

Titre: Développement d'électrolytes de sels fondus pour une pile
Title: rechargeable lithium-aluminium/sulfure de fer

Auteur: Sylvie Lafrenière
Author:

Date: 1999

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lafrenière, S. (1999). Développement d'électrolytes de sels fondus pour une pile rechargeable lithium-aluminium/sulfure de fer [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8722/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8722/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oumarou Savadogo, & Govindasamy Tamizhmani
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTROLYTES DE SELS FONDUS POUR UNE PILE
RECHARGEABLE LITHIUM-ALUMINIUM/SULFURE DE FER**

SYLVIE LAFRENIÈRE

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)**

DÉCEMBRE 1999



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53585-1

Canadä

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTROLYTES DE SELS FONDUS POUR UNE PILE
RECHARGEABLE LITHIUM-ALUMINIUM/SULFURE DE FER**

présenté par: **LAFRENIÈRE Sylvie**

en vue de l'obtention du diplôme de : **Maîtrise ès sciences appliquées**

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PELTON Arthur, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TAMIZHMANI Govindasamy, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

M. RIGAUD Michel, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ;

CANMET- Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CETC), en particulier Mme Stéphanie Lines, pour le support financier et le Laboratoire de recherche en diversification énergétique (LRDEC) où les travaux ont été réalisés.

M. Tamizhmani (LRDEC) et M. Savadogo (Polytechnique) pour leurs judicieux conseils et le Dr. Das Gupta d'Electrofuel Manufacturing Company pour les discussions techniques.

Le personnel du LRDEC, en particulier M. Kim Ah-You, M. Georges Veilleux (INRS Énergie) et M. Patrice Chartrand (CRTC, Polytechnique) pour leur aide.

RÉSUMÉ

La cellule bipolaire LiAl/FeS₂ développée par Argonne National Laboratory au début des années '90 est constituée d'un électrolyte de sels fondus, LiCl-LiBr-KBr, enrichi en LiCl par rapport à la composition eutectique, d'une électrode négative composée d'un alliage biphasé de lithium et d'aluminium, d'une électrode positive de sulfure de fer et d'un séparateur d'oxyde de magnésium. La pile élaborée par ANL à partir de la cellule LiAl/FeS₂ dépasse plusieurs des objectifs à moyen terme de l'USABC (U.S. Advanced Batteries Consortium), un organisme dédié au développement de piles rechargeables applicables aux véhicules électriques. Avec une énergie spécifique de 151,7 Wh/kg, une puissance spécifique de 341,4 W/kg et une durée de cycles ayant atteint 1000 cycles, la pile développée par ANL présente les caractéristiques essentielles pour une application comme les véhicules électriques.

Les piles LiAl/FeS₂ évaluées au LRDE en 1995 étaient caractérisées par le déclin de la capacité avec la progression du nombre de cycles de charge/décharge. Le déclin de la capacité de ces modules pouvait avoir été causé par l'instabilité thermique et la dégradation des matériaux de la pile si on considère que la température d'opération de la pile était 450°C. Aussi, les résultats de l'analyse *post-mortem* du module 14 ont démontré que la décomposition de l'électrode positive, FeS₂, est une cause de ce phénomène.

Le développement d'un électrolyte dont la température du liquidus ou la température de l'eutectique est inférieure à 250°C, riche en lithium et possédant une conductivité élevée pouvait alors avantageusement remplacer l'électrolyte original de la pile, LiBr-KBr-LiCl (32,5-33,5-34 %molaires), à condition d'être compatible chimiquement et

électrochimiquement avec les électrodes de la pile.

La température de fusion (T_f), ou du liquidus (T_l) et du solidus (T_s), ou la température de l'eutectique (T_e), des électrolytes choisis suite à la revue de la littérature a été mesurée en utilisant un calorimètre différentiel à balayage de Seiko (DSC). Afin de vérifier leur stabilité thermique, les électrolytes ont aussi été soumis à plusieurs cycles de fusion/cristallisation. Lors du dernier cycle, l'électrolyte était maintenu à l'état fondu pendant une durée de 24 heures, soit à une température supérieure de 50°C à la température du solidus ou de l'eutectique. L'échantillon refroidi jusqu'à la température ambiante était pesé entre chaque cycle. Sauf pour les électrolytes testés à l'École Polytechnique de Montréal, la chambre d'analyse était purgée avec de l'argon UHP à un taux de 150 ml/min tout au long de l'expérience.

Pour mesurer la conductance avec la technique d'impédance-ac, des électrodes de platine ont été nettoyées par électropolissage (100 cycles de 0,2V à 1,2V à une vitesse de 8 mV/s) dans une solution d'acide sulfurique 0,5M, puis leur surface de contact a été augmentée par un placage de platine à partir d'une solution d'acide chloroplatinique. La conductance des électrolytes a été déterminée à 1kHz dans un réacteur de quartz à l'aide d'un système de mesure d'impédance constitué d'un potentiostat (PAR 273A de EG&G), d'un amplificateur de fréquences (EG&G modèle 5210), d'une interface de communication et d'un logiciel d'impédance (M388 de EG&G). La constante de la cellule a été mesurée à l'aide d'une solution de KCl 4,5M à 35°C.

La stabilité électrochimique des électrolytes a été évaluée en utilisant un logiciel de

voltammétrie cyclique (M270 de EG&G) et une électrode de référence Ag/AgCl solide (80 cycles de -0.9V à -2,8V vs Ag/AgCl à une vitesse de 100 mV/s).

La stabilité chimique a été vérifiée par spectroscopie photoélectronique des RX ou XPS (Perkin-Elmer) en utilisant la source d'aluminium K-alpha et en comparant les spectres obtenus à partir de cristaux frais et recristallisés de mélanges électrolyte-FeS2, l'électrolyte étant maintenu à l'état fondu pendant 24 heures à 320 °C avant d'être recristallisé.

Les électrolytes suivants, LiBr-KBr-LiCl (32,5-33,5-34 %mo.)+10%LiNO₃ (%w/w), LiBr57%-KBr42%-LiF1%+10%LiNO₃ (%w/w) LiNO₃42%-KNO₃58%, LiNO₃80%-LiCl20%, LiNO₃95%-LiF5% (%mo.) et LiAlCl₄, rencontrent tous le critère de température (T_f, T_I ou T_e ≤ 250°C) et sont stables thermiquement. Ces derniers ont donc été retenus pour la mesure de la conductance et la vérification de la stabilité électrochimique.

La conductance de LiBr32,5%-KBr33,5%-LiCl34% mesurée avec le montage expérimental concorde avec les valeurs tirées de la littérature, la valeur obtenue étant de 1,27 S/cm à 398°C. L'examen des courbes de la conductance en fonction de la température montre que la chute de conductance observée pour les autres électrolytes est due principalement à l'abaissement de la température du sel fondu et que la modification de la composition de l'électrolyte de la pile aurait un effet limité sur la valeur de la conductance. La conductance de LiBr-KBr-LiCl (32,5-33,5-34 %molaire)+10%LiNO₃ est de 0,53 S/cm à 294°C, soit une baisse de 59% et celle de LiNO₃95%-LiF5% (% mo.) est de 0,68 S/cm à 296°C, soit une baisse de 48% par rapport à l'électrolyte original. Aussi, même avec cette chute, la conductance des l'électrolytes est encore de 3 ordres supérieure à celle des électrolytes

organiques ou polymériques. Pour ce qui est de l'électrolyte LiAlCl_4 , la conductance atteint 0,407 S/cm à 290°C. Ces résultats permettent d'affirmer que le remplacement de LiBr-KBr-LiCl par un de ces électrolytes ne modifierait pas la résistance de l'électrolyte de manière excessive.

Les résultats obtenus au XPS démontrent la réactivité des électrolytes contenant des nitrates avec le sulfure de fer. En effet, la différence entre la valeur de l'énergie de liaison pour le fer et le soufre des échantillons frais et recristallisés est importante. L'énergie de liaison du fer dans FeS_2 est passée de 706,2 pour l'échantillon frais de l'électrolyte 2 à 708,3 pour l'échantillon recristallisé. La différence d'énergie de liaison pour le soufre dans FeS_2 entre les échantillons frais et recristallisé est de 7,8 eV. Aussi le même phénomène a été observé pour le fer et le soufre dans les échantillons constitués d'un mélange de LiNO_3 et FeS_2 . Dans ce cas la variation de l'énergie de liaison du fer et du soufre dans FeS_2 entre les échantillons frais et recristallisés a été de 1,8 eV et de 8,8 eV respectivement. Les nitrates fondus ne sont donc pas compatibles chimiquement avec l'électrode positive et ne peuvent pas remplacer l'électrolyte LiBr-KBr-LiCl dans la pile LiAl/FeS_2 .

Les résultats obtenus au XPS avec les échantillons de FeS_2 dans LiAlCl_4 permettent de croire à la stabilité chimique de cet électrolyte par rapport à l'électrode positive. La variation d'énergie de liaison entre les échantillons frais et recristallisés est négligeable pour des spectres du fer et du soufre dans FeS_2 ainsi que pour ceux du lithium, de l'aluminium et du chlore dans LiAlCl_4 . Toutefois l'effet de charge au XPS étant important et difficile à évaluer, il serait nécessaire d'utiliser le système de calcul thermochimique F.A.I.T. ainsi

qu'une autre méthode de caractérisation, par exemple la diffraction des RX, afin de confirmer la stabilité chimique du LiAlCl_4 par rapport à l'électrode de sulfure de fer.

Finalement, la stabilité électrochimique du LiAlCl_4 a été évaluée en cyclant le sel fondu à 290°C entre un potentiel de -2,8V et vs -0,9V Ag/AgCl (solide) à une vitesse de 100 mV/s à raison de 10 cycles continus. Sauf pour le premier cycle des huit séries de 10 cycles, aucun pic n'a été observé. L'électrolyte est donc stable dans cette fenêtre de potentiel. Le pic observé à un potentiel de -1,8V vs Ag/AgCl lors du premier cycle est probablement causé par la déposition de l'aluminium contenu dans les traces d' AlCl_3 formé lors de la préparation du LiAlCl_4 .

Selon la littérature, la fenêtre de stabilité de cet électrolyte à l'état solide est bornée par des potentiels de -1,5V et 1,0V vs Ag/AgCl (1,3V et 3,8V vs LiAl). Puisque les propriétés physiques et électrochimiques du sel fondu sont différentes de celles du sel à l'état solide, la fenêtre de stabilité électrochimique reste à confirmer pour le LiAlCl_4 à 290°C.

Advenant le cas où la stabilité chimique et électrochimique du LiAlCl_4 à 290°C par rapport aux électrodes de la pile LiAl/FeS_2 serait confirmée par des travaux ultérieurs, cet électrolyte pourrait alors avantageusement remplacer l'électrolyte original de la pile développée par Argonne National Laboratory.

ABSTRACT

The LiAl/FeS₂ bipolar cell developed by Argonne National Laboratory in the early '90's is composed of a molten salt electrolyte, LiBr-KBr-LiCl, LiCl enriched with respect to eutectic composition, a biphased lithium-aluminium alloy negative electrode, an iron disulfide positive electrode and a magnesium oxide separator. This LiAl/FeS₂ battery developed by ANL exceeds many of USABC's (U.S. Advanced Batteries Consortium) mid-term objectives. The USABC is an organization devoted to the development of rechargeable batteries for electric vehicles. With a 151.7 Wh/kg specific energy, a 341.4 W/kg specific power and a 1000 cycle lifetime, LiAl/FeS₂ battery reach essential characteristics for electric vehicles applications.

LiAl/FeS₂ battery modules evaluated at LRDE in 1995 indicated a capacity decline as the charge/discharge cycling progressed as well as a limited cycle lifetime (<150 cycles). The modules capacity decline could be caused by thermal instability and battery materials degradation if we consider that battery operation temperature was 450°C. *Postmortem* analysis of a module has shown that decomposition of the positive electrode FeS₂ could explain this phenomenon.

Development of a lithium-rich electrolyte characterized by melting, eutectic or liquidus temperature below 250°C and a high conductivity could then advantageously replace the original battery electrolyte, LiBr-KBr-LiCl (32,5-33,5-34 % mol.), on the condition that it is both chemically and electrochemically compatible with battery electrodes.

The melting point (T_f), liquidus temperature (T_l), solidus temperature (T_s), or eutectic

temperature (T_e) of further chosen electrolytes from literature review have been measured using a differential scanning calorimeter (DSC). In order to verify their thermal stability, electrolytes have been subjected to many melting-crystallization cycles. During the final cycle, electrolytes were kept molten for 24 hours at a temperature 50°C superior to solidus temperature or eutectic temperature. The samples were cooled to ambient temperature and weighed after each cycle. Except for electrolytes evaluated at École polytechnique de Montréal, the analysis chamber was purged during all the experiments using argon UHP and a 150 ml/min purge rate.

In order to measure the conductance using an ac-impedance technique, platinum electrodes have been cleaned by electro polishing in a 0.5M sulfuric acid solution (100 cycles from 0.2V to 1.2V at a sweep rate of 8mV/s) and electrode's surface contact area has been increased by a platinum plating using a chloroplatinic acid solution. The electrolytes' conductance has been determined at 1 kHz in a quartz reactor using an impedance measurement system in conjunction with a potentiostat (PAR 273A EG&G), a lock-in amplifier (EG&G 5210 model), a communication interface and an impedance software (M388 EG&G). The cell constant has been measured in a 4.5M KCl solution at 35°C .

The electrochemical stability of the electrolytes has been evaluated using cyclic voltammetry software (M270 EG&G) and a solid Ag/AgCl reference electrode (80 cycles from -0.9V to -2.8V vs Ag/AgCl at a 100mV/s sweep rate).

The electrolyte's chemical stability has been evaluated using x-ray photoelectron

spectroscopy (XPS) and an aluminium K-alpha source. Spectras obtained with fresh electrolyte- FeS_2 mixtures and recrystallized electrolyte- FeS_2 mixtures have been compared. These mixtures were maintained molten for 24 hours at 320°C and cooled before measurements took place.

The following electrolytes, LiBr-KBr-LiCl (32.5-33.5-34 %mol.)+10% LiNO_3 (%w/w), LiBr57%-KBr42%-LiF1%+10% LiNO_3 (%w/w) LiNO_3 42%- KNO_3 58%, LiNO_3 80%-LiCl20%, LiNO_3 95%-LiF5% (%mol.) and LiAlCl_4 , all meet temperature criterium (T_f or $T_e < 250^\circ\text{C}$) and are thermally stable. These electrolytes have been held for conductance measurements and electrochemical stability evaluation.

Experimental conductance measurements for LiBr32.5%-KBr33.5%-LiCl34% are in agreement with literature values; the obtained value being 1.27 S/cm at 398°C. Conductance vs temperature curves shows that conductance drop for all electrolytes is principally due to the lowering in the molten salts temperature. Thus, the electrolyte's composition modification has a limited effect on conductivity values. Conductance of LiBr-KBr-LiCl (32.5-33.5-34 %molar)+10% LiNO_3 is 0.53 S/cm at 294°C, a 59% drop with respect to the original electrolyte while the conductance of LiNO_3 95%-LiF5% (% mo.) is 0.68 S/cm at 296°C, a 48% drop. Considering these results, the electrolytes conductance is around one thousand times superior with respect to organic or polymeric electrolytes conductances. In the case of LiAlCl_4 , conductance values reached 0.407 S/cm at 290°C. These results allow LiBr-KBr-LiCl substitution by one of these electrolytes without modifying the electrolytes cell resistance in an excessive manner.

XPS results demonstrate the reactivity of iron disulfide with nitrates electrolytes. Indeed, the difference in binding energy values for iron and sulfur between fresh and recrystallized samples is important. Iron binding energy in FeS_2 has shifted from 706.2 (fresh sample of electrolyte 2) to 708.3 (recrystallized sample of electrolyte 2). Values of sulfur binding energy in FeS_2 for fresh and recrystallized samples shows a variation of 7.8 eV. Furthermore, the same phenomenon has been observed for iron and sulfur in LiNO_3 and FeS_2 mixture. For the last, iron and sulfur in FeS_2 binding energies differ between fresh and recrystallized samples by 1.8 eV and 8.8 eV respectively.

XPS results for the $\text{FeS}_2/\text{LiAlCl}_4$ mixture allows us to believe that this mixture is chemically stable. Binding energy values for fresh and recrystallized mixtures are similar on iron and sulfur in FeS_2 spectra, as well as for lithium, aluminium and chlorine in LiAlCl_4 spectra. However, charge effects at XPS are important and difficult to evaluate. Thus, it is necessary to use the system of thermochemical calculus F.A.C.T and another characterization method, RX diffraction for example, in order to confirm the chemical stability of LiAlCl_4 with respect to iron disulfide electrode.

Finally, the LiAlCl_4 electrochemical stability has been evaluated by cycling the molten salt maintained at 290°C between -2.8V and -0.9V vs Ag/AgCl (solid) at a 100 mV/s sweep rate for ten continuous cycles. Except for the first cycle of eight series of 10 cycles, no peak has been observed. Therefore the electrolyte is stable in this potential window. The observed peak at a potential of -1.8V vs Ag/AgCl during the first cycle was possibly due to an aluminium deposition coming from an AlCl_3 trace impurity formed during the LiAlCl_4 preparation.

According to literature, the stability window of this electrolyte at solid state is limited by potential values of -1.5 and 1.0V vs Ag/AgCl (1.3V and 3.8V vs LiAl). Since physical and electrochemical properties of molten salts are different from those of solid state salts, the electrochemical stability window is to be confirmed for LiAlCl₄ at 290°C.

If a case arises where chemical and electrochemical stability of LiAlCl₄ at 290°C with respect to LiAl and FeS₂ electrodes is confirmed by future works, this electrolyte could then advantageously replace the original electrolyte in the battery developed by Argonne National Laboratory.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	x
TABLE DES MATIÈRES.....	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES.....	xviii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Piles en développement destinées aux véhicules électriques.....	4
1.2 Fonctionnement des piles rechargeables au lithium.....	5
1.3 Description de la pile rechargeable LiAl/FeS ₂	8
1.4 Électrolytes de lithium.....	11
CHAPITRE 2: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	19
2.1 Analyse <i>post-mortem</i> avec spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS, SEM).....	19
2.2 Comportement et stabilité thermique avec le calorimètre différentiel à balayage (DSC).....	21
2.3 Mesure de la conductance avec la technique d'impédance-ac.....	23
2.4 Stabilité chimique vs FeS ₂ avec spectrométrie photoélectronique des RX (XPS).....	30

2.5 Stabilité électrochimique avec voltammetrie cyclique.....	31
2.6 Pureté et conservation des sels de lithium.....	32
CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	35
3.1 Analyse <i>post-mortem</i> du module 14.....	35
3.2 Comportement et stabilité thermique des électrolytes.....	44
3.3 Conductance des électrolytes.....	53
3.4 Stabilité chimique des électrolytes vs FeS ₂	61
3.5 Stabilité électrochimique des électrolytes.....	69
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	73
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	76
BIBLIOGRAPHIE.....	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Critères de l'USABC pour les piles destinées aux véhicules électriques...	4
Tableau 1.2	Principales réalisations du programme de l'USABC en date du 12/95.....	5
Tableau 1.3	Température de fusion et conductivité de sels simples.....	13
Tableau 1.4	Température d'eutectique ou de solidus de sels de lithium.....	14
Tableau 1.5	Électrolytes de lithium solides et polymériques.....	15
Tableau 1.6	Électrolytes sélectionnés pour la phase expérimentale.....	18
Tableau 2.1	Conditions de conservation des sels fondus.....	34
Tableau 3.1	Analyse qualitative des matériaux bruts.....	35
Tableau 3.2	Analyse qualitative des dépôts.....	36
Tableau 3.3	Analyse qualitative des coupes de la cellule 18 et 2.....	37
Tableau 3.4	Comportement et stabilité thermique des électrolytes.....	45
Tableau 3.5	Conductance en fonction de la température.....	59
Tableau 3.6	Impédance en fonction de la fréquence: Électrolyte 01 à 398°C.....	60
Tableau 3.7	Énergie de liaison des éléments analysés au XPS.....	68

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma de la pile LiAl/FeS ₂	8
Figure 1.2	Capacité et efficacité du module 14 en fonction du nombre de cycles....	11
Figure 1.3	Diagramme F.A.I.T. du sel binaire LiNO ₃ /LiF.....	16
Figure 1.4	Diagramme F.A.I.T. du sel binaire LiNO ₃ /LiCl.....	16
Figure 1.5	Diagramme F.A.I.T. du sel binaire LiNO ₃ /KNO ₃	17
Figure 2.1	Mesure de la conductance des sels fondus.....	26
Figure 2.2	Électropolissage des électrodes de platine.....	27
Figure 2.3	Voltammogramme des électrodes brutes.....	28
Figure 2.4	Voltammogramme des électrodes platinées.....	28
Figure 2.5	Système de mesure d'impédance.....	29
Figure 3.1	Analyse qualitative des coupes de la cellule 18.....	39
Figure 3.2	Analyse qualitative des coupes de la cellule 2.....	40
Figure 3.3	Stabilité chimique du FeS ₂ en présence de LiOH à 450 °C.....	43
Figure 3.4	Courbe DSC pour l'électrolyte 2: Premier cycle.....	46
Figure 3.5	Vaporisation de l'eau adsorbée par l'électrolyte 2.....	47
Figure 3.6	Courbe DSC pour l'électrolyte 2: Deuxième cycle.....	48
Figure 3.7	Courbe DSC pour l'électrolyte 3: Premier cycle.....	51
Figure 3.8	Électrode de platine non traitée.....	53
Figure 3.9	Électrode de platine après 25 cycles d'électropolissage.....	54
Figure 3.10	Électrode de platine après électroplacage de platine.....	55

Figure 3.11	Conductance en fonction de la température.....	58
Figure 3.12	Spectre du fer pour l'électrolyte original frais.....	62
Figure 3.13	Spectre du fer pour l'électrolyte original recristallisé.....	62
Figure 3.14	Spectre du fer pour l'électrolyte 2 frais.....	63
Figure 3.15	Spectre du fer pour l'électrolyte 2 recristallisé.....	64
Figure 3.16	Spectre caractéristique du fer dans Fe_2O_3	64
Figure 3.17	Stabilité chimique du LiNO_3 en présence de FeS_2 à 320 °C.....	65
Figure 3.18	Spectre du fer pour l'électrolyte LiAlCl_4 frais.....	66
Figure 3.19	Spectre du fer pour l'électrolyte LiAlCl_4 recristallisé.....	67
Figure 3.20	Vérification de la stabilité électrochimique de l'électrolyte 01.....	69
Figure 3.21	Vérification de la stabilité électrochimique du LiAlCl_4	72

INTRODUCTION

De nouvelles piles caractérisées par une densité d'énergie et une puissance élevées constituent des sources électrochimiques d'énergie intéressantes pour les véhicules électriques. Actuellement, plusieurs piles incluant les systèmes acide-plomb, ions lithium, lithium-polymère, sodium/chlorure de nickel, sodium/soufre et lithium aluminium/sulfure de fer ont été développées comme source d'énergie pour les véhicules électriques. L'efficacité de la plupart de ces systèmes électrochimiques est toutefois limitée par leur densité d'énergie plutôt basse et un temps de recharge excessif, ce qui diminue l'autonomie du véhicule. Aussi leur capacité à fournir la puissance nécessaire à l'accélération du véhicule est souvent très inférieure à celle des moteurs à combustion.

La cellule électrochimique lithium-aluminium/sulfure de fer constitue un système intéressant pour les applications aux véhicules électriques à cause de sa densité d'énergie et de sa puissance instantanée élevées. Electrofuel Manufacturing Company (Toronto) a développé cette pile avec le support financier partiel de CANMET-Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie. La température d'opération de la pile fabriquée par Electrofuel et testée au LRDEC dépasse 410°C et la température du liquidus de l'électrolyte utilisé est environ 328°C. Les tests effectués au LRDEC montrent que la capacité de la pile décroît avec le nombre de cycles charge/décharge et il a été envisagé que la durée de cycles de la pile pouvait être améliorée en diminuant la température d'opération de 410°C à 290°C.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le but d'atteindre les deux objectifs suivants: Premièrement, fournir la preuve que l'électrode positive de la pile, FeS_2 ,

est thermiquement instable lorsqu'elle est soumise à une température de 400 °C et plus.

Deuxièmement, développer un électrolyte de sels fondus, compatible tant chimiquement qu'électrochimiquement avec les électrodes de la pile LiAl/FeS₂, qui permettrait de réduire la température d'opération de la pile à 290°C sans compromettre la conductance de la pile.

La spectroscopie des rayons-x en dispersion d'énergie a été la technique choisie pour démontrer l'instabilité thermique de l'électrode de sulfure de fer. Afin de sélectionner les électrolytes de sels fondus les plus prometteurs, une revue exhaustive de la littérature a été menée au cours de ces travaux.

L'étude du comportement thermique, chimique et électrochimique des électrolytes sélectionnés a été effectuée en utilisant plusieurs techniques expérimentales. Le comportement thermique des électrolytes a été étudié au DSC en effectuant trois cycles fusion/pause/cristallisation. La conductivité des électrolytes a été mesurée à différentes températures en utilisant la technique d'impédance-ac. La spectroscopie photoélectronique des rayons-x a servi à évaluer la stabilité chimique des électrolytes en présence de FeS₂. La stabilité électrochimique des électrolytes a été vérifiée pour la fenêtre de potentiel correspondant au fonctionnement la pile LiAl/FeS₂ en utilisant la technique de voltammetrie cyclique.

