

Cyclabilité de l'électrode de lithium

Jean-François Fauvarque* *professeur*

Le bas potentiel standard et la faible masse atomique de l'élément lithium le rendent particulièrement attrayant pour la réalisation de générateurs électrochimiques. En effet, 1 kg de lithium peut fournir 143 faradays soit 3 830 Ah. La malléabilité du lithium métal et la possibilité de le manipuler à l'air sec ont, de plus, facilité sa mise en œuvre industrielle.

La formation d'une couche de passivation superficielle, conductrice ionique par l'ion Li^+ de rayon ionique particulièrement faible, permet à l'électrode de lithium d'éviter l'autodécharge dans de très nombreux milieux non aqueux, et d'être cependant électrochimiquement active lorsque le générateur est sollicité. Cette particularité du lithium lui confère un avantage décisif pour la réalisation de générateurs primaires et secondaires par rapport à l'utilisation d'autres métaux tels que l'aluminium, le magnésium, ou le sodium, moins coûteux et qui seraient également attrayants par leur potentiel et leur masse atomique. Grâce à cette couche de passivation, le lithium permet la construction des générateurs primaires à la fois puissants, de grande capacité et durables. Un élément R20 Li / SOCl_2 commercial fournit typiquement plus de 12 Ah sous 1 A à plus de 3 V [1] soit 370 Wh/kg ou 700 Wh/dm³ et peut fournir des impulsions prolongées de 10 A sous 3 volts (une décharge complète sous 10 A provoquerait un échauffement excessif de la pile). Pour ce type de générateur, l'autodécharge est estimée voisine de 5 % de perte de capacité par an.

La petite taille de l'ion lithium lui permet non seulement de franchir la couche de passivation, mais aussi de s'intercaler réversiblement dans de nombreux composés, notamment des oxydes et des sulfures de métaux de transition. Il est donc possible de réaliser des générateurs secondaires où l'ion lithium transite réversiblement d'une électrode négative à base de lithium vers une électrode positive où il est intercalé. Il n'est donc pas nécessaire de

prévoir l'accumulation d'un sel de lithium dans l'électrolyte et le générateur secondaire peut contenir une quantité d'électrolyte aussi petite que le permet la technologie de montage ; on obtient ainsi une bonne énergie massique et volumique. La société Honeywell déclare réaliser un accumulateur à électrode négative en lithium et positive à base de CoO_2 possédant en format R20 les performances suivantes : 6 Ah à 4 volts sous 2 A, stockant 170 Wh/kg et capable de fournir 100 cycles [2].

La firme japonaise Sony commercialise maintenant des accumulateurs "lithium-ion" où l'ion lithium transite d'une électrode négative en carbone intercalant le lithium vers une électrode positive à base de CoO_2 . L'accumulateur est déclaré pouvoir effectuer plus de 1200 cycles : voir référence 64 dans [3].

La comparaison des chiffres concernant la cyclabilité montre clairement que l'électrode métallique en lithium cycle mal. Les constructeurs d'accumulateurs au lithium recommandent d'ailleurs de les charger à faible densité de courant.

L'électrode métallique de lithium est une électrode de première espèce et il est bien connu que la cyclabilité de ce type d'électrode est mauvaise. L'objectif de cet article est d'indiquer quelques raisons de cette mauvaise cyclabilité et les solutions utilisées pour y remédier. L'article se terminera en présentant les recherches concernant l'électrode de lithium de seconde espèce et les électrodes négatives à intercalation de lithium.

Modification volumique de l'électrode de lithium

Les variations volumiques des électrodes sont la cause principale de défaillance des accumulateurs, et tous les accumulateurs commercialisés, à l'exception de ceux au lithium métallique, utilisent des électrodes métalliques de seconde espèce, dont les variations de volume sont limitées autant que faire se peut. Le produit de décharge étant peu soluble, l'électrode métallique se reforme à peu près à l'endroit où elle a disparu lors de la décharge. La cyclabilité des électrodes négatives des accumulateurs alcalins suit l'ordre $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Fe}$ qui est l'ordre d'insolubilité croissante des hydroxydes en milieu alcalin.

* Laboratoire d'électrochimie industrielle, CNAM, 2, rue Conté, 75003 Paris.
Tél. : (1) 40.27.24.20. Fax : (1) 40.27.26.78.

