la résistance d'interface et du courant d'échange. Nous avons ajusté nos données avec cette relation (Figure 4-96), pour estimer R_i et J_0.

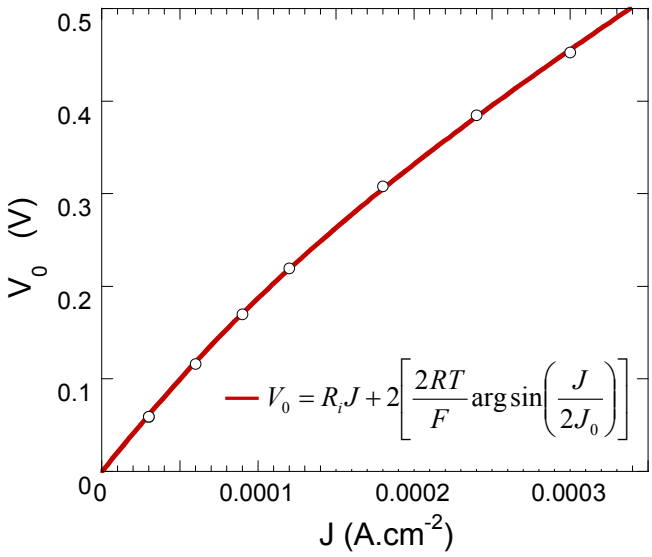


Figure 4-96 : Valeurs de V_0 en fonction de la densité de courant J, pour une cellule à deux électrodes dont on suppose que le potentiel aux bornes évolue comme $V_{tot} = R_i J + 2\eta$.

Cet ajustement fourni une valeur de 850 Ohm·cm^2 pour la résistance d'interface, et de 0,042 mA·cm^{-2} pour le courant d'échange. Si on applique la relation $i_0 = RT/FR_{tc}$, on trouve une valeur pour la résistance de transfert de charge R_{tc} de 600 Ohm·cm^2, ce qui revient à 1200 Ohm·cm^2 pour les deux interfaces.

La somme des deux contributions R_i et R_{tc}, est égale à 2050 Ohm·cm^2 qui est une valeur assez proche de la résistance totale de la cellule trouvée par impédance (2250 Ohm·cm^2).

De telles valeurs de résistance de transfert de charge incitent à revoir notre attribution des boucles d'impédance : il est clair que des résistances de transfert de charge de l'ordre de 1200 Ohm·cm^2 devraient être incluses dans le modèle. Malheureusement, s'il est très simple d'ajouter une troisième boucle au circuit équivalent, l'analyse des spectres montre qu'on n'est capable de distinguer que deux contributions, et qu'une troisième se trouverait mal identifiée (fluctuation dans la convergence de l'ajustement).

Nous pouvons toutefois exploiter des mesures d'impédance pour vérifier au moins l'ordre de grandeur du R_{tc} estimé (1200 Ohm·cm^2). Cette méthode alternative consiste à mesurer le domaine de linéarité de la réponse en impédance sur un ensemble de spectres d'une même cellule, acquis à des amplitudes croissantes du signal d'excitation[61]. En général, une contribution petite ou nulle du transfert de charge (donc une prépondérance du terme ohmique) implique un comportement linéaire jusqu'à des amplitudes très élevées du signal d'entrée. C'est le cas des cellules à base de $P(OE)_{20}$ LiTFSI, dont les spectres montrent une variation inférieure à 3% jusqu'à des amplitudes d'excitation du signal de 240mV. Si au contraire le comportement devient non linéaire à une surtension donnée, on peut à partir de cette valeur évaluer la contribution du transfert de charge.

On a effectué cette expérience sur la cellule utilisée pour le test précédent.

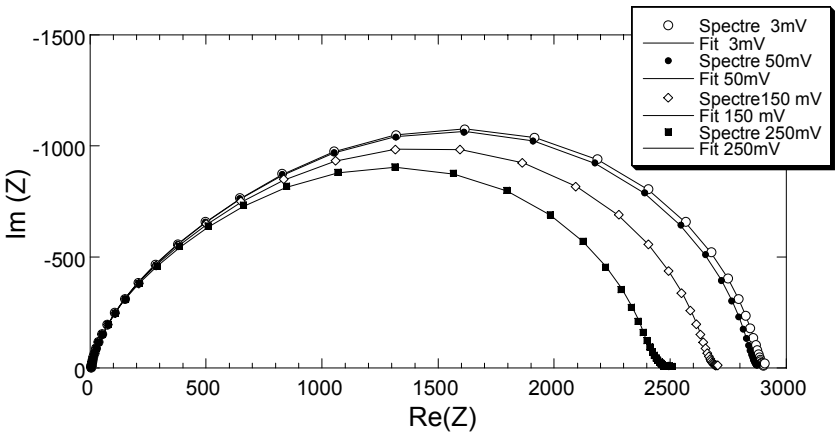


Figure 4-97 : Spectres d'impédance pris à des amplitudes d'excitation croissantes du signal. La surface active de la cellule est de 0,79cm². L'écart est inférieur à 1% jusqu'à 50mV, puis augmente jusqu'à 250mV.

Dans la Figure 4-97, on remarque que, contrairement aux cellules à base d'électrolyte SPE, les spectres varient au-delà d'une amplitude d'excitation assez basse, de l'ordre de 50 mV.

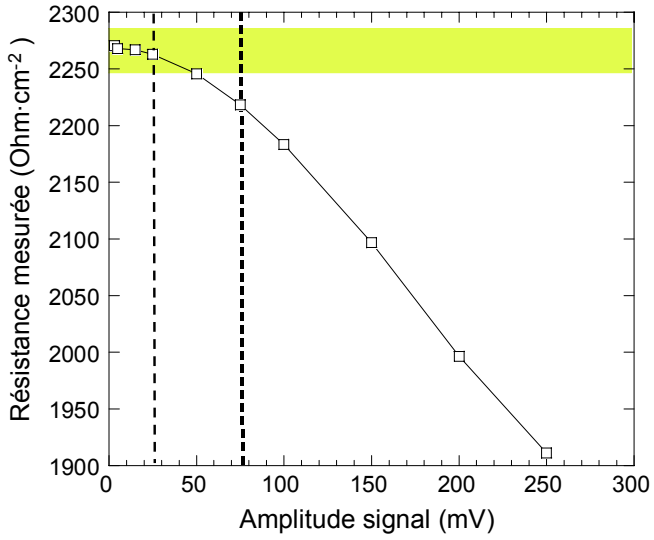


Figure 4-98 : Evolution des valeurs de résistance d'interface en fonction de l'amplitude d'excitation du signal utilisé pour acquérir le spectre d'impédance. La bande colorée indique les limites d'une variation de 1% par rapport à la valeur initiale. Le début du comportement non linéaire est estimé entre 25mV et 75mV.

La définition précise du régime transitoire entre le domaine de réponse linéaire (pas de variation dans la forme du spectre) et le domaine de réponse non linéaire (où la forme du spectre varie), est assez critique, ce qui nous a amenés à choisir plutôt une fourchette pour ce régime transitoire (de 25 à 75 mV, lignes pointillées dans la Figure 4-98). Nous avons ensuite calculé les valeurs correspondantes de résistance de transfert de charge.

Pour estimer cette valeur approximative on applique le raisonnement qui suit. On a placé le début du comportement non linéaire à (50 ± 25) mV, ce qui correspond à une réponse ohmique jusqu'à $(0{,}022 \pm 0{,}011)$ mA·cm^{-2} pour cette cellule dont la résistance interne est de ~2300 Ohm·cm^{-2}. En général on place la condition limite pour pouvoir réduire l'équation de Butler-Volmer à une loi d'Ohm à 30 mV de surtension[61]. On peut ainsi estimer la résistance de transfert de charge, en divisant cette condition limite en surtension par le courant limite pour un comportement ohmique, $(0{,}022 \pm 0{,}011)$ mA·cm^{-2}. On obtient une valeur pour la contribution de la résistance de transfert de charge de 1380 Ohm·cm^2 qui se situe dans une fourchette qui va de 980 à 2760 Ohm·cm^2 (l'erreur sur R_{tc} n'est plus symétrique). Cette valeur tient compte des deux interfaces : elle est donc parfaitement en accord avec la valeur estimée par la méthode montrée dans la section précédente, 1200 Ohm·cm^2. On précise toutefois que le choix, difficilement très précis, de la valeur de transition d'un régime ohmique à un régime non ohmique porte à une fourchette de valeurs de R_{tc} très étendue.

4.2.3. *Etudes au cours de polarisations longues (en mode dynamique).*

Nous avons acquis des spectres d'impédance à des intervalles fixes, sans interrompre la polarisation, en effectuant la mesure autour de la valeur de courant imposé (la polarisation est en mode galvanostatique). C'est ce qu'on appelle impédance en mode dynamique.

En observant l'évolution des valeurs de résistance d'électrolyte en cours de polarisation on n'observe pas de franche variation par rapport aux valeurs avant la polarisation (Figure 4-99/c), contrairement à la résistance d'interface totale (*Ri 1* + *Ri 2*) qui, elle, varie (Figure 4-99/b).

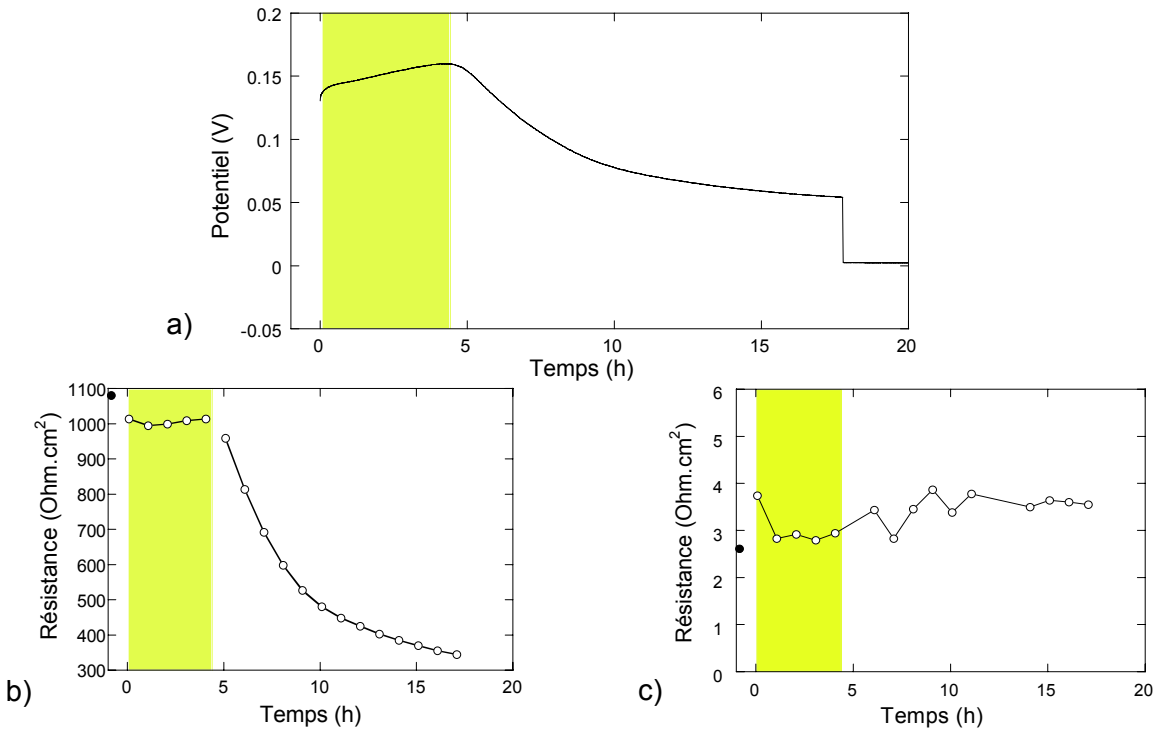
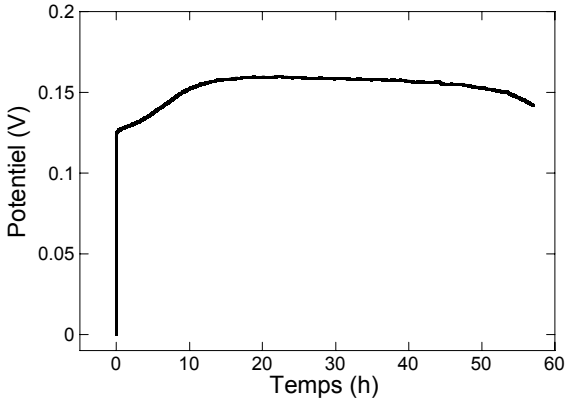


Figure 4-99 : Evolution du potentiel aux bornes de la cellules (a), et des valeurs de résistance surfaciques d'interface (b) et d'électrolyte (c). Les points pleins représentent les valeurs avant polarisation.

Il est intéressant de comprendre si cette variation peut rendre compte entièrement de la variation du potentiel. On remarque que la valeur de résistance d'interface augmente peu pendant l'augmentation du potentiel (soulignée par une bande sombre dans la Figure 4-99), mais qu'elle diminue significativement lors de la baisse du potentiel mesuré. Il semblerait donc que l'évolution du potentiel soit le résultat d'une contribution non-ohmique qui croit dés le démarrage de la polarisation, et d'une contribution ohmique liée à l'interface qui, après un délai initial que l'on va appeler *temps* V_{max}, commence à chuter en provoquant la diminution du potentiel.

L'origine de l'augmentation de cette contribution non-ohmique reste incertaine et a requis des études complémentaires présentées dans le paragraphe suivant.

La diminution du potentiel liée à la chute de résistance de l'interface dépend très probablement de la croissance irrégulière du lithium qui se dépose sous forme de mousse. Une hypothèse qu'on peut avancer est que la diminution de la résistance d'interface est due à l'augmentation de surface spécifique. Cette supposition semble confirmée par l'observation d'une cellule dont on a arrêté la polarisation au moment où le potentiel commence à diminuer. On a ouvert la cellule polarisée en boîte à gants, et introduit une partie de son électrode de dépôt dans un microscope MEB grâce au sas étanche du laboratoire LRCS d'Amiens. On a pu ainsi étudier l'état de l'électrode en lithium sans la contaminer à l'humidité de l'air.



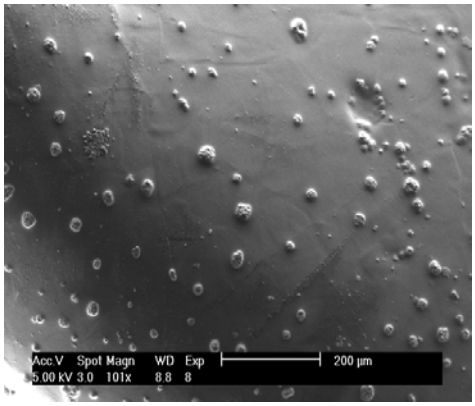


Figure 4-100 : Evolution du potentiel au cours du temps jusqu'à l'arrêt de la polarisation (effectuée à 0,06 mA·cm^{-2}), et image MEB de l'électrode de dépôt (cathode) de la même cellule, sur laquelle on observe le début d'un dépôt en forme de mousse de lithium.

L'image MEB de l'électrode (Figure 4-100, ci-dessus) montre le début d'une croissance de mousse de lithium, sous forme d'un ensemble d'agrégats dispersés[85]. Il faut cependant admettre que cette expérience n'a été conduite que sur une seule cellule, et qu'en général une croissance de mousse peut affecter la résistance d'interface par d'autres moyens, notamment par une cassure de la couche de passivation. L'absence d'accidents de potentiel et la progression graduelle de la diminution nous font préférer la première hypothèse.

[85] On aborde ici pour la première fois la question de la morphologie du dépôt de lithium, qui sera traitée plus en détail dans le paragraphe sur les études post mortem. On s'aperçoit tout de suite d'une importante particularité qui réside dans l'aspect moussu du dépôt. Il s'agit en réalité de formes dendritiques qui se replient sur elles mêmes, en créant des agglomérats poreux, dont la porosité dépends de la densité de courant à laquelle on conduit le dépôt (§4.3.1). Ces agrégats se présentent comme des couches poreuses épaisses dans le cas d'une polarisation prolongée.

4.2.4. Tests et polarisations courtes, contributions ohmiques et de Nernst.

Le fait d'effectuer des mesures d'impédance tout au long d'une polarisation nous permet de suivre l'évolution de la contribution dite « ohmique » du potentiel, que l'on peut estimer à partir des valeurs de résistance interne (R_e + *Ri 1* + *Ri 2*), en les multipliant par le courant imposé. En ayant enregistré le potentiel total et évalué la contribution ohmique, on peut obtenir par différence la valeur de la contribution non ohmique (appelée « Différence » dans la Figure 4-101).

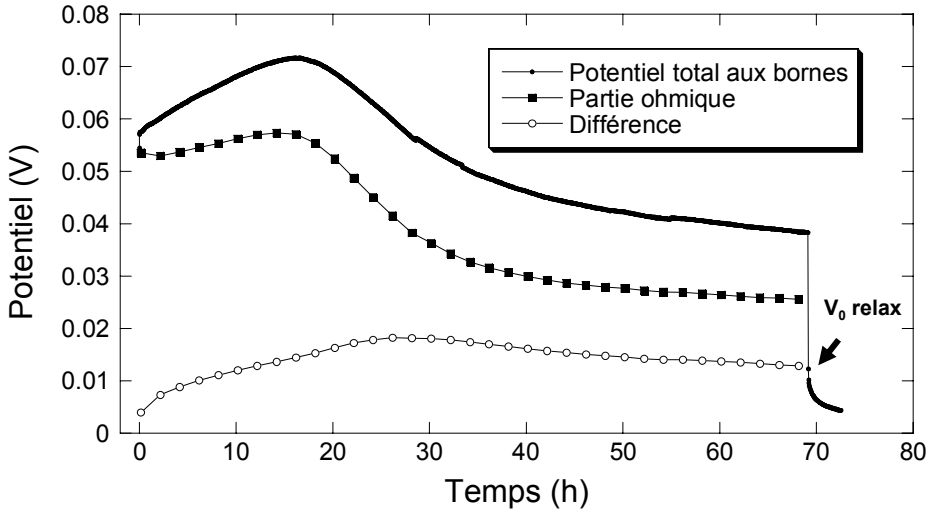


Figure 4-101 : Evolution des différentes contributions du potentiel au cours d'une polarisation effectuée à une densité de courant de 0,03 mA·cm^{-2}.