Ce mémoire identifie et propose un électrolyte qui est potentiellement applicable à une pile LiAl/FeS₂ dont la température de fonctionnement serait réduite à 290 °C . Finalement, ce mémoire se termine avec quelques recommandations pour les travaux futurs.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés de février '96 à avril '97 au Laboratoire de recherche en diversification énergétique (LRDEC) avec la collaboration de CANMET et du Laboratoire d'Électrochimie et de Matériaux Énergétiques de l'École Polytechnique de Montréal.

CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Piles en développement destinées aux véhicules électriques

Le programme de développement de nouvelles piles a été initié lors de l'adoption par l'état de la Californie du règlement "zero-emission-vehicle" qui spécifie que 2% des nouveaux véhicules légers, tels les autos et les fourgonnettes, vendus en 1998 devront être mûs par une source d'énergie électrique. Ce pourcentage s'accroît à 10% pour l'an 2003. Le développement actuel de piles applicables aux véhicules électriques est attribuable en grande partie à l'U.S. Advanced Battery Consortium (USABC) formé en 1991.

Le premier but de l'USABC a été d'établir les objectifs à atteindre à moyen terme et à long terme pour les véhicules électriques. Le tableau 1.1 énumère les principaux objectifs de l'USABC qui regroupe les efforts des manufacturiers GM, Ford et Chrysler, du DOE (Department of Energy) et de l'EPRI (Electric Power Research Institute).

Tableau 1.1 Critères de l'USABC pour les piles destinées aux véhicules électriques¹

	Moyen terme	Long terme
Densité de puissance (W/l)	250	600
Puissance spécifique @ 80% DOD/30s (W/kg)	150 - 200	400
Densité d'énergie (Wh/l)	135	300
Énergie spécifique (Wh/kg)	80 - 100	200
Durée de vie (cycles)	600	1000
Durée de vie (années)	5	10

1. Tiré de D.F. Godsten, 1993

En se basant sur ces objectifs, L'USABC a ensuite sélectionné six technologies et en a dirigé les programmes de développement. Le tableau 1.2 présente les projets sélectionnés par l'USABC et les buts principaux atteints en décembre 1995 pour chacune des technologies choisies. Sont aussi en cours de développement, les piles acide/plomb, nickel/cadmium et zinc/air, pour en nommer que quelques unes. Ces derniers systèmes présentent des versions améliorées de piles plus conventionnelles.

Tableau 1.2 Principales réalisations du programme de l'USABC en date du 12/95²

Technologie	Participants	Énergie	Puissance	#cycles
Ni-hydrure de métal	Ovonic battery co.	80 Wh/kg	220 W/kg	750
Ni-hydrure de métal	SAFT America	80 Wh/kg	220 W/kg	750
LiAl/FeS ₂	SAFT America, Argonne N.L.	150 Wh/kg	340 W/kg	1000
Li-Polymère	W.R.Grace /Johnson Controls	n.d.		
Na/S	Silent Power GmbH	120 Wh/kg	240 W/kg	760
Li-Polymère	3M,Hydro Québec, Argonne N.L.	n.d.		
Électrode de nickel	Yardney Technical Products	50 Wh/kg	150 W/kg	800
Ion-lithium/MnO ₂	Duracell/Varta	90 wh/kg	300 W/kg	1200

1.2 Fonctionnement des piles rechargeable au lithium

Les piles sont des dispositifs qui transforment l'énergie générée par une réaction chimique spontanée en travail électrique. Cette transformation est possible car cette réaction chimique en est une d'oxydo-réduction dont la caractéristique est de transferer des électrons. Le rôle du séparateur, un isolant électrique, placé entre les deux électrodes est

2. Tiré de F.R. Kalhammer, 1996

de diriger le flux des électrons d'une électrode à l'autre vers un circuit externe à la pile. La continuité électrique du système est assurée par le transport des ions positifs de l'électrolyte à travers le séparateur. Le séparateur poreux oppose donc une barrière aux électrons mais permet le transfert des ions positifs entre les électrodes.

La quantité d'énergie électrique qui peut être récupérée pendant la décharge de la pile dépend de la différence de potentiel entre les deux électrodes, de la cinétique et de la durée de la réaction électrochimique. Aussi des pertes irréversibles dues à l'énergie requise pour transporter les électrons, produire de nouvelles phases, transporter les produits et les réactifs à la surface de l'électrode et transporter les ions dans la solution diminuent la quantité d'énergie disponible. Afin de minimiser ces pertes, on augmentera la surface et la porosité des électrodes ainsi que la conductance de l'électrolyte. Un système formé de deux électrodes est appelé cellule. Le voltage total de la pile est choisi en combinant les cellules en série. Si on relie ces mêmes cellules en parallèle, on augmentera la valeur du courant généré par la pile pour voltage donné.

La plupart des piles rechargeables présentement en développement utilisent un métal alcalin comme électrode négative parce qu'une électrode de ce matériau possède à la fois un potentiel d'électrode standard élevé, une capacité spécifique élevée et une réactivité élevée. Comme ces systèmes utilisent aussi un électrolyte non-aqueux, les procédés de fabrication de ces piles doivent être exécutés dans un environnement totalement exempt d'humidité. Le choix du lithium comme matériau est motivé par le fait que ce métal a la capacité spécifique la plus élevée de tous les métaux alcalins, ce qui permet d'obtenir une pile dont l'énergie spécifique est plus grande que celle de systèmes électrochimiques

conventionnels, comme les systèmes acide/plomb ou nickel/cadmium. Le choix d'un sel de lithium fondu comme électrolyte se justifie par le fait que la conductance de cette catégorie d'électrolytes est des plus élevée, donc on peut ainsi minimiser les pertes d'énergie dues à la migration des ions dans l'électrolyte. La vitesse des réactions d'électrodes est alors optimisée et la puissance électrique du système électrochimique est améliorée. Les piles utilisant un électrolyte de sels fondus doivent fonctionner à haute température mais ceci ne constitue pas un obstacle majeur pour une application comme véhicules électriques.

Le procédé de décharge de la pile rechargeable au lithium implique la dissolution électrochimique du lithium de l'électrode négative générant les ions de lithium, la migration de ces ions à travers le séparateur via l'électrolyte, suivie de l'insertion de ces ions dans le réseau cristallin du matériau de l'électrode positive. Simultanément, les électrons libérées par la réaction électrochimique sont transportés par un circuit externe vers l'électrode positive afin de compenser la charge des cations adsorbés par cette électrode. Le processus de charge est seulement l'inverse du processus de décharge. Ces processus nécessitant l'insertion et l'extraction d'ions de lithium requièrent la modification spatiale du réseau cristallin, donc que le réseau cristallin des matériaux d'électrode puisse se dilater et se contracter de manière réversible. De plus, les changements d'état d'oxidation des métaux constituant les électrodes induits par la réaction électrochimique doivent aussi être réversible. L'électrolyte d'une pile rechargeable au lithium destinée à fournir l'énergie à un véhicule électrique doit être, soit un liquide ou un solide permettant le transport des ions de lithium de la manière la plus rapide qui soit, stable chimiquement et électrochimiquement par rapport aux matériaux de la pile et aux réactions d'électrodes.

1.3 Description de la pile rechargeable LiAl/FeS₂

La cellule élémentaire de la pile était constituée principalement d'une électrode négative, LiAl, d'une électrode positive, FeS₂, et d'un séparateur d'oxyde de magnésium. L'électrolyte utilisé était un mélange de sels, LiCl-KBr-LiCl (34-32,5-33,5 %mo.), dont la température de l'eutectique est 323°C et celle du liquidus 328°C. Les modules fabriqués par *Electrofuel* consistaient en un empilement de dix-neuf cellules connectées en série, le tout contenu dans un boîtier de métal. La température d'opération de la pile était 410°C. Par convention, la cellule située au bas du module est appelée "cellule #1". Le collecteur négatif de courant était relié à l'électrode négative de la cellule #1, et le collecteur positif de courant à l'électrode positive de la cellule #19. Ce dernier était isolé du boîtier à l'aide d'un joint d'étanchéité en céramique tel qu'illustré à la figure 1.1.

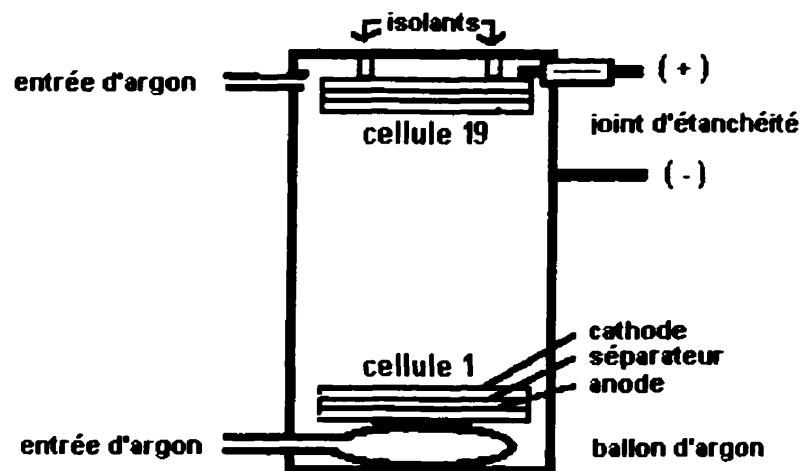
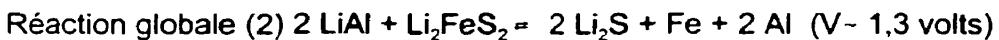
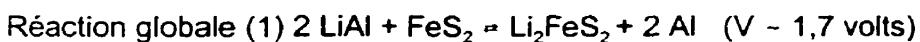
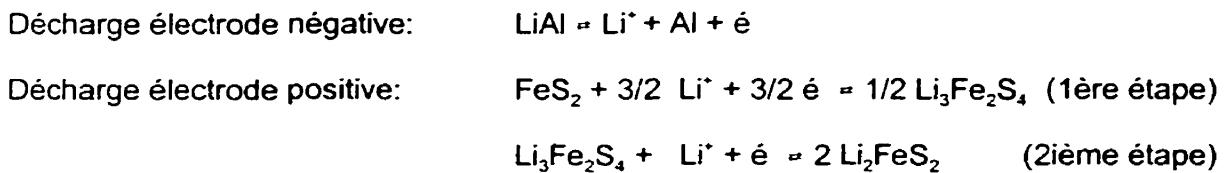


Figure 1.1 Schéma de la pile LiAl/FeS₂

Les réactions électrochimiques de la pile LiAl/FeS₂ sont les suivantes:



Le module est chargé et déchargé en utilisant une tension de 1,7V par cellule afin d'éviter les phénomènes d'irréversibilité inhérents à la deuxième réaction électrochimique. Comme l'énergie spécifique théorique de la réaction électrochimique est élevée, soit 650 Wh/kg, il est certain que ce système a un potentiel intéressant pour la propulsion de véhicules électriques. Cependant les piles LiAl/FeS₂ fabriquées par *Electrofuel* ont une durée de cycles faible et bien que la capacité soit constante pendant les premiers cycles, elle diminue lentement par la suite (voir figure 1.2). La raison du déclin de la capacité n'a pas encore été déterminée et l'analyse *post-mortem* du module 14 servira à expliquer ce phénomène.

Considérant que la température d'opération de 410°C constitue un handicap sérieux à l'utilisation "grand public" et une contrainte importante pour le choix des matériaux utilisés pour la fabrication de la pile, la réduction de la température d'opération amènerait des avantages tant du point de vue intérêt commercial qu'ingénierie. La consigne pour la température d'opération a été fixée à 290°C, ce qui implique, trouver un électrolyte de sels

fondus dont la température de fusion, de l'eutectique ou du liquidus est inférieure ou égale à 250°C.

Les avantages amenés par la réduction de la température d'opération du point de vue ingénierie sont les suivants:

- Permettre l'utilisation d'un boîtier de plastique;
- Réduire le coût et le poids de la pile;
- Améliorer l'étanchéité des cellules et du collecteur positif;
- Améliorer la résistance des matériaux .
- Augmenter la densité d'énergie de la pile.

Les avantages au niveau électrochimie sont les suivants:

- Minimiser la corrosion des composantes de la pile;
- Diminuer l'épaisseur du séparateur, donc réduire la résistance de la pile;
- Minimiser la perte de capacité reliée à la décomposition thermique de la cathode;

Paradoxalement, puisque la conductivité des sels fondus est directement proportionnelle à la température, la diminution de la température d'opération entraîne nécessairement une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Toutefois, la perte de conductivité causée par l'augmentation de la résistance de l'électrolyte pourrait être compensée par la diminution de l'épaisseur du séparateur. En effet, la modification de l'épaisseur du séparateur serait alors permise à cause de la réduction des contraintes thermiques imposées par la température d'opération actuelle. L'ensemble de ces considérations

montre l'intérêt de rechercher des électrolytes de sels fondus à basse température afin de diminuer la température d'opération de la pile LiAl/FeS₂.

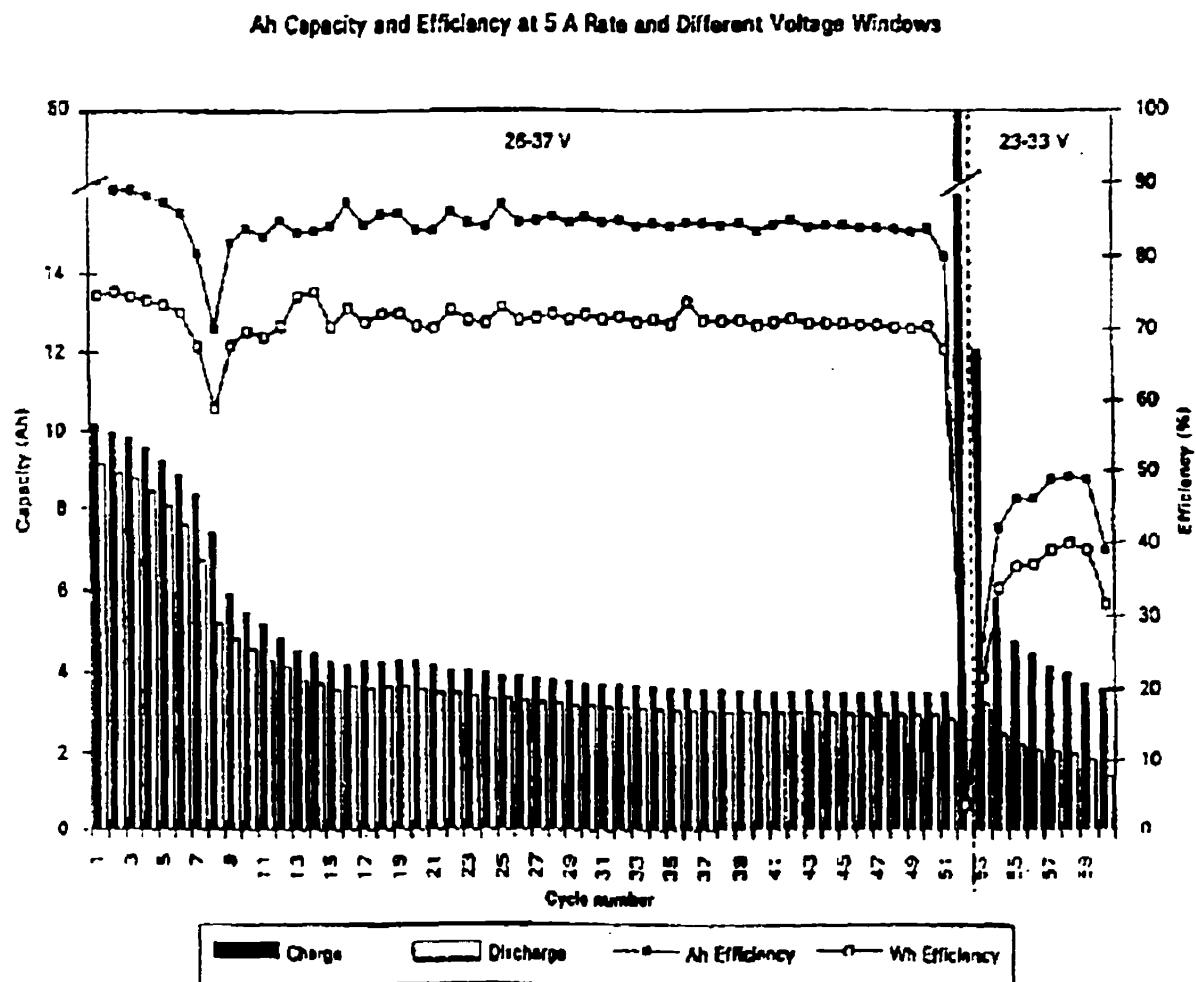


Figure 1.2 Capacité et efficacité du Module 14 en fonction du nombre de cycles

1.4 Électrolytes de lithium

La revue exhaustive de la littérature a permis de réunir les informations sur la température de fusion et la conductivité de certains sels de lithium simples, et la température de

l'eutectique ou du solidus de sels binaires et ternaires (voir tableaux 1.3 et 1.4). À titre de comparaison, des données ont été recueillies sur les électrolytes faisant actuellement l'objet de recherches intensives, comme les électrolytes organiques et les électrolytes solides à 25°C.

Dans ces dernières catégories, il est important de souligner que la conductivité des électrolytes organiques ou polymériques est généralement de trois ordres de grandeur inférieure à celle des sels fondus (voir tableau 1.5). De plus, les diagrammes de phases de sels binaires tirés de travaux réalisés avec le système de simulation FAIT (Formulation Analytique Interactive et Thermodynamique) ont permis d'identifier des composés eutectiques riches en lithium qui rencontreraient le critère de température fixé, soit une température de l'eutectique inférieure à 250°C (voir figures 1.3, 1.4 et 1.5). La recherche bibliographique a servi à sélectionner 11 électrolytes parmi les plus intéressants pour la phase expérimentale (voir tableau 1.6).

Vous trouverez dans les pages qui suivent les tableaux et figures résumant les données et propriétés examinées pour les sels fondus de lithium, les électrolytes organiques et les électrolytes solides à 25°C.

Tableau 1.3 Température de fusion et conductivité de sels simples ³

SELS	M (g/mole)	Tf (oC)	k = a + bT + cT^2 (1/(ohm* cm))			k (Tf +50)
			a	b (10^3)	c (10^6)	
LiBr	86.85	547	-1.1362	8.6159	-1.8612	4.95
Li ₂ CO ₃	73.89	735	0.9877	-1.3529	4.3872	4.47
LiCl	42.39	610	-2.0647	12.1271	-3.7641	5.97
LiOH	25.95	462				
LiF	25.94	845	-15.0389	35.354	-12.8145	8.77
LiI	133.84	449	-3.4283	14.264	-5.9652	4.03
LiNO ₃	68.95	254	-1.5242	3.4674	1.8027	1.08
Li ₂ SO ₄	109.95	859	-24.544	44.63	-17.251	4.11
KBr	119.01	734	-6.6001	13.1823	-5.0051	1.74
K ₂ CO ₃	138.21	896	-1.339	2.876	0	2.17
KCl	74.56	772	-3.99005	9.0222	-3	2.29
KF	58.1	856	0.092728	3.0628	0	3.70
NaOH	40	318	-3.23	9	0	2.54
NaNO ₃	85.01	310	-1.5713	4.3835	0	1.20
KOH	56.11	360	-1.39	5.8	0	2.57
KI	166.01	685	-6.1952	12.6232	-5.0591	1.39
KNO ₃	101.1	337	-1.4347	3.7376	-0.5779	0.78
K ₂ SO ₄	174.27	1074	-23.577	35.7269	-12.4807	1.98
NaCNS	81.07	323	43.0°exp(-4740/RT)			9.93E-01
Pb(NO ₃) ₂	331.23					
Ba(NO ₃) ₂	261.38	595.5				
Sr(NO ₃) ₂	211.65	645				
HgBr ₂	360.41	241	-8.26E-04	1.97E-03	-1.81E-04	2.29E-04
HgI ₂	454.9	257	0.088789	-0.1109		2.45E-02
HgCl ₂	271.5	277	-6.63E-05	4.85E-05	2.35E-04	4.76E-05
AlCl ₃	133.34	191.8				
AlF ₃	83.97					
CaF ₂	78.08	1418				
CaCl ₂	110.98	782	-2.71	4.58	-7.24E-02	2.26
AgNO ₃	169.89	210	-1.9314	6.2321	-1.7924	8.81E-01

3. Tiré de C.J. Janz, 1968

Tableau 1.4 Température d'eutectique ou de solidus de sels de lithium^{4,5}

SELS	Te / Ts (oC)	COMPOSITION MOL.			k (ohm-1 cm-1)
		(% A)	(% B)	(% C)	
<i>LiNO₃-NH₄NO₃-NH₄Cl</i>	86	25.8	66.7	7.5	
<i>LiNO₃-NaNO₃-KNO₃</i>	121	38	13	49	
<i>LiNO₃-KNO₃</i>	125	42	58		
<i>LiNO₃-AgNO₃</i>	173	24	76		
<i>LiNO₃-NaCNS</i>	173.5	56	44		
<i>LiNO₃-LiOH</i>	186	61	39		
<i>LiNO₃-NaNO₃</i>	195	54	46		
<i>LiNO₃-LiCl</i>	244	88	22		
<i>LiNO₃-LiF</i>	251	95	5		
<i>LiNO₃-Pb(NO₃)₂</i>	250.2	96.5	3.5		
<i>LiNO₃-Ba(NO₃)₂</i>	250.4	97.2	2.8		
<i>LiNO₃-Sr(NO₃)₂</i>	251.3	98.5	1.5		
<i>LiOH-KOH</i>	226	31	69		
<i>LiOH-NaOH</i>	215	29.5	70.5		
<i>LiCl-LiOH</i>	277	35	65		
<i>LiBr-KBr-LiCl</i>	310	37	38	25 1,3 (450 oC)	
<i>LiBr-KBr-LiCl</i>	320	34	32.5	33.5 1,7 (450 oC)	
<i>LiF-LiCl-LiI</i>	341	11.7	29.1	59.2 2,3 (375 oC)	
<i>KBr-LiBr</i>	348	40	60		
<i>LiCl-KCl</i>	353	58.8	41.2	1,57 (450 oC)	

4. Les caractères italiques désignent les électrolytes de composition eutectique

5. Tiré de Y. Dessureault, 1990, C.J. Janz, 1968 et T.D. Kaun, 1996

Tableau 1.5 Électrolytes de lithium polymériques ou solides à 25°C⁶

ELECTROLYTES LIQUIDES À T=100 CELSIUS

SELS	CONCENTRATIONS MOLAIRES	T solidus (C)	k (25 C) 1/(ohm*cm)
LiNO ₃ -NH ₄ NO ₃ -NH ₄ Cl	25,8 - 66,7 - 7,5	86	
AlCl ₃ -TMPAC	67-33	>75	3.40E-03
AlCl ₃ -BPC	67-33	<0	4.13E-03
AlCl ₃ -MEIC (exp.)	67-33	<0	1.21E-02
AlCl ₃ -MEIC (iitL)	67-33	<0	1.37E-02
AlCl ₃ -TEPAC	67-33	<0	1.29E-03
AlCl ₃ -TMBAC	67-33	<0	1.46E-03
AlCl ₃ -TEBAC	67-33	<0	3.20E-04
AlCl ₃ -DMEBAC	67-33	<0	6.30E-04
AlCl ₃ -MDPSTFB	67-33	<25	7.60E-04
AlCl ₃ -EDPSTFB	67-33	<35	2.10E-03
AlCl ₃ -TMPPi	67-33	<35	3.00E-03

ELECTROLYTES SOLIDES À T=25 CELSIUS

SELS	SOLVANTS (A / B / C)	k (25 C) 1/(ohm*cm)
LiAsF ₆	EC / MTHF	
LiAsF ₆	EC / MTHF / TMPD	
LiAsF ₆	EC / MTHF / TMPD	
LiPF ₆	PC	
LiBF ₄	PC	
LiSO ₃ CF ₃	PC	
LiBr	PC	
LiClO ₄	PC	
Li-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	PC	6.00E-04
Li-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	DME	1.70E-03
Li-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	PC / DME	3.00E-03
Li-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	EC / DME	5.60E-03
Li-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	PC / DME/ Me ₄ N-B(C ₆ H ₄ O ₂) ₂	5.50E-03

6. tiré de D. Aurbach, 1995, G.J. Barthel, 1995, M.A. Gee, 1993, S.D. Jones, 1989, D. Peramunage, 1993 et Z.X. Shu, 1995

