

STRUCTURE ET REVERSIBILITE ELECTROCHIMIQUE DES MATERIAUX A INTERCALATION D'ALCALIN SUSCEPTIBLES D'ETRE REDUITS EN MILIEUX NON AQUEUX*

A. LE MEHAUTE

Laboratoires de Marcoussis, Division Electrochimie, Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, Rte de Nozay, F-91460 Marcoussis (France)

Summary

Many transition metal chalcogenides and oxides react, chemically and electrochemically, with alkaline metals at room temperature to form insertion compounds. First we study the problem of how the electrochemical reversibility can be related to the host structure.

This is determined by: (1) ions in the structure (local ordering, microdomains, phase transitions); (2) motion of the ion (ionic radii, population, mixed conductivity, etc.); (3) the electrons (band structure, localised sites, ionicity, etc.).

Finally, we consider the question of how to predict a good host structure which is capable of being developed to an industrial secondary system.

Introduction

La promotion des études ayant pour objet le stockage de l'information et de l'énergie, en particulier celles concernant le générateur à anode de lithium, secondaire en milieu non aqueux, a eu pour origine essentielle les réussites remarquables qui, en chimie du solide, permettent désormais de comprendre certains facteurs de stabilité structurale et d'envisager la synthèse de composés aux propriétés géométriques préalablement définies. L'examen, puis la synthèse de structures à dimensionnalité réduite, a permis d'augmenter sensiblement les cinétiques d'échanges oxydo-réducteurs, lorsque ces derniers sont développés en milieu non aqueux et en présence d'ions alcalins.

Toutefois, l'analyse des résultats multiples et divers, obtenus durant ces dernières années dans le domaine des composés insérés ou intercalés, met en évidence une nette surestimation du rôle de la géométrie dans la relation complexe qui s'établit entre la structure et les facteurs de dissipation en cours d'oxydo-réduction. L'importance de la structure est certes remarquable, mais elle n'est pas exclusive.

*Communication donnée le 29 octobre 1981 dans le cadre d'une réunion organisée par The Royal Society of Chemistry; sujet des travaux "Electrochemical Energy Storage 1981".

La prééminence donnée à l'aspect structural a entraîné temporairement une désaffection d'intérêt pour les facteurs non-géométriques, dont l'importance s'est toutefois révélée à terme; ainsi, les modalités d'interactions ion/réseau ont été peu étudiées au plan fondamental. Or, il faut observer que l'évolution de ces modes d'interactions conditionnent, le plus souvent, tant la réversibilité que la rechargeabilité des masses actives. De même, les facteurs de transport en système diphasé, lorsqu'il y a conservation du réseau initial (diphase en phase solide), n'ont pas encore été abordés.

De nombreuses questions restent donc posées, auxquelles ne répondent pas clairement les travaux actuels, encore très imprégnés des idées qui prévalaient il y a quelques années.

La présente communication a pour objet d'établir un état des réflexions actuelles. Sa fonction serait de souligner les questions qui, encore en suspens, obèrent les choix prospectifs nécessaires aux orientations de la recherche industrielle dans le domaine du stockage de l'énergie et de l'information au moyen des composés d'insertion ou d'intercalation.

Reversibilité/rechargeabilité/rendements/vieillessement

La faculté de stocker réversiblement de l'énergie ou de l'information au moyen d'un matériau est étroitement corrélée aux quatre propriétés majeures citées dans le sous-titre. Elles définissent les modes d'interactions des matériaux avec le milieu extérieur (ici un électrolyte). Bien que ces propriétés ne soient pas réductibles, elles sont étroitement liées entre elles et hiérarchisées, comme le montre la Fig. 1 qui illustre par l'exemple la signification de chacun des termes employés.

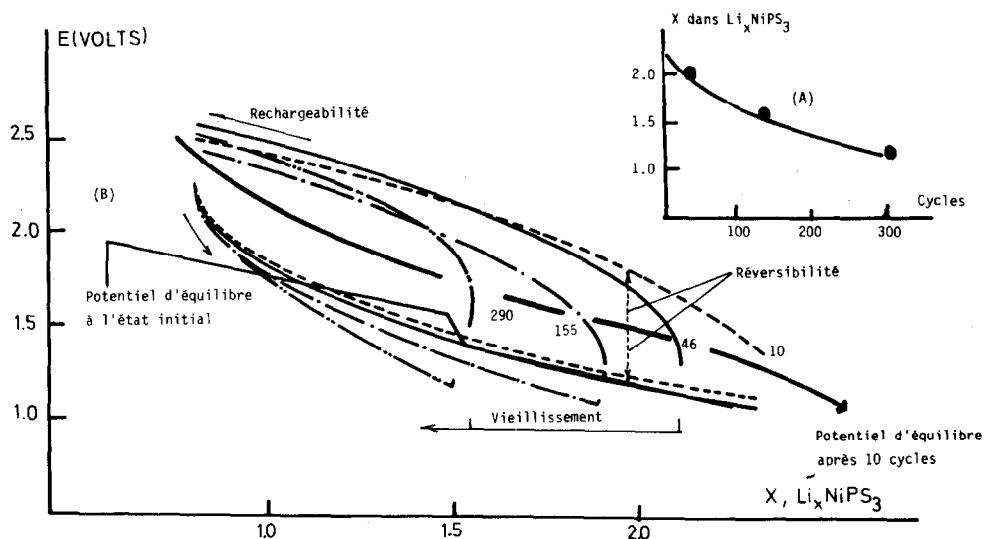


Fig. 1. Propriétés de cyclages et de vieillissement de Li_xNiPS_3 . Remarquer l'évolution des potentiels d'équilibre sur les dix premiers cycles. $E_{\min} = 1.2 \text{ V}$, $E_{\max} = 2.6 \text{ V}$; dioxolanne (2 M LiClO_4).