Evidemment, au moment de la relaxation qui suit l'arrêt du courant, la partie ohmique s'annule (le courant est nul) et le potentiel est alors égal exactement à la valeur de la contribution non ohmique (indiquée par une flèche dans la Figure 4-101). On a nommé la valeur du potentiel acquise après l'arrêt du courant « V_0 *relax* ».

En général, une contribution non ohmique connue est celle du potentiel de Nernst dû à l'établissement du profil de concentration dans l'électrolyte. Dans notre cas, la contribution a effectivement été observée au départ de l'augmentation du potentiel (voir paragraphe précédent) : elle se stabilise en une dizaine de secondes, ce qui est compatible avec la faible épaisseur de l'électrolyte et la valeur du coefficient de diffusion. La contribution non ohmique que l'on observe dans la Figure 4-101 croit pendant un temps de l'ordre de plusieurs heures. La même observation peut être faite pour la relaxation (très lente) du potentiel après l'arrêt du courant. Il ne peut donc pas s'agir d'un potentiel lié à la diffusion (très rapide) dans l'électrolyte.

On a effectué des études complémentaires pour chercher à comprendre une augmentation (et une relaxation) si lente de la contribution non ohmique du potentiel. Pour cela, on a imaginé

des tests de courte durée (le moins perturbateurs possible, et réversibles) sur une même cellule.

Le premier test consiste à observer la réponse d'une cellule à des polarisations d'intensité croissante d'une durée de 10 minutes (Figure 4-102/a). On calcule ensuite de combien augmente le potentiel pendant la deuxième moitié de cette polarisation, après le transitoire du début. Il s'agit de l'augmentation lente que l'on attribue à la contribution non ohmique.

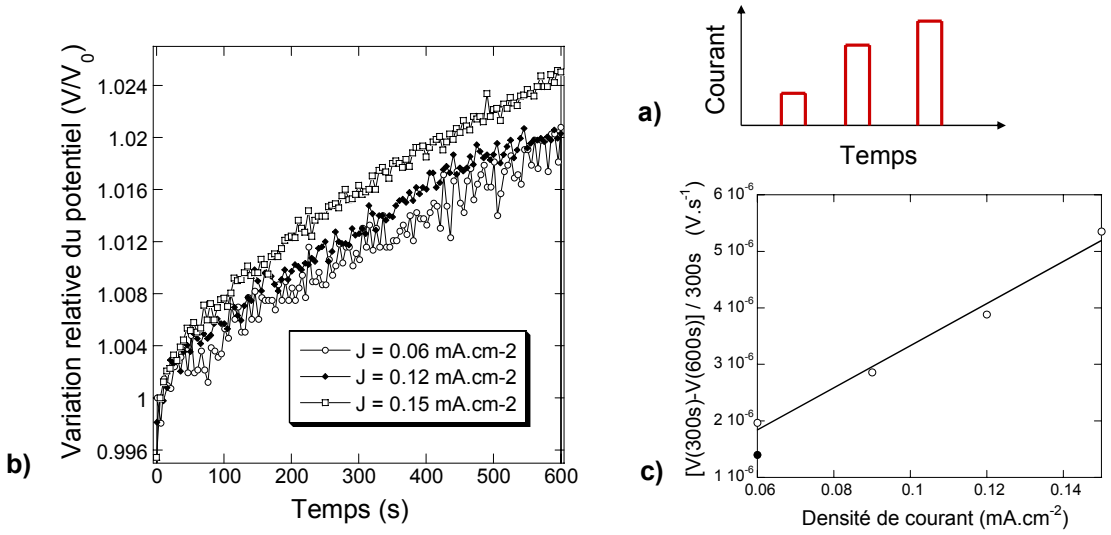


Figure 4-102 : (a) Schéma simplifié de l'expérience. (b) Augmentation du potentiel relatif (obtenue en divisant par le potentiel initial V_0) pour différentes polarisations successives d'une durée totale de 600s. Pour une meilleure visibilité, toutes les polarisations ne sont pas montrées. (c) Vitesse d'augmentation du potentiel (entre 300s et 600s) en fonction de l'intensité de la polarisation (le symbole plein représente la valeur de la dernière polarisation effectuée à la densité de courant initiale).

En traçant la vitesse d'augmentation du potentiel en fonction de la densité de courant à laquelle on a effectué la polarisation (Figure 4-102/c), on observe une dépendance linéaire.

En observant ces mêmes courbes de potentiel, mais en se focalisant sur la relaxation après la fin de la polarisation (Figure 4-103/b), on a tracé les valeurs de V_0 *relax* (qui donnent une mesure efficace de la contribution non ohmique en fin de polarisation), toujours en fonction de la densité de courant à laquelle on a effectué la polarisation (Figure 4-103/c). On trouve à nouveau que la contribution non ohmique (valeur ponctuelle en fin de polarisation) dépend linéairement de l'intensité du courant.

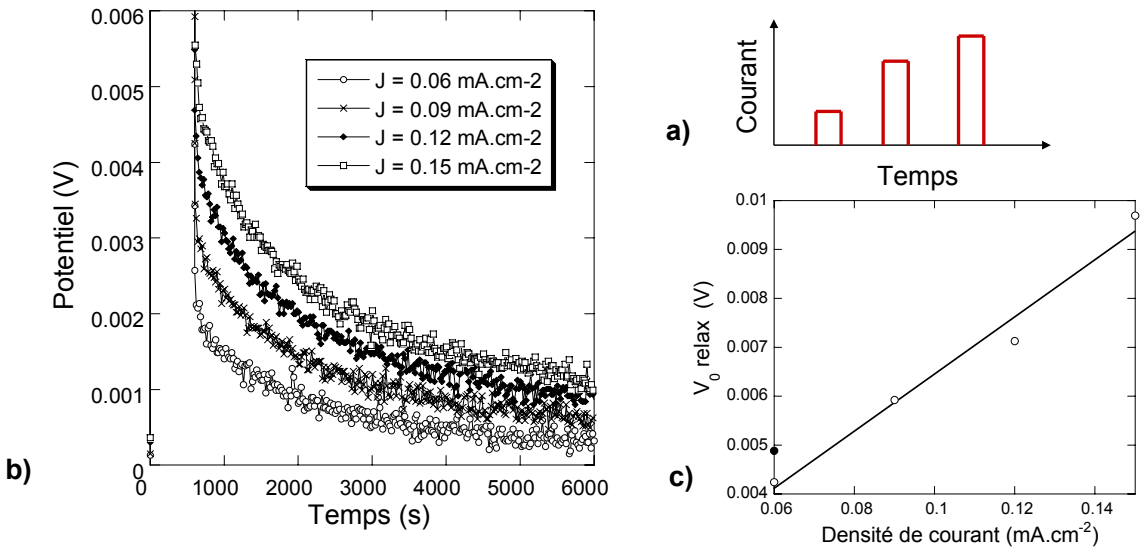


Figure 4-103 : (a) Schéma simplifié de l'expérience. (b) Relaxation du potentiel après l'arrêt des polarisations. (c) V_0 relax en fonction de l'intensité de la polarisation (le symbole plein représente la valeur de la dernière polarisation effectuée à la densité de courant initiale).

On a conduit en parallèle un autre test (Figure 4-104/a) sur une autre cellule, dans lequel on fait varier la durée d'une polarisation d'intensité fixe à J=0,06 mA·cm^{-2}, de cinq minutes jusqu'à 2h40, sur trois tests. On n'a pas exploité les données en cours de polarisation car l'augmentation de potentiel pour des durées différentes dépend de la forme du *V(t),* mais on a analysé le potentiel pendant la phase de relaxation après l'arrêt du courant.

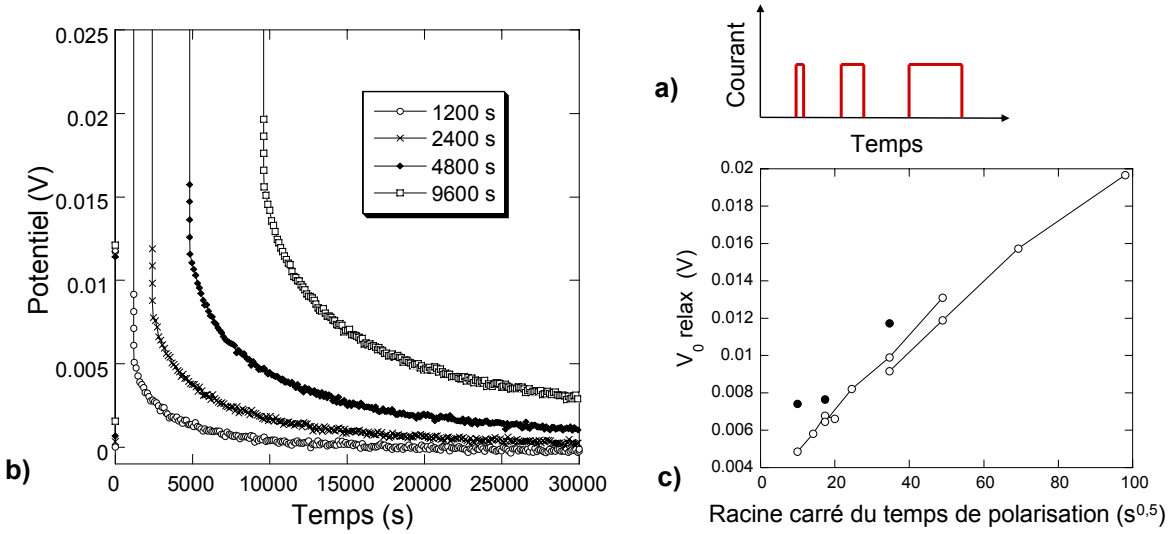


Figure 4-104 : (a) Schéma simplifié de l'expérience. (b) Relaxation du potentiel après l'arrêt des polarisations pour un des tests. (c) V_0 relax en fonction de la racine carrée du temps de polarisation (le symbole plein représente la valeur de la dernière polarisation effectuée pendant le même temps court initial).

On observe une dépendance approximativement linéaire entre le V_0 *relax* et la racine du temps de polarisation, et ceci pour plusieurs tests consécutifs, pour toute la gamme de durées de polarisation testées.

En conclusion sur l'ensemble de ces tests, l'augmentation du potentiel sous courant dans un intervalle de temps fixe dépend linéairement de la densité de courant appliquée. En relaxation, le V_0 *relax* qui est une mesure de la valeur de la contribution non ohmique en fin de polarisation dépend linéairement de la densité de courant et de la racine carrée du temps de polarisation.

Nous attribuons ce comportement à une contribution de Nernst : en effet, pour des petites variations de concentration, l'évolution du potentiel de Nernst est linéairement proportionnel à l'écart de la concentration aux interfaces, un écart qui augmente en racine carrée du temps. Ce terme de Nernst semble toutefois lié à une diffusion plus lente que celle observée dans électrolyte. On s'est demandé dans quel milieu peu diffusif pourrait bien se développer ce gradient de concentration ionique. Nous avons supposé qu'il s'agit de la couche de passivation, dans laquelle s'établirait un gradient interne, qui s'ajoute au gradient présent dans l'électrolyte.

Une expérience a été conduite par Lucas Sannier à Amiens sur trois cellules issues d'un même lot, imbibées d'électrolyte liquide à un taux d'humidité croissant (16 ppm, 150 ppm et 350 ppm d'eau). On s'attend à ce que le taux d'humidité ait une influence sur l'épaisseur de la couche de passivation. En polarisant ces cellules, on constate une augmentation très importante du potentiel de la cellule ayant le taux d'humidité plus importante (350 ppm), et très peu d'augmentation dans le cas d'une polarisation sur une cellule avec un taux d'humidité très bas. Ceci pourrait confirmer que l'augmentation du potentiel est liée à l'épaisseur de la couche de passivation.

4.3. Etudes sur cellules à 3 électrodes.

Dans le cadre d'une attribution plus précise des contributions des diagrammes d'impédance, on a effectué des polarisations sur les cellules dotées d'une troisième électrode située au centre le la cellule même. Cette démarche nous permet de séparer l'évolution du potentiel à l'anode et à la cathode, et de pouvoir ainsi associer l'augmentation et la diminution des parties ohmiques et non ohmiques de chacune des deux interfaces. Notre montage nous permet d'enregistrer en cours de polarisation le potentiel des deux électrodes, et d'acquérir des mesures d'impédance du côté de l'électrode de travail : cette électrode peut avoir le rôle de cathode ou d'anode, selon le sens du courant que l'on fait circuler.

Les paragraphes de cette partie dédiée aux mesures à trois électrodes s'articulent progressivement selon de degré de détail des contributions traitées, comme il est montrée dans le schéma de la Figure 4-105.

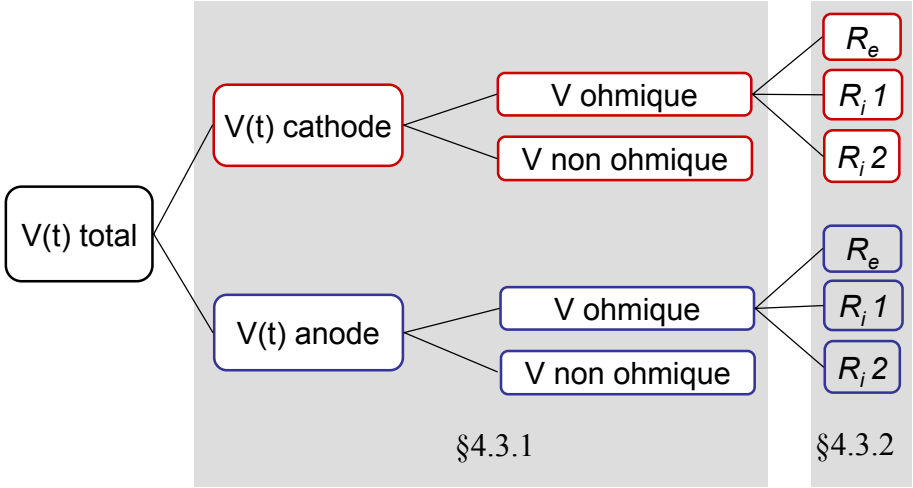


Figure 4-105 : Schéma de différentes contributions et sous-contributions au potentiel aux bornes de la cellule.

Cette approche est très riche, mais n'a pu être réalisée que sur un nombre limité de cellules du fait de la difficulté de l'assemblage. Trois cellules, qui ont été étudiées à une plus forte densité de courant, ont montré une évolution du potentiel très rapide (voir la Figure 4-106/a). Une cellule seulement a été polarisée à une densité de courant suffisamment faible pour observer la montée puis la diminution du potentiel[86] (Figure 4-106/b). Sur cette dernière cellule on a effectué deux polarisations successives.

[86] Il faut remarquer que pour nos cellules à trois électrodes l'augmentation et la diminution du potentiel se font à des temps beaucoup plus courts à trois électrodes qu'à deux électrodes. Nous n'avons pas d'explications pour cette différence. Nous avons dû effectuer une polarisation à 0,025 mA·cm^{-2} pour observer l'augmentation lente que l'on constate normalement à 0,12 mA·cm^{-2}.

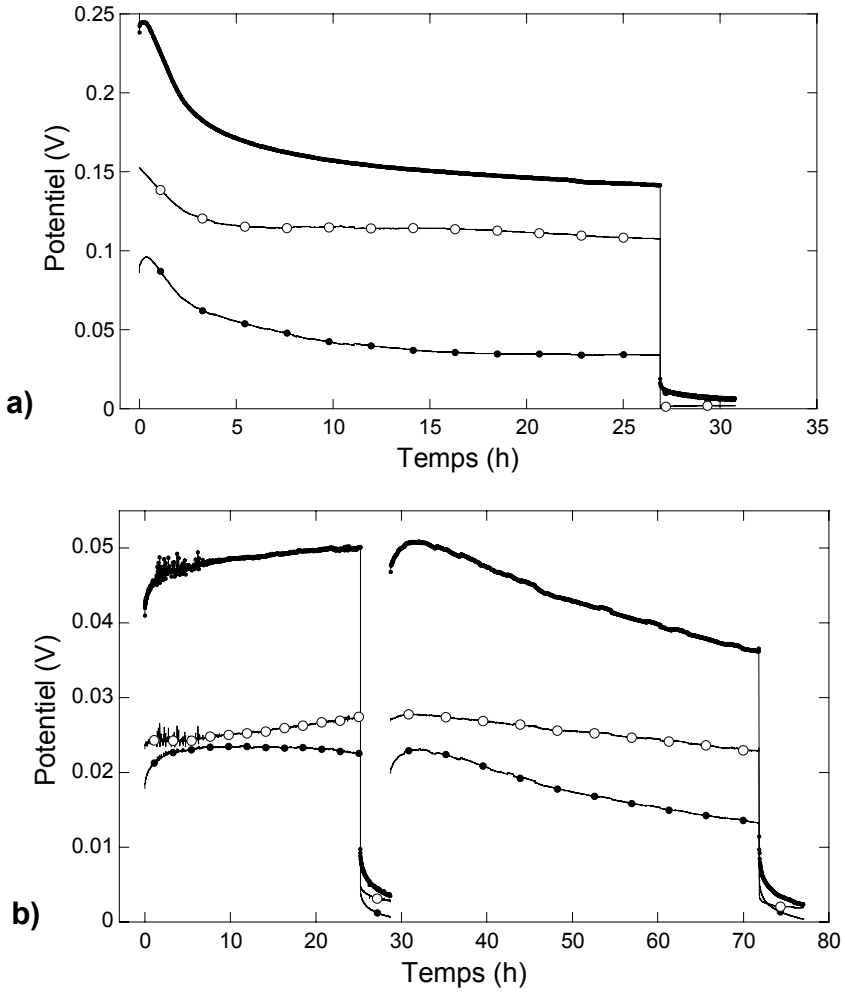


Figure 4-106 : Evolution du potentiel total (ligne continue) du coté anodique (points blancs) et cathodique (points noirs), (a) pour une polarisation effectuée à 0,05 mA·cm^{-2}, et (b) pour une polarisation à 0,025 mA·cm^{-2}.

Quand cela est possible, on ne présentera que les tendances que l'on a pu observer systématiquement sur la plupart des cellules polarisées, donc les résultats à une densité de courant de 0,05 mA·cm^{-2}. Toutefois, pour étudier l'évolution des paramètres issus de l'ajustement des spectres, on a préféré l'observation de la cellule polarisée à une densité de courant plus faible (J = 0,025 mA·cm^{-2}) pour laquelle l'augmentation du potentiel est plus lente et peut être suivie par impédance.