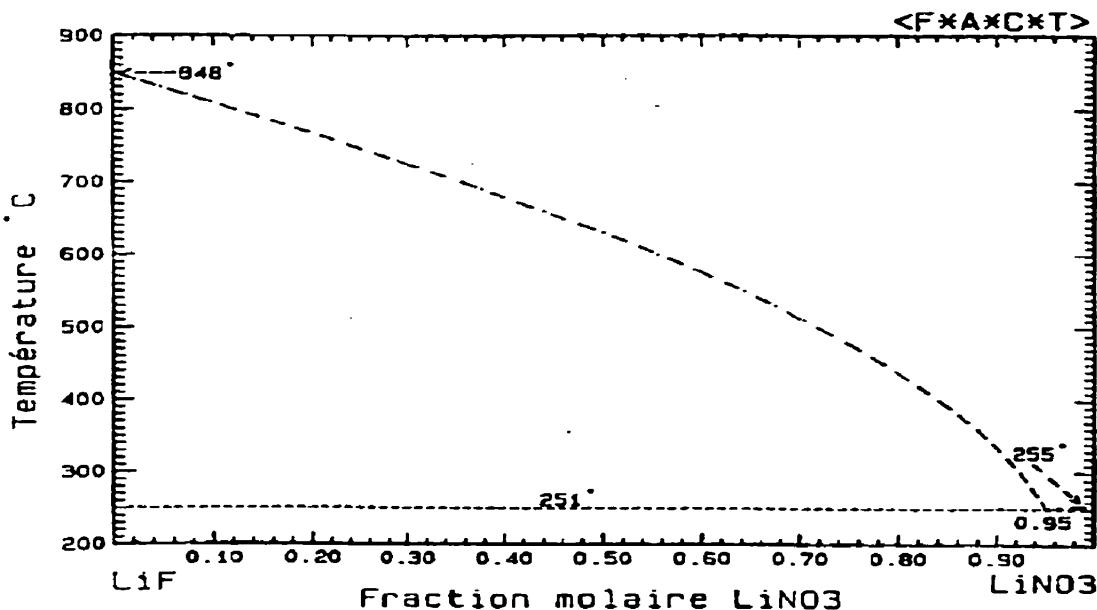


Figure 1.3 Diagramme FAIT du sel binaire LiNO₃/LiF⁷

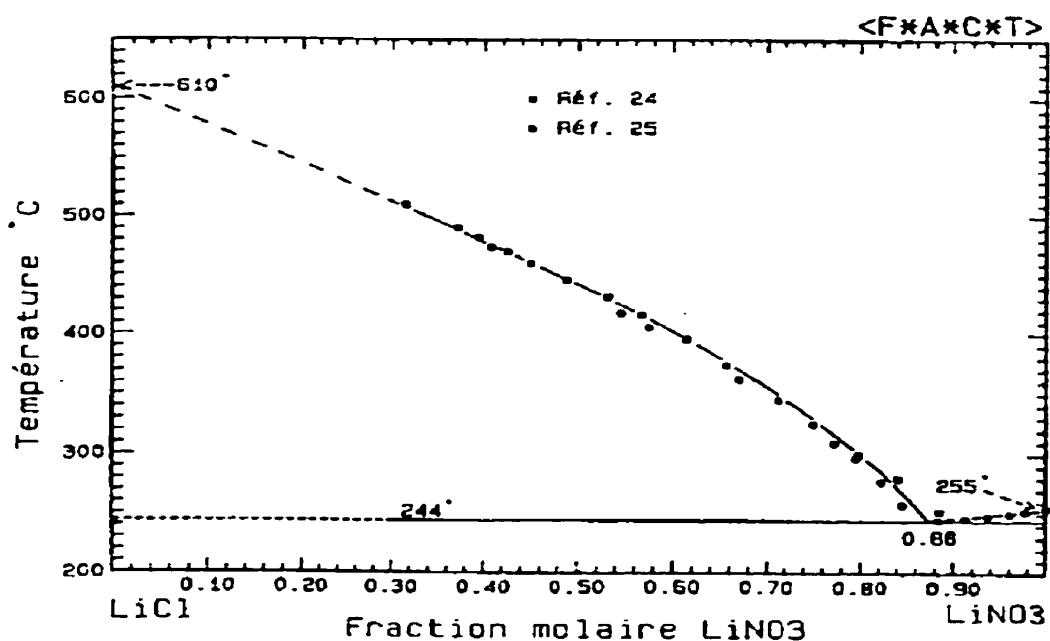


Figure 1.4 Diagramme FAIT du sel binaire LiNO₃/LiCl⁷

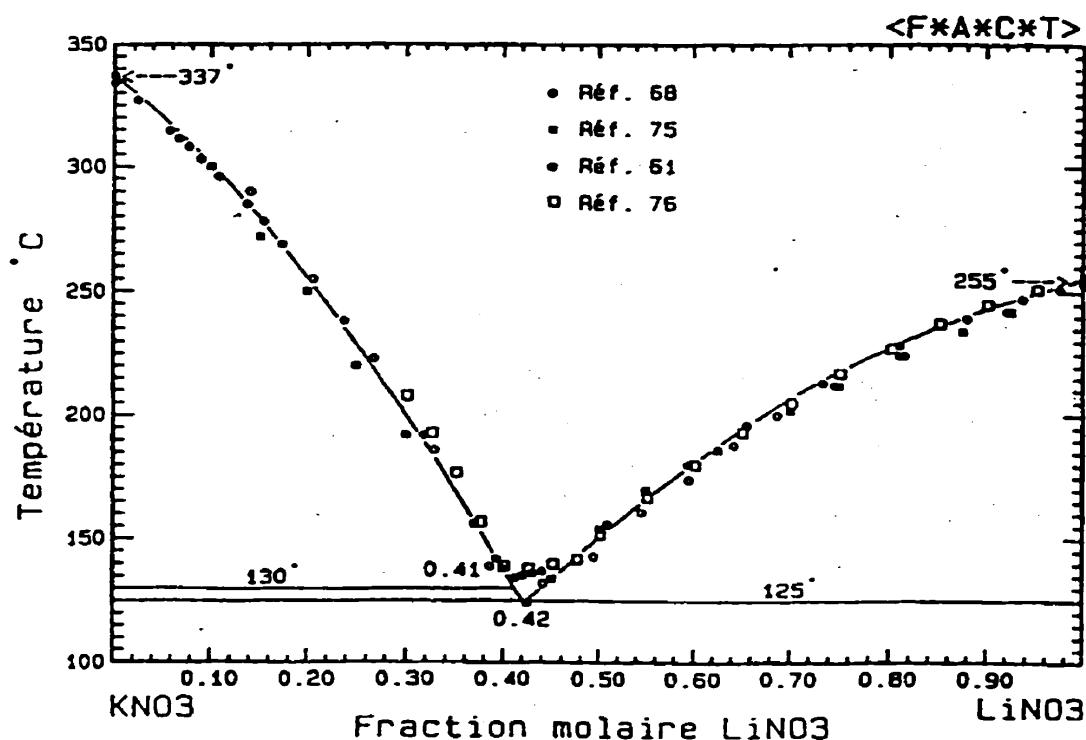


Figure 1.5 Diagramme FAIT du sel binaire $\text{LiNO}_3/\text{KNO}_3$ ⁷

7. Tiré de Y. Dessureault, 1990

Tableau 1.6 Électrolytes sélectionnés pour la phase expérimentale⁸

Numéro	Electrolyte	Concentration	
		molaire	massique
1	<i>LiBr</i>	0.32	0.34
	<i>KBr</i>	0.33	0.48
	<i>LiCl</i>	0.34	0.18
2	Electrolyte 1		0.90
	<i>LiNO₃</i>		0.10
3	Electrolyte 1		0.90
	<i>AlCl₃</i>		0.10
4	<i>LiBr</i>	0.57	0.50
	<i>KBr</i>	0.42	0.50
	<i>LiF</i>	0.01	0.00
5	Electrolyte 4		0.90
	<i>LiNO₃</i>		0.10
6	Electrolyte 4		0.90
	<i>AlCl₃</i>		0.10
7	<i>LiNO₃</i>	0.42	0.33
	<i>KNO₃</i>	0.58	0.67
8	<i>LiNO₃</i>	0.80	0.87
	<i>LiCl</i>	0.20	0.13
9	<i>LiNO₃</i>	0.95	0.98
	<i>LiF</i>	0.05	0.02
10	Electrolyte 1		0.75
	<i>LiAlCl₄</i>		0.25
11	<i>LiAlCl₄</i>	n.a.	n.a.

8. Les caractères italiques désignent les électrolytes de composition eutectique.

CHAPITRE 2: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Analyse *post-mortem* avec spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS,SEM)

La spectrométrie en dispersion d'énergie est une méthode de caractérisation des matériaux qui permet d'effectuer l'analyse chimique d'un échantillon solide. Un faisceau d'électrons est dirigé sur l'échantillon placé dans une chambre d'analyse sous vide. Lorsque l'électron frappe l'atome avec une énergie proportionnelle à sa vitesse, une couche électronique profonde de l'atome percuté est ionisée et un rayon-x est émis suite à la transition électronique provoquée par l'ionisation de l'atome. Les rayons-x émis sont captés par un atome de silicium et par un phénomène d'absorption photo-électronique, on crée une paire électron-trou. La lacune électronique ainsi créée dans le silicium est collectée et traduite en un signal électrique proportionnel à l'énergie du rayon-x incident. Tous les rayons-x détectés sont traduits en signal et comme l'énergie de ces rayons-x est caractéristique de l'élément analysé, le signal obtenu permet de caractériser chimiquement l'échantillon. La nature non-homogène et la texture poudreuse des échantillons nous ont limité à effectuer des analyses chimiques qualitatives. Toutefois cette méthode a été choisie à cause de sa rapidité d'analyse et sa résolution chimique de 0,1% était suffisante caractériser les échantillons.

Des analyses ont été effectuées avec les matériaux frais, soit l'électrode positive et le séparateur (2 échantillons chaque). Ces mesures auraient servi à caractériser des échantillons témoins advenant le cas où la cathode et le séparateur auraient été des échantillons dits homogènes. Des analyses post-mortem pour les dépôts prélevés sur le pourtour des cellules du module 14 pour l'électrode positive et négative ont été effectuées.

Quatre échantillons ont été analysés en EDS avec les coupes transversales des cellules # 2 et # 18 du module 14. Six zones ont été balayées pour chacune des cellules afin de mesurer la variation relative de la concentration des éléments présents (mesure qualitative) selon la position dans la cellule. La première zone est située du coté de l'électrode positive (FeS_2) et la sixième zone du coté de l'électrode négative. Les zones intermédiaires (zones 2 à zone 5) se dirigent de l'électrode positive à l'électrode négative en traversant la région du séparateur. Cette méthode aurait pu devenir semi-quantitative si l'homogénéité des standards avait été démontrée. Vu la concentration élevée en lithium pour l'électrode négative (42,8% atomique), il est très difficile de réaliser un échantillon standard pour cette électrode, le lithium n' étant pas détecté avec cette technique.

L'appareil utilisé, de marque JEOL, a été préalablement calibré en effectuant le spectre d'un échantillon standard de cuivre. Le temps mort était de 10% et le compte par seconde de 2600 signaux détectés pour cet échantillon, le temps mort pour les échantillons suivant a été maintenu à 10% et le compte par seconde a varié entre 100 et 1000. L'énergie du faisceau électronique était de 20 KV pour l'analyse de tous les échantillons. La fenêtre ultramince a été utilisée et le courant extrait variait entre 7,5 μA (6,55kV) et 8,0 μA (7,0 kV). Les images des zones analysées ont été obtenues avec le microscope électronique à balayage immédiatement après l'obtention du spectre de chacune des zones.

2.2 Comportement et stabilité thermique avec le calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Le calorimètre différentiel à balayage est un appareil qui mesure et enregistre la chaleur absorbée ou dégagée par un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Un contenant vide est placé comme référence sur une platine de détection et un contenant identique avec l'échantillon sur l'autre platine. Le programme de température est actionné et la différence entre la chaleur détectée pour le contenant vide et avec l'échantillon est enregistrée par l'appareil.

Comme les changements de phases solide-liquide sont endothermiques, la chaleur absorbée au moment de la fusion est caractérisée par l'apparition d'un pic. La température indiquée à ce moment précis correspond à la température de fusion d'un composant, à la température eutectique lorsque la composition du mélange est eutectique ou à la température du solidus lorsque le mélange est de composition hors eutectique. La température du liquidus est aussi identifiée avec l'apparition d'un pic, puisque la solidification d'une phase liquide est un phénomène exothermique. La surface délimitée par ces pics correspond à la chaleur de fusion et de cristallisation de l'échantillon.

Le DSC a aussi été utilisé pour vérifier la stabilité thermique des électrolytes de sels de lithium. Afin d'assurer l'opération sécuritaire du DSC et éviter la contamination de l'échantillon, des contenants de platine, non encapsulés ont été utilisés. La calibration de l'appareil a été effectuée avec un échantillon standard d'indium. La chambre d'analyse était constamment purgée avec de l'argon de grade ultra haute pureté (UHP) à un taux de 150 ml/minute, au moins 15 minutes avant d'y placer l'échantillon et tout au long de

l'expérience. L'échantillon a été préparé et pesé sous atmosphère d'argon dans une boite à gants. Règle générale, l'échantillon étant très hygroscopique, il ne devait se trouver en contact avec l'air en aucun moment de l'expérience et tous les contenants et instruments étaient séchés sous vide pendant au moins 1 heure avant d'être transférés dans la boite à gants. Pour effectuer le transfert de la boite à gants au DSC, l'échantillon était placé dans un petit boitier de plastique, propre et sec, rempli d'argon et le transfert était effectué dans un délai minimum. Les températures et taux de chauffage de la procédure expérimentale devaient simuler les conditions de chauffage et d'opération de la batterie.

La procédure expérimentale pour les électrolytes dont la température du solidus ou la température de l'eutectique était supposée égale ou inférieure à 250 °C était la suivante:

- L'échantillon est chauffé jusqu'à 320 °C à un taux de 1 °C/min;
- La température est constante pendant 30 minutes à 320 °C;
- L'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante et pesé. Le refroidissement naturel de l'appareil est suffisant et correspond à environ 1 °C/min;
- Répétition de ces étapes pour obtenir une deuxième série de données et peser l'échantillon afin de détecter toute transformation chimique de l'échantillon.
- Refusion de l'échantillon en maintenant la température constante à 320 °C pendant 12 heures.

Le DSC a aussi été utilisé pour mesurer les températures du solidus et du liquidus et la stabilité thermique de l'électrolyte original, LiBr-KBr-LiCl (34-32,5-33,5 %mo.). La procédure expérimentale pour ce dernier était la suivante:

- L'échantillon a été chauffé jusqu'à la température du solidus (environ 320 °C) à un taux de 60 °C/hr, soit 1 °C/min. Le temps requis pour atteindre la température du solidus était estimée à ce moment à 5 heures.
- La température a été augmentée sans interruption au même taux jusqu'à 410 °C (1,5 hrs) et stabilisée pendant 12 heures.
- La température a été augmentée jusqu'à 490 °C au même taux et stabilisée pendant 3 heures afin de vérifier la stabilité thermique de l'électrolyte.

Un deuxième essai a été effectué avec le même électrolyte mais la température simulant l'opération de la batterie était de 50 °C supérieure à la température du solidus mesurée au premier essai et la stabilité thermique a été vérifiée à cette température en maintenant l'échantillon fondu pendant 12 heures suivi d'un refroidissement et d'une pesée.

2.3 Mesure de la conductance avec la technique d'impédance-ac

La technique d'impédance permet de décrire le comportement d'un système électrochimique (électrodes, électrolytes) en déterminant un circuit électrique équivalent. La valeur des éléments du système est déterminée en étudiant la réponse du système électrochimique à une excitation électrique, soient un courant ou un potentiel alternatifs, sur une large bande de fréquence. Le courant ou voltage ac correspondant à la réponse du système est enregistré un graphique d'impédance est tracé. Pour chaque fréquence, la portion imaginaire et réelle du potentiel est déterminée et il est alors possible de déduire la résistance de l'électrolyte puisque sa valeur correspond à la portion réelle de la mesure d'impédance à haute fréquence. Par convention, l'impédance à 1KHz a été choisie pour calculer la conductance.

Comme la valeur de la conductance dépend aussi de la constante électrochimique de la cellule expérimentale elle même, celle-ci été déterminée à partir de la mesure d'impédance d'une solution de chlorure de potassium 4,5 molale. La valeur de la conductance de la solution de KCl étant connue, la constante de la cellule, K_c , pouvait être directement calculée avec $K_c = C_{(4,5\text{M}, 25^\circ\text{C})} * Z'$, où C représente la conductance et Z' , la portion réelle de l'impédance.

Cette technique a été utilisée afin de déterminer la conductivité des électrolytes à différentes températures. Les courbes d'impédance obtenues pour chaque électrolyte ont permis de calculer la conductance de l'électrolyte en fonction de la température. L'impédance était mesurée à la température d'opération, 290°C , et dans un domaine de température variant entre la température de fusion plus 10°C et 320°C . Pour l'électrolyte original, LiBr-KBr-LiCl (34-32,5-33,5 %mo.), l'impédance a été mesurée entre 344°C et 398°C .

Les manipulations et les mesures ont été effectuées à l'intérieur de la boite à gants, sous atmosphère d'argon UHP, avec la cellule de conductivité conçue à cette intention. La gaine de pyrex sur le fil de platine maintenait la surface de contact et la distance entre les électrodes constantes, diminuant ainsi les sources d'erreur de mesures entre les différents essais (voir figure 2.1). Comme la température de fusion était connue au moment de la mesure d'impédance, l'électrolyte a été chauffé lentement jusqu'à T , plus 10°C à environ $1^\circ\text{C}/\text{min.}$. À cette température, les électrodes de platine étaient plongées dans l'électrolyte de manière à ce que toute la surface de platine soit utilisée pour le contact électrode/électrolyte.

Tous les spectres d'impédance ont été obtenus avec des fréquences de balayage de 5Hz à 10kHz. La perturbation de tension utilisée était de 5 mV. Puisque l'impédance à haute fréquence correspond à la résistance de l'électrolyte, il était donc possible de calculer la conductivité des électrolytes en fonction de la température.

Avant de mesurer la conductance avec la technique d'impédance-ac, les électrodes de platine ont été nettoyées par électropolissage (100 cycles de 0,2V à 1,2V à une vitesse de 8 mV/s) dans une solution d'acide sulfurique 0,5M afin d'éviter la polarisation des électrodes et ainsi éviter l'ajout d'une composante indésirable au circuit équivalent (voir figure 2.2). La surface active des électrodes de platine a été évaluée en utilisant la voltammétrie cyclique. Comme la surface des pics d'adsoption/désorption d'hydrogène était extrêmement petite (voir figure 2.3), la surface active des électrodes de platine a été augmentée en effectuant l'électrodéposition de platine à partir d'une solution d'acide chloroplatinique et en utilisant un courant de déposition de 200 mA/cm² pendant 120 secondes. La surface active a été réévaluée (voir figure 2.4) et la conductance des électrolytes a été mesurée en utilisant la cellule fabriquée au LRDE.

Le système de mesure d'impédance utilisé était constitué d'un potentiostat (PAR 273A de EG&G), d'un amplificateur de fréquences (EG&G modèle 5210), d'une interface et d'un logiciel d'impédance (M388 de EG&G), le tout relié à un micro-ordinateur (voir figure 2.5)

