

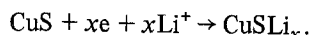
Mécanisme de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium. III. Réduction électrochimique d'électrodes membranaires de sulfures et oxydes de cuivre dans le mélange carbonate de propylène-1,2-diméthoxyéthane

R. FOURNIE, R. MESSINA, J. PERICHON

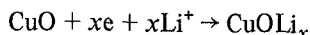
Laboratoire d'Electrochimie Organique, ERA No. 469, de l'Université Paris Val de Marne, avenue de Général de Gaulle, 94 010 Créteil, France

Received 2 May 1978

L'étude de la réduction électrochimique d'électrodes membranaires de CuS et de CuO dans le mélange de solvant constitué par 20% en volume de carbonate de propylène et 80% de 1, 2-diméthoxyéthane, nous a conduits à admettre un mécanisme de réduction par insertion progressive d'électrons et d'ions Li⁺ dans le réseau cristallin de ces deux matériaux. En ce qui concerne CuS, cette insertion correspond à la réaction élémentaire en phase solide

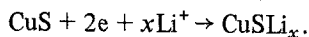


L'espèce formée à l'issue de cette réaction évoluerait alors soit vers la formation de Cu₂S dans le cas des faibles régimes de décharge, soit directement vers la formation de cuivre dans le cas des forts régimes de décharge. En ce qui concerne CuO, cette insertion correspondrait à la réaction

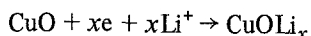


mais dans ce cas la formation de Cu₂O ne serait jamais possible, l'espèce intermédiaire formée évoluerait directement vers la formation de cuivre quels que soient les régimes de décharge.

The study of the electrochemical reduction of CuS and CuO membrane electrodes in 20 vol% propylene carbonate/80 vol% 1, 2-dimethoxyethane shows that the reaction proceeds via insertion of electrons and lithium ions into the crystalline lattice of the two materials. In the case of CuS, the overall reaction in the solid phase is



At low discharge rates Cu₂S is formed but at high rates of discharge the reaction proceeds through to Cu metal. With CuO the reaction is



but the formation of Cu₂O never occurs; the reaction goes to Cu under all discharge conditions.

1. Introduction

Nous avons déjà montré l'intérêt de l'étude des mécanismes de réduction électrochimique des matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium à partir d'électrodes modèles constituées

par un dépôt membranaire du composé actif sur un support métallique inerte [1]. Les résultats obtenus à propos du chromate d'argent [2] sont tout à fait comparables à ceux issus de la décharge de piles utilisant ce produit comme cathode. L'utilisation de telles électrodes mem-

branaires permet en effet l'étude systématique rapide de tous les paramètres susceptibles d'intervenir au cours de la décharge, du fait des très faibles quantités de matières actives qu'elles mettent en jeu.

Ce travail se rapporte à l'étude de la réduction électrochimique d'électrodes membranaires de sulfures et oxydes de cuivre dans le mélange de solvant constitué par 80% en volume de 1, 2-diméthoxyéthane et 20% de carbonate de propylène (PC 20-DME 80) rendu conducteur par le perchlorate de lithium. Dans un travail précédent, portant sur Ag_2CrO_4 nous avons montré que dans ce mélange de solvant LiClO_4 était d'une part complètement dissocié, et que d'autre part la diffusion des ions Li^+ était plus grande que dans le PC ou le DME [1].

Bien que de nombreux travaux aient été effectués [3-10] à ce propos, les mécanismes de la réduction de ces composés en milieu non aqueux sont encore mal connus. Les décharges de piles CuS-Li font apparaître le plus souvent deux étapes de réduction distinctes d'amplitudes inégales. La plupart des auteurs invoquent la formation intermédiaire de Cu_2S au cours de la réduction de CuS, d'autres [8-10] au contraire proposent un mécanisme conduisant à la formation directe de cuivre métallique à partir de CuS avec une participation éventuelle du solvant utilisé ou des impuretés qu'il contient. La nature des espèces, solubles ou non intervenant au cours de la décharge est cependant encore mal connue. Il est certain pourtant qu'une meilleure connaissance du mécanisme de réduction permettra d'expliquer les différentes polarisations enregistrées lors de la décharge de ces piles.