4.3.1. Evolution des différentes contributions au potentiel total.

Une première étape consiste à observer l'évolution du potentiel sur chacune des deux électrodes, pour vérifier si du côté anodique et du côté cathodique le potentiel évolue de la même façon. On étudiera par la suite des différentes contributions ohmique et non ohmique à chaque électrode.

Comparaison de l'évolution du potentiel du coté cathodique et anodique.

La première différence se constate au démarrage de la polarisation. Sur la totalité les cellules étudiées, en effet, le potentiel évolue systématiquement de la même façon, ce qui est visible dans la Figure 4-107 (polarisations à J = 0,05mAcm^{-2}). Pour pouvoir comparer le potentiel de plusieurs demi cellules, de résistivités légèrement différentes, on a ramené le potentiel à sa valeur initiale V_0.

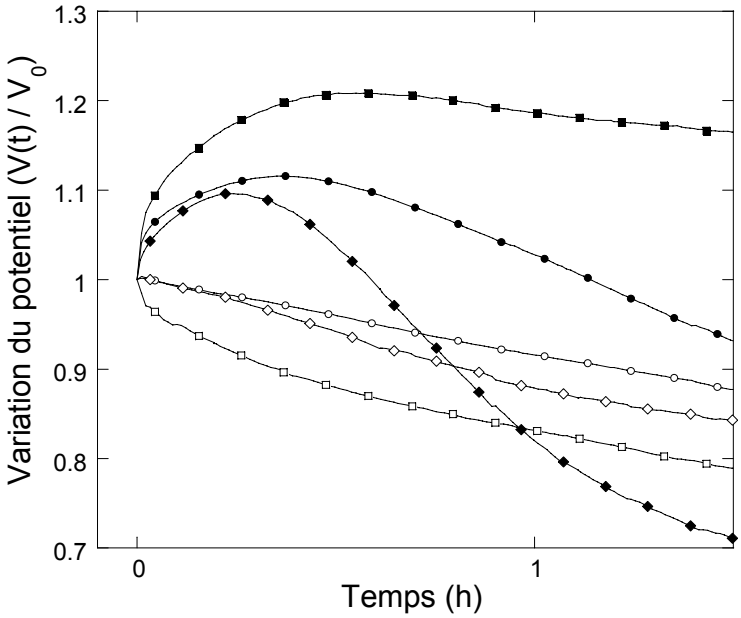


Figure 4-107 : Evolution du potentiel rapporté à sa valeur initiale (premier point après le démarrage de la polarisation) pour trois cellules différentes (même symbole, même cellule), en points noirs le potentiel relatif à la cathode, en points blancs celui à l'anode. Toutes les polarisations sont effectuées à 0,05mAcm^{-2}.

Pour les trois cellules la variation (augmentation / diminution) du potentiel est surtout visible du côté cathodique. Du coté anodique, le potentiel est plutôt stable et a tendance à diminuer lentement.

En relaxation, on observe systématiquement une relaxation vers zéro à l'anode et à une valeur de potentiel résiduel à la cathode.

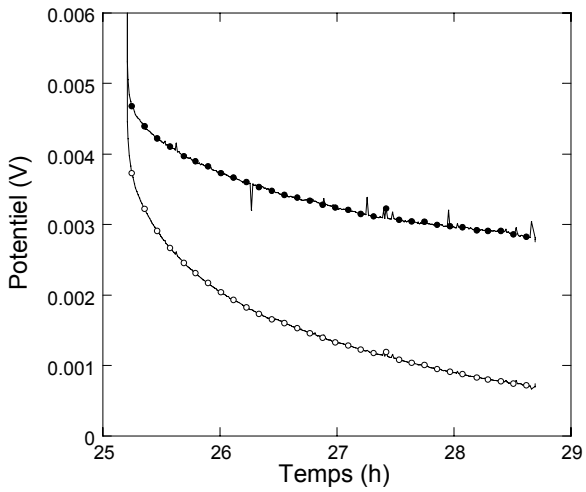


Figure 4-108 : Evolution de la valeur absolue du potentiel en relaxation après l'arrêt du courant. En points blancs le potentiel relatif à l'anode, en points noirs celui à la cathode.

On s'est demandé si en inversant le sens du courant on allait retrouver ces mêmes comportements, indépendamment de l'électrode. On a conduit des polarisations courtes et inversées pour le vérifier.

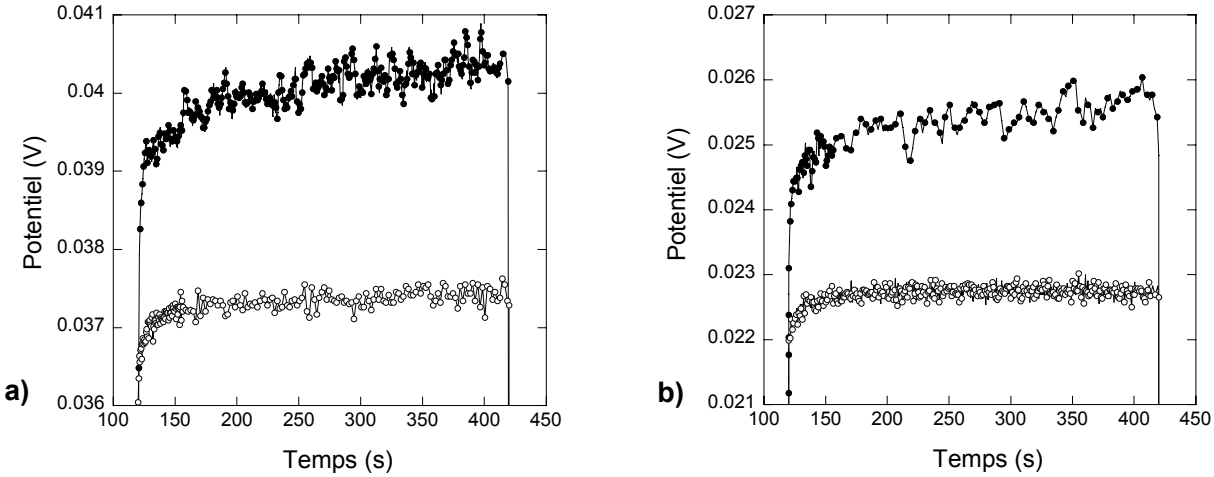


Figure 4-109 : Evolution du potentiel lors de deux polarisations courtes, directe et inverse, à ± 0.05mAcm^{-2}. On observe (a) une électrode et (b) l'électrode opposée ayant le rôle d'anode (points blancs) et de cathode (points noirs).

On constate que le potentiel augmente plus du côté cathodique, indépendamment de électrode choisie comme anode ou comme cathode. Nous pouvons donc résumer les trois tendances qui semblent reproductibles :

1. Au début de la variation du potentiel, on observe du côté cathodique une augmentation très lente, alors que du côté anodique le potentiel se stabilise très vite puis a tendance à diminuer régulièrement.

2. Pendant la relaxation qui suit l'arrêt du courant (avant qu'un court circuit ne survienne), on constate du coté cathodique que la relaxation tend vers un potentiel résiduel, alors qu'à l'anode on observe une relaxation qui tend vers zéro.
3. Ces tendances ne dépendent pas de l'électrode choisie comme anode ou comme cathode. Elles restent vraies si on effectue une deuxième polarisation sur une même cellule en inversant le rôle des électrodes.

Côté cathodique : comparaison des contributions ohmique et non ohmique.

Les résultats qu'on vient de résumer exploitent les mesures de potentiel sur chacune des deux électrodes. On peut utiliser les mesures d'impédance effectuées sur l'électrode de travail, dans la plupart du temps ayant le rôle de cathode (courant positif) pour calculer, à partir de la résistance interne de la cellule, la contribution ohmique au potentiel et isoler la contribution dite de Nernst.

Du coté cathodique, ces deux contributions évoluent de façon tout à fait différente : la partie ohmique (courbe en blanc dans la Figure 4-110) diminue énormément, d'un facteur sept environ, et ceci pour trois polarisations différentes.

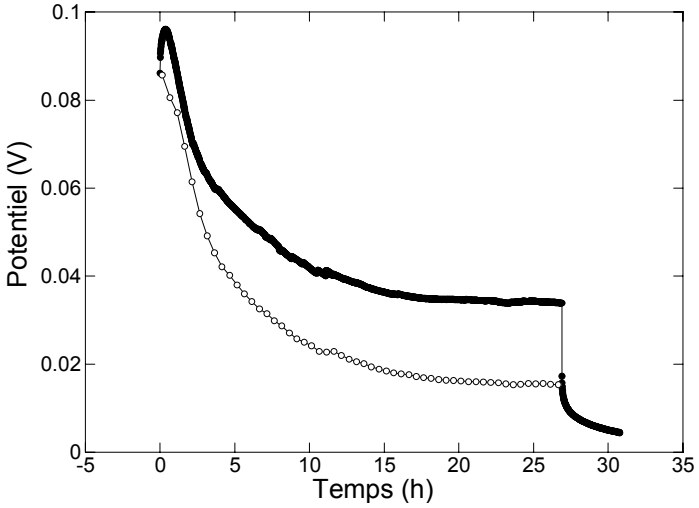


Figure 4-110 : Evolution du potentiel du côté cathodique (en noir) et contribution ohmique à ce potentiel estimée grâce aux mesures d'impédance (en blanc). Polarisation à 0.05mAcm^{-2}.

La partie non ohmique, d'autre part, est la seule responsable de l'augmentation du potentiel et son l'évolution initiale semble évoluer en racine carrée du temps, et a tout à fait l'allure d'une contribution de Nernst (Figure 4-111).

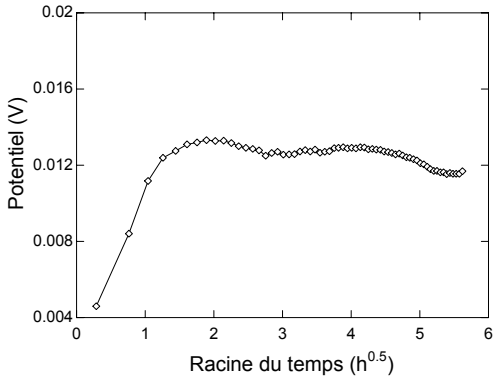


Figure 4-111 : Evolution de la partie non ohmique du potentiel linéaire en racine du temps au démarrage, puis stable jusqu'au terme de la polarisation.

On a également observé deux polarisations successives à plus faible densité de courant (Figure 4-112) : en particulier on a suivi l'évolution de la contribution non ohmique.

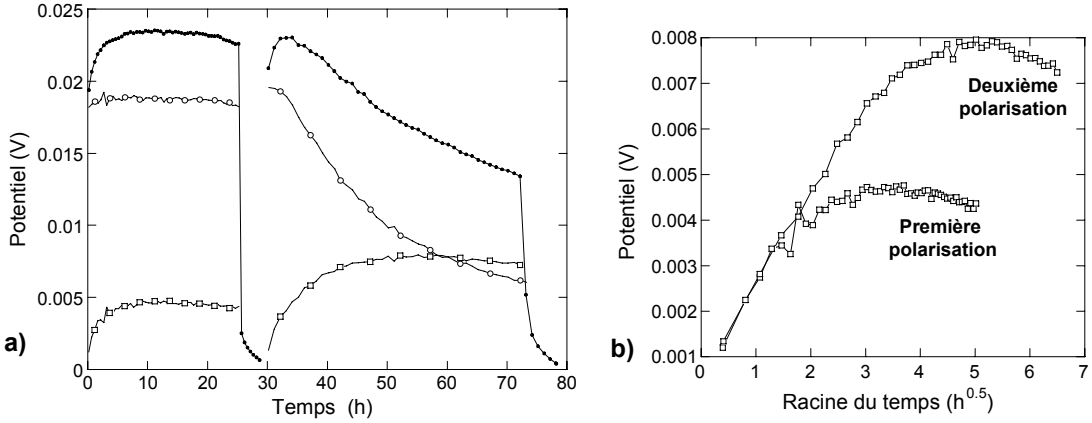


Figure 4-112 : (a) Evolution du potentiel du côté cathodique (ronds noirs), contribution ohmique à ce potentiel estimée grâce aux mesures d'impédance (ronds blancs), et partie non ohmique obtenue en soustrayant les deux (carrés blancs). (b) Evolution de la partie non ohmique uniquement en fonction de la racine carrée du temps pour les deux polarisations successives. Polarisation à 0,025mAcm^{-2}.

La partie non ohmique (Figure 4-112/b) évolue de façon comparable lors des deux polarisations successives : on constate une augmentation initiale linéaire avec la racine carrée du temps, qui ensuite se stabilise à une valeur stationnaire. Cette valeur est plus élevée lors de la deuxième polarisation (avec un courant dans le même sens) : ce comportement pourrait dépendre du potentiel résiduel qui ne revient pas à zéro en relaxation, après la première polarisation.

Un tel comportement (démarrage en racine carrée du temps, stabilisation au bout d'un temps de l'ordre de quelques heures) de la contribution non-ohmique du potentiel semble compatible avec une contribution de type Nernst due à l'établissement d'un gradient de concentration dans la couche de passivation.

Côté anodique : comparaison des contributions ohmique et non ohmique.

L'étude du côté anodique a été conduite uniquement à des densités de courant plus élevées (0,05mAcm^{-2}) et sur une seule cellule. La contribution ohmique constitue la quasi-totalité du potentiel total (Figure 4-113), mais une anomalie nous rend sceptiques quant à la validité de cette expérience.

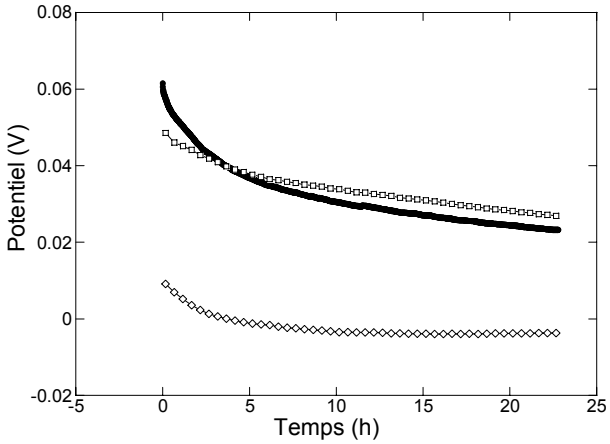


Figure 4-113 : Evolution du potentiel (ronds pleins) et de ses contributions ohmique (carrés creux) et non ohmique (losanges vides) du coté anodique. Polarisation à 0,05mAcm^{-2}.

En effet, on trouve une contribution ohmique qui dépasse la tension mesurée, ce signifie très probablement qu'il y a un problème au niveau de la troisième électrode.

Conclusions et interprétations.

En conclusion sur cette partie de l'étude des différentes contributions au potentiel de chacune des deux interfaces, les tendances reproductibles sont les suivantes :

Du côté cathodique : le potentiel se compose d'une partie ohmique qui diminue d'un facteur sept environ et qui se stabilise vers la fin de la polarisation, et d'une partie compatible en comportement (croissance en racine carrée du temps puis stabilisation) avec une contribution de Nernst.

Du côté anodique : la diminution ohmique dans ce cas est moindre (facteur deux), et rend compte de la quasi-totalité de tout le potentiel, mais une anomalie laisse planer un doute sur la validité de cette expérience.

On peut faire quelques hypothèses sur ces tendances, sans trop s'avancer sur la partie anodique. La diminution de la partie ohmique pourrait dépendre, comme on l'a évoqué, d'une augmentation de la surface active due à l'irrégularité croissante des deux interfaces. Ce phénomène, que l'on croyait limité à l'interface cathodique, est beaucoup plus marqué sur cette interface, mais se voit dans une moindre mesure sur le côté anodique également. Ceci

pourrait bien être dû à l'irrégularité de la dissolution du lithium (voir Figure 4-117 du paragraphe suivant). Une autre remarque est que si on suppose que la diminution de la contribution ohmique est liée à la croissance irrégulière, celle ci démarre très vite, ce qui impliquerait que le dépôt devient rapidement irrégulier.

Enfin, du côté cathodique la contribution non ohmique semble correspondre à une contribution de type Nernst (démarrage en racine carrée du temps) qui se stabilise lentement, en quelques heures : ce temps est plus long pour une cellule qui a déjà été polarisé. Cette contribution semble exister uniquement à la cathode.

4.3.2. Analyse par impédance de l'évolution de la partie ohmique.

On a traité les spectres d'impédance acquis pendant la polarisation, en les ajustant avec le circuit équivalent proposé au paragraphe §4.1.1. On a voulu comprendre quelles contributions (« native » et « réactive ») sont responsables de la diminution très importante de la partie ohmique. On va présenter les résultats uniquement du côté cathodique, l'expérience du coté anodique nous semblant trop incertaine pour en tirer des résultats.

Avant d'étudier l'évolution des paramètres issus de l'ajustement des spectres, on peut voir dans la Figure 4-114 l'aspect d'un spectre d'impédance du coté cathodique pris peu après le démarrage de la polarisation, et le comparer au spectre de la même électrode longtemps après le démarrage.

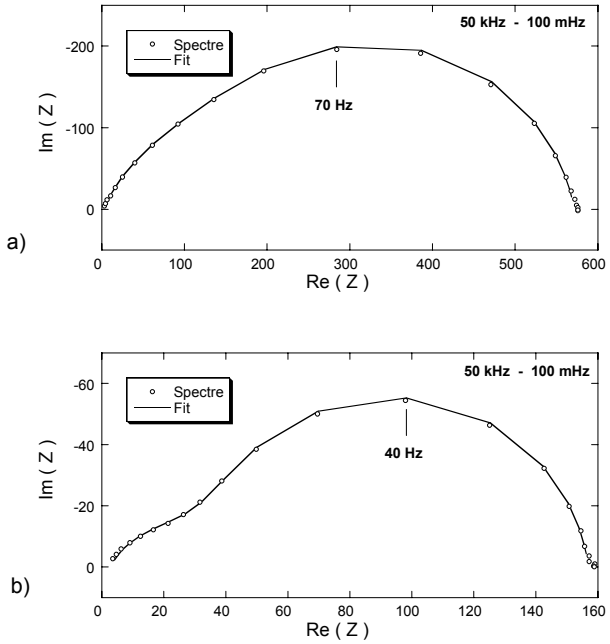


Figure 4-114 : Spectres d'impédance relatifs au coté cathodique, (a) après 300s de polarisation et (b) après 20 heures de polarisation (J=0,05mAcm^{-2}).