La solubilité des zincates, responsable de la modification de la forme de l'électrode de zinc au cyclage, a empêché jusqu'ici le développement industriel des accumulateurs zinc-nickel. L'électrode à gaz hydrogène, dont la forme géométrique ne change pas, cycle presque indéfiniment, et la cyclabilité de l'accumulateur Ni-H₂ haute pression est limitée cette fois par les variations volumiques de l'électrode positive, qui sont faibles.

Il est même tout à fait surprenant qu'il soit possible de cycliser l'électrode de lithium dont les variations volumiques sont considérables en raison de la faible densité du lithium : 0,56 kg.dm⁻³. Par comparaison, la variation de volume lors de l'insertion du cation Li⁺ et d'un électron dans TiS₂ ou du graphite est faible : de l'ordre de 10 %.

Le volume occupé par les matières actives d'un accumulateur R20 Li-CoO₂ de 6 Ah subit donc en fonctionnement, une variation voisine de 2 cm³ pour un volume extérieur de 50 cm³. Cette variation est tout à fait considérable. Elle est presque négligeable pour un accumulateur Li-C/LiCoO₂ où les variations volumiques des électrodes se compensent.

Pour limiter les problèmes causés par cette variation de volume, Moli Energy construisait les éléments R6 ou R14, Li/MoS₂ en maintenant constamment en compression l'ensemble spiralé d'électrodes à l'intérieur du boîtier. La variation de pression à l'intérieur des électrodes était voisine de 150 psi (10,3 bar) au cours du cyclage, le lithium, malléable, se densifiait à la recharge, écrasé par un séparateur microporeux qui ne laissait pas passer les dendrites de lithium. Grâce à cela, un élément Molicel de format R14 offrait les performances suivantes : 500 cycles de 2 Ah entre 1,3 et 2,3 volts, décharge sous 840 mA, charge sous 280 mA [4]. La cyclabilité des accumulateurs Li/MoS₂ est probablement la meilleure de toutes celles des accumulateurs au lithium, confirmée en élément R6 par des mesures effectuées dans un laboratoire indépendant [5].

Passivation du lithium et consommation de l'électrolyte

D'une façon très générale, le dépôt et la redissolution électrochimiques de lithium sur une électrode inerte ne sont pas équilibrés au sens faradique du terme. Par exemple, sur la *figure 1*, la redissolution ne représente, en coulombs, que 60 % du dépôt. La non-faradicité peut être étudiée en mesurant l'évolution de la capacité d'une cellule symétrique lithium/lithium montée avec des collecteurs de courant inertes. La capacité d'une électrode de lithium, initialement égale à 100 mAh, cyclant avec un rendement faradique de 98 %, tombera à 50 mAh en 34 cycles [$0,5 = (0,98)^{34}$].

Pour maintenir une capacité nominale de 50 mAh pendant 300 cycles à 98 % de rendement faradique, il faut donc mettre en place ≥ 350 mAh de lithium de façon à pouvoir consommer 1 mAh de lithium à chacun des 300 cycles de 50 mAh. Ces chiffres sont typiques des performances des accumulateurs au lithium actuels : 300 cycles avec une capacité de négative totale 6 à 7 fois celle cyclée.

Ce phénomène a été interprété par E. Peled en faisant

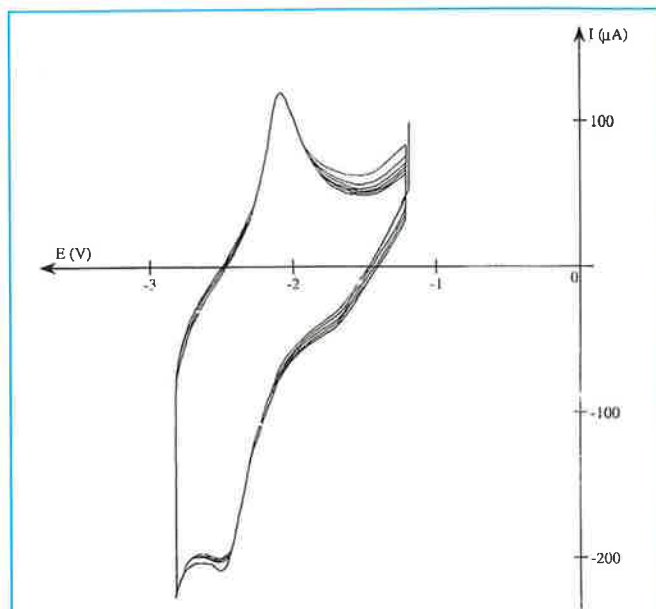


Figure 1 - Voltammétrie cyclique à 5mV/s de l'électrolyte LiCF₃SO₃/PC/référence Ag/AgCl.

intervenir la couche de passivation (Solid Electrolyte Interphase, SEI)[6].