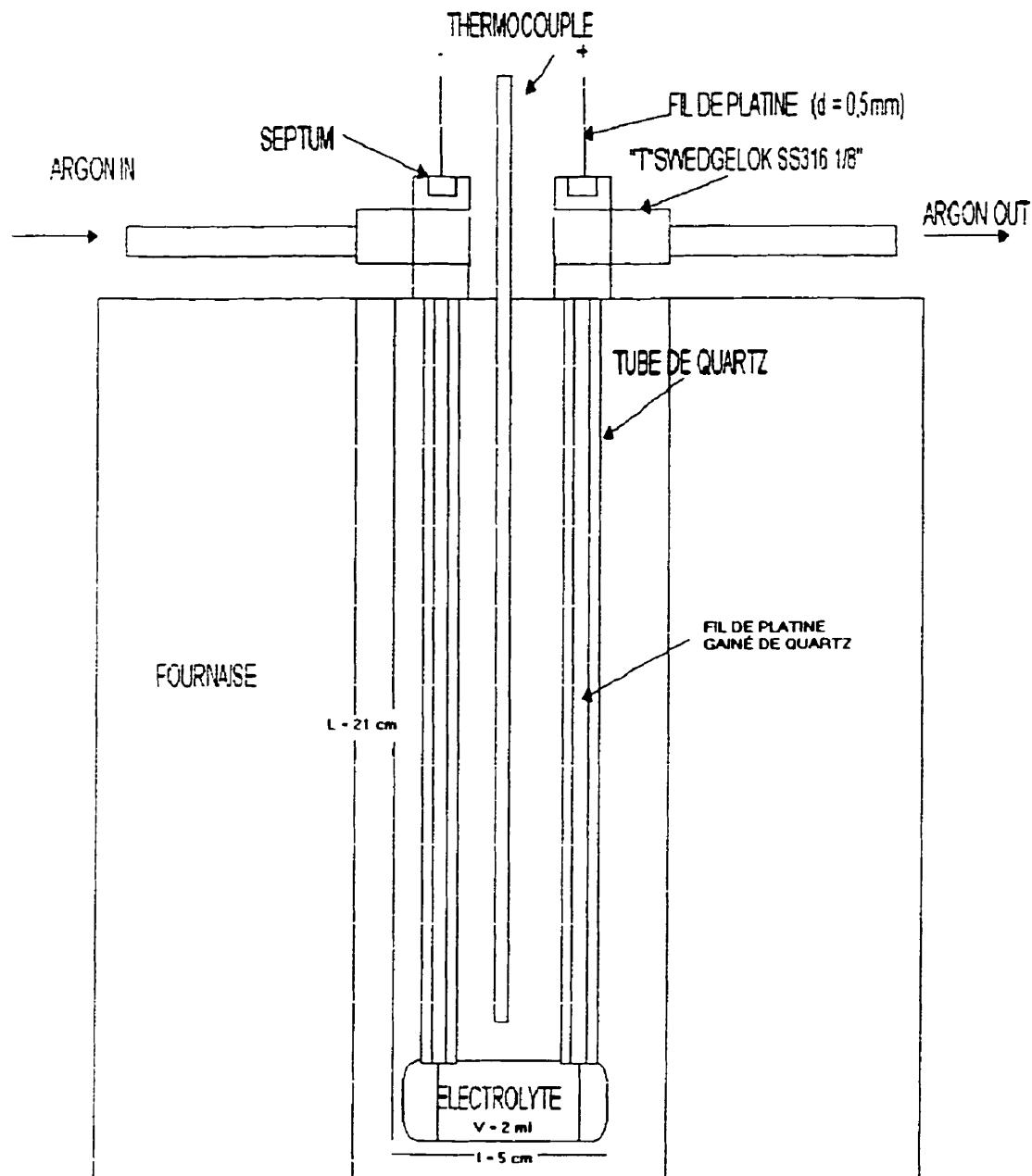


Figure 2.1 Mesure de la conductance des sels fondus

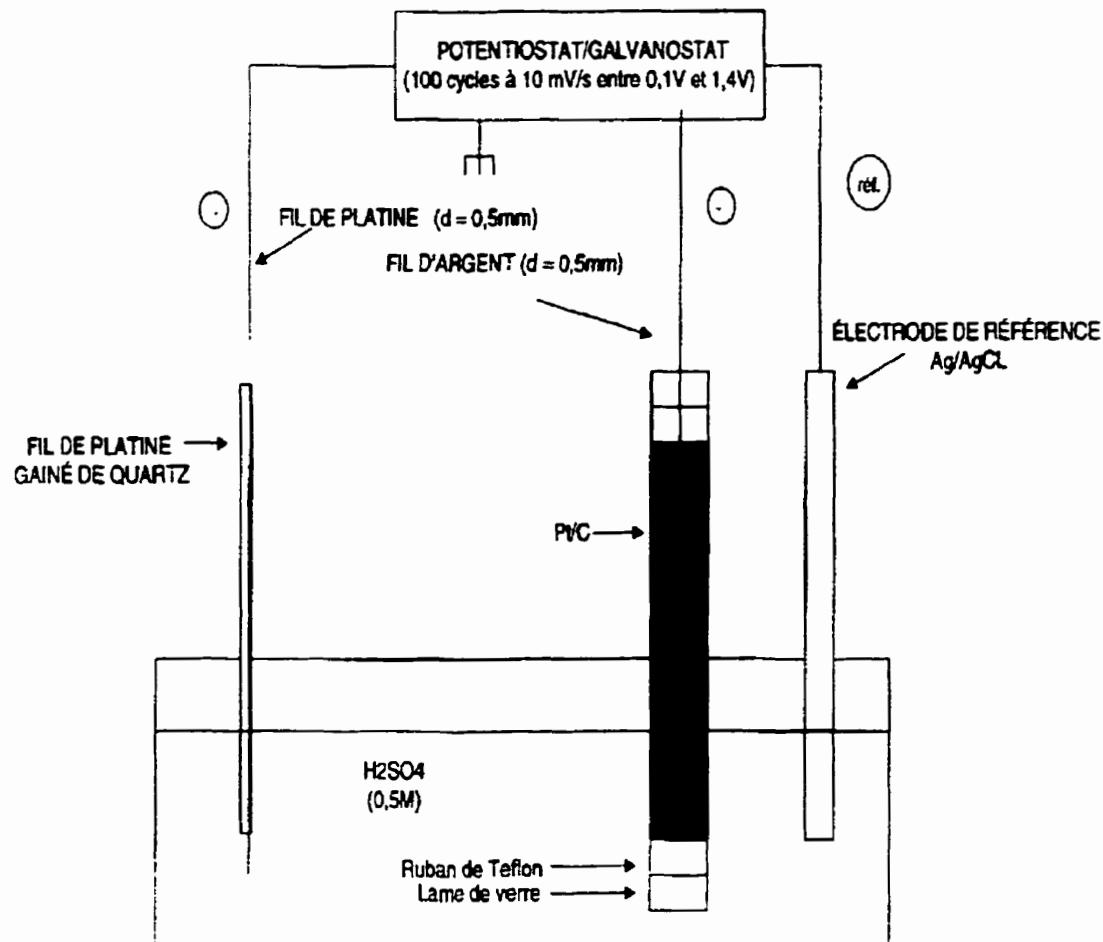


Figure 2.2 Électropolissage des électrodes de platine

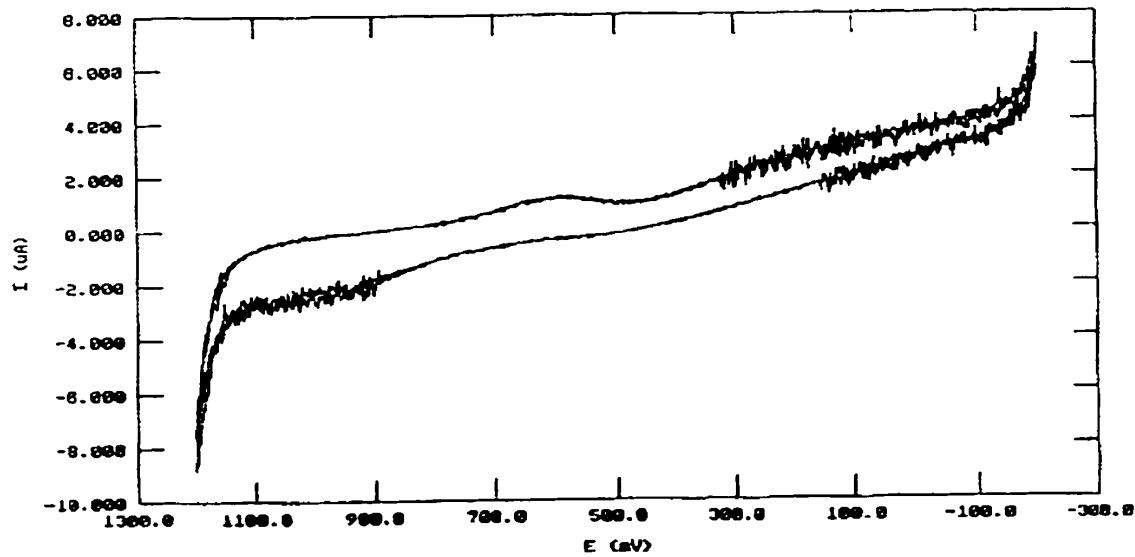


Figure 2.3 Voltammogramme des électrodes brutes

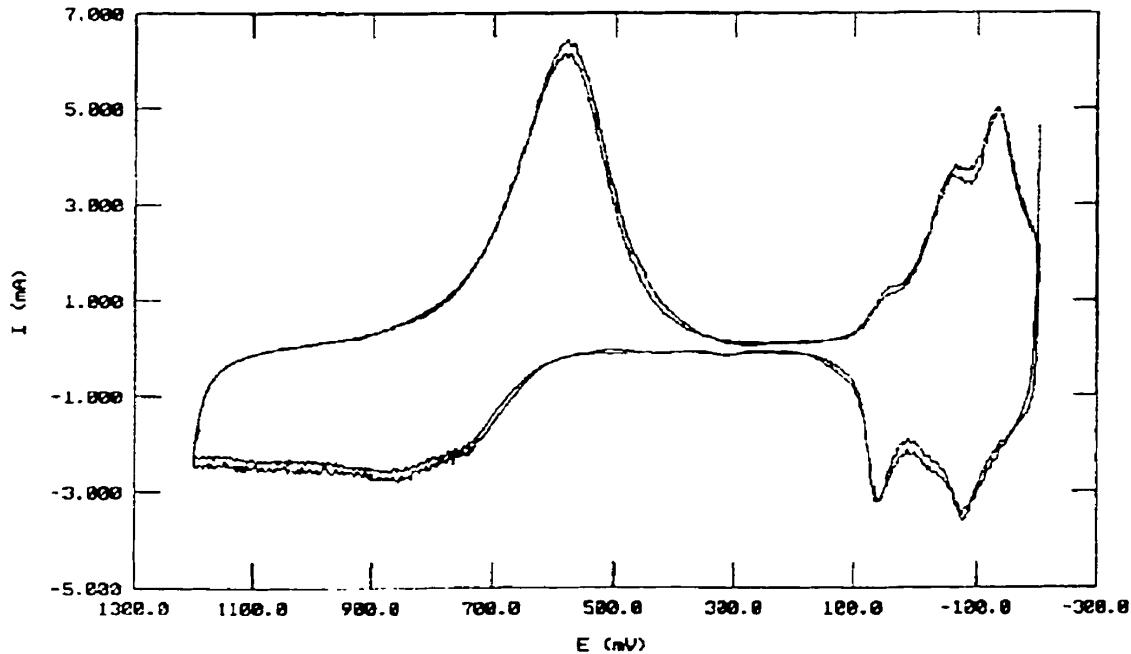


Figure 2.4 Voltammogramme des électrodes platinées

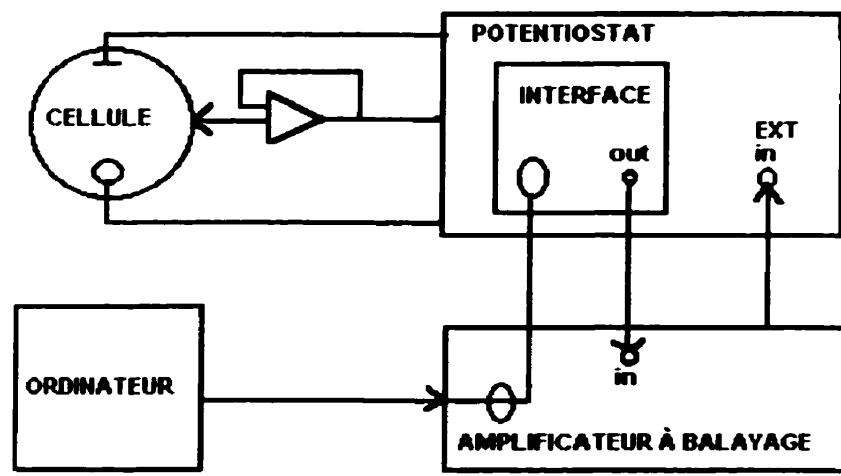


Figure 2.5 Système de mesure d'impédance

2.4 Stabilité chimique vs FeS₂, avec spectrométrie photoélectronique des RX (XPS)

En XPS, l'échantillon est illuminé par un faisceau de rayons-x mous (1,5KV) à l'intérieur d'une enceinte sous vide. Le photon qui percute la surface de l'échantillon est absorbé et un photo-électron est émis suite à l'ionisation de la couche supérieure de l'atome. L'énergie du photo-électron correspond à l'énergie de liaison de l'atome ionisé. Les photons émis sont fortement absorbés par le matériau et seuls les photo-électrons émis par la surface de l'échantillon seront détectés. La profondeur d'analyse est donc de quelques nanomètres seulement.

Puisque l'énergie de liaison est caractéristique de l'élément analysé et que la présence de liaisons chimiques avec d'autres éléments cause la translation et la déformation du pic photoélectronique de cet élément, il est possible de caractériser les liaisons chimiques de cet élément.

La stabilité chimique de l'électrolyte original, celle du nitrate de lithium et finalement celle du tetrachlorure d'aluminium a donc été évaluée par spectroscopie photoélectronique des RX ou XPS. L'appareil utilisé était un Perkin-Elmer avec une source d'aluminium K-alpha une surface d'interaction large. La stabilité ou l'instabilité chimique de l'électrolyte par rapport à l'électrode positive FeS₂ était démontrée en comparant les spectres obtenus à partir de cristaux frais et recristallisés de mélanges électrolyte-FeS₂, l'électrolyte étant maintenu en fusion pendant 24 heures à 320 °C avant d'être recristallisé. Le transfert des échantillons a été effectué en utilisant un sac à gants portatif rempli d'argon UHP. L'énergie des photons était de 100 eV pour les spectres globaux et de 50 eV pour les spectres élémentaires.

L'effet de charge étant assez important, les spectres élémentaires du carbone et de l'oxygène ont été utilisés comme référence afin de calculer le déplacement des pics élémentaires causé par l'effet de charge.

2.5 Stabilité électrochimique avec voltammetrie cyclique

Les stabilités électrochimiques de l'électrolyte original et du LiAlCl₄ ont été évaluées en utilisant un logiciel de voltammetrie cyclique (M270 de EG&G), une électrode de référence Ag/AgCl solide, un réacteur de quartz et un potentiostat (PAR 273A de EG&G). Les électrolytes ont été chauffés à la température d'opération de la batterie, soit 398 °C ou 290 °C, pour l'électrolyte original et LiAlCl₄, respectivement, dans un réacteur de quartz comprenant trois ouvertures. Ces ouvertures permettaient d'insérer les deux électrodes de platine et l'électrode de référence.

Une fenêtre de potentiel correspondant à celle de la batterie dans des situations de charge et de décharge a été appliquée de manière cyclique à la cellule, soit 80 cycles de -0.9V à -2,8V vs Ag/AgCl (2,4V vs LiAl) à une vitesse de 100 mV/s. Le courant circulant entre les électrodes a été enregistré afin de vérifier l'apparition d'un pic correspondant à une réaction chimique qui indiquerait la décomposition de l'électrolyte. Cette manipulation a entièrement été réalisée sous atmosphère d'argon UHP.

L'électrode Ag/AgCl solide a été fabriquée par électrodéposition d'ions chlorure sur un fil d'argent de 0,5mm. Une solution 0,75 N d'acide chlorydrique et un courant de 0,4 mA/cm² pendant 12 heures ont été utilisés afin d'obtenir un dépôt résistant. Le potentiel de

l'électrode ainsi fabriquée a été vérifié en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl commerciale, la différence de potentiel entre les deux électrodes devait être égale à zéro afin que l'électrode solide soit utilisable pour la vérification de la stabilité électrochimique.

2.6 Pureté et conservation des sels de lithium

Les impuretés les plus dommageables sont l'eau et les métaux lourds. L'eau peut être facilement enlevée par chauffage sous vide si les sels ne sont pas fortement hydratés, c'est le cas des sels alcalins et alcalino-terreux. Les sels de lithium comme LiCl et autres sels fortement hydratés (MgCl₂, CaCl₂) doivent être traités car il réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes pouvant réagir avec d'autres composants de l'électrolyte:



Par exemple, la procédure suggérée pour le séchage du LiCl est la suivante:

Le mélange est soumis à un préséchage sous vide à température modérée pendant que du HCl(g), ou du Cl₂(g), est injecté à travers le sel alors que la température est augmentée lentement jusqu'au point de fusion. Il est important de suivre cette procédure afin que l'équilibre soit déplacé vers la gauche avant que le sel soit fondu, sinon il serait difficile d'enlever les ions OH⁻. Après la fusion, de l'Argon est injecté à travers la solution afin d'en extraire le HCl. Finalement, la solution est filtrée avec du verre fritté.

Les métaux lourds peuvent être éliminés en ajoutant du magnésium avant la filtration ou par électrolyse. La présence de métaux lourds peut être significative même lorsque la pureté des produits chimiques est élevée. La concentration en impuretés doit être

inférieure à 10^{-3} molaire. Pour un mélange eutectique de LiCl-KCl, du Cl₂ est passé à travers la solution pendant 40 minutes à 450 °C, suivi d'argon pendant 20 minutes. La pureté finale peut être vérifiée par polarographie. Aussi la filtration de la solution pour l'enlèvement de particules de carbone ou autres résidus est souvent nécessaire. (ref. Molten salts handbook, Janz, 1987 pp 383-384.). Sauf pour l'électrolyte original qui a été fabriqué par Electrofuel, les sels utilisés pour la recherche provenaient de la compagnie Aldrich et étaient de pureté 99,9% ou plus. Les sels ont été utilisés tels que reçus et conservés sous atmosphère d'argon ultrasec de grade UHP dans la boîte à gants au LRDE. Pour les sels fondus, les expériences se sont déroulées sous atmosphère d'argon UHP. Des réacteurs de quartz et des contenants de platine ont été utilisés afin de minimiser la contamination des échantillons (voir tableau 2.1)

Tableau 2.1 Conditions de conservation des sels fondus (Janz, 1968)

SEL	T°	TEMPS	GAZ	MATÉRIAU
LiCl/KCl	530 °C	80hrs	atm chlore	Pyrex-Quartz-Supremax
	425 °C	>1500hrs	atm argon	Hastalloy C
LiBr/LiCl	600 °C	24hrs	atm chlore	Supremax (attaque après quelques heures)
LiCl	620 °C	500hrs	air	Quartz (attaque sévère dépendant du grade utilisé)
	620 et +	1250 et -	Cl ₂ /air	Supremax (attaque après quelques heures)
LiNO ₃	300 °C	400hrs	NO ₂ +O ₂	Quartz (attaque après 300 hrs)
KNO ₃	360 °C	146hrs	NO ₂ +O ₂	Supremax-Quartz-Pyrex-Aluminium (cathode)

CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse *post-mortem* du Module 14

L'analyse qualitative des différents spectres EDX a été effectuée en mesurant la hauteur en millimètres des pics correspondants aux différents éléments. Le spectre d'une électrode positive fraîche a été effectué afin de visualiser le rapport original entre les signaux du fer et du soufre. Puisque l'électrode positive, l'électrode négative et le séparateur sont en partie constitués d'électrolyte, il est normal que les éléments de l'électrolyte soient détectés et présents dans tous les spectres. Le tableau 3.1 montre les résultats obtenus pour les matériaux bruts, soit l'électrode positive FeS_2 et le séparateur MgO .

Tableau 3.1 Analyse qualitative des matériaux bruts

	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Électrode FeS_2 : H _{pics} (mm)	45	123	10	12	13	42	0	0	19
Ratios (Fe,S,Br,Co,K)/Fe+Co	0,79	2,16	0,18	0,21	0,23	0,74	0,00	0,00	0,33
Électrode FeS_2b : H _{pics} (mm)	37	125	5	10	15	41	0	0	10
Ratios (Fe,S,Br,Co,K)/Fe+Co	0,79	2,66	0,11	0,21	0,32	0,87	0,00	0,00	0,21
	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Séparateur MgO : H _{pics} (mm)	0	16	8,00	0,00	22,00	42,00	134,00	31,00	16
Ratios (Mg,Br,K,O)/Mg	0	0,12	0,06	0,00	0,16	0,31	1,00	0,23	0,12
Séparateur $\text{MgO}b$: H _{pics} (mm)	0	0	8,00	0,00	33,00	66,00	134,00	31,00	21
Ratios (Mg,Br,K,O)/Mg	0	0	0,06	0,00	0,25	0,49	1,00	0,23	0,16

Les spectres des dépôts prélevés sur le pourtour de l'électrode négative et positive, respectivement le dépôt blanc et le dépôt noir, ont aussi été effectués afin d'expliquer l'apparition de ces dépôts sur le pourtour des cellules. Le tableau 3.2 montre les résultats

obtenus pour les dépôts prélevés sur le pourtour des cellules du Module 14, soient le dépôt blanc et le dépôt noir.

Tableau 3.2 Analyse qualitative des dépôts

	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
M14-Dépôt noir: Hpics (mm)	64,00	101,00	8,00	12,00	6,00	112	112	35	30
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe	1,00	1,58	0,13	0,19	0,09	1,75	1,75	0,55	0,47
M14-Dépôt noir b: Hpics (mm)	86,00	134,00	8,00	14,00	6,00	99	99	48	13
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe	1,00	1,56	0,09	0,16	0,07	1,15	1,15	0,56	0,15
M14-Dépôt noir détail: Hp(mm)	3	9	0,00	0,00	0,00	132	1200	72,00	0
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe	1	3	0	0	0	44	4	24	0
	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
M14-Dépôt blanc: Hpics (mm)	2	134	4,00	2,00	8,00	19,00	0,00	29,00	5
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/S	0,01	1,00	0,03	0,01	0,06	0,14	0,00	0,22	0,04
M14-Dépôt blanc b: Hpics (mm)	2	134	3	0	5	15	0	68	7
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/S	0,0149	1	0,022	0	0,037	0,112	0	0,507	0,0522
M14-Dépôt bl. détail: Hp(mm)	0	10	7	0	64	128	0	15	19
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/S	0	1	0,7	0	6,4	12,8	0	1,5	1,9

Tableau 3.3 Analyse qualitative des coupes de la cellule 18 et 2

	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Coupe cell18-FeS ²⁺ : Hp(mm)	66	125	15	13	42	125	50	22	45
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,8354	1,582	0,19	0,165	0,532	1,582	0,633	0,278	0,5696
Coupe cell18-FeS ²⁻ M ⁺ : Hp(mm)	19	38	16	5	33	105	125	24	38
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,7917	1,583	0,667	0,208	1,375	4,375	5,208	1	1,5833
Coupe cell18-FeS ²⁻ : Hp(mm)	14	29	20	8	41	125	88	10	34
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,6364	1,318	0,909	0,364	1,864	5,682	4	0,455	1,5455
	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Coupe cell18-LiAl ⁺ F ⁻ : Hp(mm)	3	24	7	0	20	127	14	19	19
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,0236	0,189	0,055	0	0,157	1	0,11	0,15	0,1496
Coupe cell18-LiAl ⁺ M ⁺ : Hp(mm)	1	2	3	0	4	125	8	7	5
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,008	0,016	0,024	0	0,032	1	0,064	0,056	0,04
Coupe cell18-LiAl ⁺ : Hp(mm)	1	3	4	0	6	126	8	16	6
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,0079	0,024	0,032	0	0,048	1	0,063	0,127	0,0476
	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Coupe cell2-FeS ²⁺ : Hp(mm)	29	51	11	7	28	126	73	23	38
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,8056	1,417	0,306	0,194	0,778	3,5	2,028	0,639	1,0556
Coupe cell2-FeS ²⁻ M ⁺ : Hp(mm)	8	18	12	4	26	130	112	23	40
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,6667	1,5	1	0,333	2,167	10,83	9,333	1,917	3,3333
Coupe cell2-FeS ²⁻ : Hp(mm)	4	129	7	2	21	91	62	19	25
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Fe+Co	0,6667	21,5	1,167	0,333	3,5	15,17	10,33	3,167	4,1667
	Fe	S	Br	Co	K	Al	Mg	O	Cl
Coupe cell2-LiAl ⁺ F ⁻ : Hp(mm)	4	41	5	1	12	128	12	10	18
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,0313	0,32	0,039	0,008	0,094	1	0,094	0,078	0,1406
Coupe cell2-LiAl ⁺ M ⁺ : Hp(mm)	3	7	4	0	9	126	10	5	10
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,0238	0,056	0,032	0	0,071	1	0,079	0,04	0,0794
Coupe cell2-LiAl ⁺ : Hp(mm)	2	6	4	0	11	127	18	8	10
Ratios (Fe,S,Br,Co,K,...)/Al	0,0157	0,047	0,031	0	0,087	1	0,142	0,063	0,0787

Le tableau 3.3 montre les résultats obtenus pour l'analyse des coupes transversales de la cellule 18 et de la cellule 2 du module 14. La coupe appelée cell18-FeS2- "+" identifie le spectre obtenu avec un échantillon prélevé sur l'électrode positive de la cellule 18 dans la région de l'électrode qui est la plus éloignée du séparateur. La coupe appelée cell18-FeS2- "M", se situe au centre de l'électrode et celle appelée cell18-FeS2- "-" se situe dans la région du séparateur. Pour l'électrode négative LiAl, la coupe appelée cell18-LiAl- "+" identifie un échantillon prélevé sur l'électrode négative de la cellule 18 dans la région du séparateur. La notation "M" identifie l'échantillon prélevé au centre de l'électrode négative et "-" dans la région de cette électrode qui est la plus éloignée du séparateur. La notation utilisée est identique pour les échantillons prélevés dans la cellule 2.

Normalement, si la cathode ne se décompose pas, il n'y a pas de soufre dans le séparateur, encore moins dans l'anode. Les résultats obtenus démontrent au contraire avec évidence la migration du soufre à travers le séparateur car le soufre a été détecté dans cette région (voir tableau 3.3). Aussi, le phénomène est encore plus prononcé dans le cas de la cellule 2, située à proximité de l'élément chauffant. Les résultats de l'analyse EDX d'un échantillon du séparateur de la cellule 2 montrent avec évidence que le soufre a été détecté de manière disproportionnée dans cette région de la cellule (voir figure 3.1 et 3.2).

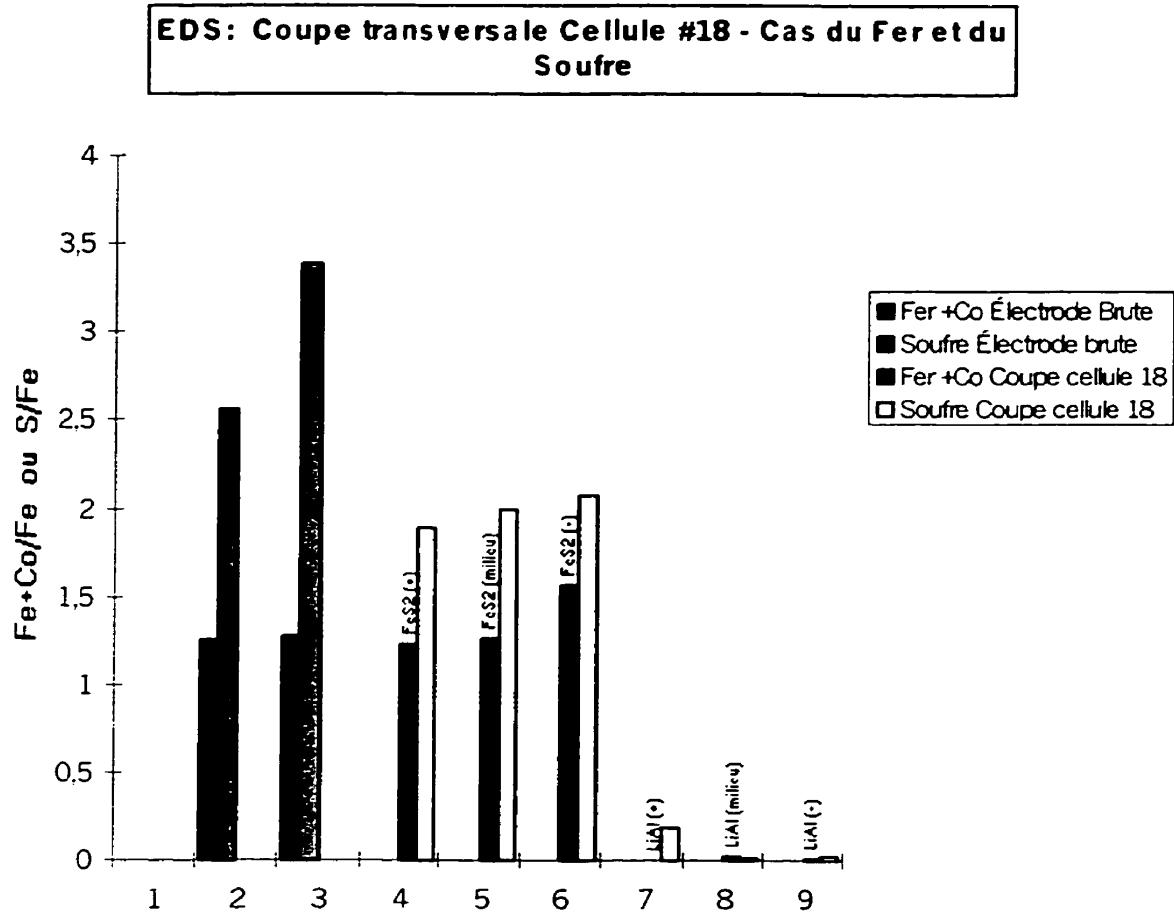


Figure 3.1 Analyse qualitative des coupes de la cellule 18

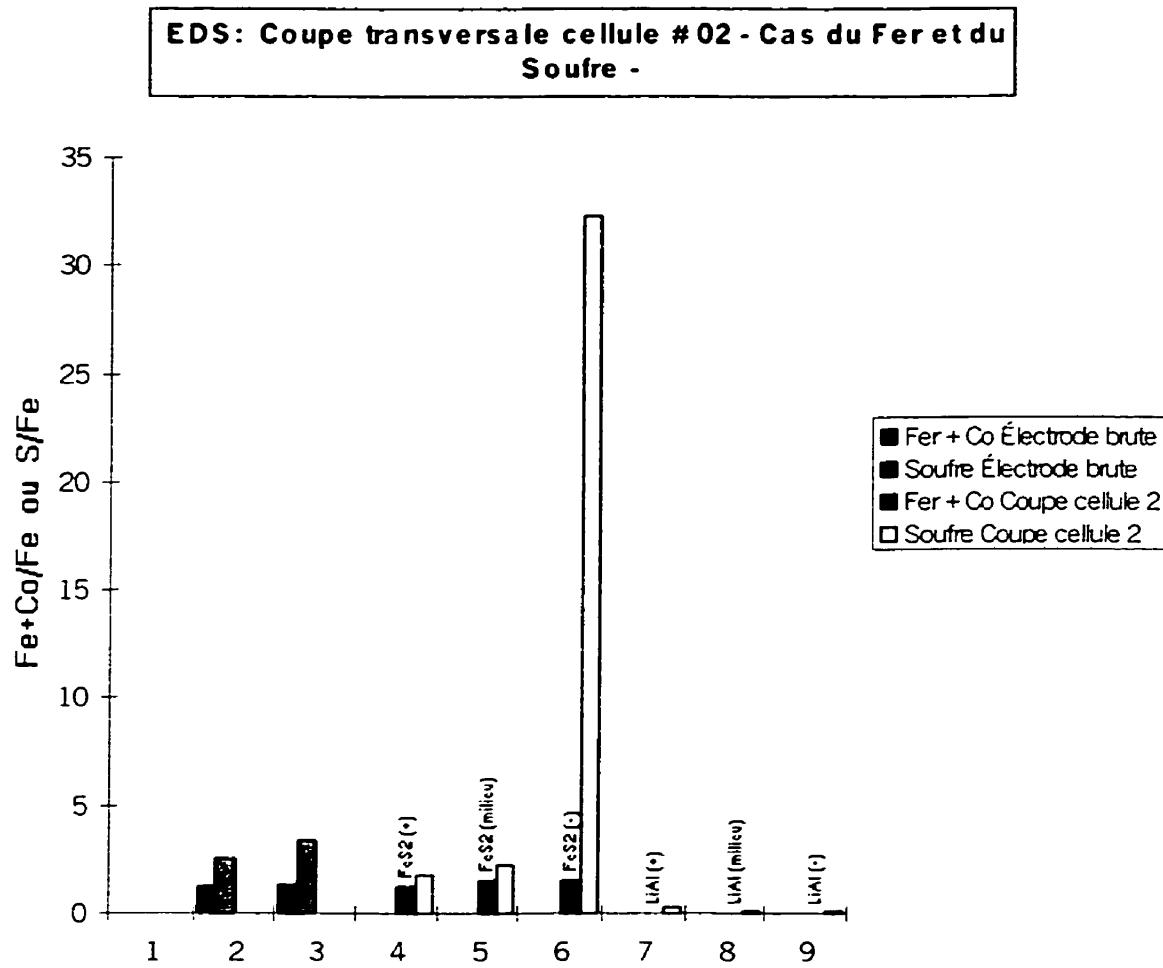


Figure 3.2 Analyse qualitative des coupes de la cellule 2

Guidotti et al. (1994), mentionne que la perte de la capacité peut être due à la décomposition thermique de l'électrode de FeS_2 en FeS et en vapeurs de soufre élémentaire. La réaction de décomposition thermique de l'électrode positive serait alors, $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$. Le soufre libéré peut alors migrer à travers le séparateur et réagir chimiquement avec l'anode générant ainsi une chaleur de réaction qui accentue le phénomène de décomposition de la cathode. Les analyses EDS montrent que le soufre est détecté au niveau du séparateur ce qui montre que l'électrode de sulfure de fer s'est décomposée.