La différence est très grande à la fois en valeur absolue, et quant à la forme du spectre. En particulier, les deux éléments R//CPE du circuit équivalent qu'on a proposé pour modéliser l'interface dans l'étude en vieillissement, voient leurs fréquences caractéristiques se séparer, ce qui donne l'aspect à deux « bosses » du spectre en fin de polarisation. Ce phénomène a été observé systématiquement sur toutes les cathodes étudiées.

Pour étudier l'évolution des paramètres issus de l'ajustement des spectres, toujours du coté cathodique, on a préféré suivre une cellule polarisée à une densité de courant faible ($J = 0{,}025\ mA{\cdot}cm^{-2}$) pour laquelle l'augmentation du potentiel, étant plus lente, a permis un suivi plus précis des valeurs d'impédance.

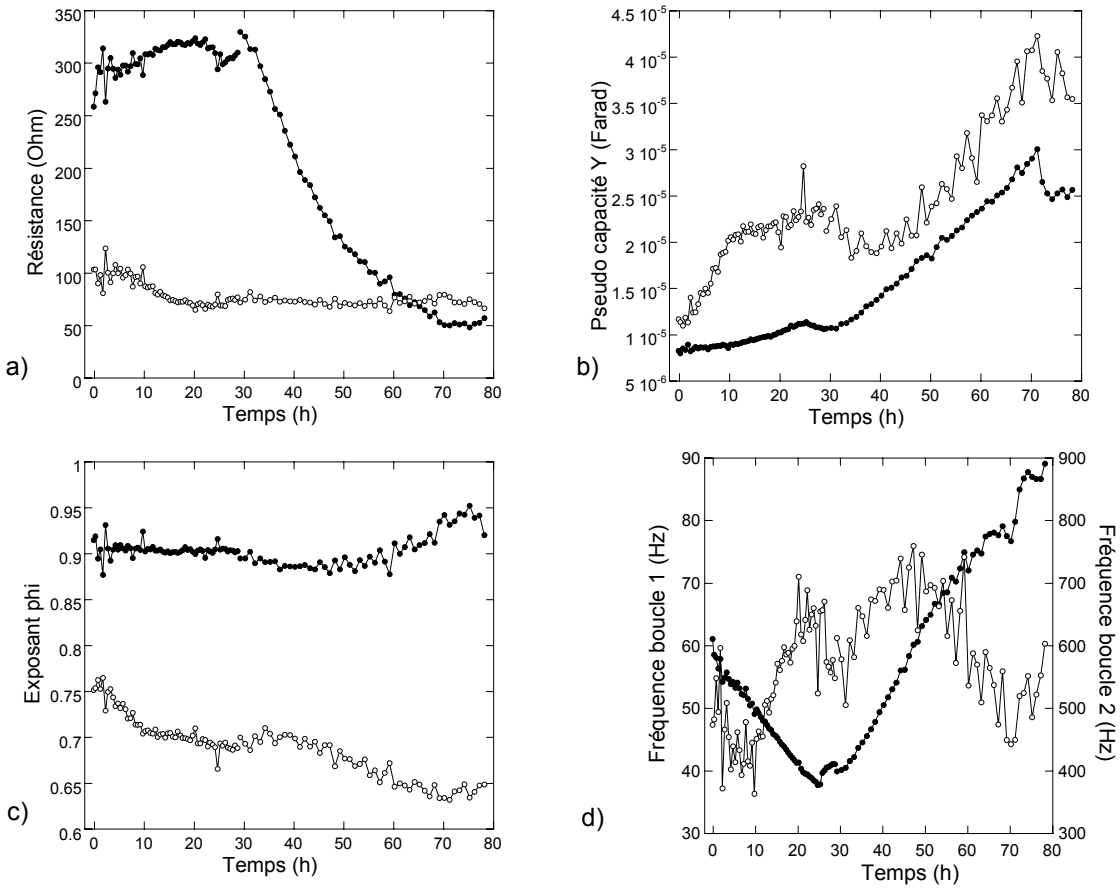


Figure 4-115 : Evolutions des paramètres du issus de l'ajustement des spectres d'impédance pris en cours de polarisation à 0,025mAcm^{-2}, du coté cathodique. Les points noirs représentent les valeurs de la boucle 1, les points blancs ceux de la boucle 2 : (a)résistance d'interface, (b) pseudo capacité Y du CPE, (c) exposant φ du CPE, (d) fréquence caractéristique, où l'échelle relative entre les deux ordonnées est conservée.

Ce qui ressort de cette étude est que la diminution de la résistance d'interface est surtout due à la diminution de la boucle R_i1, qui dans l'ensemble est celle qui varie le plus en polarisation (Figure 4-115/a). On aurait espéré constater une « signature » particulière du démarrage de croissance de mousse, en particulier au niveau de l'exposant φ lié en quelque sorte à

l'augmentation du désordre de l'interface : mais il ne semble pas varier le long de la polarisation (Figure 4-115/c). On observe également une variation significative de la fréquence caractéristique (une diminution initiale suivie d'une augmentation importante lors de la chute de résistance, Figure 4-115/d), signe d'une modification chimique de l'interface, que l'on sait pourtant pas bien expliquer.

4.4. Court circuit des cellules

Les polarisations longues ont été conduites en premier lieu pour vérifier la dépendance du temps de court circuit avec l'inverse du carré de la densité de courant[87]. Cette relation a été établie dans le cas des SPE, mais l'extension aux GPE n'est pas évidente à priori. Si on trace pour chaque cellule son temps de court circuit en fonction de $1/J^2$, les données sont compatibles avec la tendance attendue, mais on est particulièrement gênés par la dispersion des résultats. On a donc voulu s'affranchir des fluctuations des caractéristiques initiales des cellules, mais du fait de la dégradation irréversible qu'entraîne un court-circuit, on ne peut évidemment pas effectuer plusieurs fois la même expérience sur une même cellule. On peut tout de même conduire l'expérience sur un même lot, c'est-à-dire sur un lot de cellules fabriquées au même moment, à partir des mêmes composants, vieillies pendant la même durée de temps avant la polarisation.

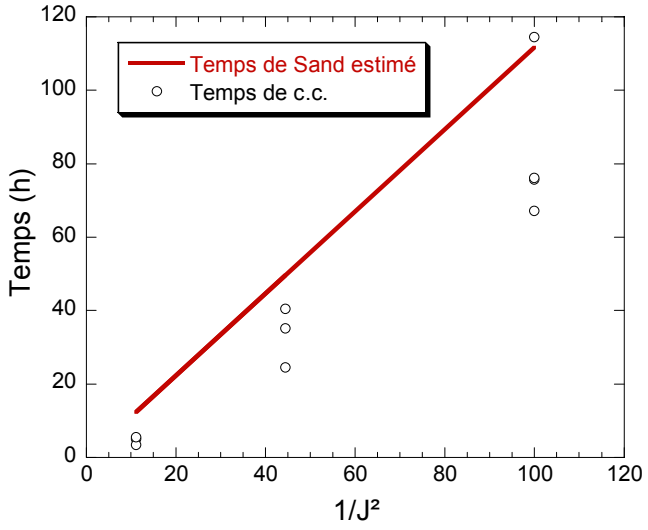


Figure 4-116 : Temps de court circuit en fonction de l'inverse du carré de la densité de courant comparés au temps de Sand estimé sur la base des données expérimentales (t_a=0.68 et D=2,5×10^{-7} cm^2·s^{-1}).

[87] Voir le paragraphe §1.1.1. (l'Equation 1-13, page 9), et le paragraphe §1.1.3 (Figure 1-11, page 16).

Si on observe l'ajustement linéaire montré dans la Figure 4-116, on constate une tendance linéaire assez nette, avec des valeurs légèrement inférieures aux temps de Sand correspondants : il faut cependant garder à l'esprit que le facteur qui permet de calculer les temps de Sand est ici estimé à partir de données expérimentales assez approximatives.

4.4.1. Etude post mortem de cellules sandwich symétriques : images MEB et spectroscopie infrarouge.

On a étudié des cellules après leur court circuit, ou après l'arrêt de la polarisation, en commençant par une simple observation par microscopie optique. Nous avons comparé une membrane séparatrice dans laquelle restent englobés des agglomérats, avec la surface de l'anode métallique.

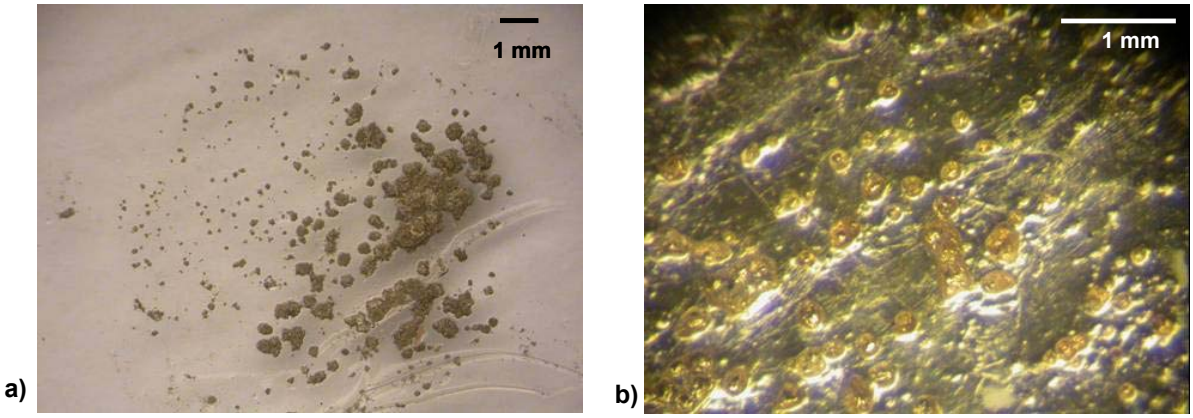


Figure 4-117 : Images prises après la polarisation d'une cellule à 0,06mAcm^{-2}. (a) La membrane séparatrice sur laquelle sont restés accrochés la plupart des agrégats de lithium déposés. (b) L'anode en lithium qui montre des zones où le lithium est préférentiellement dissout.

Ce qui est très marquant sur ces images est l'inhomogénéité du processus du dépôt. En effet, les agrégats de mousse de lithium déposés du côté cathodique (et accrochés à la membrane gélifiée, Figure 4-117/a) ont des tailles très dispersées. Sur l'anode (Figure 4-117/b) on observe des véritables « trous » qui correspondent aux zones où le lithium s'est dissout préférentiellement. Ces remarques impliquent une très mauvaise distribution de la densité de courant, qui est focalisée sur certaines zones, qui sont alors très actives électrochimiquement, laissant d'autres zones pratiquement inactives.

Analyse au MEB du dépôt en forme de mousse de lithium

On a sélectionné des cellules polarisées à des densités de courant différentes pour les observer au MEB du LRCS à Amiens. Les composants du sachet plastifié sont sortis en boîte à gants, découpés transversalement en deux, et observés sur la tranche au microscope. On

distingue (Figure 4-118) les deux électrodes, la membrane gélifiée qui les sépare, et le dépôt de lithium déposé.

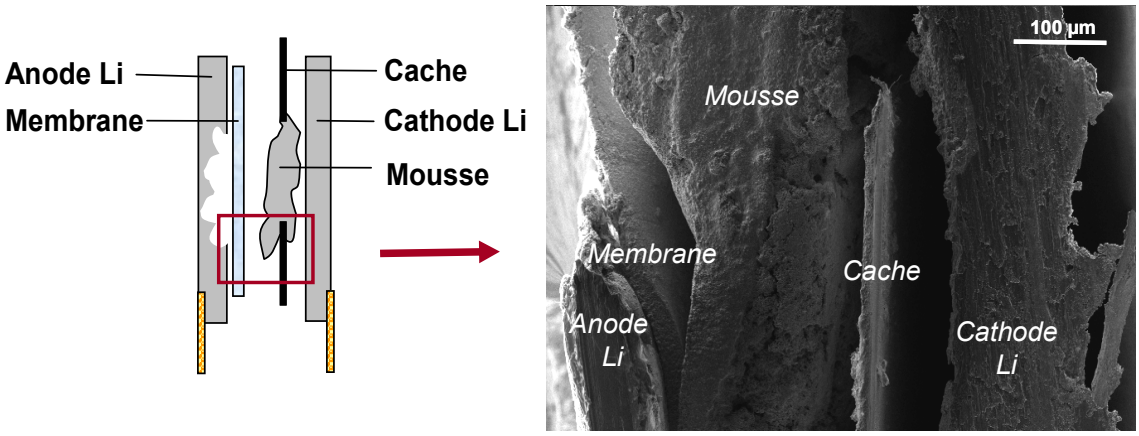


Figure 4-118 : Schéma et image MEB d'une cellule vue en coupe dans la zone du bord du cache circulaire.

Cette image (Figure 4-118) met en évidence l'aspect du dépôt en forme de mousse. Ce dépôt a tendance à ne pas rester accroché à la cathode sur laquelle il se dépose, et parfois même à déborder du bord du cache qui délimite la zone active. L'anode est visible uniquement dans la zone protégée par le cache, la partie se trouvant dans la zone active ayant été entièrement dissoute pendant la polarisation. On remarque aussi que si on polarise jusqu'à la dissolution complète de l'anode (d'une épaisseur initiale de 100µm), le dépôt en forme de mousse est de deux à trois fois plus épais (200µm-300µm). Cette remarque sur l'augmentation du volume lors du dépôt est cohérente avec son aspect poreux. La taille caractéristique du dépôt dendritique est à l'échelle du micron, et dépend le la densité de courant à laquelle s'effectue la polarisation.

L'étude de la morphologie pour des cellules ayant subi une polarisation à différentes densités de courant a été conduite en choisissant des zones qui n'ont pas été atteintes et aplaties par la lame lors de la coupe. On constate que si le dépôt est épais (donc si la cellule a été polarisée pendant longtemps et/où à densité de courant élevée), l'électrolyte liquide semble être absorbé dans les pores du dépôt, et ne mouille pas la surface. Au contraire, quand la quantité de lithium déposé est faible, on observe une couche d'électrolyte liquide (EC:PC chargé en LiTFSI, contenant probablement du POE gélifié) à la surface du dépôt : cette couche recouvrant le dépôt, il est parfois difficile d'analyser sa morphologie (Figure 4-119/a, et bulles dans la Figure 4-119/c).

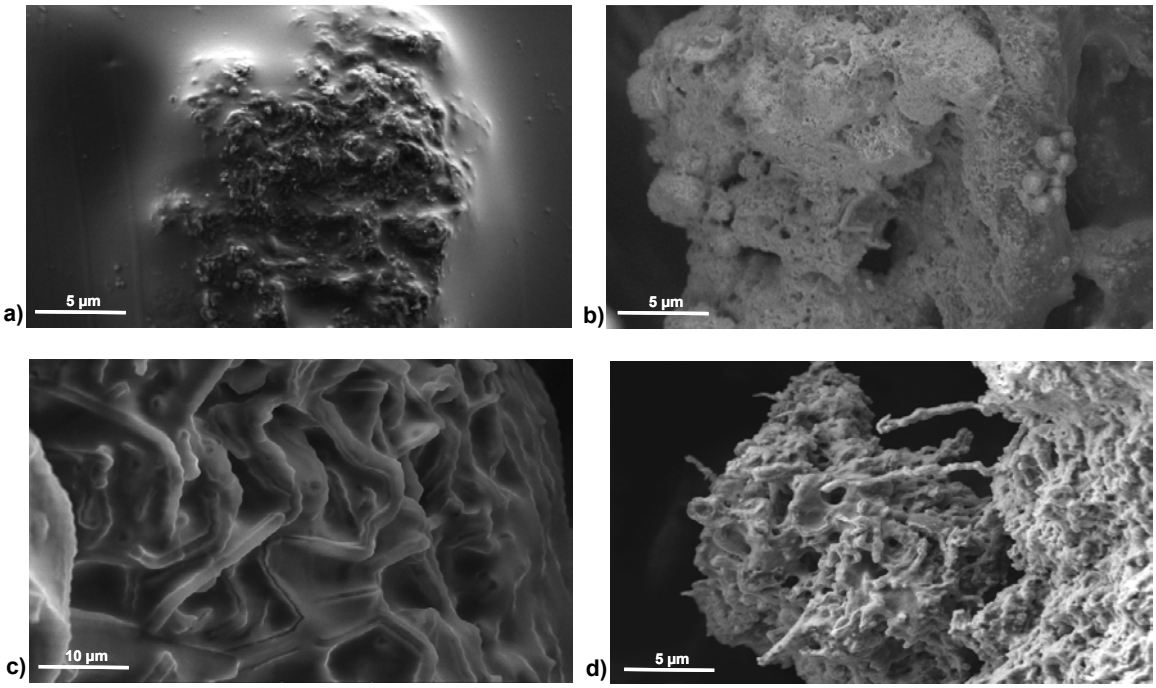


Figure 4-119 : Morphologie du dépôt de mousse de lithium pour des densités de courant de (a) 0,06mAcm^{-2}, (b) 0,12mAcm^{-2}, (c) 0,2mAcm^{-2}, (d) 0,3mAcm^{-2}. Toutes les images sont à la même échelle sauf la (c).

Les dépôts qui sont les plus compacts (faible taille des pores) et qui ressemblent le plus à des mousses sont ceux obtenus à basse densité de courant. A partir de 0,2 mA·cm^{-2} les dendrites qui composent l'amas du dépôt deviennent plus visibles : il semble que le diamètre typique des dendrites (de 2µm pour un dépôt à J = 0,2 mA·cm^{-2}, et de 0,5µm pour un dépôt à J = 0,3 mA·cm^{-2}) diminue quand la densité de courant augmente.

Analyse chimique du dépôt par spectroscopie infrarouge

Deux cellules polarisées à 0,12 mA·cm^{-2} et à 0,3 mA·cm^{-2} ont été partagées en deux parties : une partie a été destinée à une analyse au MEB (Figure 4-119/b-d), l'autre moitié a été destinée à des analyses chimiques par spectroscopie infrarouge, au LPCM de Bordeaux. Les spectres infrarouges des deux cellules polarisées ont étés comparés à celui d'une surface de lithium mouillée d'électrolyte liquide. La technique utilisée est celle du PM-IRRAS pour la surface lisse du lithium mouillé, et celle de la réflexion diffuse quand l'irrégularité du dépôt requiert l'utilisation d'une configuration de mesure adaptée aux surfaces rugueuses.