En ce qui concerne la réduction électrochimique de CuO, la plupart des auteurs semblent d'accord pour proposer la formation directe de cuivre sans passer par l'intermédiaire de Cu_2O . Les courbes de décharge de piles CuO-Li ne font apparaître qu'une seule étape de réduction sans palier de décharge bien défini [11-14] et la présence de cuivre est mise en évidence dès le début de la décharge [11].

2. Annexe expérimentale

Les électrodes membranaires sont préparées dans la plupart des essais à partir d'une solution

contenant un mélange de matière active et de graphite à 50% en poids en suspension dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de gélatine. Ce mélange est déposé sur une plaque de platine de 1 cm^2 de surface et séché à 80°C . On obtient ainsi un dépôt homogène, adhérent et sensiblement plan. Dans la plupart des cas ce dépôt contient de l'ordre de 20 mg de mélange, la teneur en gélatine n'excède pas 1% en poids de la masse totale du dépôt membranaire. L'électrode est percée en son centre de manière à permettre le passage d'un capillaire relié à une électrode de référence. Ce capillaire dont l'extrémité est placée au voisinage immédiat de l'électrode membranaire contient la même solution que celle dans laquelle plonge l'électrode. Une contre-électrode en lithium de 1 cm^2 de surface est disposée parallèlement à l'électrode de travail à environ 1 cm. Le système à trois électrodes est disposé dans un récipient étanche dont le remplissage s'effectue sous azote. Le volume de la solution n'excède pas 5 cm^3 [1].

La purification des solvants utilisés, le 1, 2-diméthoxyéthane (DME) et le carbonate de propylène (PC) a déjà été décrite [1]. LiClO_4 de provenance Fluka, a été simplement deshydraté sous vide. Dans les mélanges DME- LiClO_4 (1 M) la teneur en eau résiduelle, en présence ou non des électrodes membranaires, a été déterminée par dosage potentiométrique à une électrode d'argent [18] en utilisant le chlorure de méthyl-magnésium comme réactif titrant. La concentration en eau, dans ce cas, est de l'ordre de 10^{-2} M ; nous avons supposé qu'il en était de même dans le mélange PC 20-DME 80. Le graphite est de provenance Koch-Light de pureté garantie à 99-999%; de même que la gélatine il n'est pas électroactif dans la zone de potentiel où nous avons observé les phénomènes de réduction des sulfures et oxydes de cuivre. Tous les autres produits sont de provenance Fluka et ont été utilisés sans purification mais séchés et conservés sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Le sulfure cuivreux Cu_2S commercial que nous avons utilisé comme cathode contient de l'ordre de 10% en poids de sulfure cuivrique CuS.

Les relevés de potentiel à courant imposé et de voltampérométrie à balayage lent des potentiels ont été effectués au moyen d'un ensemble Tacussel comprenant un potentiostat type PRT 20-2X, un générateur de signaux type Servovit

et un enregistreur potentiométrique type EPL 2B. Le type de cellule utilisée a nécessité l'emploi d'une cage de Faraday.

Tous les potentiels sont exprimés par rapport au système $\text{Li}_{(s)}/\text{LiClO}_4 0.1 \text{ M}$ dans le DME.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Voltampérométrie à des électrodes membranaires de sulfures et oxydes de cuivre

Une étude préliminaire a permis de définir pour CuS les meilleures conditions expérimentales pour la réduction électrochimique de ce matériau cathodique [15], à savoir: nature du solvant (mélange PC 20–DME 80), teneur en gélatine (1% en poids), masse totale du dépôt membranaire (de l'ordre de 20 mg), teneur en graphite (50% en poids). C'est dans ces conditions que la tenue mécanique des électrodes membranaires est optimum, que les processus électrochimiques relevés par voltampérométrie sont les plus importants et que la reproductibilité des résultats est la meilleure.

La Fig. 1 représente la courbe intensité-potential de réduction d'électrodes membranaires de graphite (courbe a), de CuS (courbe b) et de Cu_2S (courbe c) dans le PC 20–DME 80 en milieu $\text{LiClO}_4 1 \text{ M}$ à la vitesse de défilement des potentiels de 1 mV s^{-1} .