Lors du dépôt, le lithium métallique se forme de façon plus ou moins dendritique et spongieuse. Les grains de lithium se recouvrent d'une couche de passivation qui les protège de l'attaque de l'électrolyte. Lors de la redissolution, celle-ci peut se produire sur certains grains, à l'endroit du contact avec le collecteur de courant, ce qui isole électriquement une partie du lithium métallique (*figure 2*) à chaque cycle.

En outre, la reconstitution de la couche de passivation consomme à chaque cycle un peu d'électrolyte, soit le solvant, soit le sel. Il est donc naturel que la cyclabilité de l'électrode de lithium soit limitée par la consommation de lithium ou par celle de l'électrolyte. La consommation

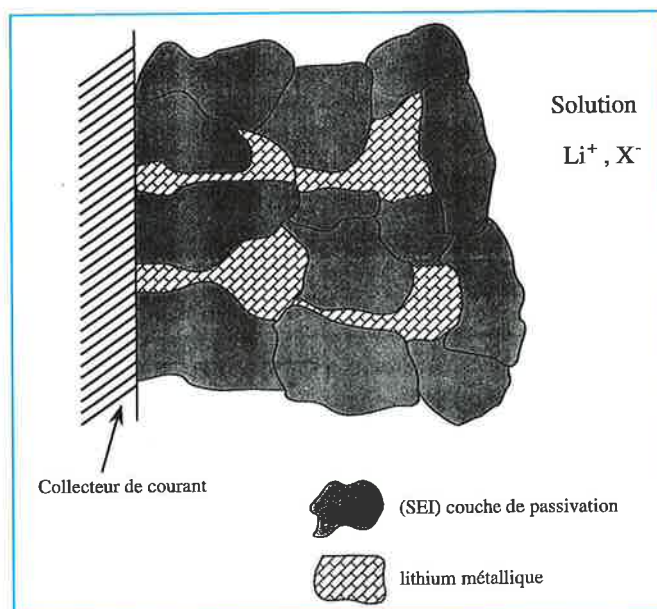


Figure 2 - Formation de la couche de passivation lors du dépôt de lithium (d'après [6]).

excessive d'électrolyte se traduit par une augmentation progressive de la résistance interne qui peut devenir trop élevée. Au démontage, il est facile de constater que le séparateur s'est asséché. La défaillance par consommation du lithium se traduit par une diminution progressive de la capacité cyclée quand la capacité de la négative a atteint, puis est tombée au-dessous de celle de la positive.

Ces deux modes de défaillance nécessitent l'introduction au montage de quantités excédentaires de lithium métal et d'électrolyte, au détriment de l'énergie massique (et volumique).

Dans le cas d'accumulateurs Li-TiS₂, il a été vérifié que l'électrode positive était toujours en bon état de fonctionnement après la défaillance des accumulateurs au bout d'environ 300 cycles [7].

Il est naturellement préférable de s'arranger pour que les quantités relatives de lithium et d'électrolyte soient calculées de telle façon que les limitations dues à l'un et l'autre apparaissent à peu près simultanément, pour éviter de mettre un excès inutile de lithium ou d'électrolyte.

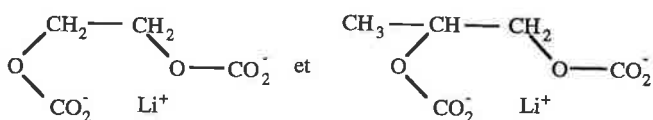
L'amélioration des performances passe naturellement par l'étude de la passivation du lithium et le choix raisonné de l'électrolyte.

D. Aurbach *et al.* ont publié récemment les résultats d'une étude sur la cyclabilité du lithium dans le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène [8] ; leurs principaux résultats sont résumés dans le *tableau I* :

Tableau I - Cyclabilité du lithium dans les carbonates d'éthylène et de propylène.