Les résultats de cette étude sont résumés dans la figure ci-dessous.

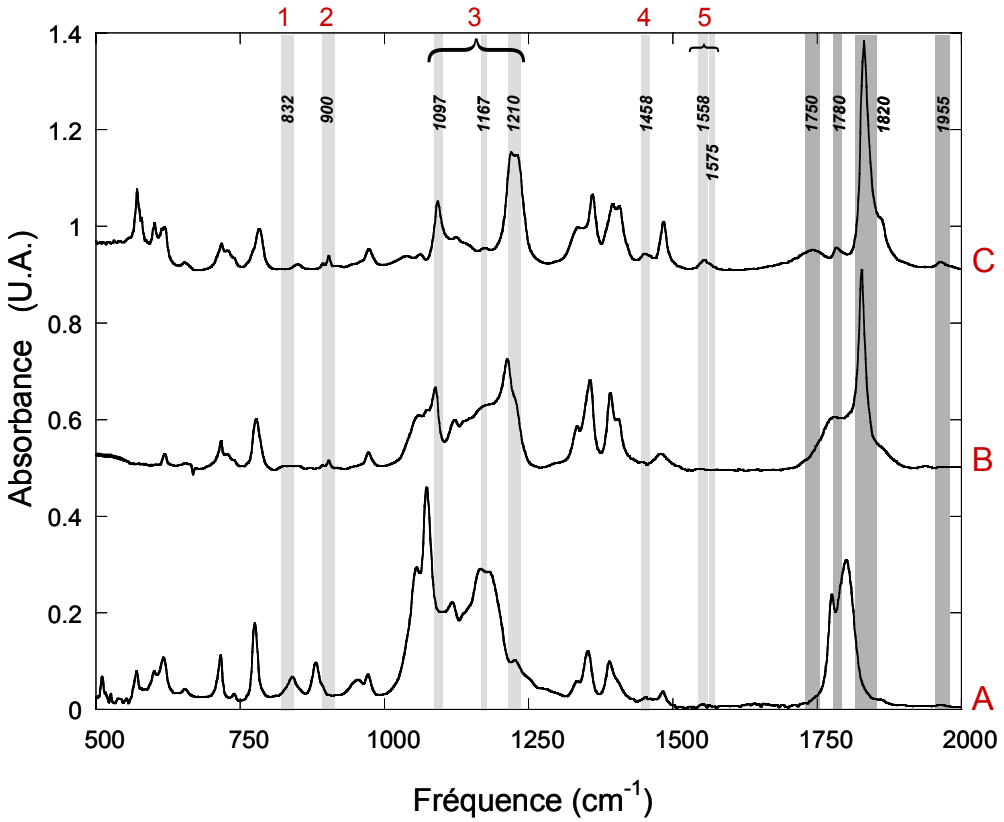


Figure 4-120 : Spectres infrarouge de la surface de lithium mouillée d'électrolyte liquide (A), et de la mousse de lithium déposée en polarisation : à 0,12mAcm^{-2}(B), et à 0,3mAcm^{-2}(C). Les pics surlignés par des bandes gris clair correspondent aux différentes contributions des alkyl carbonates (1 du OCOO$^-$, 2 du CH_2, 3 du CO, 4 du CH_3, et 5 du COO$^-$). Les bandes gris foncé correspondent à des anhydrides ou à des peroxydes.

Les pics d'absorption surlignés correspondent à deux familles de composés chimiques. L'une, d'attribution relativement aisée, est celle des alkyl carbonates dont on voit les signatures caractéristiques (marquées en gris clair dans la figure). L'autre ensemble de pics (représentés par des bandes plus sombres) pourrait être dû à un anhydride ou a des peroxydes.

La seule différence remarquable entre le spectre d'une cellule polarisée à 0,12 mA·cm^{-2} (Figure 4-120/B) et celui d'une cellule polarisée à 0,3 mA·cm^{-2} (Figure 4-120/C) est la plus grande visibilité des pics, mais les intensités relatives sont difficilement comparables car le réglage du cône de lumière diffuse recueilli varie d'une mesure à l'autre, et porte à des intensités de signal qui ne sont pas quantitativement significatives.

4.5. Conclusions sur la polarisation des cellules symétriques « sandwich » à base de l'électrolyte GPE

En polarisation, l'évolution du potentiel aux bornes des cellules montre une période d'augmentation initiale lente du potentiel, suivie par une diminution graduelle. Un suivi de

l'impédance de la cellule pendant cette polarisation a permis de séparer le potentiel total en une partie ohmique et une partie non ohmique. L'accroissement de potentiel est attribuable à la contribution non ohmique qui croit en racine carrée du temps, et proportionnellement à la densité de courant débité. Ce comportement fait penser à une contribution de type Nernst, due à un gradient de concentration qui s'établit dans un milieu peu diffusif, probablement la couche de passivation. La diminution dépend au contraire d'une chute graduelle de la résistance interne de la cellule. Cette diminution semble être liée au début du dépôt irrégulier de lithium.

Les études à trois électrodes nous ont permis de constater que l'essentiel de la variation de potentiel a lieu du côté où se dépose le lithium (cathode). En effet, c'est du côté cathodique uniquement que l'on voit la contribution non ohmique, dite de Nernst, et c'est là qu'on observe la plus grande diminution de résistance interne (jusqu'à un facteur sept). Des études plus détaillées attribuent cette diminution très importante à la couche dite couche « réactive ». Du coté anodique, on assiste uniquement à une diminution (plus faible, d'un facteur deux) de la résistance interne, probablement liée aussi à l'irrégularité de la dissolution de lithium, qui a pu être constatée aussi par des images post mortem au microscope optique.

La plupart des cellules ont été laissées en polarisation jusqu'à ce qu'une dendrite court-circuite la cellule. Une étude des temps de court-circuit nous a confirmé la relation linéaire avec l'inverse du carré de la densité de courant, et la compatibilité avec des temps de Sand, ce qui n'avait pas encore été confirmé. Certaines cellules ont étés analysées après leur polarisation : on a mis en évidence par microscopie MEB les différentes morphologies des agrégats de lithium déposés en forme de mousse. On a pu constater que les dépôts effectués à faible densité de courant semblent plus compacts que ceux déposés à une densité de courant élevée.

5. Cellules de visualisation symétriques gélifiée

Des expériences de visualisation ont aussi été conduites sur des cellules symétriques Li/GPE/Li, dans une géométrie adaptée aux cellules de visualisation. La faisabilité de telles cellules et leur optimisation ont déjà été traitées dans le troisième chapitre. Le but de notre démarche est ici d'observer *in situ* la croissance de mousse, et de vérifier l'éventuelle mauvaise distribution de la densité de courant. L'emploi des sels colorés n'a pas été possible dans ce cas : pour fabriquer de l'électrolyte liquide coloré il aurait fallu une grande quantité de sel, dont nous ne disposions pas. Le sel utilisé (LiTFSI) est donc transparent, ce qui nous a obligé à imaginer une approche différente (et moins quantitative) de celle mise en place pour les cellules à base de sel coloré et de POE fondu.

5.1. Etude de l'électrolyte en cours de polarisation

En polarisation la prise d'images permet d'observer les déplacements des électrodes qui se dissolvent/déposent et l'éventuelle croissance dendritique, mais aussi le déplacement de l'électrolyte.

Le mouvement de l'électrolyte vient d'une variation locale de sa densité pendant la polarisation, lorsque celui-ci se charge en ions du côté anodique et voit sa concentration ionique diminuer du côté cathodique. Ce double effet aux électrodes entraîne simultanément une expansion volumique à l'anode et une contraction à l'électrode opposée, d'où un mouvement global de l'électrolyte vers la cathode. Cet effet a été déjà observé par Claire Brissot qui l'a étudié et modélisé dans sa thèse de doctorat. Dans le cas de notre cellule, du fait d'un électrolyte gélifié composé d'une superposition de membranes de faible épaisseur, on a pu quantifier le déplacement en suivant les interfaces entre les membranes.

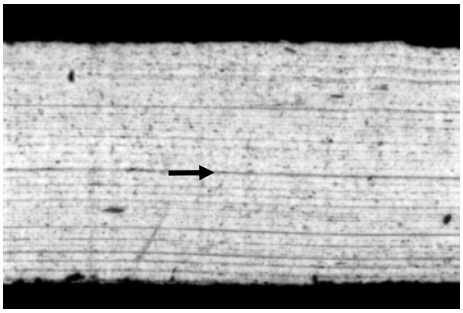


Figure 5-121 : Image brute de l'espace entre les électrodes. On observe les lignes des interfaces entre les feuillets gélifiées superposés pour obtenir l'épaisseur nécessaire.

En particulier l'interface située au centre de la cellule (indiquée par une flèche dans la Figure 5-121) est particulièrement visible : il nous a donc été possible de suivre l'évolution de la position d'un feuillet d'électrolyte tout au long d'une polarisation.

5.1.1. Etablissement d'un gradient de concentration stationnaire

En observant le déplacement global de la membrane centrale de l'électrolyte Δx après le démarrage de la polarisation, on constate que cette membrane se déplace rapidement au début de la polarisation, puis atteint une situation d'équilibre (Figure 5-122).

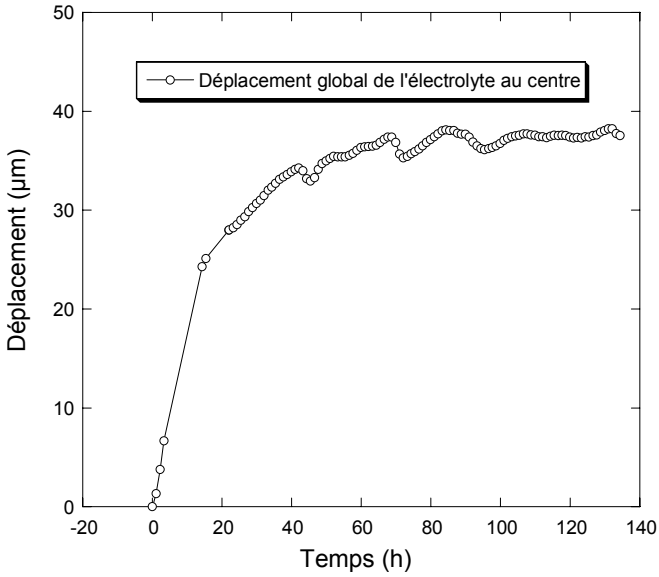


Figure 5-122 : Déplacement de l'électrolyte au niveau de l'interface entre membranes située au centre de la cellule. Pour estimer de déplacement on mesure la variation de la distance interface/électrode, car l'électrode se déplace aussi (voir section suivante).Polarisation à 0,135 mAcm^{-2}

En effet, au moment où le profil de concentration stationnaire est atteint il n'y a plus de variation de concentration : or ce sont ces variations qui sont à l'origine du mouvement de l'électrolyte. On remarque par ailleurs que le temps nécessaire à atteindre un état stationnaire

est tout à fait comparable pour le déplacement de l'électrolyte et pour la composante non ohmique du potentiel (Figure 5-123).

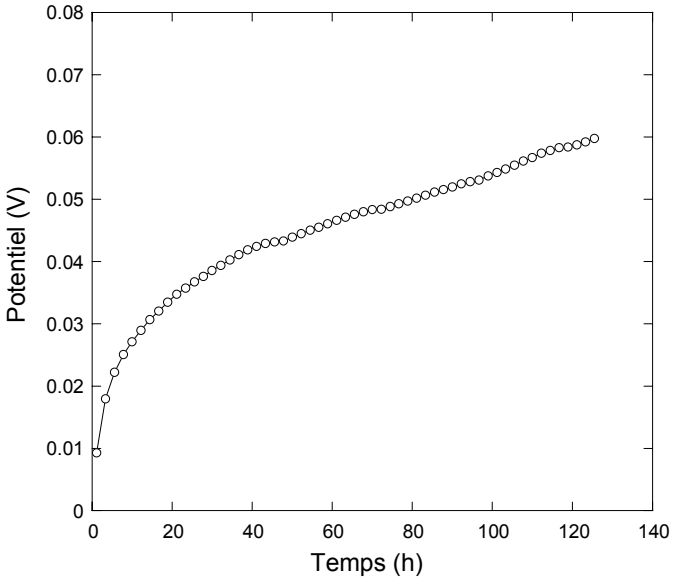


Figure 5-123 : Variation de la contribution non ohmique du potentiel (différence entre le potentiel total et la potentiel ohmique entendu comme la résistance totale de la cellule multipliée par le courant imposé) pendant la même polarisation que Figure 5-122.

On s'est intéressé à la nature de ce terme non ohmique, que l'on voudrait comparer au terme dont on a étudié les propriétés dans les cellules de type « sandwich ». Dans une cellule de visualisation l'épaisseur de l'électrolyte est environ 50 fois plus élevée : de ce fait, on s'attend à un potentiel de Nernst lié au gradient dans l'électrolyte beaucoup plus important, l'écart de concentration aux électrodes étant plus élevé. D'autre part, le temps nécessaire à l'établissement d'un profil de concentration stationnaire dans l'électrolyte est plus long. A partir d'un temps de stabilisation de 15 heures environ (estimé à partir du mouvement de l'électrolyte, Figure 5-122, et du potentiel non ohmique, Figure 5-123), on peut déduire un coefficient de diffusion D de $1{,}1\times10^{-7}$ $cm^2\cdot s^{-1}$.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur estimé dans les cellules de type « sandwich », $2{,}25\times10^{-7}$ $cm^2\cdot s^{-1}$, à partir du temps de stabilisation initiale du potentiel de l'ordre de 10 secondes (voir la Figure 4-94, page 124). Ce temps est beaucoup plus court que pour les cellules de visualisation gélifiée, car dans les cellules « sandwich » l'électrolyte est beaucoup plus fin, et par conséquent le gradient de concentration stationnaire s'établit très rapidement.

Une remarque importante est la suivante : en confirmant l'attribution de l'augmentation initiale du potentiel dans les cellules de type « sandwich » à la diffusion rapide dans l'électrolyte, on souligne l'anomalie d'une contribution non-ohmique, liée aussi à une

diffusion, qui démarre plus lentement après la stabilisation initiale, et qui se stabilise en quelques heures. Cette contribution a pourtant été observée systématiquement dans ces cellules. Etant trop lente pour dériver d'un gradient qui s'établit dans l'électrolyte, on l'attribue à l'interface qui semble donc constituer un milieu bloquant pour la diffusion ionique.

5.1.2. Evaluation de la distribution de la densité de courant locale

On a mesuré le mouvement de l'électrolyte en cours de polarisation. Les électrodes se déplacent aussi, du fait du dépôt et de la dissolution du lithium, et on s'attend à une variation linéaire avec le temps selon la relation :

$$\Delta x = \frac{J \; M_{Li} \, t}{e \; N_A \; \rho_{Li}} \qquad \textit{Équation 5-36}$$

où M_{Li} est la masse molaire du lithium, ρ_{Li} sa densité, et e et N_A sont respectivement la charge élémentaire et le nombre d'Avogadro. On a mesuré ce déplacement (Figure 5-124) en suivant préférentiellement le coté anodique (où a lieu la dissolution) pour éviter tout erreur due à un dépôt irrégulier à la cathode.

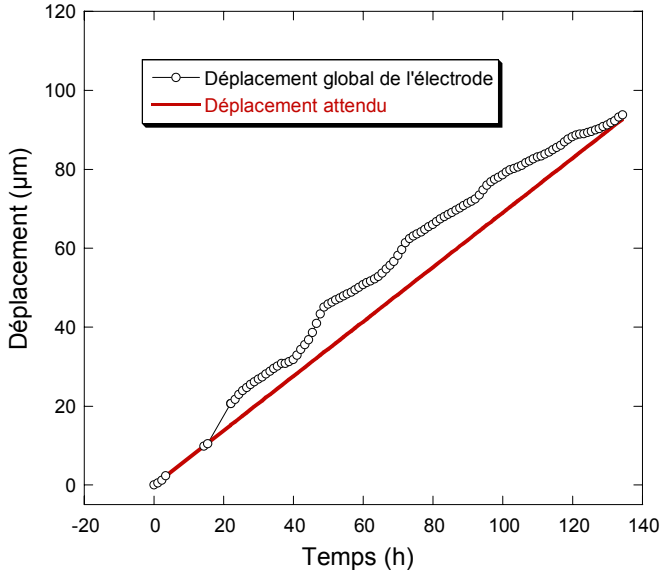


Figure 5-124 : Déplacement moyen de l'anode par rapport à sa position initiale. Polarisation à 0,135 mAcm^{-2}

On constate ici que le déplacement observé suit assez bien le déplacement attendu théoriquement. Notons que nous n'avons pas toujours obtenu ce résultat : dans certains cas, nous avons observé que l'électrode ne se déplace pas autant qu'elle ne devrait. Cet effet pourrait être un effet « de perspective », si on imagine que la coupe de l'électrode n'est pas tout à fait perpendiculaire, ou pourrait également être dû à une certaine quantité de lithium qui

se dépose irréversiblement, et ne participe pas à la réaction de dépôt/dissolution. Pour toutes les études qui suivent, on s'est limité aux polarisations où l'ensemble de l'électrode se déplace comme prévu.

L'effet du déplacement de l'électrolyte et des électrodes est intéressant pour étudier une éventuelle mauvaise uniformité de la distribution de la densité de courant J. Comme on l'a dit, ces cellules sont à base de LiTFSI, on ne peut donc pas effectuer de mesures directes de concentration par le biais du signal d'absorption optique du sel. Cependant, on peut exploiter le suivi des déplacements de l'électrolyte et des électrodes à différents endroits de la cellule, en combinant ces deux mesures en partie indépendantes pour évaluer des densités de courant locales (J_{loc}).