La réduction de CuS (courbe b) s'effectue en trois étapes ayant la forme de pics d'intensité respectivement à 2 V, 1.8 V et 1.3 V. La seconde étape de réduction présente l'intensité la plus

importante. La réduction de Cu_2S (courbe c) se fait en deux étapes. La première d'intensité faible traduit vraisemblablement la réduction électrochimique de CuS contenu dans le Cu_2S utilisé (environ 10% en poids). L'étape principale vers 1.3 V intervient au même potentiel que la troisième étape de réduction de CuS et doit donc correspondre à la réduction de Cu_2S formé au moins partiellement au cours de la réduction électrochimique de CuS.

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels sur la réduction électrochimique de CuS montre qu'aux faibles vitesses (0.01 mV s^{-1}) la première étape à 2 V devient le processus principal. Il en est de même lorsque la température est portée de 20°C jusqu'à 60°C . On observe même dans ce dernier cas la disparition totale de l'étape à 1.8 V.

Lorsque la teneur en gélatine est de 10% en poids (au lieu de 1%), la courbe intensité-potential de réduction de CuS ne fait apparaître qu'une seule étape de réduction s'étendant entre 1.8 V et 1.2 V d'intensité maximum plus faible (2 mA cm^{-2} au lieu de 8 mA cm^{-2}). Ces résultats montrent, comme c'est le cas pour d'autres matériaux cathodiques [1, 2] que l'on peut s'attendre à ce que les courbes de décharge à intensité contrôlée d'électrodes de CuS fassent apparaître des polarisations différentes selon le régime de décharge imposé liées à des réactions électrochimiques faisant intervenir des processus cinétiques complexes.

L'influence de la concentration en LiClO_4 sur les courbes intensité-potential de réduction

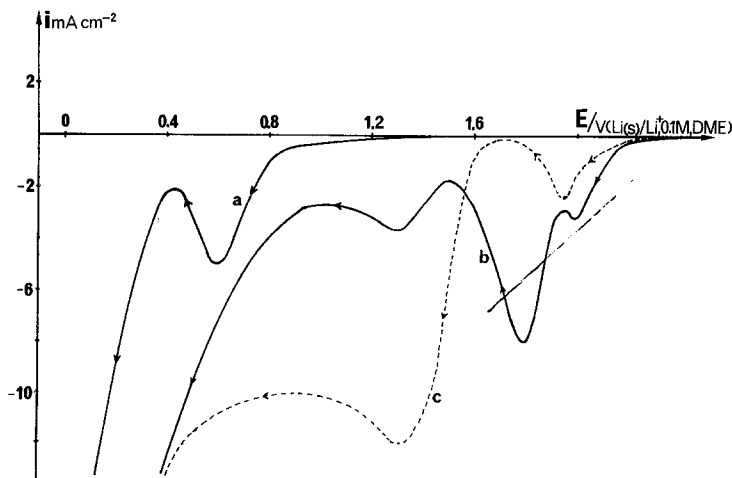


Fig. 1. Courbes intensité-potential de réduction d'électrodes membranaires de graphite (courbe a), de CuS (courbe b) et de Cu_2S (courbe c) dans le PC 20–DME 80 en milieu $\text{LiClO}_4 1 \text{ M}$ (vitesse de balayage des potentiels 1 mV s^{-1}).

d'électrodes de CuS se traduit par une variation de l'amplitude des différents processus de réduction observés. En particulier la hauteur du pic principal à 1.8 V augmente linéairement lorsque la concentration en LiClO_4 est comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} M. Ces résultats mettent en évidence la participation dans le processus de réduction de CuS des ions Li^+ provenant de la dissociation quasi-totale de LiClO_4 dans ce mélange de solvant [1]. Par contre lorsque l'électrolyte utilisé est du perchlorate de tétrabutylammonium (NBu_4ClO_4) la réduction de CuS ne se produit plus dans la zone de potentiel où le graphite n'est pas électroactif. Ceci montre que la taille du cation participant nécessairement à la réduction électrochimique de CuS joue un rôle prépondérant. On peut difficilement penser que cette différence ait pour seule origine la seule constitution macroscopique de l'électrode, il est plus vraisemblable de concevoir qu'elle résulte d'une insertion ionique dans le cristal de CuS.