Sel	Concentration mol. dm ⁻³	Traitement additif	Faradicité %
LiAsF ₆	0,5	Néant	72 ± 3
LiAsF ₆	1	Néant	82 ± 3
LiAsF ₆	1,5	Néant	85 ± 3
LiAsF ₆	0,5 ; 1 ; 1,5	Al ₂ O ₃	96 ± 1
LiAsF ₆	1 ; 1,5	CO ₂	93 ± 1
LiClO ₄	1	Néant	72 ± 2
LiClO ₄	1	CO ₂	85 ± 1
LiClO ₄	1	Al ₂ O ₃	93 ± 1

Les meilleurs résultats (> 95% de faradicité) sont obtenus avec LiAsF₆ 1,5 M + PC, EC, ayant séjourné sur Al₂O₃. La couche de passivation est décrite comme contenant les espèces



qui se forment plus facilement en présence de CO₂, ou après stockage de l'électrolyte sur Al₂O₃.

La formation d'une couche de passivation constitue une protection du lithium qui modifie son potentiel d'abandon. Une électrode de lithium fraîchement coupée aura donc un potentiel négatif par rapport à une électrode protégée, mais cette différence de potentiel tendra à s'atténuer au fur et à mesure de la formation de la couche de passivation. M. Odziemkowski et D. E. Irish [9] ont examiné de cette façon la formation de la couche de passivation dans le THF en fonction du sel : LiBF₄, LiClO₄ et Li(CF₃SO₂)₂N ont un

comportement similaire, indiquant que l'anion du sel n'intervient pas dans la couche de passivation. LiAsF₆ présente un comportement particulier indiquant que la couche de passivation se forme au détriment de AsF₆⁻.

Effectivement les analyses physico-chimiques effectuées sur les éléments Li/LiAsF₆, Me-2THF/TiS₂ défaillants indiquent la présence de LiF et d'arsenic dans la couche de passivation.

Cette couche de passivation n'est pas réservée aux seuls électrolytes liquides. Elle se forme également avec les électrolytes solides polymères et augmente progressivement la résistance de l'accumulateur. Cependant, lors du passage du courant, la dissolution du lithium provoque la rupture mécanique de cette couche et la résistance électrique diminue. L'addition de particules solides d'aluminate de lithium ralentit la croissance de la couche de passivation [10].

Les fabricants de piles Li/SOCl₂ ont réussi à bien contrôler la nature et les propriétés de la couche de passivation, supprimant en particulier le retard à la mise en service observé sur les piles ayant été stockées longtemps sans servir. Il est vraisemblable que les études actuellement entreprises permettront de mieux comprendre et de maîtriser les propriétés de cette couche, de façon à limiter de plus en plus les consommations irréversibles de lithium et d'électrolyte.

Croissance dendritique du lithium

La croissance dendritique du dépôt électrochimique d'un métal à partir d'une solution d'un sel est un phénomène normal lié à l'importance du champ électrique au sommet de la dendrite. Les cations métalliques y sont attirés préférentiellement. Le lithium ne fait pas exception. Laissez libre d'agir, la croissance dendritique provoque la défaillance de l'accumulateur par création d'un court-circuit entre les masses actives positive et négative. Pour y remédier, une solution provisoire existe : l'utilisation de plusieurs couches de séparateur microporeux, type Celgard. Les dendrites de lithium pénètrent difficilement à travers ce type de séparateur, et la présence de plusieurs couches rend très peu probable l'existence de deux pores l'un en face de l'autre.

Malheureusement, la présence du séparateur microporeux introduit une résistance ohmique relativement importante, d'autant plus importante qu'il est plus efficace. Cette résistance limite sévèrement les performances en puissance et augmente substantiellement le coût du générateur. Ici encore un générateur bien conçu aura une probabilité équivalente de défaillir par court-circuit dendritique ou par consommation de l'électrolyte. Toute amélioration limitant la croissance dendritique du lithium se traduira donc par des performances améliorées et/ou une cyclabilité augmentée.

La croissance dendritique est bien connue des industriels de traitements de surface par dépôts électrochimiques. Elle se produit de préférence dans certaines zones du diagramme courant-potential de dépôt (*figure 3*).

Au voisinage du potentiel d'équilibre (zone 1) le courant est faible, la surtension est faible, il se forme peu de germes et le dépôt est formé de gros agrégats cristallins peu compacts.