La position finale de l'électrolyte dépend linéairement de la densité de courant. En effet, en supposant la section S de l'électrolyte constante (bloqué par les deux lames de verre), la variation de volume ΔV se traduit dans un déplacement Δx, dans la direction de son seul degré de liberté:

$$\Delta x = \frac{\Delta V}{S} \qquad \textit{Équation 5-37}$$

On suppose ensuite que la variation de volume ΔV est linéaire avec la variation de concentration ΔC [88] et donc avec la densité de courant J imposée.

$$\Delta V = \gamma \ \Delta C \ \ (\propto J) \qquad \textit{Équation 5-38}$$

Dans le cas de l'électrolyte gélifié, on ne connaît pas le coefficient de proportionnalité γ entre la variation de volume et la variation ce concentration, mais en connaissant le courant qui circule dans la cellule on peut établir le J total moyen, qui se repartit en des J locaux (J_{loc}) dont on peut estimer l'écart à la moyenne grâce à l'écart de leur déplacement moyen.

On a divisé la cellule en dix sections pour mesurer localement dans chaque section la position finale de l'électrolyte et le déplacement des électrodes. Ces mouvements, ainsi que la position des dix sections, sont illustrés par des flèches blanches (électrodes) et noires (électrolyte) dans la Figure 5-125.

[88] Thèse de Doctorat de Claire Brissot.

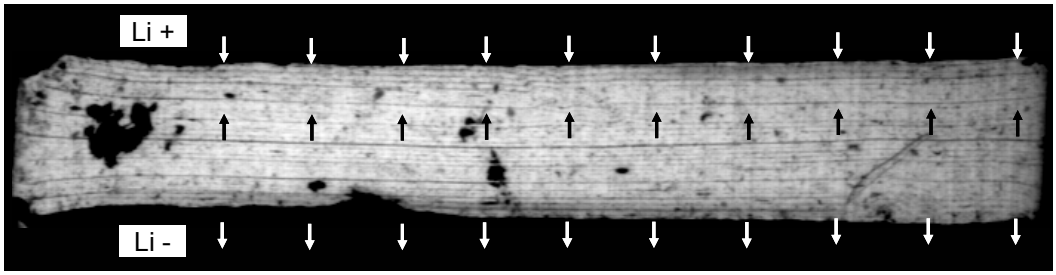


Figure 5-125 : Cellule de visualisation symétrique Li/GPE/Li en cours de polarisation. Le déplacement des électrodes (dû à la dissolution/dépôt de ions lithium) est indiqué par des flèches blanches, celui de l'électrolyte par des flèches noires.

On a calculé grâce à l'écart au déplacement moyen de l'électrolyte les variations du J_{loc}, et on a calculé dans les sections correspondantes les J_{loc} à partir de la vitesse de déplacement de le l'anode.

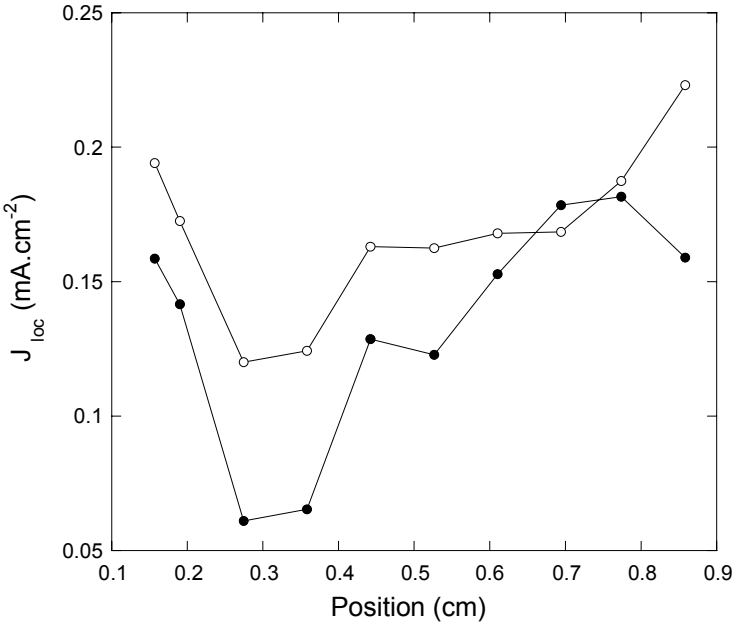


Figure 5-126 : Fluctuations du J local autour d'un J moyen imposé de 0,135 mAcm^{-2}, calculées par le déplacement de l'électrolyte (symboles noirs) et par le mouvement de l'anode (symboles blancs). Ces derniers ne sont pas centrés autour du J imposé car expérimentalement le déplacement global est légèrement différent du déplacement attendu (Figure 5-124). En abscisse la position dans la cellule.

On obtient une tendance assez cohérente avec ces deux méthodes complémentaires (Figure 5-126). Il ne nous a pas été possible de vérifier une croissance dendritique dans la zone de forte densité de courant, car la dendrite responsable du court-circuit a poussé vers l'extérieur de la cellule en « profitant » d'une zone remplie d'électrolyte liquide mais sans membrane gélifiée.

5.2. *Croissance dendritique.*

Les cellules de visualisation permettent également d'observer *in situ* la croissance dendritique. Ce type d'expérience est assez précieuse et tout à fait complémentaire de l'analyse de la morphologie des dendrites par microscopie MEB. En effet, si les images prises par microscopie optique *in situ* ne permettent qu'une vision très « macroscopique » des dendrites, grâce à cette technique on a accès à l'aspect dynamique de la croissance.

5.2.1. Déplacement du front dendritique

Une étude qui nous a paru intéressante est de comparer l'épaisseur de lithium déposé en forme dendritique sur la cathode, avec l'épaisseur qu'on dissout à l'anode. Pour ce faire, on a étudié les interfaces des deux électrodes pendant un période de la polarisation où la croissance dendritique est uniforme.

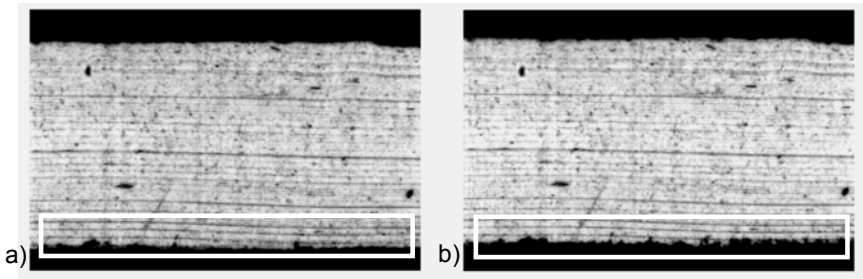


Figure 5-127 : Cellule de visualisation avant et après la croissance dendritique uniforme sur la cathode (en bas). Polarisation à 0,135 mAcm^{-2}.

On a d'abord calculé par une méthode graphique le déplacement moyen des électrodes. Leur évolution dans le temps est montrée dans la Figure 5-128/a. Ensuite, on a pris manuellement la position ponctuelle du front des deux électrodes, ce qui est montré en Figure 5-128/b.

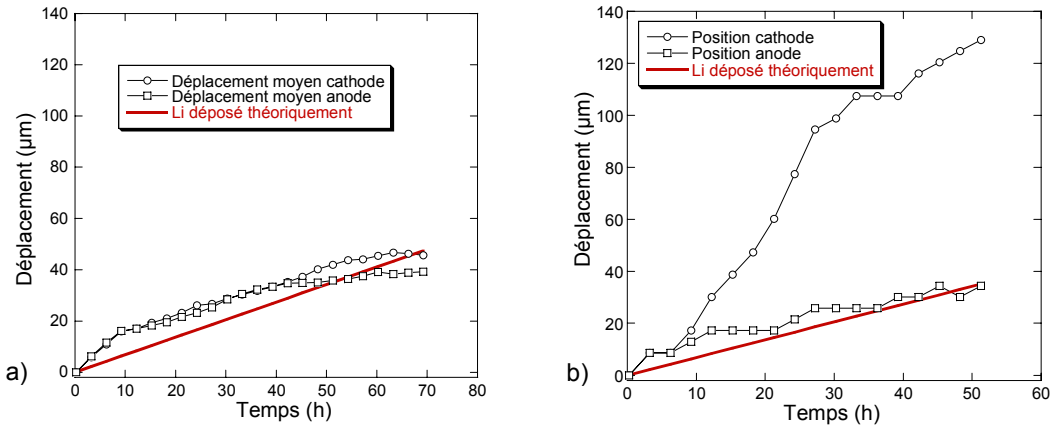


Figure 5-128 : Déplacement des électrodes :(a) déplacement moyen de l'interface, et (b) déplacement ponctuel du front en deux endroits qui font face.

On n'observe pas de différence dans les déplacements moyens : ce qui correspond au fait que la quantité qu'on dépose est la même que celle qu'on dissout. Ce traitement est en effet insensible au facteur de forme. Au contraire, la position des fronts avance beaucoup plus rapidement à la cathode du fait de la croissance dendritique. Le facteur trois entre les deux vitesses de déplacement rappelle les résultas des analyses post-mortem par microscopie MEB des cellules « sandwich ». En effet on constate dans ces images qu'une électrode en lithium métallique de 100µm d'épaisseur se transforme après une dissolution complète en une couche de mousse de lithium d'environ 300µm d'épaisseur.

5.2.2. Calcul du coefficient de diffusion

Tout comme pour les cellules de visualisation symétriques « tout solide » Li/SPE/Li, on peut, à partir de la vitesse de croissance, extrapoler les valeurs de mobilité anionique μ_a et le nombre de transport t_a (et donc t_c).

Le suivi de la croissance dendritique qui se développe dans la cellule au cours d'une polarisation est monté en Figure 5-129.

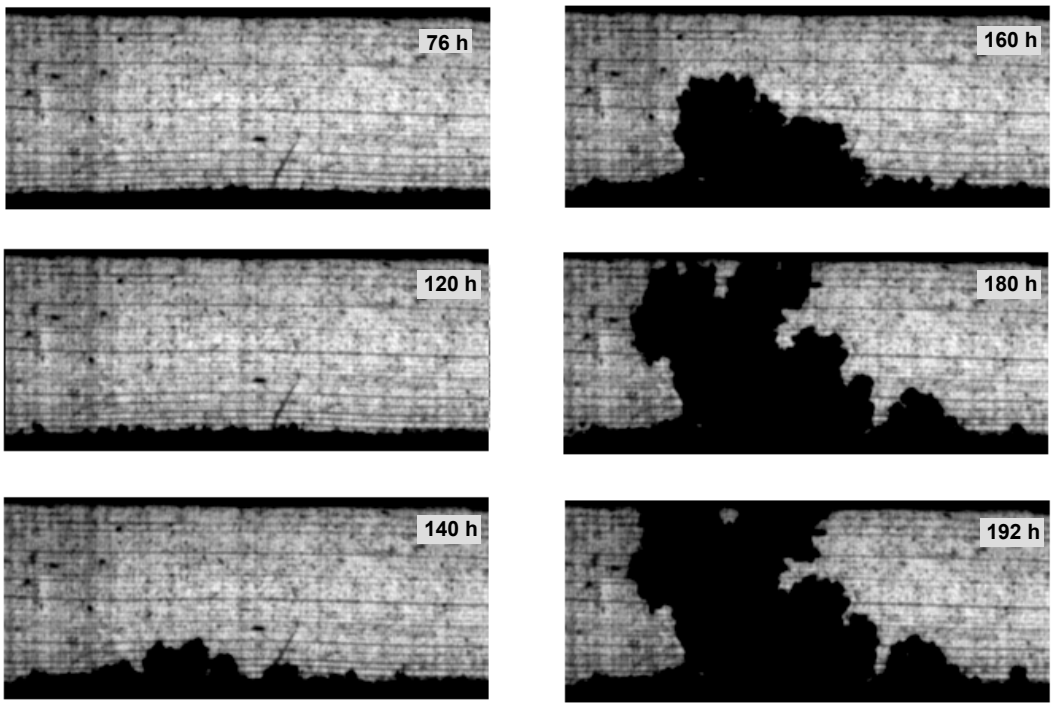


Figure 5-129 : Evolution de la croissance dendritique dans la cellule pendant la croissance. Polarisation effectuée à 0,135 mAcm^{-2}, sur une autre cellule par rapport à l'étude du paragraphe précédent.

L'évolution de la position de cette dendrite principale nous permet de calculer la vitesse de croissance (Figure 5-130).

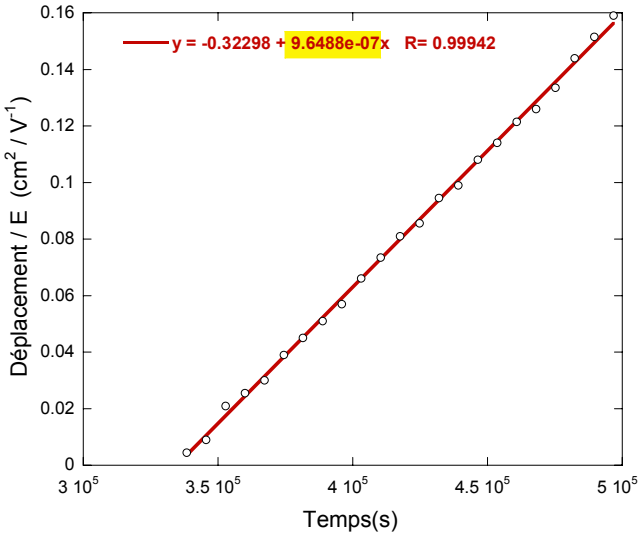


Figure 5-130 : Déplacement de la dendrite principale en fonction du temps pour la même polarisation, à 0,135 mAcm^{-2}, montrée dans la figure précédente.

La vitesse de croissance ($v_a = 9{,}6\times10^{-7}$ cm·s^{-1}) nous permet d'estimer la mobilité anionique[89] μ_a, égale à $1{,}1 \times 10^{-5}$ cm^2·V^{-1}·s^{-1}. On peut également calculer le nombre de transport anionique à partir de la relation :

$$t_a = (C_0\, e\, v_a)/J \qquad \text{Équation 5-39}$$

On obtient un nombre de transport anionique t_a de 0,69 (d'où $t_c = 0{,}31$).

En utilisant l'équation de Nernst-Einstein, on peut estimer le coefficient de diffusion à partir de cette valeur et de la conductivité (σ=1,54$\times$10^{-3}S·cm^{-1}) : on trouve un coefficient D de 1,3×10^{-5}cm^2·s^{-1}, ce qui est consistant avec la valeur de estimée à partir du temps de stabilisation du potentiel / mouvement de l'électrolyte (1,1$\times$10^{-5}cm^2·s^{-1}).

5.2.3. *Dégradation de la cellule*

Nous avons remarqué plusieurs effets secondaires liés à la croissance dendritique. Par exemple, en comparant les images de la croissance dendritique (Figure 5-129) à l'évolution du potentiel dans le temps (Figure 5-131), nous observons une diminution du potentiel au moment où une dendrite principale se détache du front de croissance et se rapproche de l'anode en traversant la cellule.

[89] Grâce à la relation établie par le modèle de Chazalviel : $v = \mu_a E$. Etant donné la valeur de la conductivité (σ=1,54×10^{-3}S·cm^{-1}), le champ E ($= j/\sigma$) vaut dans ce cas 8,8×10^{-2}V ·cm^{-1}.

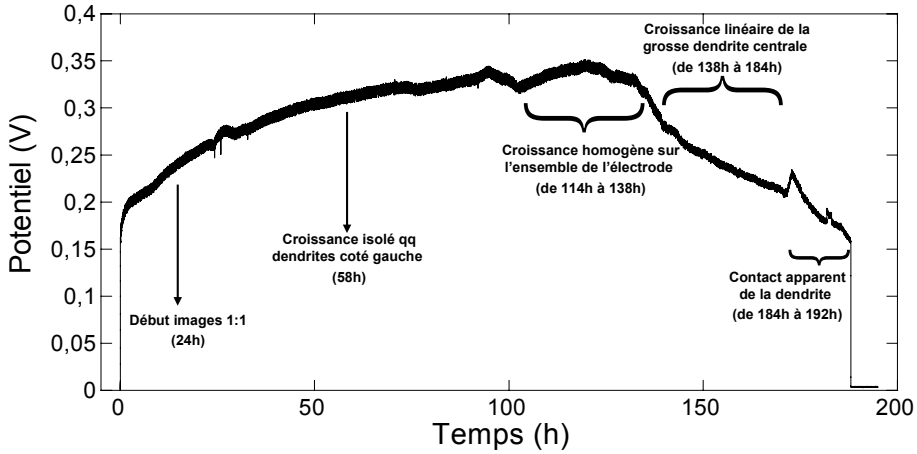


Figure 5-131 : Evolution du potentiel pendant une polarisation effectuée à 0,135 mAcm^{-2}, dont les images in situ sont montrés dans la Figure 5-129, page158.

On remarque également que le court-circuit ne survient que dix heures environ après le contact apparent de la dendrite avec l'anode.

Après la fin de la polarisation, l'amas dendritique été observé au microscope optique du laboratoire (images ci-dessous) en lumière réfléchie pour observer la morphologie du dépôt, et en lumière transmise pour observer l'électrolyte gélifié.

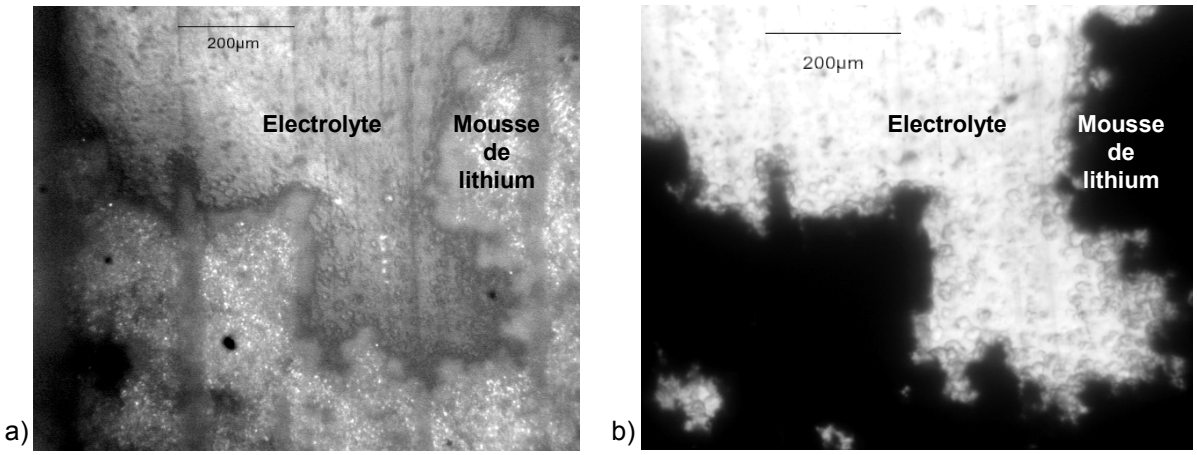


Figure 5-132 : Dépôt dendritique au microscope optique (a) en réflexion, et (b) en lumière transmise.