La Fig. 2 représente la courbe intensité-potentiel de réduction d'une électrode membranaire de CuO (courbe a) et de graphite (courbe b) en milieu PC 20-DME 80 LiClO_4 1 M à la vitesse de défilement des potentiels de 1 mV s^{-1} . La réduction de CuO intervient à partir de 1.6 V. Les tracés obtenus à des électrodes membranaires de Cu_2O ne sont pas exploitables du fait qu'ils se confondent pratiquement avec ceux tracés dans les mêmes conditions à des électrodes membranaires de graphite.

3.2. Potentiométrie à intensité contrôlée à des électrodes membranaires de sulfures et oxydes de cuivre

La Fig. 3 représente l'évolution du potentiel d'électrodes membranaires de CuS réduites à différentes densités de courant en fonction des bilans électrochimiques exprimés en nombre d'électrons-gramme échangés par mole de CuS.

On constate que la réduction s'effectue en deux étapes, quel que soit le régime de décharge imposé, la première aux environs de 2 V, la seconde vers 1.6 V. La Fig. 4 représente l'évolution du potentiel des deux paliers de décharge en fonction de la densité de courant imposée. Ces évolutions montrent que les potentiels, extrapolés à courant nul, où se produisent les deux étapes de réduction de CuS sont respectivement de 2.1 V et 1.8 V. La variation importante du potentiel du 1er palier de décharge pour les faibles régimes de décharge traduit une polarisation d'activation importante du processus de réduction alors qu'aux forts régimes de décharge (*supérieurs à* 1 mA cm^{-2}) la polarisation semble de nature essentiellement ohmique. Le deuxième palier de décharge quant à lui fait apparaître une polarisation d'activation beaucoup plus importante que les précédentes.

La Fig. 5 représente l'évolution du potentiel d'une électrode membranaire de Cu_2S réduite sous différentes densités de courant en fonction du nombre d'électrons-gramme échangés par mole

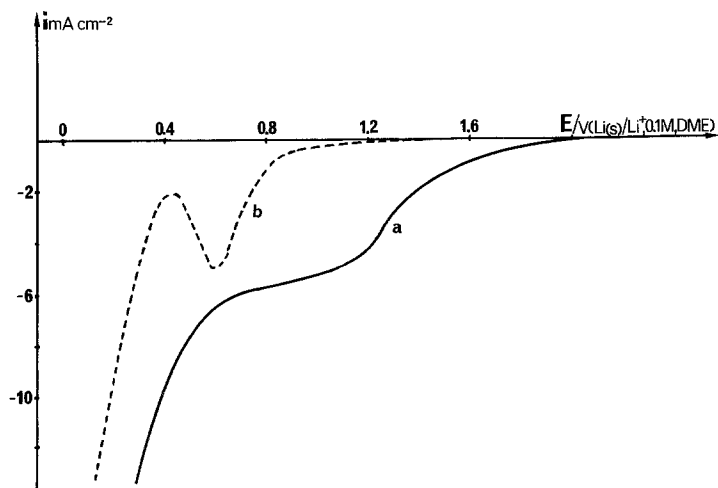


Fig. 2. Courbes intensité-potentiel de réduction d'électrodes membranaires de CuO (courbe a) et de graphite (courbe b) dans le PC 20-DME 80 en milieu LiClO_4 1 M (vitesse de balayage des potentiels 1 mV s^{-1}).

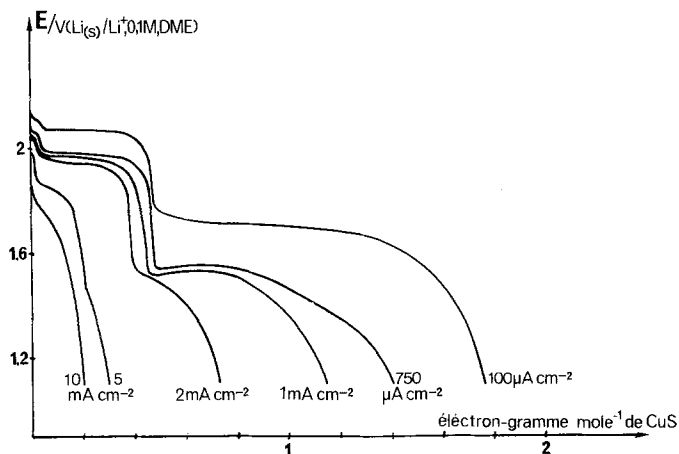


Fig. 3. Décharges intensostatiques d'électrodes membranaires de CuS dans le PC 20-DME 80 LiClO₄ 1 M.