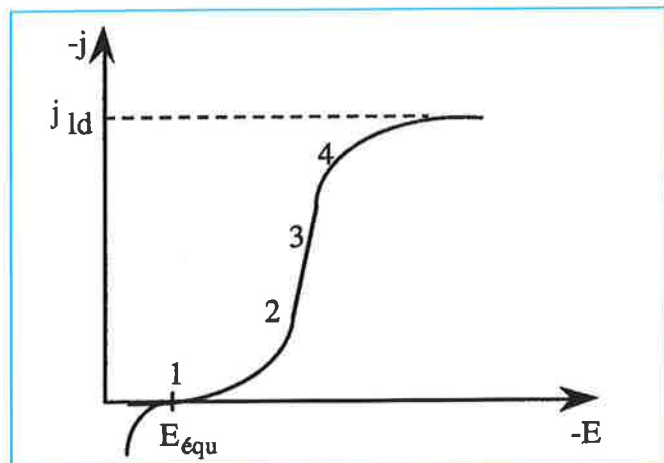


Figure 3 - Relation courant-potentiel au cours d'un dépôt métallique.

Dans la zone 3, le courant est proche de la limite diffusionnelle, le champ électrique au voisinage du dépôt est intense, et le dépôt naturellement dendritique, puis pulvérulent (zone 4).

Le dépôt n'est régulier que dans la zone 2. La surtension créée de nombreux germes cristallins et la croissance est raisonnablement compacte et polycristalline.

L'importance de la zone 2 dépend du courant d'échange J_0 de la loi de Butler-Volmer :

$$J = J_0 \left(\exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right)$$

qui ne doit pas être trop élevé, et de la valeur du courant limite de diffusion J_{ld} qui doit être aussi grande que possible.

La valeur du courant limite de diffusion J_{ld} est malheureusement liée directement à la conductivité de l'électrolyte, relativement faible dans le cas des accumulateurs au lithium, et au nombre de transport de Li^+ , souvent assez faible, mais sur lequel il est possible d'agir.

Pour empêcher la croissance dendritique tout en maintenant une surtension élevée au dépôt, les industriels des traitements de surface utilisent divers artifices :

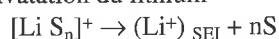
- Complexation du cation M^+ sous forme de complexe anionique $(M)_n^{(n-1)-}$ qui migre à l'opposé de la pointe de la dendrite sous l'effet du champ, empêchant le dépôt sur la pointe de la dendrite par appauvrissement local de la concentration en sel.
- Utilisation d'additifs, de brillanters, etc., tensio-actifs particuliers qui favorisent la nucléation et bloquent les sites de croissance.

Cette dernière méthode est utilisée dans l'électrode négative des accumulateurs au plomb, qui contient un additif, dérivé lignosulfonique, appelé *expandeur*, qui empêche l'agglomération des grains de plomb.

Cependant la lutte contre la croissance reste encore, pour une bonne part, empirique, mais pourrait progresser en fonctions de recherches menées selon les axes suivants.

Action sur le courant d'échange

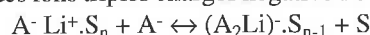
La cinétique de la réaction $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ métal à la surface de l'électrode dépend de deux facteurs : en premier lieu, la cinétique de désolvatation du lithium



puis celle de la migration de Li^+ à l'intérieur de la couche, d'électrolyte solide (SEI) jusqu'au contact du métal. Outre les actions possibles sur la nature de la couche de passivation l'expérimentateur peut jouer sur la solvataion du lithium qui doit être suffisamment forte mais pas trop, pour éviter la co-intercalation du solvant. L'étude de la solvataion du cation Li^+ en mélange de solvants et celle de la cinétique d'échange de solvants est encore trop peu avancée et pourrait apporter des informations utiles. Pour l'instant le constructeur se contente surtout de recommander la recharge à une densité de courant optimale, malheureusement assez faible en général (0,5 à 1 mA/cm²), ce qui interdit la recharge rapide des accumulateurs au lithium (recharge en 8 heures en général).

Action sur la nature des espèces migrantes.