Le spectre du dépôt blanc, bien qu'oxydé, est majoritairement constitué de soufre. La présence de ce dépôt et de soufre dans une région où on ne trouve pas de fer pourrait provenir du Li_2S formé par la réaction secondaire de charge/décharge lorsque le potentiel est différent de 1,7V tel que mentionné dans la section 2.1 *Description de la pile LiAl/FeS₂*. La réaction électrochimique de formation du Li_2S serait alors la suivante:



Puisque les éléments chauffants se situaient à proximité de la cellule 2, la différence des résultats entre les coupes de la cellule 2 et 18 permettent de formuler les hypothèses suivantes. Selon nos résultats, la décomposition de la cathode est causée par une réaction chimique de décomposition thermique seulement ou par une réaction électrochimique dont la cinétique de réaction est accélérée par la chaleur.

La première hypothèse suggère que ce phénomène est causé par la décomposition thermique de l'électrode positive, FeS_2 , suivie de la migration du soufre sous la forme élémentaire, S, à travers le séparateur lorsque la cellule est soumise à des températures supérieures à 450°C. L'approche électrochimique suggère plutôt que le déclin de la puissance est causé par une réaction électrochimique secondaire dont le produit de réaction est Li_2S . La réaction électrochimique doit être accélérée par la chaleur pour expliquer la différence entre le degré de décomposition de la cellule 2 et 18. Selon cette deuxième hypothèse la décomposition de la cathode est à la fois liée à un phénomène d'origine thermique et électrochimique.

Comme la technique de caractérisation par EDS ne permet pas de déterminer si le soufre détecté en concentration anormale dans la région du séparateur est du soufre élémentaire ou du soufre lié au lithium, ces hypothèses n'ont malheureusement pu être départagées.

D'autre part, il est possible que lors de la fabrication de l'électrolyte l'adsorption d'eau aie provoqué l'irréversibilité des réactions d'électrodes. Nous savons que les sels utilisés étaient fortement hygroscopiques et que le contrôle de l'atmosphère était plus ou moins adéquat pendant la fabrication de la pile. En effet, les résultats obtenus au DSC confirment que l'électrolyte fourni par Electrofuel contenait de l'eau car on observe un pic endothermique entre 20 °C et 100 °C, pic qui pourrait correspondre à la vaporisation de l'eau ou à la réaction entre l'eau et le LiCl.

En effet, pendant le chauffage des sels, l'eau adsorbée par le LiCl entraîne la production de LiOH et de HCl selon la réaction suivante tel que mentionné à la page 33:



Il est intéressant de constater quelles sont les conséquences de la présence de LiOH en contact avec l'électrode positive FeS_2 . La figure suivante obtenue avec le système FACT montre que plusieurs produits sont formés à 450 °C, dont Li_2S .

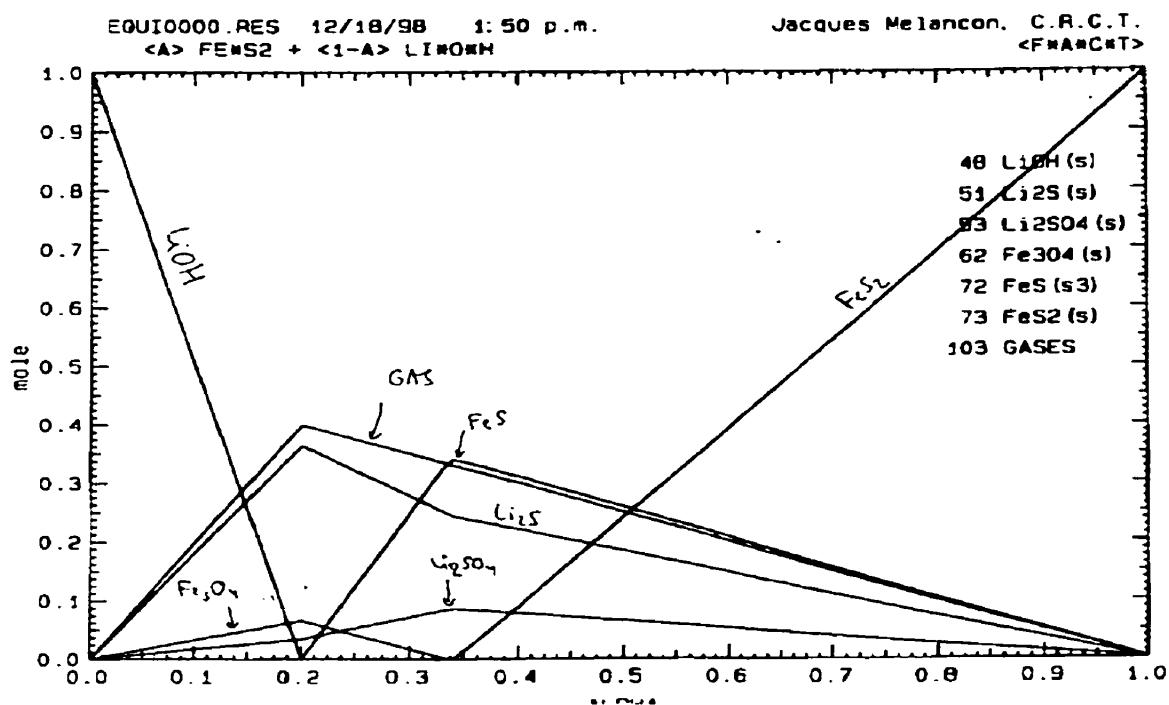


Figure 3.3 Stabilité chimique du FeS_2 en présence de LiOH à 450 °C

3.2 Comportement et stabilité thermique des électrolytes

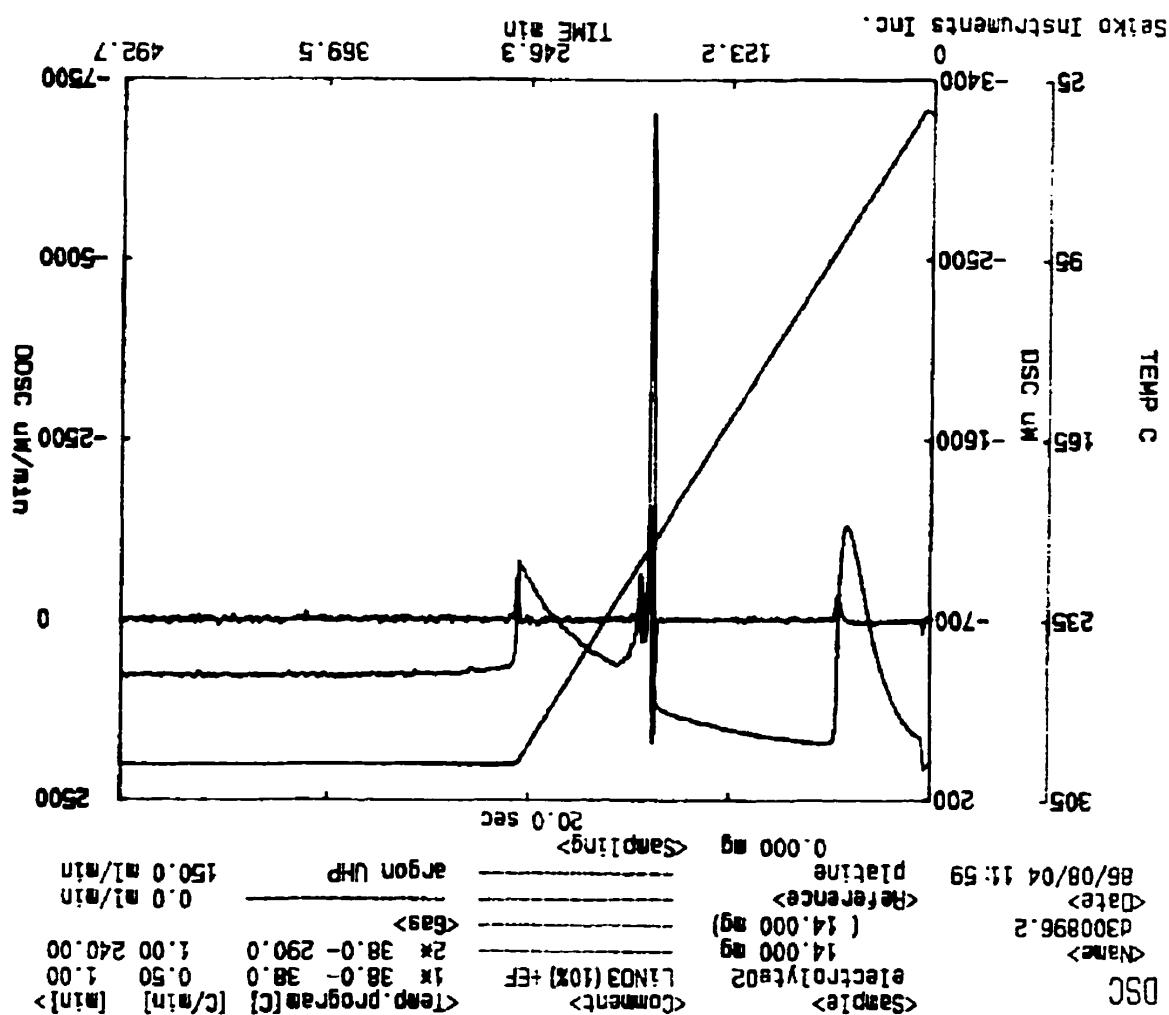
Les différentes températures caractérisant les électrolytes sélectionnés, soit la température de fusion (T_f) pour les composants simples, la température de l'eutectique (T_e) pour les mélanges de composition eutectiques, la température du solidus (T_s) et du liquidus (T_l) pour les mélanges de composition hors eutectique, ont été mesurées au DSC. Le cyclage thermique a aussi permis de vérifier la stabilité thermique de ces électrolytes. L'ensemble des résultats obtenus au DSC sont résumés au tableau 3.4 et à la figure 3.8.

Ces résultats montrent que l'addition de 10% w/w de LiNO_3 à l'électrolyte de départ a eu une grande influence sur le comportement du mélange puisque l'addition de nitrate de lithium à l'électrolyte original a fait passer la température du liquidus de 323°C à 202°C permettant ainsi d'atteindre notre premier objectif; la température du liquidus inférieure à 250°C .

La masse des électrolytes utilisant l'électrolyte original fourni par Electrofuel, LiBr-KBr-LiCl et ce même électrolyte mais additionné de 10% w/w de LiNO_3 , a diminué de 3% pendant le premier cycle, puis est demeurée constante. Ce phénomène est explicable par la présence d'humidité adsorbée par l'échantillon. En effet sur les courbes DSC de ces échantillons on peut voir un pic, aux alentours de 100 celsius, qui correspond clairement à la vaporisation de l'eau lors du premier cycle thermique (voir figure 3.4 et 3.5). Ce pic ne réapparaît pas au cours des cycles suivants (voir figure 3.6) car la chambre d'analyse est purgée avec de l'argon ultrasec UHP, l'environnement y est donc bien contrôlé.

Tableau 3.4 Comportement et stabilité thermique des électrolytes

Figure 3.4 Courbe DSC pour l'électrolyte 2: Premier cycle



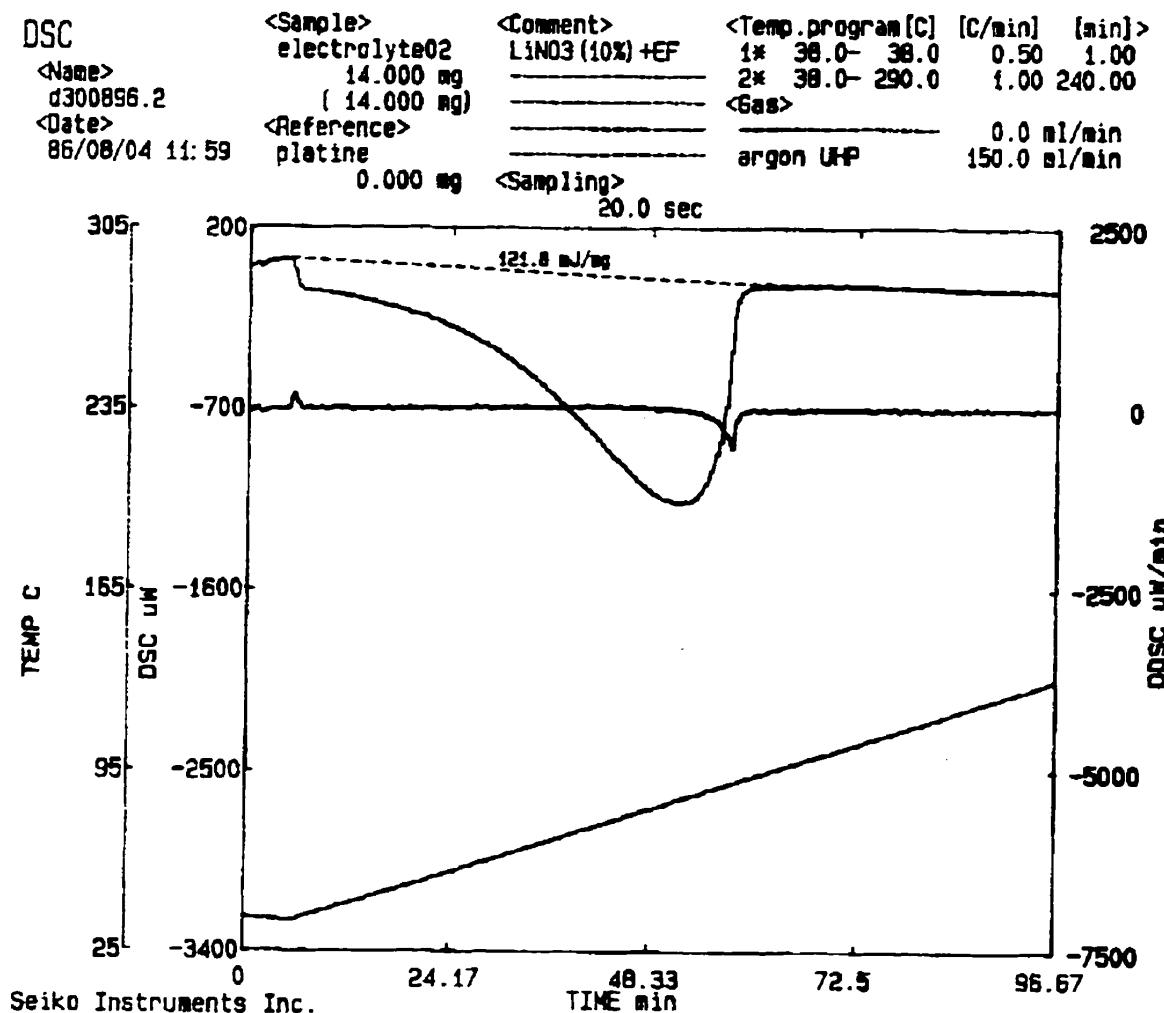


Figure 3.5 Vaporisation de l'eau adsorbée par l'électrolyte 2

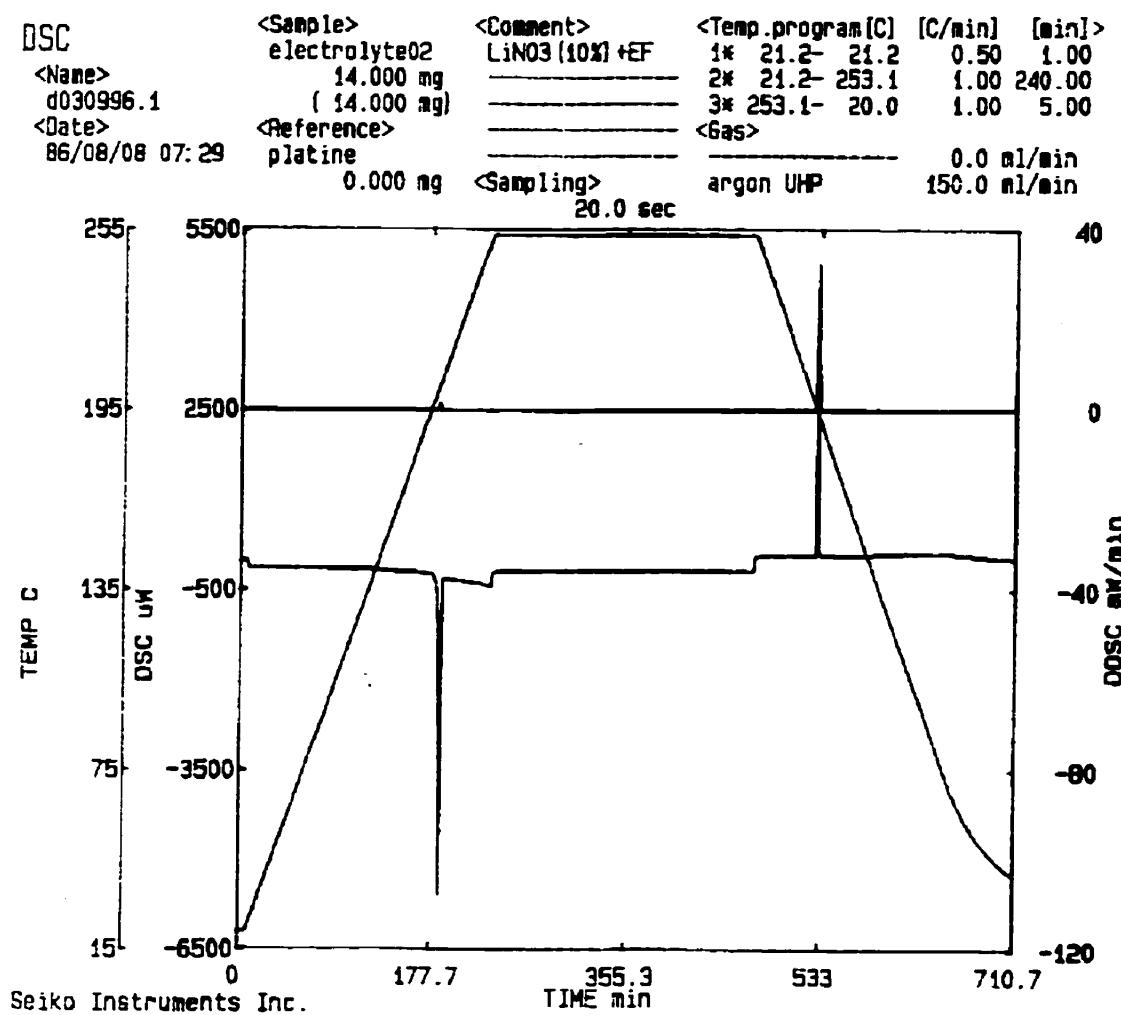


Figure 3.6 Courbe DSC pour l'électrolyte 2: Deuxième cycle

La masse de l'électrolyte original additionné de 10% de AlCl_3 a diminuée de 8% et 24% pour les échantillons A et B respectivement lors du premier cycle thermique et la couleur de l'échantillon est passée de blanche à ambre. Une diminution de masse de cette importance ne peut être attribuée uniquement à la vaporisation du chlore puisque l'échantillon contenait seulement 10% en poids d' AlCl_3 . Le caractère hydraté de l'électrolyte de départ peut être en cause là aussi puisqu'on remarque à la figure 3.7 qu'il y a un pic très important aux alentours de 100°C .

Weppner et Huggins (1977) mentionnent que le LiCl additionné d'une quantité stochiométrique d' AlCl_3 formera en premier lieu un complexe de sels fondus $\text{LiCl}\text{-}\text{AlCl}_3$ lorsque la température eutectique de 104°C est atteinte, la composition de cet eutectique étant de 0,41 mo. en LiCl . À 143°C , on atteint la température de fusion du composant LiAlCl_4 , et ce sel sera alors complètement liquide. La littérature mentionne aussi la coloration ambrée du sel fondu lorsque préparé à partir de ce mélange.

On voit sur la figure 3.7 un premier pic aux alentours de 50°C , un deuxième pic très important vers 100°C , qui coïncide avec la température eutectique du complexe de sels fondus $\text{LiCl}\text{-}\text{AlCl}_3$ ou avec la température de vaporisation de l'eau. Un troisième pic très petit a été enregistré vers 145°C , température indiquant la fusion du composant LiAlCl_4 . L'électrolyte 3 étant très hydraté selon nos résultats concernant la masse de l'échantillon, il était impossible de vérifier la formation de l'eutectique à 104°C , tel qu'observé par Weppner et Huggins.

Finalement le quatrième pic se situant à 331°C , nous indique que la température du solidus

de l'électrolyte 3, est supérieure à la température du liquidus de l'électrolyte original. Le pic indiquant la solidification de l'électrolyte 3 se situe à 330 °C. Cependant aucun pic indiquant la solidification du LiAlCl_4 ou du complexe de sels fondus LiCl-AlCl_3 n'a été enregistré lors du refroidissement des échantillons A et B. Ceci démontre que l'eutectique LiCl-AlCl_3 ou le composant LiAlCl_4 ne sont plus présents dans l'échantillon. Comme l'échantillon a été porté à 350°C, la décomposition de LiAlCl_4 , suivie de la vaporisation du chlore a été envisagée, toutefois il n'existe aucune trace de cette décomposition sur la courbe DSC.

Cependant, puisque la température du solidus de l'électrolyte 3 est plus élevée que la température du solidus de l'électrolyte original, le premier objectif concernant la température du liquidus de l'électrolyte n'est pas atteint. L'électrolyte 3 a donc été éliminé à cette étape.