de Cu₂S. L'étape d'amplitude très faible à 2 V correspond à la réduction de CuS contenu dans Cu₂S. On remarque que le potentiel où intervient la réduction de Cu₂S dépend considérablement de la densité de courant imposé traduisant ici une polarisation importante de nature non spécifiquement ohmique. Pour les faibles régimes de décharge cette réduction s'effectue néanmoins à un niveau énergétique très voisin de celui observé au cours du second palier de décharge de CuS.

La Fig. 6 traduit l'évolution du rendement exprimé en électron gramme échangé par mole de CuS, récupéré au cours du premier palier de décharge (courbe a) et au cours de l'ensemble des deux paliers de décharge (courbe b) en fonction de la densité de courant imposée. En ce qui concerne la courbe a, les bilans électrochimiques ont été relevés à partir d'électrodes membranaires de

CuS ne contenant que 1% en poids de matière active. On constate qu'aux faibles régimes de décharge la réduction de CuS s'effectue globalement en mettant en jeu l'échange de deux électrons grammes par mole de matière active conduisant donc à la formation de Cu(0) et que le premier palier de décharge ne fait intervenir que l'échange d'un Cu(I) sous forme sans doute Cu₂S.

Aux forts régimes de décharge (*supérieurs à 100 μA cm⁻²*) le second palier de décharge ne peut donc traduire que le passage direct de CuS en Cu(0) puisque la totalité de CuS est réduite bien que le premier palier de décharge ne fasse intervenir qu'une quantité d'électricité inférieure à 1 électron gramme par mole de CuS.

Les résultats relatifs à la réduction intensostatique d'électrodes membranaires de CuO sont représentés sur la Fig. 7 où nous avons également reporté la courbe de décharge d'une électrode de Cu₂O sous la même densité de courant de 100 μA cm⁻². Les bilans électrochimiques exprimés en électron gramme par équivalent de cuivre Cu(I) ou Cu(II) présents dans Cu₂O et CuO, font apparaître que la réduction de ces deux matériaux est quantitative. La formation de Cu(0) soit directement à partir de CuO, soit à partir de Cu₂O intervient à des niveaux énergétiques voisins.

De même que dans le cas de CuS, la réduction de Cu(II) contenu dans CuO conduit donc directement à la formation de Cu(0). Dans ce dernier cas cependant la présence d'un seul palier de décharge significatif, quel que soit, dans nos conditions expérimentales, le régime de décharge, signifie que la réduction de CuO ne conduit pratiquement

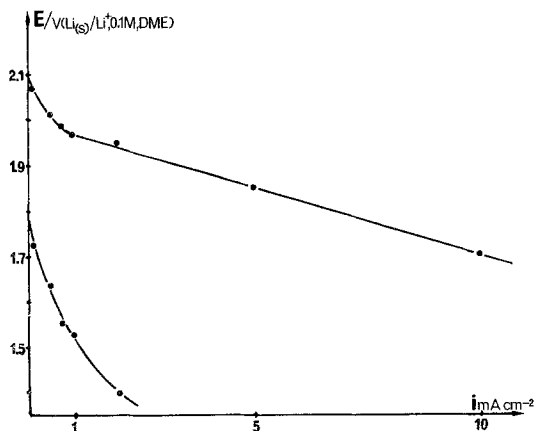


Fig. 4. Évolution des potentiels des deux paliers de décharges intensostatiques d'électrodes membranaires de CuS en fonction de la densité de courant imposée.