En réflexion (Figure 5-132/a), on peut constater que la morphologie du dépôt montre un aspect compatible avec les mousses de lithium observées dans les cellules de type « sandwich » analysées après polarisation. Toutefois l'agrandissement du microscope ne permet d'obtenir qu'une image grossière de la morphologie. En transmission (Figure 5-132/b), l'image met en évidence la présence de « vésicules » dans l'électrolyte gélifié, autour de la pointe des dendrites, à l'interface avec l'électrolyte. Nous avons tenté de mieux observer cette nouvelle phase en prenant des images en couleur avec un appareil photo numérique monté sur le microscope (Figure 5-133, page suivante).

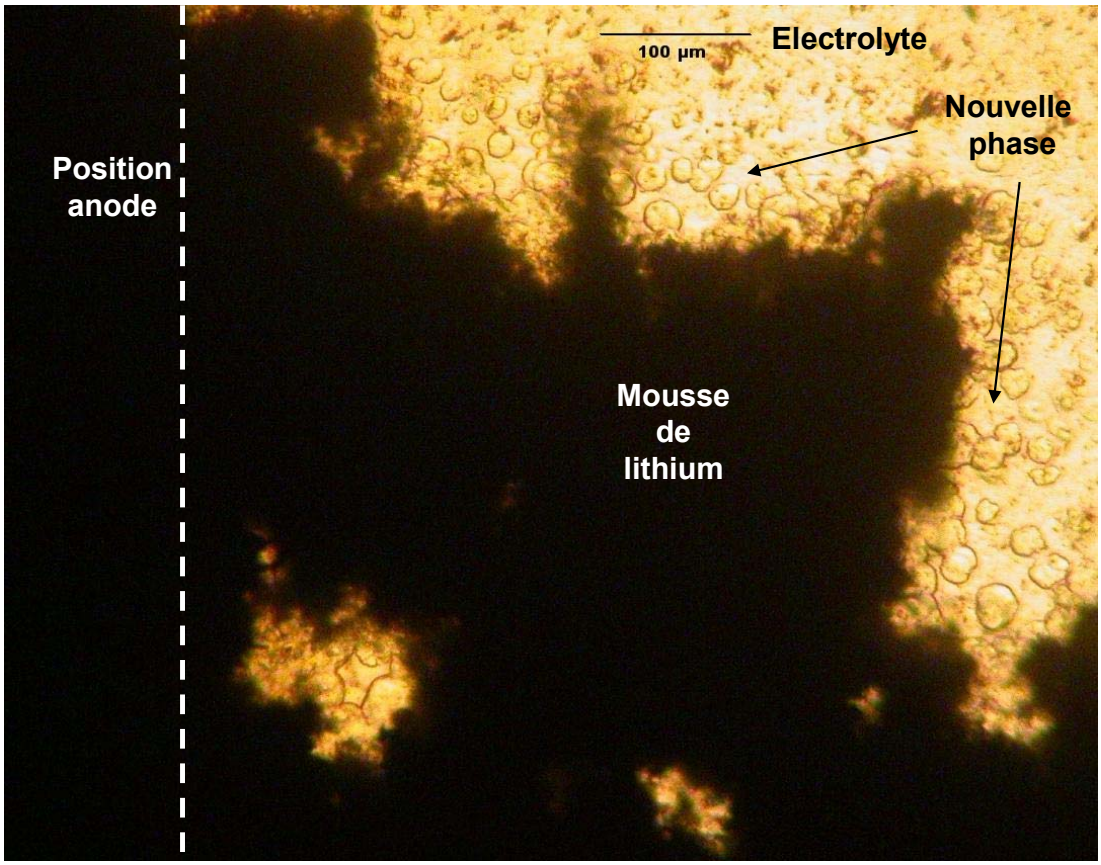


Figure 5-133 : Détail en lumière transmise de la pointe de la dendrite au voisinage de l'anode, où par contact dendrite/anode a eu lieu le court-circuit.

Cette phase polymérique n'est pas présente ailleurs dans l'électrolyte, et elle est plus dense là où la dendrite a touché l'anode en court-circuitant. Il s'agit probablement d'une dégradation thermique de l'électrolyte gélifié en contact avec la dendrite, qui chauffe considérablement lors du court circuit.

6. Conclusion générale

Le but de cette thèse était de mieux comprendre la croissance dendritique que l'on observe lors de la charge de batteries lithium à anode lithium métal, et en particulier lors du dépôt de lithium métallique dans les systèmes à base d'électrolyte polymère gélifié. Si un modèle satisfaisant existait pour expliquer la croissance dendritique à des densités de courant élevées (le modèle de Chazalviel), la croissance dendritique à des densités de courant faibles était mal comprise. Pour comprendre ce phénomène, on s'est basé sur un modèle qui s'applique dans le cas où la distance entre les électrodes est très petite par rapport à leur surface. Dans ces conditions, les irrégularités présentes à la surface de l'électrode peuvent provoquer une instabilité dans la distribution de la densité de courant J. Ceci entraîne des variations locales de J qui s'équilibrent par diffusion dans la direction parallèle aux électrodes. Le modèle permet d'expliquer différentes observations expérimentales, comme la relation entre le temps de court circuit et le temps de Sand à des régimes de densité de courant où un comportement type Sand n'a en principe pas de raison d'être.

Une approche expérimentale simple, qui permet de vérifier la distribution de la densité de courant, consiste à mesurer les profils de concentration en cours de polarisation. On a mis en place une expérience originale de visualisation *in situ* pour mesurer la concentration dans l'électrolyte sur un système de référence à base de polymère fondu. Ce montage permet également d'observer la dynamique de la croissance dendritique. Ces expériences ont ensuite été adaptées au système gélifié.

Parallèlement, dans des cellules de géométrie proche de celle des batteries, on a utilisé plusieurs techniques pour caractériser l'interface lithium/électrolyte, susceptible d'être à l'origine de l'instabilité dans la distribution de densité de courant. D'un coté on a appliqué ces techniques à l'analyse systématique de différents couples lithium/électrolyte polymère fondu (SPE), de l'autre on les a utilisées pour conduire une étude fine de l'interface lithium/ électrolyte polymère gélifié (GPE).

Les expériences de visualisation *in situ* ont été conduites par une technique originale : la mesure directe de la concentration par l'absorption optique d'un sel coloré. Le grand intérêt de cette démarche est de mesurer un paramètre directement corrélé à la concentration.

A des densités de courant élevées, on a pu vérifier une évolution des profils de concentration ionique compatible avec le modèle de Chazalviel. Aux basses densités de courant, la mesure est perturbée, surtout à la cathode, par l'absorption parasite d'impuretés qui se superpose au signal dû aux anions. Un changement de sel coloré nous a permis de nous affranchir en partie de ce signal parasite, et on a pu mesurer le profil d'absorption optique attendu pour des durées de polarisation de l'ordre d'un jour. On a pu calculer un coefficient de diffusion sur la base de la longueur de diffusion, qui évolue, comme prévu, en racine carrée du temps.

La croissance dendritique ayant démarré au moment où on a atteint le profil stationnaire, on n'a pas pu déceler une instabilité dans la distribution des profils : il est difficile de déterminer si les fluctuations observées dans la direction transversale sont à l'origine du dépôt dendritique, ou si au contraire elles en sont une conséquence. Néanmoins, on a pu estimer la mobilité anionique et les nombres de transport à partir de la vitesse de croissance.

Sur les cellules symétriques en géométrie « sandwich » à base d'électrolyte gélifié, nous avons conduit une étude en vieillissement et en polarisation. Nous avons d'abord ajusté les spectres d'impédance par un circuit équivalent qui permet d'identifier les différentes contributions : on a suivi en vieillissement la résistance de l'électrolyte et de deux boucles d'impédance qui modélisent l'interface.

Nous proposons d'attribuer une des deux boucles liées à l'interface à une couche « native » stable, et l'autre boucle (plus résistive et à plus basses fréquences) à une couche dite « réactive ». L'évolution des paramètres de cette boucle « réactive » (une résistance qui croit en racine du temps et une diminution importante de sa fréquence caractéristique), est compatibles avec une couche de passivation de type SEI (Solid Electrolyte Interfase) qui s'épaissit en se modifiant chimiquement. Des études sur le domaine de réponse linéaire à une sollicitation en courant/tension, suggèrent qu'approximativement 50% de sa composante résistive dépend du transfert de charge.

Lorsqu'on polarise la cellule à courant constant, l'évolution du potentiel aux bornes des cellules montre une période d'augmentation initiale lente, suivie par une diminution graduelle. Un suivi de l'impédance de la cellule pendant cette polarisation a permis de séparer une composante ohmique et une composante non ohmique. L'augmentation du potentiel évoqué

plus haut est imputable à la contribution non ohmique qui croit en racine du temps, d'un facteur proportionnel à la densité de courant débité. Ce comportement fait penser à une contribution de type Nernst, due à un gradient de concentration qui s'établit dans un milieu peu diffusif, possiblement la couche de passivation. La diminution du potentiel dépend au contraire d'une chute graduelle de la résistance d'interface de la cellule. Cette diminution semble être liée au début du dépôt irrégulier de lithium.

Des études à trois électrodes nous ont permis de constater que la plus grosse partie de la variation de potentiel a lieu du coté où on dépose le lithium (cathode). En effet, c'est du coté cathodique que l'on voit la contribution non ohmique, dite de Nernst, et c'est là qu'on observe la plus grande diminution de résistance interne (jusqu'à un facteur sept). Du coté anodique, on assiste uniquement à une plus faible diminution de résistance interne (d'un facteur deux), probablement liée à l'irrégularité de la dissolution de lithium, qui a d'ailleurs pu être constatée par des images post mortem au microscope optique.

La plupart des cellules ont été laissées en polarisation jusqu'à ce qu'une dendrite court-circuite la cellule. Une étude des temps de court-circuit nous a confirmé leur relation linéaire avec l'inverse du carré de la densité de courant, et leur compatibilité avec des temps de Sand, ce qui n'avait pas encore été confirmé. Certaines cellules ont étés analysées après leur polarisation : on a mis en évidence par microscopie électronique à balayage les différentes morphologies du lithium déposé. On a observé des dépôts en forme de mousse. On pu constater que les dépôts effectués à faible densité de courant semblent plus compacts que ceux déposés à une densité de courant élevée.

Pour finir, on a conduit des expériences pour tester le modèle à faible densité de courant directement sur des cellules de visualisation à base d'électrolyte gélifié. On a cherché à mettre en évidence la mauvaise distribution de la densité de courant, en estimant les densités de courant locales dans dix différentes sections de la cellule. En se basant sur le déplacement de l'anode et sur le mouvement de l'électrolyte, on trouve des variations locales cohérentes entre les deux méthodes. On a également pu estimer des valeurs de mobilité anionique et des nombres de transport grâce au suivi de la croissance dendritique qui a permis de calculer la vitesse de croissance.

En perspective, il serait utile de prolonger les efforts pour aboutir à une expérience en cellule de visualisation à base de polymère fondu et de sel coloré qui montre clairement la dépendance entre des irrégularités des profils d'absorption optique/concentration, et les

endroits dans la cellule où la croissance démarre. Pour cela il faudra sans doute améliorer la stabilité de l'électrolyte, en faisant diminuer le taux d'impuretés initial. Il serait également intéressant de réussir à fabriquer des cellules de visualisation où les électrodes sont plus rapprochées, ce qui n'a pas été possible car les électrodes trop proches de l'électrolyte encore très rigide ont tendance à s'écraser sur celui-ci pendant l'assemblage.

Une expérience originale serait d'étendre le principe d'une mesure de concentration par l'absorption optique du sel aux cellules de visualisation à base d'électrolyte polymère gélifié. Maintenant qu'on maîtrise la procédure pour assembler de telles cellules, avec une plus large quantité de sel il serait possible de préparer de l'électrolyte liquide chargé en sel coloré qu'on injecterait à la place de l'électrolyte liquide transparent à base de LiTFSI pour gélifier la membrane.

La difficulté d'assemblage des cellules à trois électrodes, et le nombre de cellules assemblées « mortes » en vieillissement avant polarisation, a fait que nos expériences n'ont pu être conduites que sur un petit nombre de cellules. Des nouveaux essais permettraient de mieux garantir la reproductibilité de nos résultats, notamment du coté anodique.

Enfin, si des tests effectués au LRCS d'Amiens sur des batterie en configuration Li/GPE/cathode Bellcore ont donné des performances prometteuses (500 cycles, en restant à 80% de la capacité initiale), ces tests n'ont été conduits que sur deux cellules, il serait donc bien de les répéter. Une étude d'impédance en cours de cyclage permettrait de vérifier le parallèle entre nos cellules symétriques et des cellules équivalentes en configuration batterie.

Références bibliographiques

1. H.J.S. Sand, Phil. Mag., **1** 45 (1901).
2. C. Monroe, J. Newman, J. of Electrochem. Soc., **150** A1377-A1384 (2003).
3. J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. A, **42**, 7355 (1990)
4. V. Fleury, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France (1991).
5. V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, Phys. Rev. Lett. **68** 2492 (1992).
6. V. Fleury, J.-N. Chazalviel, M. Rosso, Phys. Rev. E **48** 1279 (1993).
7. C. Brissot, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France (1998).
8. C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **81-82** 925-929 (1999).
9. M. Rosso, T. Gobron, C. Brissot, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **97-98** 804-806 (2001).
10. C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. Pow. Sources, **94** 212-218 (2001).
11. C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, J. of Electrochem. Soc., **146** 4393-4400 (1999).
12. M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Electrochem. and Sol. State Lett., **5** 286-289 (2002).
13. M. Rosso, E. Chassaing, J.-N. Chazalviel, T. Gobron, Electrochim. Acta **47** 1267-1273 (2002).
14. J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, M. Arakawa, J. Pow. Sources, **78** 219-227 (1998).
15. M. Rosso, E. Chassaing, V. Fleury, J.-N. Chazalviel, J. of Electroanal. Chem., **559** 165-173 (2003).
16. T. Osaka, T. Homma, T. Momma, H. Yarimizu, J. of Electroanal. Chem., **421** 153-156 (1997).
17. T. Matsui, K. Takeyama, Electrochim. Acta **40** 2165-2169 (1995).

18. G.L.M.K.S. Kahanda, M. Tomkiewicz, J. of Electrochem. Soc., **136** 1497-1502 (1989).
19. T. Tatsuma, M. Taguchi, N. Oyama, Electrochim. Acta **46** 1201-1205 (2001).
20. C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, P. Baudry, S. Lascaud, Electrochim. Acta **43** 1569-1574 (1998).
21. P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp, J. Pow. Sources, **114** 277-284 (2003).
22. P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp. Electrochem. and Sol. State Lett., **7** A97-A101 (2004).
23. F. Orsini, Thèse, Université de Picardie Jules Vernes, France (1998).
24. F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J.M. Tarascon et al. J. Pow. Sources, **76** 19-29 (1998).
25. F. Orsini, A. du Pasquier, B. Beaudouin, J.M. Tarascon et al. J. Pow. Sources, **81-82** 918-921 (1999).
26. H. Ota, X. Wang, E. Yasukawa, J. of Electrochem. Soc., **151** 427-436 (2004).
27. R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, J. Pow. Sources, **97-98** 265-268 (2001).
28. E. Zinigrad, D. Aurbach, P. Dan, Electrochim. Acta **46** 1863-1869 (2001).
29. I.Rey, J.C. Lassegues, P. Baudry, H. Majastre, Electrochim. Acta **43** 1539-1544 (1998).
30. I.Rey, , J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, J.C. Lassègues, J. of Electrochem. Soc., **145** 3034-3042 (1998).
31. Note.
32. Note.
33. R.A.M. Hikmet, Solid State Ionics, **127** 199-205 (2000).
34. M. Ota, S. Izuo, K. Nishikawa, Y. Fukunaka et al. J. of Electroanal. Chem., **559** 175-183 (2003).
35. M. Ishikawa, M.Morita, Y. Matsuda, J. Pow. Sources, **68** 501-505 (1997).
36. M. Odziemkowski, D.E. Irish, J. Electrochem. Soc., **139**, 3063-3074 (1992).
37. M. Odziemkowski, D.E. Irish, J. Electrochem. Soc., **140**, 1546-1555 (1993).
38. S. Fouache-Ayoub, M. Garreau, P.V.S.S. Prabhu, J. Thevenin, J. Electrochem. Soc., **137**, 1659-1665 (1990).
39. N. Munichandraiah, M.J. Scanlon, R.A. March, J. Power Sources, **72**, 203 (1998).
40. S.B. Brummer, in : E.G. Yeager et al., Proc. Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry, The Electrochem. Society, NJ, **80-87**, 130 (1980).