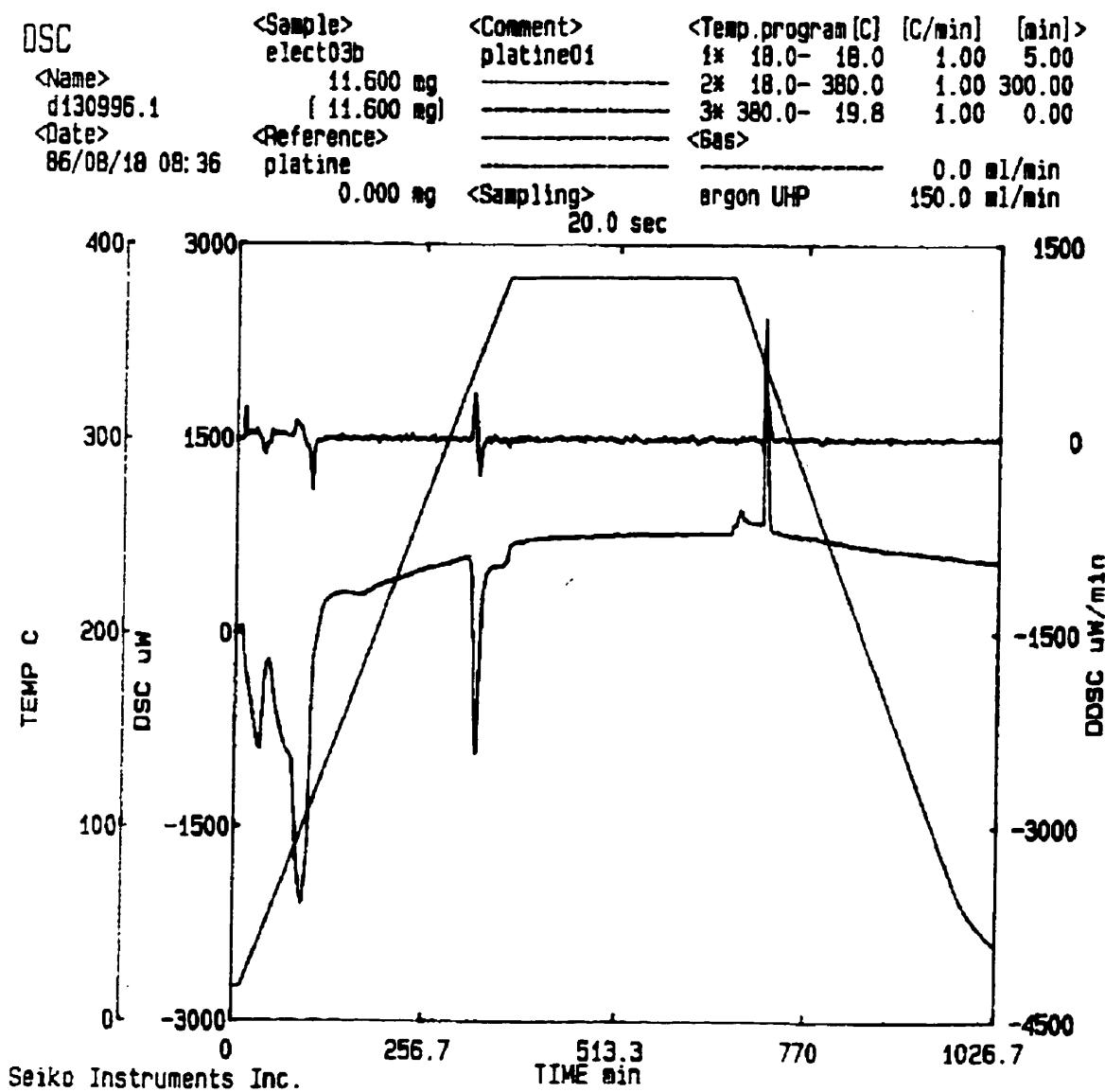


Figure 3.7 Courbe DSC pour l'électrolyte 3: Premier cycle

Les électrolytes 2, 5, 7, 8, 9 satisfont le critère de température (T_l ou $T_e \leq 250^\circ\text{C}$) et sont stables thermiquement. Ces derniers ont donc été retenus pour la mesure de la conductance et la vérification de la stabilité électrochimique. Quant aux électrolytes LiBr-KBr-LiF et LiBr-KBr-LiCl+10%w/wLiAlCl₄, comme leur température de solidus est 324°C, ils ont été éliminés à cette étape. Les résultats obtenus au DSC, d'une précision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, montrent que la stochiométrie des mélanges est exacte puisque les températures d'eutectique et les températures de solidus mesurées au DSC ont un écart inférieur à 1% avec les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales obtenues par Dessureault (1990) et Janz (1968) et un écart inférieur à 4% avec les valeurs expérimentales obtenues par Kaun (1996).

La stabilité thermique de l'électrolyte LiAlCl₄ a été testée à l'École Polytechnique de Montréal. Bien que les résultats montrent une diminution de poids après le cycle de 12 heures, cet électrolyte a été retenu parce que la température de fusion au deuxième cycle était identique à celle obtenue au premier cycle et que la valeur mesurée correspondait à la température de fusion rapportée par Weppner et Huggins. Aussi le poids du sel avant la fusion et après le premier cycle n'a pas varié de manière significative. De plus, comme aucune différence de poids a été enregistrée pour l'électrolyte contenant LiAlCl₄ 10%w/w, il est probable que la différence de poids mesurée pour le dernier cycle soit dûe à une erreur de manipulation. Weppner et Huggins (1976) mentionnent que cet électrolyte est thermiquement stable à 250°C, soit plus de 100 degrés au dessus du point de fusion. La stabilité chimique du LiAlCl₄ à 320°C testée au XPS permet aussi de conclure sur la stabilité thermique de cet électrolyte à cette température.

3.3 Conductance des électrolytes

La préparation des électrodes de platine était primordiale afin d'obtenir des valeurs de conductance précises. Vous trouverez aux figures 3.8, 3.9 et 3.10 les courbes de voltammetrie cyclique, technique utilisée pour l'électropolissage des électrodes et pour la vérification de la surface active des électrodes (Tamizhmani et al., 1996). Les courbes obtenues par cette technique sont le résultat d'une réaction électrochimique d'adsorption/désorption des ions hydrogène et oxygène sur la surface des électrodes de platine.

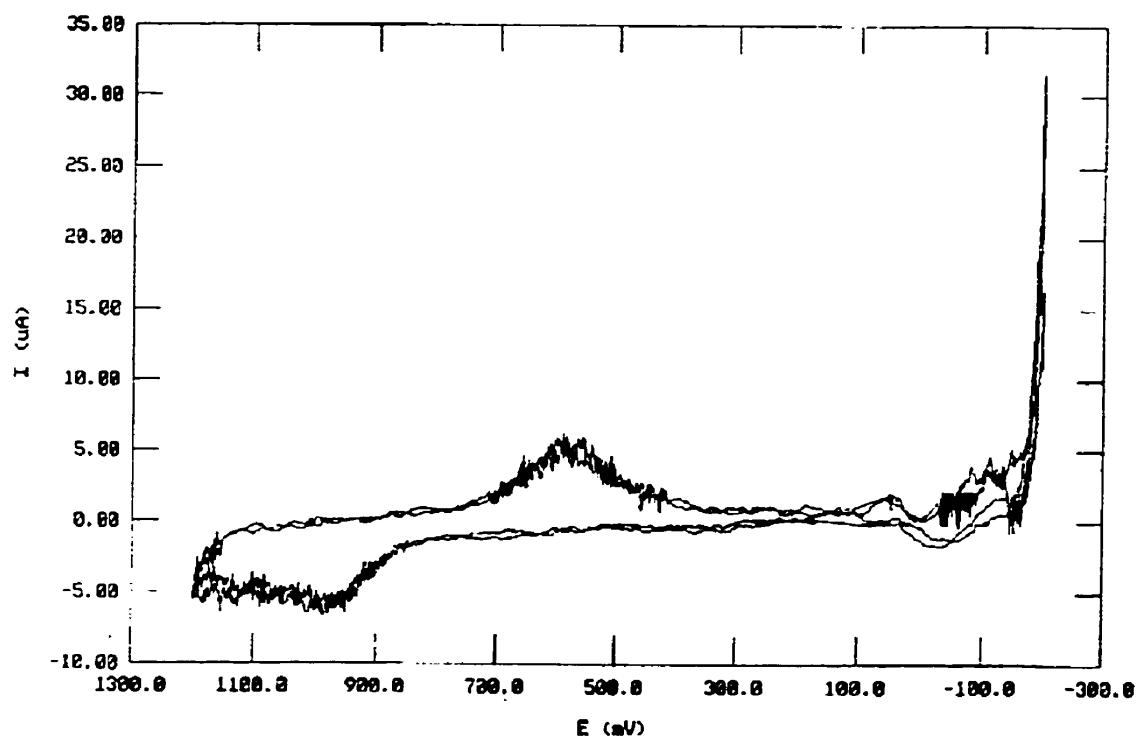


Figure 3.8 Électrode de platine non traitée

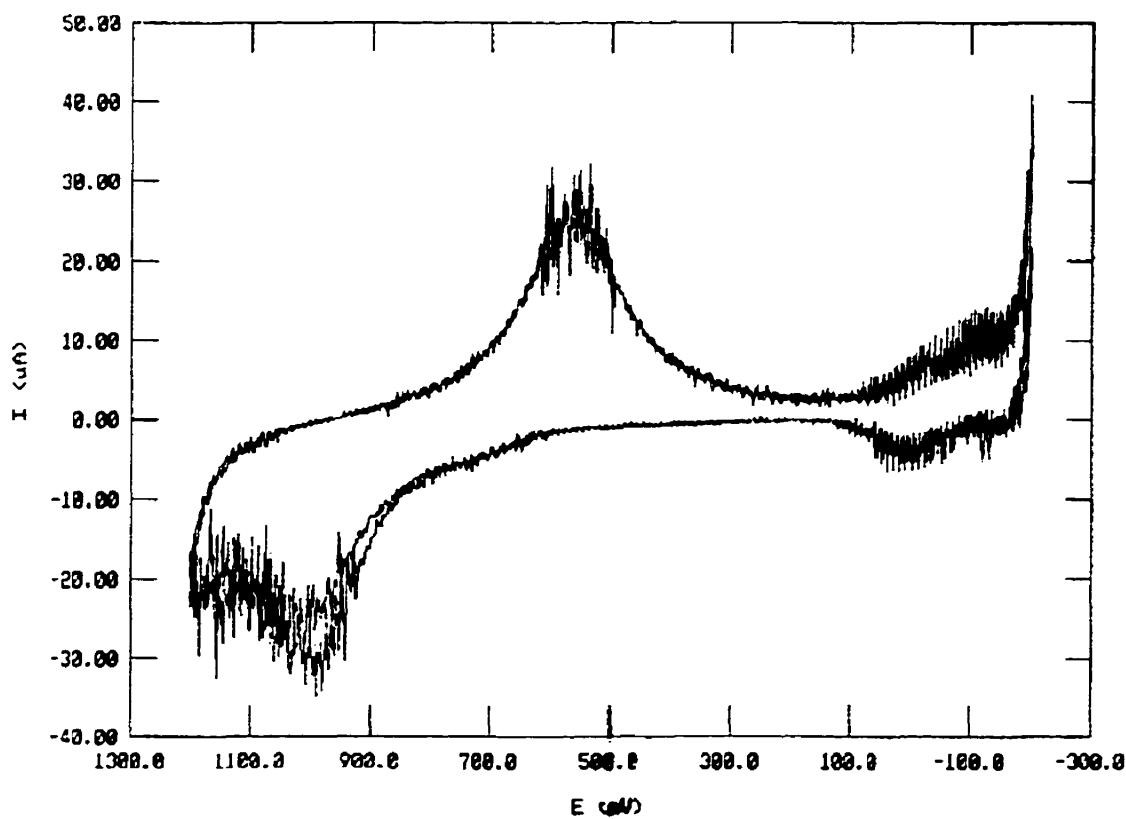


Figure 3.9 Électrode de platine après 25 cycles d'électropolissage

La figure 3.8 montre la courbe obtenue avec l'électrode non traitée et la figure 3.9 montre la courbe obtenue après 25 cycles d'électropolissage dans une solution d'acide sulfurique. L'augmentation de la surface active lors du polissage est démontré par l'augmentation de la surface du pic d'adsorption des ions hydrogène à 600 mV vs Ag/AgCl. L'électrode électropolie a ensuite été traitée en effectuant la déposition de platine à partir d'une solution d'acide chloroplatinique. L'effet du platinage de ces électrodes est caractérisé par l'augmentation très marquée des surfaces des pics d'adsorption et de désorption des ions hydrogène et oxygène (voir figure 3.10).

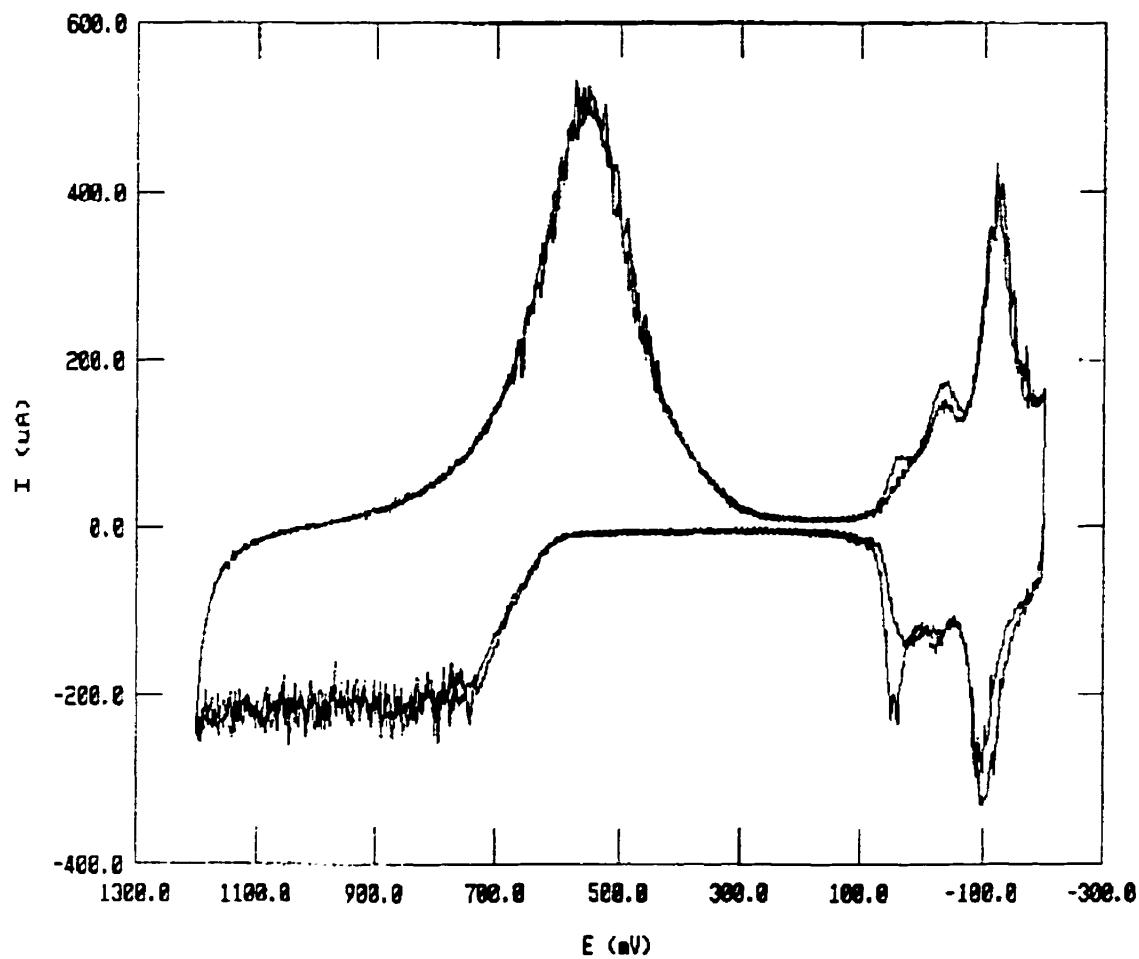


Figure 3.10 Électrode de platine après électroplacage de platine

La constante de la cellule "K" a été mesurée à l'aide d'une solution concentrée de KCl de conductance connue pour chacun des réacteurs de quartz utilisés pour effectuer les mesures d'impédance. La constante de la cellule était spécifique à un réacteur donné car

ceux-ci ont été fabriqués sur mesure par un souffleur de verre et les dimensions variaient légèrement de l'un à l'autre. Par exemple, la constante de la cellule utilisée pour la mesure d'impédance de l'électrolyte 01, K_{01} , était de $6,196 \text{ cm}^{-1}$ et son impédance à 1kHz était égale à 15,33 tandis que la constante de la cellule utilisée pour la mesure d'impédance de l'électrolyte 02, K_{02} , était de $5,38 \text{ cm}^{-1}$ et son impédance à 1 kHz était égale à 13,30.

La valeur de la conductance de l'électrolyte original LiBr-KBr-LiCl mesurée avec le montage expérimental concorde avec les valeurs obtenues par Kaun et al. (1993), la valeur obtenue étant de 1,27 S/cm à 398°C et Kaun et al. (1993) ayant mesuré une conductance de 1,3S/cm à 400°C pour cet électrolyte. Ce résultat valide notre méthode expérimentale. La conductance de l'électrolyte 2, l'électrolyte de départ additionné de 10% w/w de LiNO₃, est de 0,53 S/cm à 294°C, soit une baisse de 59% et celle de l'électrolyte 9, LiNO₃-LiF est de 0,68 S/cm à 296°C, soit une baisse de 48%. Cet électrolyte a la valeur de conductance la plus élevée parmi les électrolytes satisfaisant le critère de température.

La présence de fluor exerce toujours une influence déterminante sur la conductance des sels fondus. Ce résultat concorde donc avec ce qui était prévisible puisque le LiF possède la conductance la plus élevée des sels fondus de lithium. Aussi ce résultat s'explique par le fait que les ions du sel fondu LiF ont le plus petit diamètre des sels testés dans cette étude, ce qui implique la plus grande mobilité, pour une température donnée, et par le fait même une conductance plus élevée. Il est intéressant d'observer que l'addition de 5% w/w de LiF à LiNO₃ a permis de diminuer la résistance du LiNO₃ pur de manière significative.

Pour ce qui est de l'électrolyte 11, LiAlCl₄, la conductance atteint 0,41 S/cm à 290°C. Cette

valeur est réaliste mais sous-estimée puisque Weppner et Huggins (1977) rapportent une conductance de 0,35 S/cm à 174°C et que nous obtenons 0,205 S/cm à 175°C. Cette différence est probablement dûe à la diminution de la surface active des électrodes de platine à ce stade des travaux, ce qui a eu comme effet de diminuer la précision de la mesure d'impédance pour cet électrolyte ou pour la mesure d'impédance servant à déterminer la constante de la cellule de conductivité utilisée pour le LiAlCl₄.

L'examen des courbes de la conductance en fonction de la température de la figure 3.11 montre que la chute de conductance observée pour les électrolytes 2, 5, 7, 8, 9, 11 est due principalement à la diminution de la température et que la modification de la composition de l'électrolyte de la pile aurait un effet limité à un ordre de grandeur sur la composante de la résistance attribuable à l'électrolyte de la pile. Aussi, même avec cette chute, la conductance de tous ces électrolytes est encore de 3 ordres de grandeur supérieure à celle des électrolytes organiques ou polymériques.

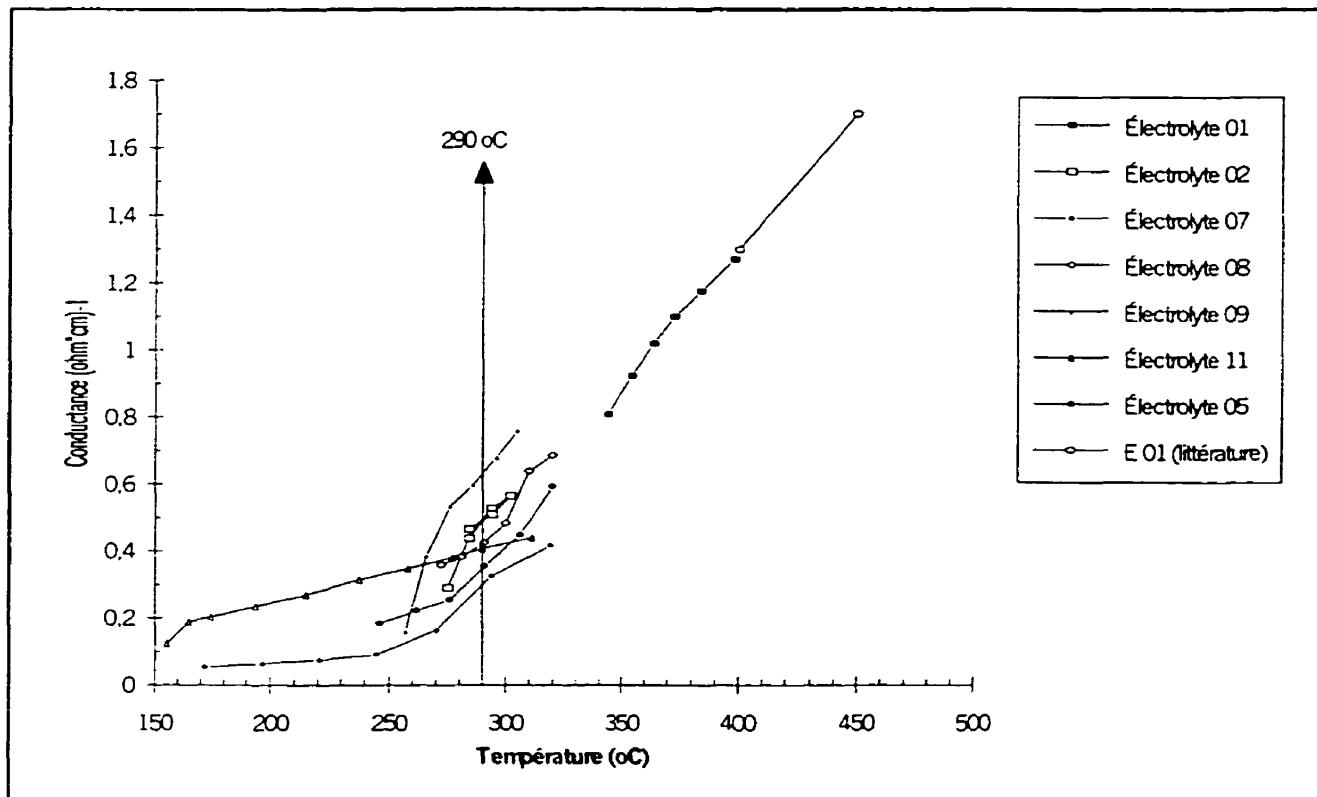


Figure 3.11 Conductance en fonction de la température

Ces résultats permettent d'affirmer que le remplacement de LiBr-KBr-LiCl par un de ces électrolytes de sels fondus ne modifierait pas la résistance de la pile de manière excessive. Ceci est déterminant puisque que la puissance d'une pile fabriquée avec un des électrolytes testés et fonctionnant à une température de 290°C ou moins serait comparable à la puissance d'une pile LiAl/FeS₂ utilisant LiBr-KBr-LiCl et fonctionnant à une température de 450°C. L'ensemble des résultats expérimentaux pour la conductance en fonction de la température est présenté au tableau 3.5. Les mesures d'impédance en fonction de la fréquence pour l'électrolyte 01 à 398 °C sont présentées au tableau 3.6. à titre d'exemple.

Tableau 3.5 Conductance en fonction de la température

T(oC)	Électrolyte 01	T(oC)	Électrolyte 02	T(oC)	Électrolyte 07	T(oC)	Électrolyte 08
344	0,809	275	0,291	172	0,0541	272	0,3599
354	0,923	284	0,439	197	0,0646	281	0,3826
364	1,019	284	0,465	221	0,0763	291	0,4257
373	1,1	294	0,5256	245	0,0925	300	0,4835
384	1,176	294	0,509	270	0,164	310	0,6389
398	1,27	302	0,565	294	0,3248	320	0,6861
				319	0,4164		
T(oC)	Électrolyte 09	T(oC)	Électrolyte 11	T(oC)	Électrolyte 05	T(oC)	E 01 (litt.)
257	0,1612	155	0,1229	246	0,1847	400	1,3
266	0,3866	165	0,1886	262	0,2229	450	1,7
276	0,5351	175	0,2046	276	0,256		
286	0,5987	194	0,2356	291	0,3533		
296	0,6792	215	0,2697	306	0,448		
305	0,7594	238	0,3163	320	0,5929		
		258	0,3482				
		277	0,3814				
		290	0,4072				
		311	0,4396				

Tableau 3.6 Impédance en fonction de la fréquence: Électrolyte 01 à 398 °C

01-397-01			
DC Potential		0 mV	
Data in: B:01-398-01			
Pt.	freq.	Z'	-Z"
S 1	5.000	5.894	6.108
S 2	6.310	5.682	4.936
S 3	10.000	5.342	3.291
S 4	15.849	5.15	2.216
S 5	25.119	4.98	1.522
S 6	39.811	4.857	1.047
S 7	63.096	4.774	0.7282
S 8	100.000	4.705	0.5031
S 9	158.489	4.655	0.3423
S 10	251.189	4.619	0.2329
S 11	398.107	4.601	0.1651
S 12	0.631 K	4.58	0.1121
S 13	1.000 K	4.568	0.07603
S 14	1.585 K	4.558	0.04753
S 15	2.512 K	4.554	0.01942
S 16	3.981 K	4.547	-0.006052
S 17	6.310 K	4.546	-0.0386
S 18	10.000 K	4.545	-0.0807
S 19	15.849 K	4.547	-0.1428
S 20	25.119 K	4.543	-0.242
S 21	39.811 K	4.555	-0.3966
DS 22	63.096 K	4.533	-0.6139
DS 23	100.000 K	4.527	-1.048

3.4 Stabilité chimique des électrolytes vs FeS₂

Les spectres XPS des échantillons de sels frais et recristallisés ont été obtenus pour les électrolytes suivants: L'électrolyte original LiBr-KBr-LiCl, les électrolytes 02 et 07 contenant tous les deux du nitrate de lithium, le LiNO₃ et le LiAlCl₄. Ces électrolytes ont été maintenus à l'état fondu en présence d'une petite quantité de FeS₂ pendant au moins 12 heures. L'apparition d'une différence entre les spectres élémentaires du fer et du soufre des échantillons recristallisés après l'expérience et ceux obtenus avec les sels frais constituait la preuve d'une réaction chimique entre l'électrolyte et le sulfure de fer. Par contre, si les spectres élémentaires du soufre et du fer étaient parfaitement superposables, il était possible de croire à la stabilité chimique de l'électrolyte de sels fondu en présence du matériau constituant l'électrode positive.