Il n'est pas souhaitable que le nombre de transport de Li^+ soit trop faible, car cela diminue sensiblement la valeur du courant limite de diffusion. Pour limiter la concentration de Li^+ à la pointe de la dendrite, mieux vaudrait incorporer Li^+ dans un ion triple de charge négative. A concentration élevée, une part importante du sel en électrolyte est sous forme de paire d'ions. Si l'anion peut entrer en compétition avec le solvant, il peut former des ions triples chargés négativement :



La présence de tels ions triples doit pouvoir ralentir la croissance dendritique et augmenter la cyclabilité et/ou la vitesse de recharge.

Limitation de la capacité surfacique de l'électrode positive

Dans un accumulateur au lithium, la quantité d'électrolyte est faible, et le lithium qui se dépose sur la dendrite vient de l'électrode positive, d'un site d'autant plus éloigné que la capacité surfacique de la positive est faible.

En effet un ion Li^+ très éloigné de la dendrite accède plus facilement à un creux voisin de l'électrode de lithium qu'au sommet de la dendrite éloignée, à condition cependant que la conductivité ionique dans l'électrode positive ne soit pas supérieure à celle de l'électrolyte. Cette condition est généralement satisfaite.

La limitation de la capacité surfacique de l'électrode positive aux environs de 4 à 8 mAh/cm² permet effectivement de limiter les problèmes de croissance dendritique associée au choix judicieux de l'électrolyte et d'additifs éventuels.

Autodestruction des dendrites

La cyclabilité exceptionnelle du lithium observée dans certains électrolytes solides polymères proviendrait d'un facteur supplémentaire : l'autodestruction des dendrites [11]. Les auteurs proposent une explication assez particulière. Il est connu que les solutions de sels de lithium dans les éther-oxydes peuvent stabiliser la formation d'électrons solvatés. Ceux-ci seraient formés sous l'effet du champ électrique à la pointe de la dendrite, créant un court-circuit électronique local provoquant la dissolution de la dendrite. L'argument des auteurs est étayé par l'observation visuelle de colorations particulières à la pointe des dendrites. En outre, la faible densité de courant et

la faible capacité surfacique des accumulateurs au lithium à électrolyte solide polymère sont d'autres facteurs favorables à la cyclabilité.

Électrodes de lithium de seconde espèce

Le lithium formant de nombreux composés peu solubles, il était naturel d'essayer de faire fonctionner des électrodes de lithium de seconde espèce où l'électrode négative est constituée d'un mélange de métal et de son produit d'oxydation insoluble. Malheureusement, les résultats sont encore très limités. Les principaux axes de recherche ont concerné les moyens de rendre rechargeables les piles au lithium les plus puissantes : pile Li/SO₂ et pile Li/SO₂Cl₂.

Pile Li/SO₂ rechargeable

Li⁺ forme avec l'anion S₂O₄⁼ un sel très peu soluble Li₂S₂O₄ qui constitue la couche de passivation de la pile Li/SO₂.

Pour rendre la pile rechargeable, il faut ajouter à SO₂ liquide un électrolyte compatible, soit LiAlCl₄, soit (R₄N⁺)₂S₂O₄²⁻, avec un cosolvant du carbonate de propylène par exemple. Ce type d'accumulateur a été très étudié chez Ballard Battery Systems Corporation [12].

Une autre possibilité consiste à utiliser, dans cet électrolyte, une positive rechargeable par exemple CuCl₂.

Malgré de nombreuses années de recherche, ces systèmes n'ont pas encore abouti à des accumulateurs fiables et bien cyclables.

Pile - LiSO₂Cl₂ rechargeable.

La rechargeabilité du système LiAlCl₄/POCl₃ a été découverte par hasard en 1972 par Heller, French et Haugjaa. Le fonctionnement d'un tel accumulateur était cependant limité par la faible solubilité du chlore. Cependant, dès 1969, J.-P. Gabano avait essayé d'obtenir une pile rechargeable Li/Cl₂ en utilisant LiAlCl₄/SO₂Cl₂ comme électrolyte [1]. Les difficultés techniques conduisirent à abandonner cette pile au profit de la pile primaire Li/SOCl₂, où SOCl₂ se réduit en 1/2(S + SO₂) + 2 Cl⁻, sans possibilité de recharge.

Par contre le système Li/SO₂Cl₂, où SO₂Cl₂ qui est réduit en SO₂ + 2 Cl⁻ est en principe rechargeable et a fait l'objet d'études en ce sens. Citons en particulier les études conduites au Lesco par l'équipe de R. Messina [13] qui a étudié la cyclabilité de l'électrode de lithium dans le milieu LiAlCl₄/SO₂Cl₂.