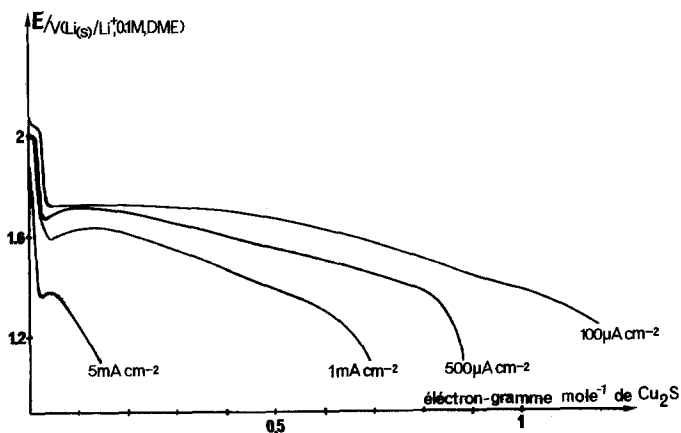


Fig. 5. Décharges intensitostatiques d'électrodes membranaires de Cu_2S dans le PC 20-DME 80 LiClO_4 1 M.

jamais, au contraire de CuS , à la formation de Cu(I) .

4. Discussion des résultats

D'après nos résultats expérimentaux, il semble que la réduction électrochimique de CuS et CuO s'effectue par insertion progressive d'électrons et d'ions Li^+ dans le réseau cristallin de ces deux matériaux. Le passage par une phase soluble précédant la réduction ne nous paraît pas être le phénomène principal puisque nous avons montré en particulier que CuS comme CuO n'étaient réductibles qu'en présence de LiClO_4 et non de NBu_4ClO_4 dans le mélange de solvant utilisé. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée dans le cas de la réduction électrochimique du sulfure cuivreux non stoechiométrique dans l'eau [16].

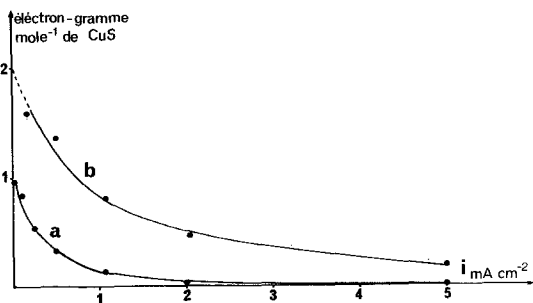
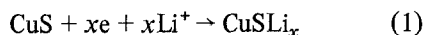


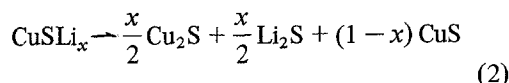
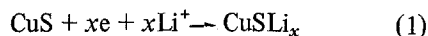
Fig. 6. Évolution des bilans électrochimiques récupérés au cours du premier palier de décharge (courbe a) et au cours de l'ensemble des deux paliers de décharges (courbe b) d'électrodes membranaires de CuS en fonction de la densité de courant imposée.

En ce qui concerne CuS , cette insertion correspond à la réaction élémentaire en phase solide

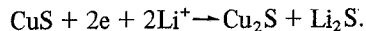


L'espèce formée CuSLi_x évolue alors soit vers la formation de Cu(I) sans doute sous forme Cu_2S soit vers la formation directe de cuivre, comme les bilans intensitostatiques le montrent; x peut donc varier entre 0-2.

Au cours du premier palier de décharge la formation de Cu_2S à partir de CuS se ferait selon les deux réactions rapides



correspondant à la réaction globale



Le potentiel extrapolé à courant nul où s'effectue cette réduction est de 2.1 V. Cette réaction ne se produit de manière quantitative que pour les régimes de décharges les plus faibles (Fig. 6, courbe a). Aux régimes de décharges plus élevées une partie seulement de CuS se transforme en Cu_2S . Cette étape correspond sur la courbe intensité-potential à la première étape de réduction (Fig. 1, courbe b).

Au cours du deuxième palier de décharge, les bilans électrochimiques globaux relevés à des électrodes de CuS (Fig. 6, courbe b) montrent que la réduction de CuS conduit à la formation de Cu(0) par l'intermédiaire de la Réaction 1, la