Les résultats obtenus en spectroscopie photoélectronique des rayons-x pour l'électrolyte original, LiBr-KBr-LiCl, mis en présence de FeS₂ montrent que cet électrolyte est stable après 48 heures à 400 °C. Cependant, il aurait été intéressant d'effectuer cette mesure pour un échantillon maintenu à 450 °C, soit la température d'opération du Module 14 ayant fait l'objet de l'analyse *post mortem*, mais la résistance thermique du réacteur de quartz ne permettait pas de dépasser 410 celsius. Les spectres du fer pour l'électrolyte frais et recristallisés sont présentés aux figures 3.12 et 3.13 respectivement.

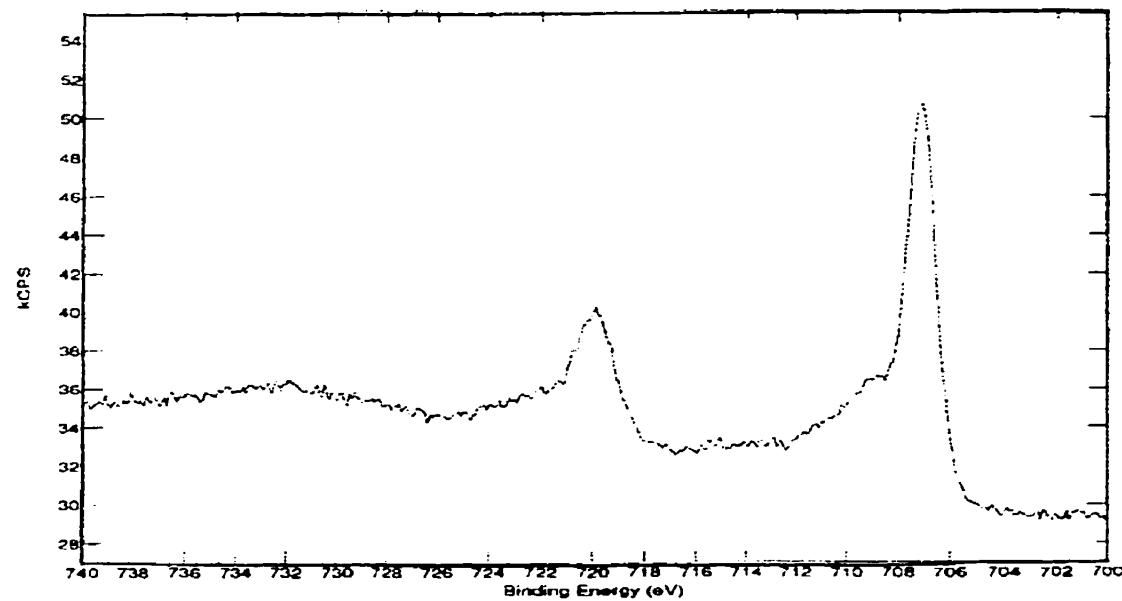


Figure 3.12 Spectre du fer pour l'électrolyte original frais

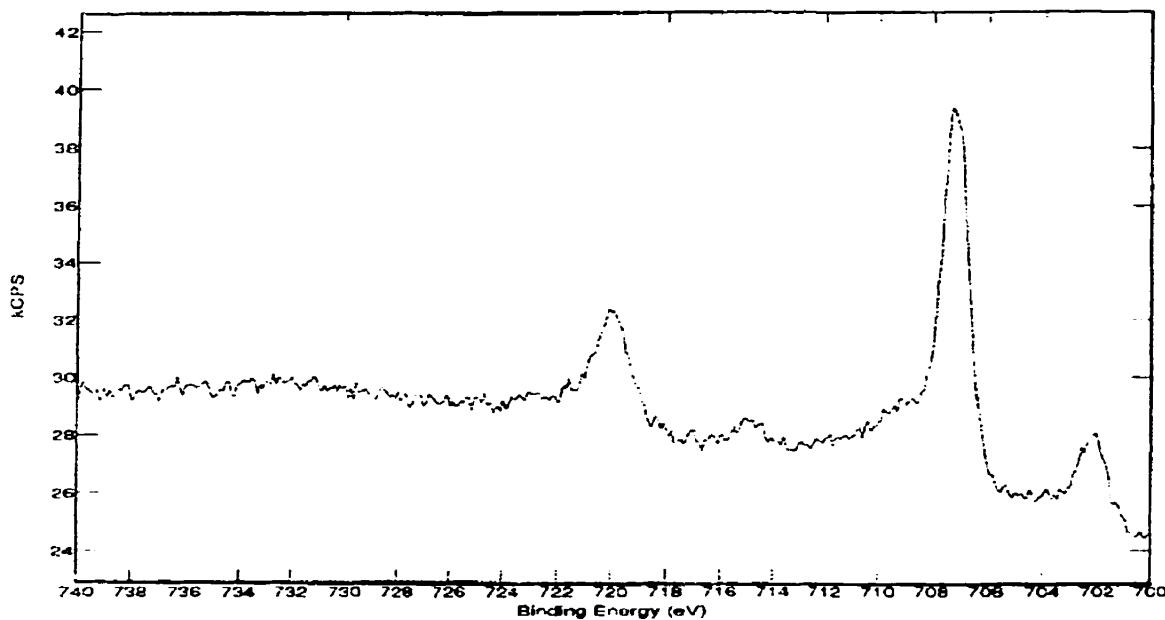


Figure 3.13 Spectre du fer pour l'électrolyte original recristallisé

Les résultats obtenus au XPS avec les sels contenant du LiNO₃ démontrent hors de tout doute la réactivité des électrolytes contenant des nitrates avec le sulfure de fer. En effet, la différence entre la valeur de l'énergie de liaison pour le fer et le soufre des échantillons frais et recristallisés est importante. L'énergie de liaison du fer dans FeS₂ est passée de 706,2 pour l'échantillon frais de l'électrolyte 2 à 708,3 pour l'échantillon recristallisé (voir figures 3.14 et 3.15). La différence d'énergie de liaison pour le soufre dans FeS₂ entre les échantillons frais et recristallisé est de 7,8 eV. Aussi le même phénomène a été observé pour le fer et le soufre dans les échantillons constitués d'un mélange de LiNO₃ et FeS₂. Dans ce cas la variation de l'énergie de liaison du fer et du soufre dans FeS₂ entre les échantillons frais et recristallisés a été de 1,8 eV et de 8,8 eV respectivement. La courbe XPS montre que le fer s'est oxydé car le spectre obtenu avec l'échantillon recristallisé est caractéristique des oxydes de fer comme le montre la courbe du Fe₂O₃ présentée à la figure 3.16. Ces résultats sont confirmés par la simulation effectuée avec le système FACT (voir figure 3.17)

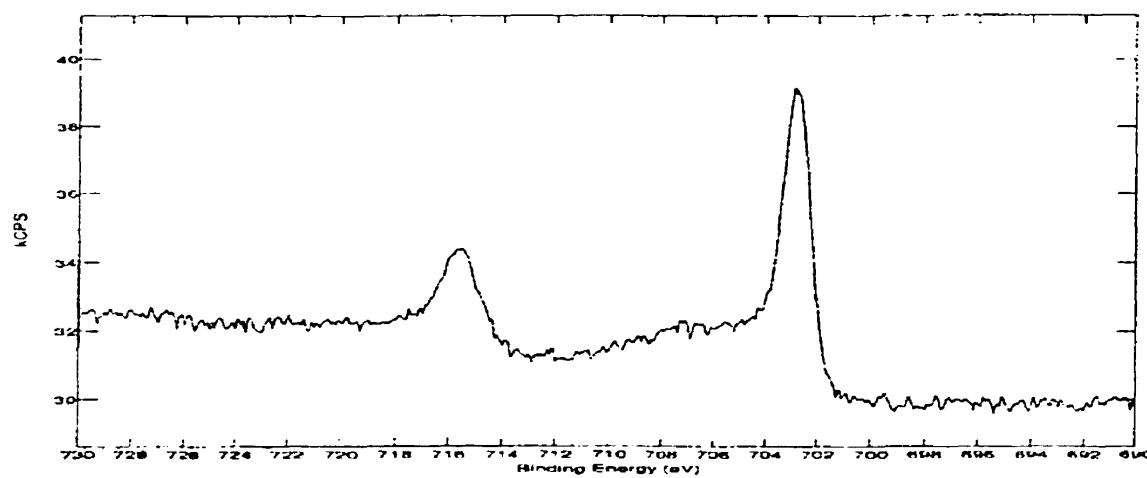


Figure 3.14 Spectre du fer pour l'électrolyte 02 frais

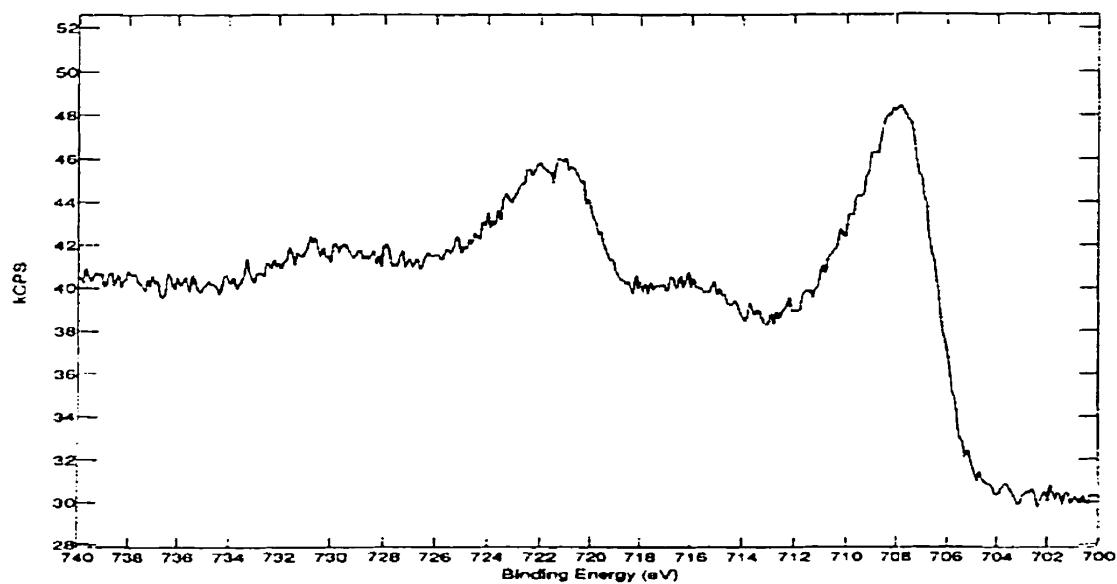


Figure 3.15 Spectre du fer pour l'électrolyte 02 recristallisé

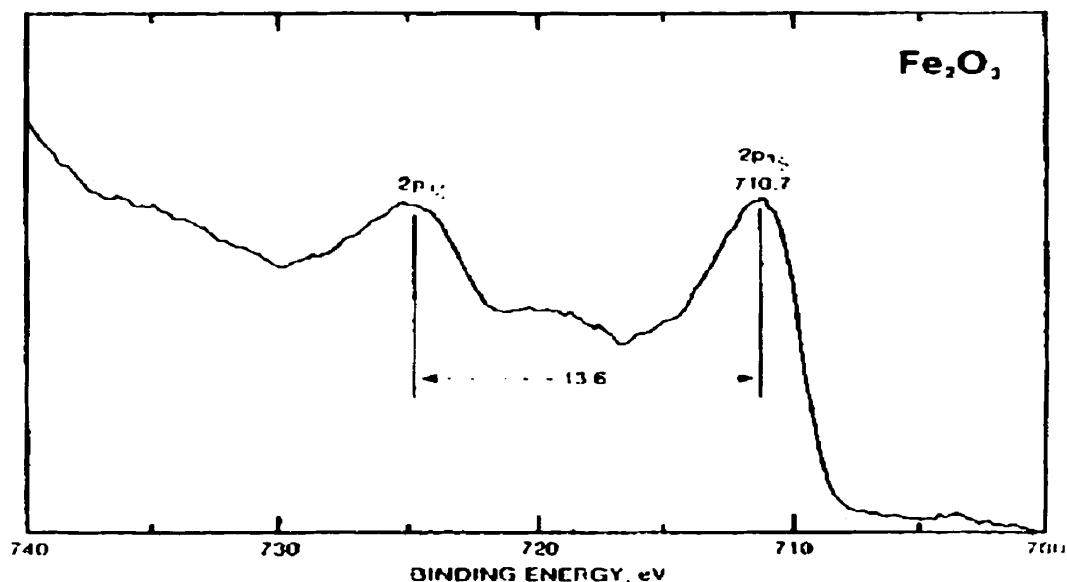


Figure 3.16 Spectre caractéristique du fer dans Fe_2O_3

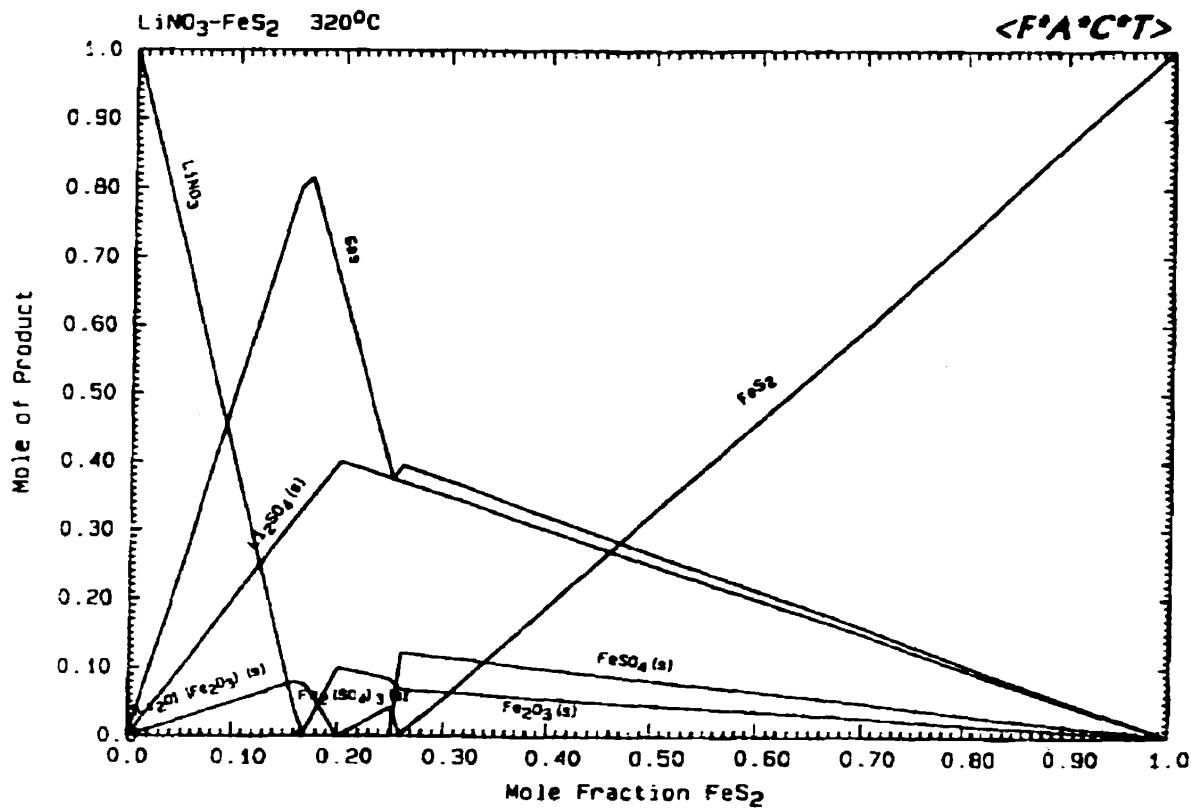


Figure 3.17 Stabilité chimique du LiNO_3 en présence de FeS_2 à $320\text{ }^\circ\text{C}$

Les résultats obtenus avec les échantillons de $\text{LiAlCl}_4/\text{FeS}_2$ présentés aux figures 3.18 et 3.19 permettent de croire à la stabilité chimique de cet électrolyte par rapport à l'électrode positive. La variation d'énergie de liaison entre les échantillons frais et recristallisés est négligeable pour des spectres du fer et du soufre dans FeS_2 ainsi que pour ceux du lithium, de l'aluminium et du chlore dans LiAlCl_4 .

Les résultats obtenus en XPS permettent aussi de clarifier la situation concernant la stabilité thermique de LiAlCl_4 . En effet, puisque la méthode expérimentale consistait à maintenir le sel à une température de 320°C pendant 24 heures, nous pouvons maintenant

affirmer que LiAlCl_4 est stable à cette température puisque les spectres XPS de l'échantillon frais et recristallisés sont identiques pour tous les éléments du sel.

Toutefois comme l'effet de charge au XPS était important pour tous les échantillons, il serait préférable d'utiliser une autre méthode de caractérisation, par exemple la diffraction des RX en atmosphère contrôlée, afin de confirmer la stabilité des électrolytes par rapport à l'électrode de sulfure de fer. Le tableau 3.7 présente l'ensemble des résultats obtenus pour les différents échantillons analysés en XPS.

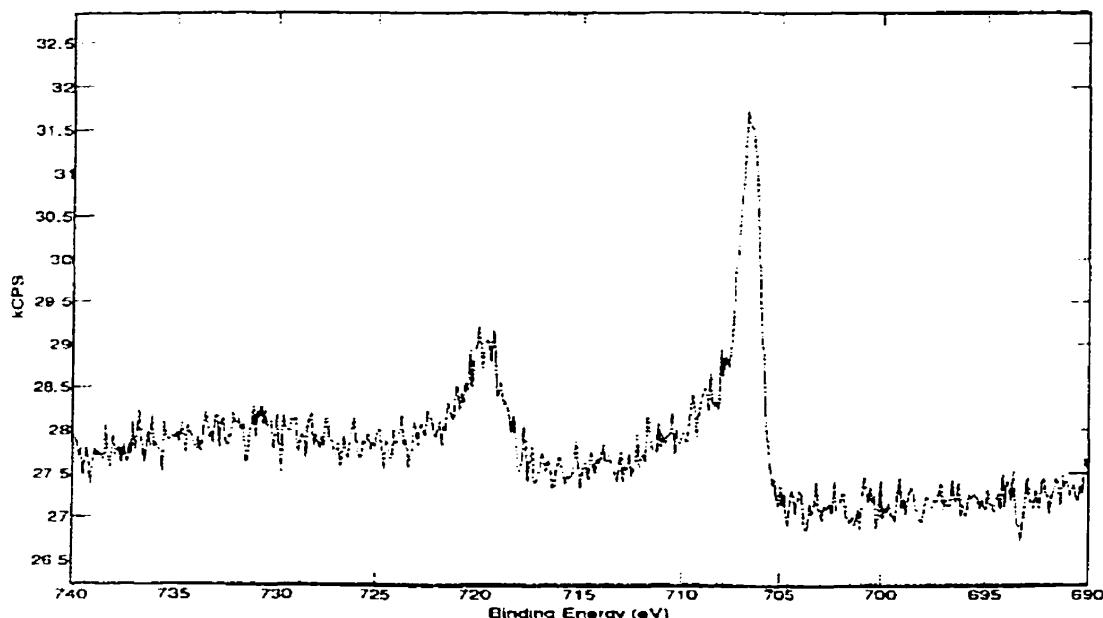


Figure 3.18 Spectre du fer pour l'électrolyte LiAlCl_4 frais

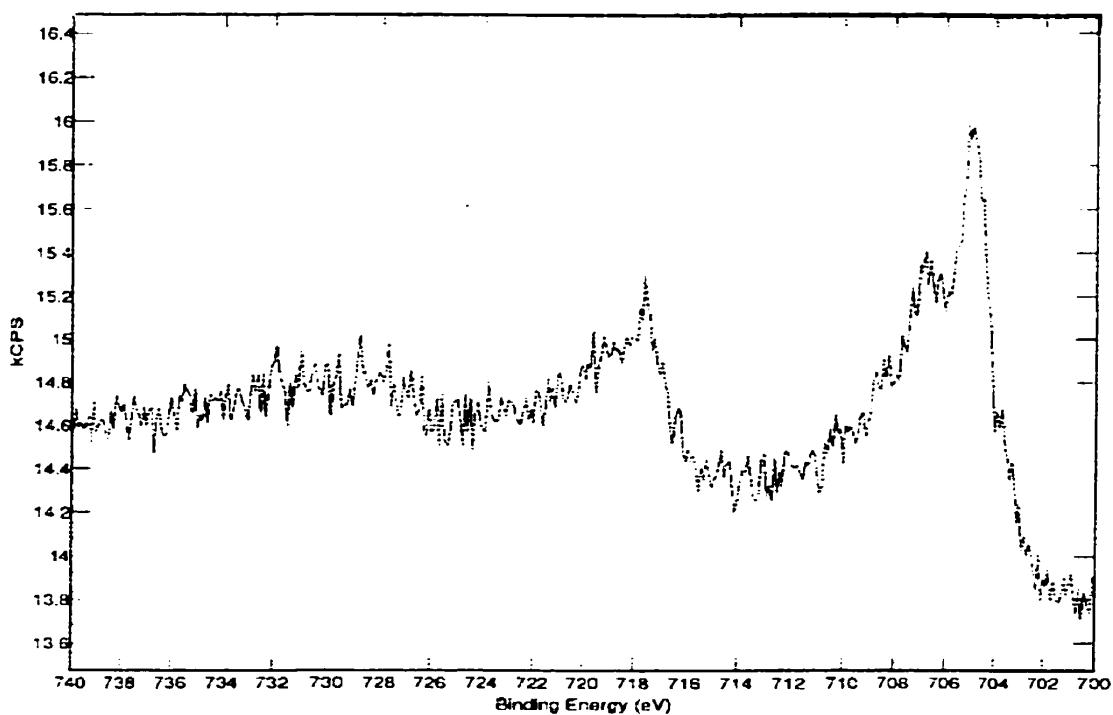


Figure 3.19 Spectre du fer pour l'électrolyte LiAlCl_4 recristallisé

Tableau 3.7 Énergie de liaison des éléments analysés au XPS

3.4 Stabilité électrochimique des électrolytes

L'électrolyte de départ, LiCl-KBr-LiBr, est stable électrochimiquement pour la fenêtre de potentiel de la pile en fonctionnement, soit de 0V à 1,9V vs LiAl. Nous avons utilisé une électrode de référence Ag/AgCl_(s) et la fenêtre de potentiel correspondante est -2,8V à -0,9V par rapport à l'électrode de référence. Sur les voltammogrammes obtenus, il n'y a pas signe de réactivité pour cet électrolyte, aucun pic n'étant apparu pendant le cyclage (voir figure 3.20).