L'avenir d'un tel accumulateur dépendra de la résolution de problèmes techniques (corrosion en particulier) qui ont jusqu'ici retardé la construction, même des piles primaires, capacitives et puissantes, mais assez dangereuses à utiliser.

Électrodes négatives à intercalation de lithium

Actuellement les constructeurs soucieux d'obtenir une électrode négative cyclant bien, à base de lithium, essayent de préférence la mise en œuvre de composés analogues aux composés d'intercalation du lithium. Une revue récente fait le point sur ce sujet [3].

Alliages métalliques

L'alliage lithium-aluminium, de teneur maximale : une mole de lithium pour une mole d'aluminium, est toujours très utilisé. On le trouve dans les générateurs boutons 2020, 3 mAh, Li-Al/électrolyte organique/polyaniline, de la firme japonaise Bridgestone. Il est envisagé pour les accumulateurs fonctionnant à haute température Li-Al/sel fondu/FeS, que Saft America développe pour le véhicule électrique. De nombreux laboratoires industriels ont utilisé cet alliage pour fabriquer des éléments tests. Cet alliage présente une tension fixe, par rapport au lithium, de + 300 mV, et cycle bien. Sa capacité volumique est voisine de 1280 Ah/dm³, à peu près les deux tiers de celle de l'électrode de lithium métal. L'électrode de lithium métallique étant utilisée de façon très surcapacitive, 5 ou 6 fois, il y a donc, en général, un avantage volumique à utiliser l'électrode de lithium-aluminium pour la même capacité nominale. La perte de performances est plus sensible au niveau de la capacité massique (le cinquième de celle du lithium) et de l'énergie massique, à cause des 300 mV perdus.

Beaucoup d'autres alliages métalliques du lithium ont été envisagés, avec le plomb, les alliages de Wood, le silicium, Mg₂Si, ainsi que l'insertion du lithium dans les polymères conducteurs : polyacétylène, polyparaphénylène, polythiophène... Ces différents matériaux ont été envisagés pour améliorer la durée de vie de l'électrode négative, car l'électrode de lithium-aluminium se dégrade progressivement, probablement à cause des variations de volume sous l'effet de l'entrée de l'ion lithium dans le réseau de l'aluminium, provoquant un changement de phase, morphologiquement irréversible.

Composés lithium-carbone

La tendance actuelle vise à l'utilisation des composés d'insertion lithium-carbone. Les composés d'insertion du lithium dans le graphite sont connus depuis très longtemps et étudiés en électrochimie depuis vingt ans (Herold 1975). Ils ont paru inutilisables à l'époque car l'électrode de graphite se désagrègeait au cyclage, cela pour deux raisons : le graphite pur est trop fragile et les solvants organiques utilisés s'inséraient en même temps que le lithium, ce qui provoquait un gonflement inacceptable des plans graphitiques. Ces problèmes ont été résolus en utilisant des solvants mieux adaptés et des carbones partiellement graphitiques.

Ainsi Sony a développé une batterie "lithium ion", Li-C/Li_xCoO₂, destinée aux applications portables, capable de fournir 1200 cycles au régime C/2.

L'intercalation ne peut aller au-delà de LiC₆, ce qui représente 340 Ah/kg au maximum, pour un potentiel compris entre 0 et 300 mV par rapport au lithium. Cette électrode se passive comme le lithium métallique, mais ne subit pas de modification de forme trop importante ; les ions Li⁺ y sont relativement mobiles, ce qui autorise charge et décharge rapides. La société Saft envisage de l'adapter à la réalisation de générateurs modèles de grande capacité (100 Ah) en vue d'une application au véhicule électrique. L'énergie massique serait supérieure à 100 Wh/kg.

Conclusion

L'amélioration de la cyclabilité de l'électrode de lithium constitue un défi majeur posé aux industriels fabriquant les générateurs électrochimiques performants. Un objectif souhaité serait d'atteindre 1000 cycles. Cet objectif se heurte aux difficultés suivantes : modification du volume et de la forme de l'électrode de lithium métallique, consommation excessive d'électrolyte lors de la formation de la couche de passivation et croissance dendritique du lithium. Les améliorations apportées au fonctionnement de ces générateurs sont, d'une part, technologiques : électrodes minces, de faible capacité surfacique, rechargées à faible densité de courant, séparateur microporeux ; d'autre part, chimiques : choix du solvant et des sels. Ces choix ont permis la réalisation de petits générateurs rechargeables à électrodes de lithium métallique, de grande capacité volumique et massique (> 150Wh/kg), mais de cyclabilité encore limitée (200 à 500 cycles).