41. G.H. Newman, in : E.G. Yeager et al. (Eds.), Proc. Workshop on Lithium Non-aqueous Battery Electrochemistry, The Electrochem. Society, NJ, **80-87**, 143 (1980).
42. A.N. Dey, Thin Solid Films, **43**, 131 (1977).
43. E. Peled, J. of Electrochem. Soc., **126** 2047-2051 (1979).
44. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, Electrochim. Acta **40** 2197-2204 (1995).
45. J. Thevenin, J. of Pow. Sources, **14**, 45 (1985).
46. D. Fauteux, Electrochim. Acta **38** 1119-1210 (1993).
47. M. Garreau, J. of Pow. Sources, **20**, 9 (1987).
48. Note.
49. P.G. Bruce, E.S. McGregor, C. Vincent, Electrochim. Acta **37** 1525-1527 (1992).
50. I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe, Electrochim. Acta 46 1595-1603 (2001).
51. C. Naudin, J.L. Bruneel, M. Chami, B. Desbat, J. Grondin, J.C. Lassègues, L. Servant, J. Pow. Sources, 124 518-525 (2003).
52. Note.
53. D. Aurbach, O. Chusid, J. Electrochem. Soc., 140, L1 (1993). D. Aurbach, Y. Ein-Ely, A. Zaban, J. Electrochem. Soc., 141, L1 (1995); D. Aurbach, A. Zaban, A. Sechechter, Y. Ein-Ely, E. Zinigrad, B. Markovsky, J. Electrochem. Soc., 142, 2873 (1995); D. Aurbach, B. Markovsky, A. Sechechter, Y. Ein-Ely, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., 143, 3809 (1996).
54. K. Morigaki, , J. Pow. Sources, 104 13-23 (2002).
55. H. Ota, X. Wang, E. Yasukawa, J. Electrochem. Soc., 151, A427-A436 (2004).
56. G. Zhuang, K. Wang, G. Chottiner, R. Barbour et al., J. Pow. Sources, 54 20-27 (1995).
57. D. Fauteux, Solid State Ionics 17 133 (1985).
58. D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, O. Chusid, Electrochim. Acta, 39, 55 (1994).
59. A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, J. Phys. Chem., 100, 3089 (1996).
60. J.G. Thevenin, R.H. Muller, J. Electrochem. Soc., 134, 273 (1987).
61. R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, J. Electrochem. Soc., 150, A 1385-1389 (2003).
62. G.B. Appetecchi, F.Croce, L. Parsi, F. Ronci, B. Scrosati, Electrochim. Acta, 45, 1481-1490 (2000).
63. B. Laik, L. Legrand, A. Chausse, R. Messina, Electrochim. Acta, 44, 773-780 (1998).

64. L. Sannier, R. Bouchet, L. Santinacci, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 151, A 873-879 (2004).
65. F. Krok, J.R. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florianczyk, W. Bzducha, J. Pow. Sources, 81-82 766-771 (1999).
66. T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, Y. Uchida, J. Electrochem. Soc., 144 1709-1713 (1997).
67. K. Chung, J.-D. Lee, E.-J. Kim, W.-S. Kim, J.-H. Cho, Y.-K. Choi, Microchem. Journ., 75 71-77 (2003).
68. N.-S.Choi, Y.M. Lee, J.H. Park, J.-K. Park, J. Pow. Sources, 119-121 610-616 (2003).
69. L. Sannier, Thèse, Université de Picardie Jules Vernes, France (2003).
70. I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, D. Warin, J. Electrochem. Soc., 127 2100-2104 (1980).
71. P. Suresh, A.K.Shukla, S.A. Shivashankar, N. Munichandraiah, J. Pow. Sources, 132 166-171 (2004).
72. D. Aurbach, Y.Gofer, J. Langzam, J. Electrochem. Soc., 136 3198-3205 (1989).
73. T.Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., **141** 611-614 (1989).
74. J.A.R. Stilnes, K. Brandt, Canada Pat. 1,190,279 (1985).
75. Note.
76. Note.
77. Note.
78. Note.
79. Note.
80. Note.
81. Note.
82. Note.
83. Note.
84. Note.
85. Note.
86. Note.

ANNEXE 1 :

Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance nous fournit un outil très précieux pour étudier en les séparant les différentes contributions à l'impédance d'une cellule électrochimique.

Principe de la technique.

On définit l'impédance complexe Z comme coefficient qui relie un courant I qui traverse un dipôle à la tension V à ses bornes:

$$V = ZI \qquad \textit{Équation 1}$$

Le courant I et la tension V sont représentés par des nombres complexes. Un courant sinusoïdal oscillant peut être écrit dans la forme :

$$I = I_0 \cdot e^{-i\omega t} \qquad \textit{Équation 2}$$

où ω est la période du signal et t est le temps.

On aura une expression similaire pour le terme de tension aux bornes V:

$$V = V_0 \cdot e^{-(i\omega t + \varphi)} \qquad \textit{Équation 3}$$

où est φ la phase entre l'excitation en courant et la réponse en tension.

Pour mieux comprendre le rapport de ces grandeurs on se rappelle que dans un circuit RCL dans lequel passe un courant sinusoïdal alterné l'expression du potentiel est :

$$\mathrm{V} = (R + i\omega L - i\frac{1}{\omega C}) \cdot I \qquad \textit{Équation 4}$$

où R est la résistance, L est l'inductance, et C la capacitance du circuit. On voit bien que pour un circuit RCL, l'impédance Z peut s'écrire :

$$Z = R + i\omega L - i\frac{1}{\omega C}$$

où :

$$Z = R + iX$$

Équation 5

où le nombre complexe Z est explicité en une partie réelle R résistance, et une partie imaginaire X, appelé réactance capacitive si sa valeur est positive, et réactance inductive si sa valeur est négative.

La technique de spectroscopie d'impédance consiste à exciter le système que l'on veut étudier par un signal alternatif sinusoïdal en courant ou en tension, et d'observer la réponse à l'excitation. A partir de cette réponse un extrait la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe. On répète cette procédure en variant la fréquence du signal d'excitation. Une mesure d'impédance complexe consiste à associer à un nombre discret de fréquences les valeurs correspondantes d'une partie réelle et imaginaire de l'impédance.

Une façon pratique de visualiser un spectre d'impédance est de tracer la partie imaginaire *Im(Z)* en fonction de la partie réelle *Re(Z)*. Ces diagrammes d'impédance s'appellent diagrammes de Nyquist. On se rappelle qu'une partie imaginaire *Im(Z)* positive est liée à une composante inductive, alors qu'une *Im(Z)* de valeur négative est liée à une composante capacitive.

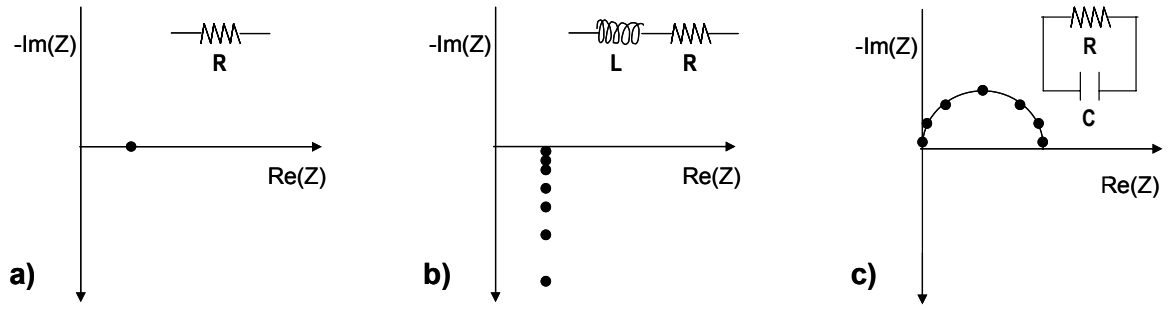


Figure 1 : Exemples de diagrammes de Nyquist. (a) Une résistance R seule. (b) Une résistance R en série avec une inductance L. (c) Un RC parallèle.

ANNEXE 2

Etude du signal d'absorption parasite sur des différentes cellules.

Au cours de nos expériences, nos mesures ont été plusieurs fois polluées par un signal d'absorption parasite. On a voulu comprendre la nature des ces impuretés absorbantes en entreprenant une étude systématique sur la dégradation et la réactivité de différents électrolytes. Pour ce faire, on a comparé la dégradation ayant lieu dans les cellules à base d'électrolyte chargé en sel coloré avec celle qui a lieu dans des cellules à base de LiTFSI, où encore dans des cellules à base de POE sans sel, pour observer l'éventuelle dégradation du polymère lui-même.

On a assemblé ces cellules, et après leur chauffage à la température de fonctionnement (90°C), on les a observées en vieillissement.

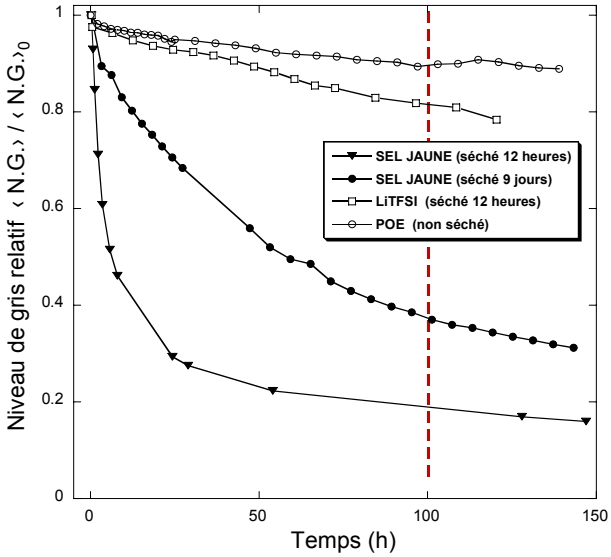


Figure 2 : Evolution en vieillissement du niveau de lumière transmise après la mise en température (90°C) de cellules symétriques éclairées par des diodes bleues (435nm).

On a déjà dit que les cellules dans lesquelles on observe l'assombrissement le plus important sont les cellules à base de sel jaune. En comparant la perte de signal à 100 heures de vieillissement, c'est à dire environ quatre jours après la mise en température de la cellule, on constate que les cellules à base de sel jaune, même séchées pendant une semaine, voient tomber leur luminosité à 40% du signal initial. Cette diminution se compare à des valeurs de 80% du signal initial pour des cellules à base de LiTFSI, et de 90% pour les cellules à base de POE uniquement. Il est donc évident que le sel jaune montre une instabilité intrinsèque pour tous degrés de séchage.

Vieillissement d'une cellule à base de POE sans sel :

On ne peut pas vraiment comparer l'évolution du signal des cellules à base de sel bleu (qui ne montre pas de diminution de l'intensité lumineuse) aux données précédentes, car dans le cas d'électrolyte à base de sel bleu on éclaire par une autre source de lumière (des diodes ambre où une halogène), et on ne vise donc pas les mêmes longueurs d'onde absorbées.

Dans le ces du POE seul on a conduit une étude sur une cellule qu'on a éclairé initialement avec une diode ambre (diodes à 600nm) et ensuite avec des diodes bleues (à 435nm).

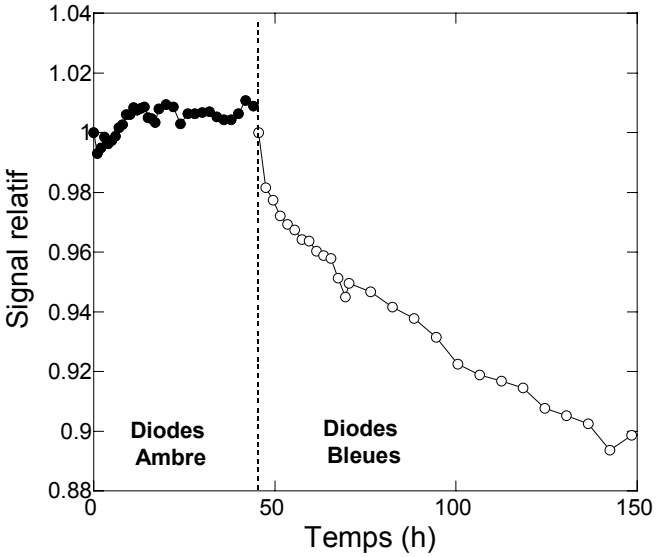


Figure 3 : Variation du signal relatif transmis par une cellule symétrique Li/POE/Li vieillie à 90°C, et éclairée par des diodes ambre centrées à 600nm, puis par de diodes bleues centrés à 435nm.

L'assombrissement se voit uniquement sous éclairage de diodes bleues: sous lumière ambre le signal d'absorption de la cellule reste stable. Ceci implique que les impuretés absorbent plutôt dans une zone spectrale centrée autour des 400nm, et pas dans les 600nm. On a d'ailleurs souvent remarqué l'aspect jaune d'un électrolyte vieilli (initialement transparent), par exemple dans des cellules sandwich standard à base de LiTFSI. Il pourrait d'ailleurs être

lié au signal parasite fluorescent qui perturbe les mesures PM-IRRAS effectuées à Bordeaux par Isabelle Rey et Coralie Naudin.

Cette dégradation peut être aggravée par l'instabilité du sel (c'est le cas du sel jaune), mais elle est également présente dans une cellule à base de POE sans sel. Une analyse ultérieure des images du polymère POE en vieillissement permet en effet de vérifier que ces impuretés sont dues à une réaction de l'électrolyte en contact avec le lithium, localisée à l'interface électrolyte/lithium au voisinage des électrodes.

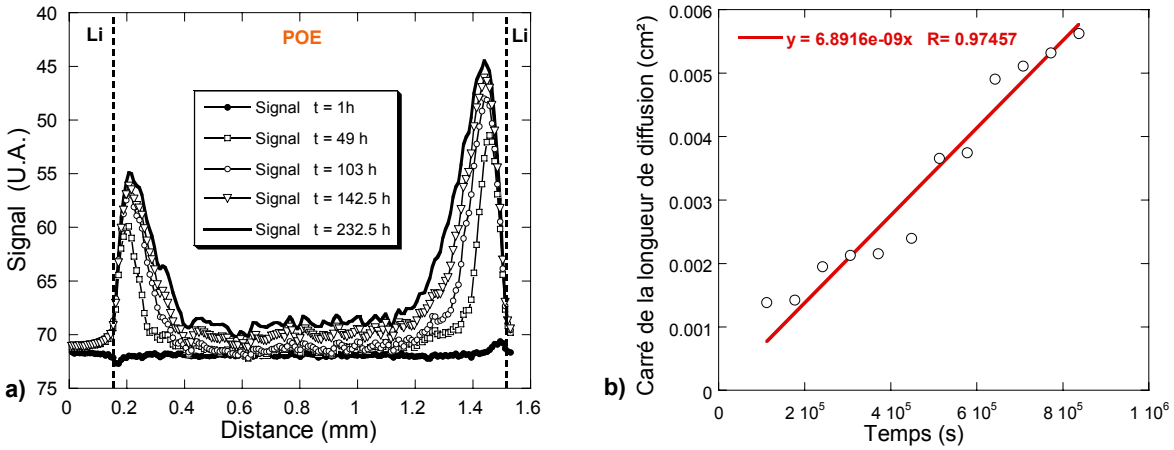


Figure 4 : (a) Evolution des profil du signal d'absorption de l'électrolyte à travers l'espace entre les électrodes, positionnées au niveau des lignes pointillées. (b) Le carré de la longueur de diffusion varie linéairement en fonction du temps, avec une pente qui donne le coefficient de diffusion D des impuretés.

La figure montre que les produits de dégradation absorbants (zone sombre) sont dégagés à l'interface et diffusent vers le centre de la cellule. On peut déterminer le coefficient de diffusion des impuretés en utilisant la même méthode que celle employée pour l'estimation du coefficient de diffusion du sel. On obtient une valeur de 7×10^{-9} $cm^2\cdot s^{-1}$, très petit devant le coefficient de diffusion du sel ($\approx 1.3\times10^{-7}$ $cm^2\cdot s^{-1}$ pour du LiTFSI avec O/Li de 26).

Polarisation d'une cellule à base de LiTFSI :

Une cellule constituée de Li/POE seul/Li ne peut pas être étudiée en cours de polarisation car n'étant pas chargée en sel sa conductivité est très basse. On a donc polarisé une cellule chargée en LiTFSI transparent pour observer le comportement au cours de polarisation successives, pour observer si une polarisation après une période de vieillissement où le signal s'est stabilisé peut relancer une production d'impuretés.

Il faut par contre garder à l'esprit que la variation de concentration qui s'établit en polarisation aux alentours des électrodes va jouer un rôle sur l'évolution du signal lumineux. Comme on l'a expliqué en présentant les expériences de visualisation de Claire Brissot (voir

§2.1.2), la variation d'indice dû au gradient de concentration au voisinage des électrodes entraîne dans cette zone un assombrissement où un éclaircissement selon le signe du gradient. Tout en plaçant la sélection rectangulaire au centre de la cellule, on constate un assombrissement général du signal lorsque la polarisation est sans un sens, et on observe un éclaircissement quand on effectue une polarisation inverse, car le signe du gradient de concentration change. Ce qui nous intéresse n'est pas en fait ce qui se passe en polarisation, mais plutôt les valeurs auxquelles on relaxe en fin de polarisation.

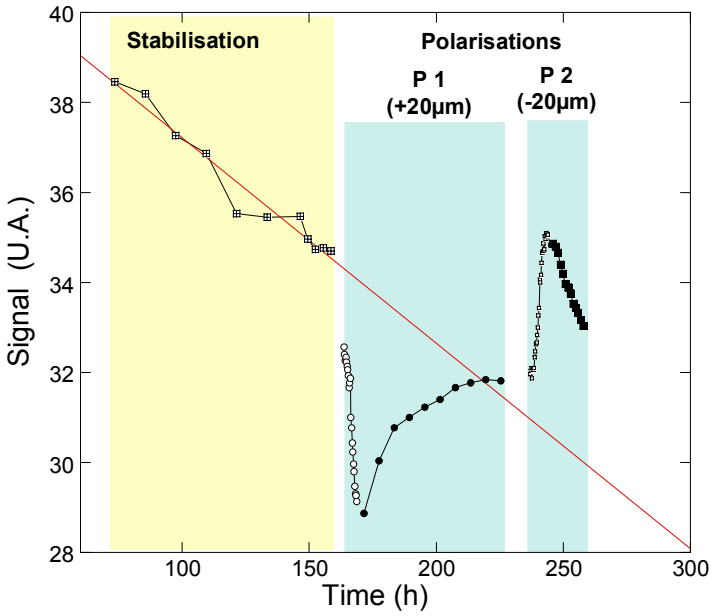


Figure 5 : Evolution du signal lumineux calculé à partir de la moyenne sur les niveaux de gris d'une sélection rectangulaire placée au centre de la cellule. En creux la période de polarisation et en plein la relaxation qui suit la polarisation. Une polarisation avec un courant positif (négatif) mène à un assombrissement (éclaircissement) de la cellule. En fin de polarisation le signal relaxe vers une valeur d'équilibre.

Compte tenu du fait que les barres d'erreurs sont ici très hautes (une unité représentant un niveau de gris ce qui représente notre sensibilité), l'allure à long terme du signal lumineux ne semble pas être particulièrement affecté par les polarisation successives. En effet on voit qu'après les écarts dus aux variations de concentration en cours de polarisation, la luminosité, en relaxant suffisamment longtemps, va vers des valeurs qui sont compatibles avec le prolongement d'une hypothétique continuation de la stabilisation initiale. Ceci implique que le fait d'avoir polarisé n'a en principe pas provoqué une dégradation supplémentaire de l'électrolyte.