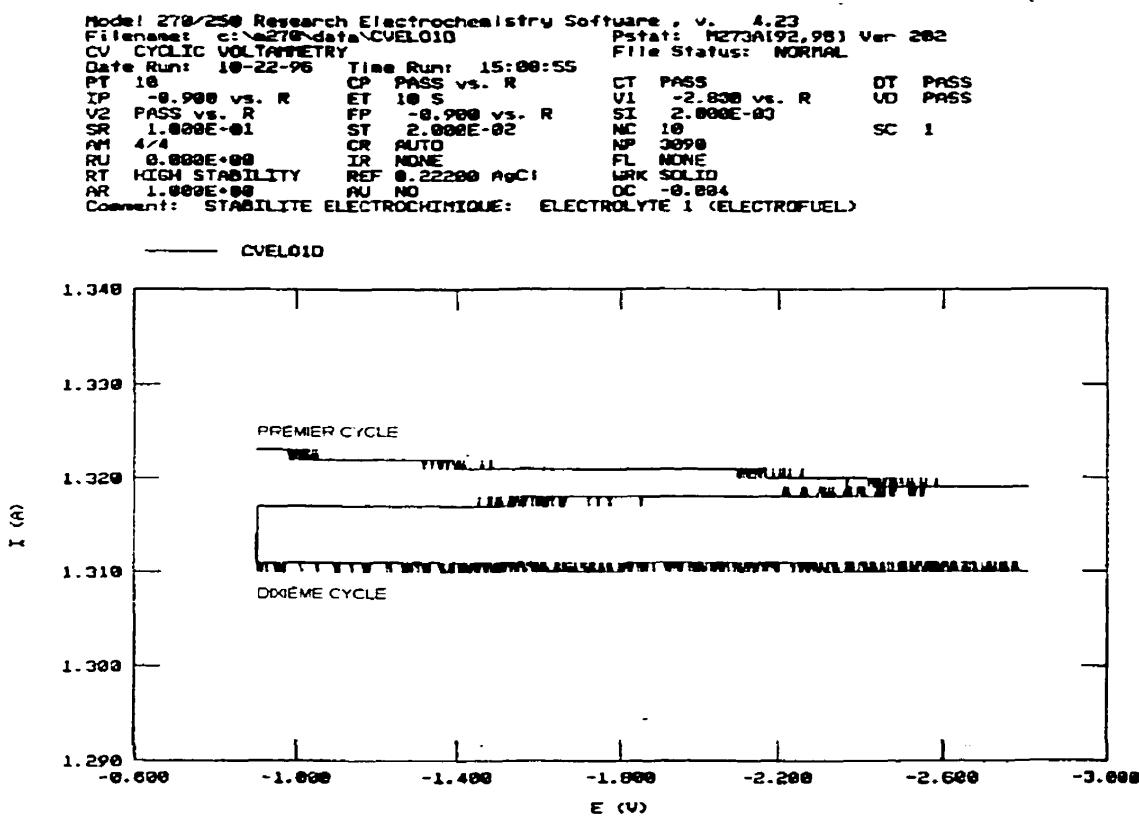


Figure 3.20 Vérification de la stabilité électrochimique de l'électrolyte 01

La stabilité électrochimique de LiAlCl_4 a aussi été évaluée en cyclant le sel fondu à 290°C entre un potentiel de -2,8V et -0,9V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ à une vitesse de 100 mV/s à raison de 10 cycles continus. Un pic important a été observé lors du premier cycle, ce premier pic étant la conséquence de la déposition cathodique de l'aluminium lorsque le potentiel est -1,8V vs Ag/AgCl (voir figure 3.21).

La déposition cathodique de l'aluminium est probablement due au fait que le LiAlCl_4 contient encore une petite quantité d'un complexe de sels fondus, $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$, formé lorsque la température du LiAlCl_4 atteint 104°C (Weppner et Huggins, 1977). Des traces de ce complexe encore présentes à 290°C auraient été décomposées électrochimiquement pendant le premier cycle, d'où l'apparition d'un pic à -1,8V. Le fait qu'aucun pic anodique ou cathodique n'est apparu lors des cycles suivants nous indique que le complexe de sels fondus, $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$, est présent dans l'électrolyte sous forme de traces seulement. Donc le pic observé lors du premier cycle était probablement dû à la présence de traces d' AlCl_3 dans le sel fondu.

La littérature confirme la stabilité électrochimique du LiAlCl_4 solide entre 1,7V et 4,2V vs Li, soit entre -1,5V et 1,0 V vs Ag/AgCl . En effet, selon Plichta (1994), la fenêtre de stabilité du LiAlCl_4 est bornée par la réaction de formation du chlore sur le site anodique à un potentiel de -1,5V vs Ag/AgCl et par la déposition de l'aluminium sur le site cathodique à un potentiel de -1,8V vs Ag/AgCl . Puisqu'aucun pic n'a été observé lors des cycles suivants nos résultats sont en désaccord avec ceux mentionnés dans cet article.

Une explication possible de l'élargissement de la fenêtre de stabilité est que la conductivité

du sel à l'état fondu est environ 2000 fois supérieure à la conductivité du sel à l'état solide. Lorsque la valeur de la conductivité est grande, les ions ont une mobilité élevée. Aussi, les propriétés physiques et électrochimiques d'un sel à l'état fondu sont complètement différentes de celles du même sel à l'état solide. Ceci signifie que l'étendue de la fenêtre de stabilité du LiAlCl_4 à l'état fondu peut dépasser celle mentionnée dans les travaux de Plitcha (1992), celle-ci ayant été déterminée lorsque le LiAlCl_4 est à l'état solide.

Une autre explication du phénomène observé est tirée des travaux de Piersma (1994). Selon Piersma, le comportement acide/base de Lewis des sels fondus de chlorure d'aluminium influence de manière importante les propriétés physiques et électrochimiques du sel. En effet, ses travaux ont démontré que la valeur du potentiel de déposition de l'aluminium dans le cas du sel fondu dépend de l'acidité ou la basicité du milieu et que la fenêtre de stabilité du sel fondu est élargie de manière significative lorsque le milieu est neutre. Puisque le pic observé lors du premier cycle n'est pas réapparu lors des cycles suivants, le sel est probablement neutre à 290°C.

Selon nos résultats, nous devons conclure que le LiAlCl_4 est électrochimiquement stable entre -2,8V et -0,9V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ lorsque la température est 290°C, le pic observé lors du premier cycle étant probablement dû à la présence de traces d' AlCl_3 dans le sel fondu. Ce résultat est important puisqu'il signifie que l'électrolyte peut être compatible à la fenêtre d'opération de la pile LiAl/FeS_2 .

Model 270/250 Research Electrochemistry Software, v. 4.23
 Filename: c:\n270\tempfile.270 Pstat: M270A(92,96) Ver 282
 CV CYCLIC VOLTAMMETRY File Status: NORMAL
 Date Run: 01-01-98 Time Run: 01:05:22
 PT 10 CP PASS vs. R CT PASS DT PASS
 IP -0.900 vs. R ET 10 S V1 -2.000 vs. R VO PASS
 V2 PASS vs. R FP -0.900 vs. R SI 2.000E-03
 SR 1.000E-01 ST 2.000E-02 NC 10 SC 1
 AM 4/4 CR AUTO NP 3900
 RU 0.000E+00 IR NONE FL NONE
 RT HIGH STABILITY REF 0.22200 AgCl HRK SOLID
 AR 1.000E+00 AU NO OC 0.062
 Comment: STABILITE ELECTROCHIMIQUE: ELECTROLYTE 1/3(ELECTROFUEL) C = 10

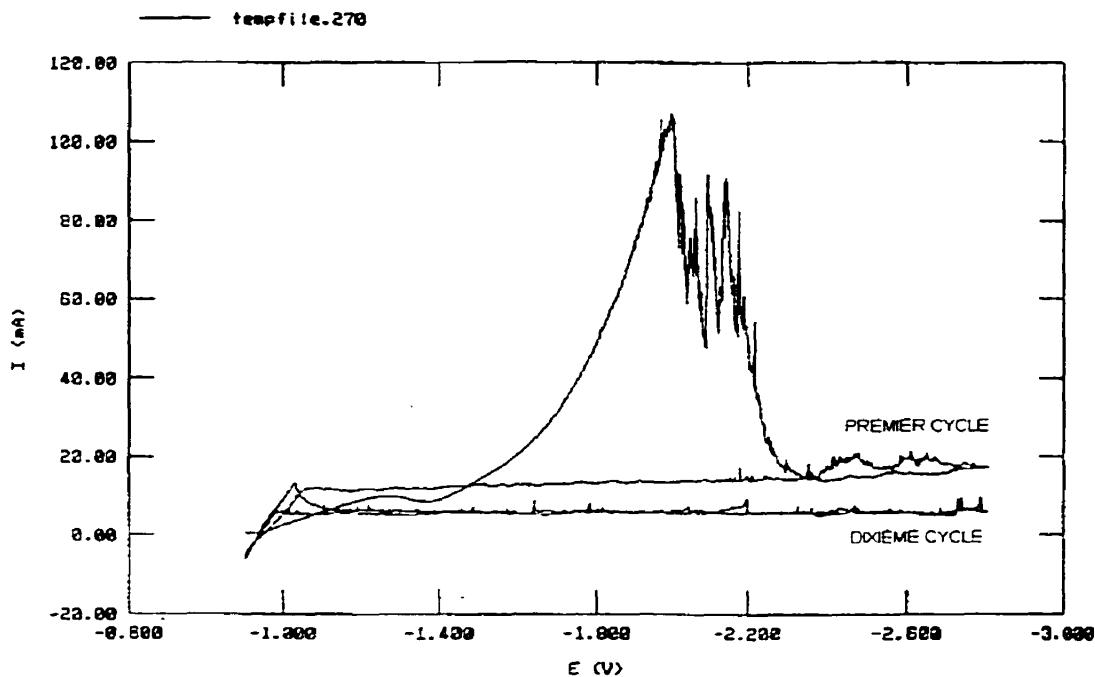


Figure 3.21 Vérification de la stabilité électrochimique du LiAlCl₄

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'analyse *post-mortem* du module fabriqué par Electrofuel et testé au LRDEC a été effectuée en utilisant la technique de spectrométrie en dispersion d'énergie. Les résultats obtenus montrent que la concentration de soufre est anormalement élevée dans la zone du séparateur, et que ce phénomène est encore plus important lorsque la cellule se situe à proximité de l'élément chauffant le module.

Ces résultats confirment l'hypothèse de la décomposition de l'électrode positive et la migration du soufre à travers le séparateur sans toutefois préciser le mécanisme initiant la réaction. Aussi l'effet de la chaleur sur la vitesse de décomposition a été démontré puisque cet effet est plus marqué pour la cellule se situant à proximité de l'élément chauffant.

D'autre part, il est possible que l'adsorption d'eau pendant la fabrication de l'électrolyte aie provoqué l'irréversibilité des réactions électrochimiques. En effet, les résultats obtenus au DSC montrent avec évidence la présence d'humidité dans l'électrolyte original. Puisque l'eau mis en présence de LiCl a comme conséquence la production de LiOH et que ce dernier est thermiquement instable en présence de FeS_2 , plusieurs produits de réaction seraient formés entraînant ainsi l'irréversibilité des réactions électrochimiques de la pile.

La température du liquidus, du solidus et de l'eutectique des électrolytes choisis ainsi que la température de fusion du $LiAlCl_4$ ont été déterminées en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats obtenus au DSC démontrent que la stochiométrie des mélanges de sels était exacte puisque l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques est inférieur à 1%. La stabilité thermique de ces électrolytes a aussi été

vérifiée avec cette technique.

Aussi, les résultats obtenus confirment la présence d'humidité dans l'électrolyte de départ, LiCl-LiBr-KBr, car on a observé un pic correspondant à la vaporisation de l'eau pour tous les échantillons qui contenaient cet électrolyte.

Finalement, les résultats obtenus aux DSC montrent que les électrolytes 2,5,7,8,9,11 rencontrent le critère de température ($T_{l,T}$ ou $T_{l\leq} 250^{\circ}\text{C}$) et sont stables thermiquement. Ces derniers ont donc été retenus pour la suite des travaux.

La conductance des électrolytes retenus a été mesurée en utilisant la technique d'impédance-ac. La chute de conductance par rapport à la conductance de l'électrolyte original, un phénomène observé pour tous les électrolytes, est principalement due à la diminution de la température de l'électrolyte. La conductance de ces électrolytes est tout de même de 2 à 3 ordres supérieure à celle des électrolytes organiques ou solides. La diminution de la température et la modification de l'électrolyte aurait donc un effet limité sur la conductivité de l'électrolyte de la pile.

La stabilité chimique par rapport à FeS_2 de quelques sels fondus a été déterminée avec la spectroscopie photoélectronique des RX. Les électrolytes contenant des nitrates fondus rencontrent les critères de température, sont stables thermiquement et possèdent une conductance intéressante, mais ils réagissent avec le FeS_2 pour former des oxydes de fer. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme électrolytes pour la pile LiAl/FeS_2 .

Les résultats obtenus au XPS avec le LiAlCl_4 permettent de croire à la stabilité chimique de ce sel par rapport au FeS_2 lorsque la température du mélange atteint 320°C . Toutefois ces résultats doivent être revérifiés par une technique différente à cause de l'incertitude générée par l'effet de charge des échantillons au XPS.

La stabilité électrochimique du LiAlCl_4 a été vérifiée par la technique de voltammetrie cyclique. Dans la fenêtre de voltage testée, soit $-2,8$ V et $-0,9$ V vs Ag/AgCl , aucun pic n'est apparu sauf pour le premier cycle. Il doit être confirmée à nouveau afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Les résultats obtenus avec l'électrolyte LiAlCl_4 sont prometteurs car ils rencontrent tous les objectifs fixés soient; réduire la température d'opération de la pile de 410°C à 290°C , être chimiquement stable en présence de FeS_2 et être électrochimiquement stable dans la fenêtre de potentiel de la pile LiAl/FeS_2 en opération. Toutefois, la stabilité chimique et électrochimique de ce sel doit être réévaluée afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats.

Aussi, la stabilité chimique du LiAlCl_4 par rapport au matériau de l'anode, LiAl , et la capacité de charge/décharge des électrodes FeS_2 et LiAl dans LiAlCl_4 fondu doivent être étudiées afin de déterminer la compatibilité du LiAlCl_4 avec ces électrodes.

Finalement, l'étude exhaustive d'une cellule $\text{FeS}_2/\text{séparateur}/\text{LiAl}$, utilisant le LiAlCl_4 fondu comme électrolyte, doit être effectuée avant de substituer le LiAlCl_4 à l'électrolyte actuel, $\text{LiBr}/\text{KBr}/\text{LiCl}$, dans la fabrication de la pile LiAl/FeS_2 .

LISTE DES RÉFÉRENCES

- AURBACH, D., ZABAN, A., SCHECHTER, A., YAIR, E., ZINIGRAD, E. et MARKOVSKY, B., (1995), The study of electrolytes solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 9, 2873-2890
- BARTHEL, G.J. (1995), A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 8, 2527-2531
- DAS GUPTA, S., JACOBS, J.K., BECK, N.R., LINES, S.E., (1992), The lithium Aluminium/Iron Disulfide battery for Electric Vehicles, The 11th EV Symposium, Florence, Italy.
- DESSURAUULT, Y., SANGSTER, J., PELTON, AD, (1990), Évaluation critique des données thermodynamiques et des diagrammes de phase des systèmes AOH-AX, $\text{ANO}_3\text{-AX}$, $\text{ANO}_3\text{-BNO}_3$, AOH-BOH où A,B = Li, Na, K et X= Cl, F, NO_3 , OH, J. Chim. Phys., vol. 87, 407-453
- EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, (1984), Basics of ac impedance measurements, Application note AC-1, EG&G PAR
- FRANKLIN, T.C., GRAVES, R., (1978), Use of the coulometrically measured amount of adsorbed hydrogen to determine the active surface area of platinum for the electro-oxydation of iron (II), Surface technology, no.6, 347-359
- GABANO, J.P.,(1983), Lithium batteries, Academic Press
- GEE, M.A., et LAMAN,F.C., (1993), Thermal stability study of LiAsF_6 electrolytes using accelerating rate calorimetry, J. Electrochem. Soc., vol. 140, no. 4, L53-L55
- GOSDEN, D.F., (1993), Battery requirements for electric vehicles, Journal of power sources, vol. 45, 61-71

GUIDOTTI, R.A., REINHARDT, F.W. (1994), The relative performance of FeS_2 and CoS_2 in long-life thermal-battery applications, Molten Salts 9th International Symposium, The Electrochemical Society, 820-827.

JANZ, C.J., (1967) Molten Salt Handbook, Academic Press, NY.

JANZ, C.J., (1968) Molten Salts, vol.1, USDC

JANZ, C.J. et IVES, D.J.G. (1961), References electrodes: theory and practice, Academic press, N.Y.

JONES S.D. et BLOMGREN, G.E., (1989), Low-temperature molten salt electrolytes based on aralkyl quaternary or ternary onium salts, J. Electrochem. Soc., vol. 136, no. 2, 424-427

KALHAMMER, F.R., KOZAWA, A., MOYER, C.B., OWENS, B.B. (1996), Electric vehicles batteries. Interface, The Electrochemical Society, spring, 32-37.

KAUN, T.D., JANSEN, P.A., VISSERS, D.R. et HENRIKSON, G.L. (1996), Modification of LiCl-LiBr-KBr electrolyte for LiAl/FeS_2 batteries, soumis au 10th International Symposium on Molten Salts, Electrochemical Society Meeting, California

KAUN, T.D., NELSON, P.A., REDEY, L., VISSERS, D.R. et HENRIKSON, G.L. (1993), High temperature lithium/sulfide batteries. Electrochimica Acta, vol.38, no.9, 1269-1287.

PERAMUNAGE, D., PASQUARIELLO, D.M., ABRAHAM, K.M., (1995), Polyacrylonitrile-based electrolytes with ternary solvents mixtures as plasticizers, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 6, 1789-1798

PIERSMA, B.J., (1994), Electrochemistry of lithium in room temperature molten salt electrolytes, Molten salts, 9th Int. Symp., Electrochem. Soc.

PLICHTA, E.J. et BEHL, W.K., (1992), The rechargeable $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{LiAlCl}_4/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ solid-state

cell, J.Electrochem. Soc., vol. 139, no. 2, 1509-1512

SHU, Z.X., McMILLAN, R.S., MURRAY, J.J., DAVIDSON, I.J. (1995), Use of chloroethylene carbonate as an electrolyte solvent for a lithium ion battery, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no.9, L161-L162

TAMIZHMANI, G., DODELET, J.P. et GUAY, D., (1996), Crystallite size effect of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids, J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 1, 18-23

WEPPNER, W. et HUGGINS, R.A., (1977) Ionic conductivity of solid and liquid LiAlCl₄, J. Electrochem. Soc., vol. 124, no. 1, 35-38

BIBLIOGRAPHIE

AURBACH, D., WEISSMAN, I., ZABAN, A. et CHUSID, O. (1994). Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solution containing different Li salts, *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 1, 51-71

AURBACH, D., ZABAN, A., SCHECHTER, A., YAIR, E., ZINIGRAD, E. et MARKOVSKY, B., (1995), The study of electrolytes solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 9, 2873-2890

BARTHEL, G.J. (1995), A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, 2527-2531

BERNARDI, D. et NEWMAN, J., (1987), Mathematical modeling of lithium(alloy), iron disulfide cell, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 6, 1309-1318

BOCKRIS, J.O'M. et KHAN A.T., (1993), *Surface electrochemistry*, Plenum press

CLEAVER, B. et SHARIVKER, V.S., (1994), Thermal asymmetry in high temperature cells, *Molten Salts 9th Symposium*, Electrochemical Society, 805-809.

DAS GUPTA, S., JACOBS, J.K., BECK, N.R., LINES, S.E., (1992), The lithium Aluminium/Iron Disulfide battery for Electric Vehicles, *The 11th EV Symposium*, Florence, Italy.

DESSURAUXT, Y., SANGSTER, J., PELTON, AD, (1990), Évaluation critique des données thermodynamiques et des diagrammes de phase des systèmes AOH-AX, $\text{AN}_3\text{-AX}$, $\text{AN}_3\text{-BNO}_3$, AOH-BOH où A,B = Li, Na, K et X= Cl, F, NO_3 , OH, *J. Chim. Phys.*, vol. 87, 407-453

EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, (1984), *Basics of ac impedance measurements*, Application note AC-1, EG&G PAR

FRANKLIN, T.C., GRAVES, R., (1978), Use of the coulometrically measured amount of adsorbed hydrogen to determine the active surface area of platinum for the electro-oxydation of iron (II), Surface technology, no.6, 347-359

GABANO, J.P.,(1983), Lithium batteries, Academic Press

GEE, M.A., et LAMAN,F.C., (1993), Thermal stability study of LiAsF_6 electrolytes using accelerating rate calorimetry, J. Electrochem. Soc., vol. 140, no. 4, L53-L55

GOSDEN, D.F., (1993), Battery requirements for electric vehicles, Journal of power sources, vol. 45, 61-71

GUIDOTTI, R.A., REINHARDT, F.W. (1994), The relative performance of FeS_2 and CoS_2 in long-life thermal-battery applications, Molten Salts 9th International Symposium, The Electrochemical Society, 820-827.

HIRAI, T., YOSHIATSU, I., YAMAKI, J., (1994), Influence of electrolyte on lithium cycling efficiency with pressurized electrode stack, J. Electrochem. Soc., vol. 141, no. 3, 611-614

HIRAI, T., YOSHIATSU, I., YAMAKI, J., (1994), Effect of additives on lithium cycling efficiency, J. Electrochem. Soc., vol. 141, no. 9, 2300-2305

JANZ, C.J., (1967) Molten Salt Handbook, Academic Press, NY.

JANZ, C.J., (1968) Molten Salts, vol.1, USDC

JANZ, C.J. et IVES, D.J.G. (1961), References electrodes: theory and practice, Academic press, N.Y.

JONES S.D. et BLOMGREN, G.E., (1989), Low-temperature molten salt electrolytes based on aralkyl quaternary or ternary onium salts, J. Electrochem. Soc., vol. 136, no. 2, 424-427

KALHAMMER, F.R., KOZAWA, A., MOYER, C.B., OWENS, B.B. (1996), Electric vehicles batteries. Interface, The Electrochemical Society, spring, 32-37.

KAUN, T.D., GILLIE, K.R., DUOBA, M.J. et SMAGA, J.A., (1990), Sealing Li-alloy/FeS₂ celles for a bipolar battery, Proceeding of the symposium on rechargeable lithium batteries, The electrochemical society, vol. 90-5, 315-324

KAUN, T.D., JANSEN, P.A., VISSERS, D.R. et HENRIKSON, G.L. (1996), Modification of LiCl-LiBr-KBr electrolyte for LiAl/FeS₂ batteries, soumis au 10th International Symposium on Molten Salts, Electrochemical Society Meeting, California

KAUN, T.D., NELSON, P.A., REDEY,L., VISSERS, D.R. et HENRIKSON, G.L. (1993), High temperature lithium/sulfide batteries. Electrochimica Acta, vol.38, no.9,1269-1287.

LAFRENIÈRE, S., TAMIZHMANI, G. et SAVADOGO, O., (1997), Development of low-melting point molten salt electrolytes for rechargeable lithium-aluminium/iron-disulfide batteries, Proc. of 2nd Int. Symp. on New materials for fuel cell and modern battery systems, Montréal, Canada

LI, W., DAHN, J.R., (1995), Lithium-ion cells with aqueous electrolytes, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 6, 1742-1746

LI, W., MCKINNON, R., DAHN, J.R., (1994), Lithium intercalation from aqueous solutions, J. Electrochem. Soc., vol. 141, no. 9, 2310-2316

LINDEN, D., (1984), Handbook of batteries and fuel cells, McGraw Hill

LOBO et QUARESMA, (1981), Electrolytes solutions, Vol. 12, Coimbra

LOVERING, D.G., RICHTER,J. et INMANN, D. (1981), Ionic liquids, Plenum press, N.Y.

MARICLE, D.L. et HUME, D.N., (1960), A new method for preparing hydroxide-free alkali

chloride melts, J. Electrochem. Soc., vol. 107, no. 4, 354-356

MEGAHED, S. et SCROSATI, B., (winter 1995), Rechargeable nonaqueous batteries, Interface, The electrochemical society, 34-37

NARAYANAN,S.R., SHEN, D.H., SURAMPUDI, S., ATTIA, A.I. ET HALPERT,G., (1993), Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells, J. Electrochem. Soc., vol. 140, no. 7, 1854-1861

NEWMAN, D.S., BLANDER, M., SABOUNGI, M.L., (1967), Molten salts, The electrochemical society

PERAMUNAGE, D., PASQUARIELLO, D.M., ABRAHAM, K.M., (1995), Polyacrylonitrile-based electrolytes with ternary solvents mixtures as plasticizers, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 6, 1789-1798

PIERSMA, B.J., (1994), Electrochemistry of lithium in room temperature molten salt electrolytes, Molten salts. 9th Int. Symp., Electrochem. Soc.

PLICHTA, E.J. et BEHL, W.K., (1992), The rechargeable $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{LiAlCl}_4/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ solid-state cell, J. Electrochem. Soc., vol. 139, no. 2, 1509-1512

ROBBINS, G.D. et BRAUNSTEIN, J. (1976), Electrical conductivity measurements in molten fluoride mixtures, and some general considerations on frequency dispersion, Molten Salts, Proceedings of the Electrochemical Society

SHU, Z.X., McMILLAN, R.S., MURRAY, J.J., DAVIDSON, I.J. (1995), Use of chloroethylene carbonate as an electrolyte solvent for a lithium ion battery, J. Electrochem. Soc., vol. 142, no.9, L161-L162

SWINKELS, D.A.J. (1971), Molten salt batteries and fuel cells, Advances in molten salts chemistry VI, Plenum press, N.Y.

TAMIZHMANI, G., DODELET, J.P. et GUAY, D., (1996), Crystallite size effect of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids, J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 1, 18-23

VAN ARDSTALEN, E.R. et YAFFE, I.S. (1955) Electrical conductance and density of molten salts systems: KCl-LiCl, KCl-NaCl and KCl-KI, J. Phys. Chem., vol. 59, no. 119, 118-127

WEPPNER, W. et HUGGINS, R.A., (1977) Ionic conductivity of solid and liquid LiAlCl₄, J. Electrochem. Soc., vol. 124, no. 1, 35-38