Pour obtenir une meilleure cyclabilité, les recherches se poursuivent dans deux directions : d'une part l'utilisation d'électrodes de lithium de seconde espèce, direction qui n'a pas encore rencontré beaucoup de succès et, d'autre part, utilisation d'alliages de lithium ou de composés d'intercalation. Cette direction est actuellement prometteuse, aussi bien la voie lithium-aluminium bien adaptée aux petits générateurs, que la voie lithium-carbone mieux adaptée aux générateurs de grande taille.

Bibliographie.

- [1] Schlaikjer C.R., Lithium-oxyhalide cells in *Lithium Batteries*, J.-P. Gabano Editeur, Academic Press, 1983.
- [1 bis] Heller, French et Haugjaa *J. Chem Phys.*, 1972, 56, 2368, cité dans [1]
- [2] Beard K.W., 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings p. 160-163.
- [3] Fauteux D., Koksang R., *J. Applied Electrochem.*, 1993, 23, 1-10.
- [4] Wainwright D., Shimizu R., *J. Power Sources*, 1991, 34, 31-88.
- [5] Murphy T.C., Cason-Smith D.M., James S.D., Smith H., 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings p. 176-180.
- [6] Peled E, Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolyte for Lithium Battery Systems, in *Lithium Batteries*, J. P. Gabano Editeur, Academic Press, 1983.
- [7] Shen D.H. *et al.*, 35th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 22-25 juin 1992, Proceedings, p. 319-322.
- [8] Aubrach D. *et al.*, *J. Electroanal Chem*, 1992, 339, 451-471.
- [9] Odziemkowski M., Irish D.E., *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 3063-3074.
- [10] Croce F., Gerace F., Scrosati B., 35th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 22-25 juin 1992, Proceedings p. 267-270.
- [11] Gauthier M. *et al.*, Solid Polymer Electrolyte Batteries, in *Polymer Electrolyte Reviews*, tome 2, J. R. Mc Callum et C. A. Vincent Editeurs, Elsevier Applied Science, 1989.
- [12] Voir les articles consacrés à ce sujet in 34th Intern. Power Sources Symposium, Cherry Hill, New Jersey, 25-28 juin 1990, Proceedings, p. 181-184, 185-190, 191-194.
- [13] Aubay M., Lojou E., Messina R., Communication CO 9.6 aux Journées d'Électrochimie, Grenoble, 7-10 juin 1993.

Dessin - Modélisation
Intégration des informations

ChemOffice

Disponible en français*
Bientôt sous Windows !

*CSC ChemDraw / Plus uniquement



CSC ChemOffice Plus 2.0
Dessin, modélisation & informations
Nouveau ! Inclut *ChemDraw Plus*, *Chem3D Plus* et *ChemFinder Plus*. Créez des documents avec structures, réactions chimiques, modélisation 3D et calculs (analyses élémentaires, minimisation d'énergie, PM, etc.). La recherche des données s'effectue directement selon plusieurs modes. Intégration parfaite des logiciels.

CSC ChemDraw Plus 3.1
Dessin de structures chimiques

Ce logiciel dispose d'outils particuliers pour la génération de structures et de réactions chimiques. *CSC ChemDraw* comprend notamment les options : liaisons "intelligentes", outils d'identification des atomes, modèles, symboles des réactions, orbitales, 41 types de flèches, arcs, courbes de Bézier et génération de tableaux. En version *Plus*, il offre la couleur, des modèles personnalisables et d'autres formats de fichiers.

CSC Chem3D Plus 3.1
Modélisation moléculaire

Ce logiciel donne accès instantanément à la 3ème dimension directement à partir d'un document *ChemDraw*. Il inclut aussi la minimisation d'énergie, la dynamique moléculaire, la couleur, l'animation en temps réel, la conversion de 2D en 3D sous différents formats, etc.



Distributeur exclusif
Editeur des versions françaises
43 ch. du vieux chêne 38240 Meylan
Tél : (16) 76 41 85 05

Belgique
02/534 45 35

Suisse
032/23 54 65