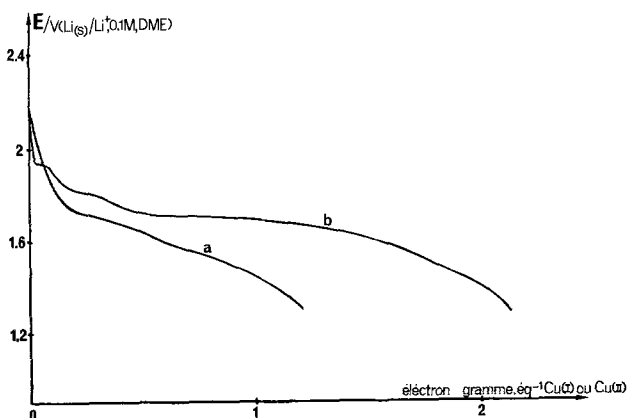


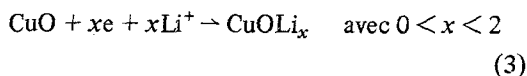
Fig. 7. Décharges intensitostatiques d'électrodes membranaires de Cu_2O (courbe a) et de CuO (courbe b) dans le PC 20-DME 80 LiClO_4 1 M.

Réaction 2 étant bloquée cinétiquement. On observe dans ce cas une polarisation se traduisant par une perte énergétique de 0.3 V. La deuxième étape de réduction observée sur les courbes intensité-potentiel à 1.8 V (courbe b, Fig. 1) correspondrait alors à la formation en phase solide homogène de CuSLi_x . La formation de CuSLi_x , énergétiquement difficile est rendue cinétiquement possible du fait qu'elle nécessite seulement l'apport d'ions Li^+ et d'électrons sans qu'intervienne nécessairement un changement de phase, ce qui n'est pas le cas évidemment au cours de la formation de Cu_2S et Li_2S bien que cette dernière réaction soit thermodynamiquement plus favorisée.

Ces hypothèses sont en accord avec les résultats que nous avons acquis au cours de l'étude de la réduction électrochimique d'autres matériaux cathodiques comme Ag_2CrO_4 [1, 2]. Pour de tels matériaux l'étape principale de réduction n'intervient qu'à des niveaux énergétiques tels qu'il puisse y avoir insertion d'électrons et d'ions Li^+ dans la structure cristalline du matériau sans destruction de celle-ci.

Dans le cas de CuO le changement de phase consécutif à la formation de Cu(I) sous forme Cu_2O ne se produit jamais dans nos conditions expérimentales.

La réduction de CuO conduit donc directement à la formation de Cu(0) par l'intermédiaire de la réaction



Les mécanismes de réduction des sulfures et oxydes de cuivre font donc intervenir à notre avis l'insertion progressive d'ions Li^+ et d'électrons avec formation de cuivre à une valence intermédiaire entre 0-2, ce qui est compatible avec certaines données de la littérature faisant état de l'existence de sous oxydes et sous sulfures [17] de cuivre.

References

- [1] R. Messina, J. Perichon, M. Broussely and G. Gerbier, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 87.
- [2] *Idem, ibid* 8 (1978) 405.
- [3] S.A.F.T., B.F. 1490 725 (1966).
- [4] J. P. Gabano, G. Gerbier and J. F. Laurent, *Chemie. Ing. Techn.* 42 (1970) 210.
- [5] Du Pont De Nemours and Co., Ger. Offen. 2117 109 et 2117 114 (1971).
- [6] J. P. Gabano, U.S. Patent Office 3542 601 (1970).
- [7] J. P. Gabano, V. Dechenaux, G. Gerbier and J. Jammet, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 459.
- [8] G. Eichinger and H. P. Fritz, *J. Electroanalyt. Chem.* 58 (1975) 357.
- [9] *Idem, Electrochim. Acta* 20 (1975) 753.
- [10] G. T. E. Laboratories, Ger. Offen. 2263 115 (1973).
- [11] Y. Matsuda, K. Teraji and Y. Takasu, *Denki Kagaku* 44 (1976) 363.
- [12] C.G.E., B.F. 1534 811 (1968).
- [13] S.A.F.T., B.F. 1527 783 (1968).
- [14] G. Lehman, G. Gerbier, A. Brych and J. P. Gabano, *Proceedings of International Power Sources Symposium*, Brighton, England (1974) p. 729.
- [15] R. Fournié, Thèse de 3ème cycle, Paris VI, (1978).
- [16] E. Castel, Thèse, Paris VI, (1972).
- [17] P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, Tome III, (1957).
- [18] K. Kham, C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel and J. Perichon, *Bull. Soc. Chim.* 3-4 (1977) 243.