La réversibilité est caractérisée essentiellement par de faibles facteurs de polarisation hors d'équilibre, faiblesse qui traduit le caractère peu dissipatif des échanges interfaciaux et des facteurs de transport. Cette propriété est définie le plus souvent pour un état donné du matériau. L'extension du domaine de réversibilité à de multiples états du composé entraîne la *rechargeabilité* de ce dernier dans tout le domaine de composition où la réversibilité reste bonne. En particulier, la rechargeabilité exige la réversibilité de la réaction d'oxydation du matériau positif, préalablement réduit, dans tout le domaine d'électroactivité.

La position relative des courbes charge-décharge définit le *rendement* énergétique ou rendement en tension, tandis que les tensions seuils et les réactions parasites éventuelles déterminent le rendement en capacité. Les tensions seuils, qui définissent le domaine d'application, déterminent la longévité des caractéristiques des matériaux en cyclage.

La longévité des éléments dépend essentiellement des conséquences irréversibles des processus charge-décharge successifs. Le vieillissement des électrodes se traduit, pour des conditions de cyclage données (tensions seuils, courant, etc.), par une diminution des capacités cyclées. Un tel vieillissement peut être exprimé en Ah perdus par cycle (Fig. 1(A)). Cette perte doit évidemment être aussi faible que possible.

Il a été observé que les composés susceptibles de fonctionner sur des systèmes oxydo-réducteurs à caractère topochimique présentaient de façon générale des facteurs de dissipation cinétique moindres que les systèmes fonctionnant sur des systèmes rédox hétérophasés, dont la cinétique fait intervenir des étapes en série ou série/parallèle complexes [1, 2].

Ces composés peuvent être mis en oeuvre utilement (i) dans le cadre du stockage d'énergie (de bons exemples, en milieu non aqueux, sont les électrodes à intercalation d'alcalins); (ii) dans le cadre du stockage de l'information (les composés électrochromes sont les plus connus); (iii) dans le domaine de la catalyse où les bronzes d'hydrogène seront sans doute appelés à jouer à terme un rôle prépondérant. C'est pourquoi nous nous attacherons dans l'exposé à examiner les facteurs déterminant la réversibilité, la rechargeabilité et le vieillissement de matériaux susceptibles de subir une oxydo-réduction avec intercalation et désintercalation d'ions alcalins ou de H^+ dans la structure initiale, sans modification géométrique notable de cette dernière.

Les illustrations qui en seront données seront prises dans des études récentes bien que la connaissance de la non-stoechiométrie et des problèmes d'intercalation soit connu depuis longtemps.

Etudes récentes

La perspective de recherche la plus récente dans le domaine du stockage de l'énergie a pour origine, d'une part, les travaux de Whittingham aux U.S.A. [1], et les travaux de Armand en France [2].

Ces études, qui ont en particulier portées sur le stockage de l'énergie par réaction de composés accepteurs électroniques avec le lithium en milieu non aqueux, ont conduit à une série de composés non stoechiométriques en alcalin

sur de larges domaines; citons à titre d'exemple: Li_xTiS_2 [3], Li_xNbSe_2 [4], Li_xFeOCl [5], Li_xMPS_3 [6, 7] ($M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{etc.}$), Li_xFeS_2 [8] — tous bi-dimensionnels.

Conformément aux prévisions initiales, ces composés présentent une grande réversibilité électrochimique autorisant l'introduction conjointe, dans la structure, d'un électron et d'un ion, sans dissipation importante d'énergie sous débit. Toutefois, de manière surprenante, les examens physicochimiques développés sur certain d'entre eux ont conduit à observer que derrière une simplicité cinétique de principe se cache, dans la plupart des cas, une grande complexité structurale susceptible d'induire des conséquences notables au plan cinétique lui-même.

S'il est en effet clair que l'énergie stockée théoriquement disponible dépend seulement de la nature des composés, des systèmes d'oxydo-réducteurs mis en jeu et des transitions de phases, il est observé que la structure du composé peut changer sous flux au cours de l'oxydo-réduction, modifiant donc incidemment la position des systèmes rédox et des transitions de phases susceptibles de se produire en d'autres circonstances (changement du milieu, de la densité de courant, ...) (Fig. 1).

Il semble que cette faculté de passer d'un système à un ou plusieurs autres, sans que les liaisons structurales principales du composé initial en soient affectées, puisse jouer un rôle important dans l'établissement, au cours de la 'formation' du composé, d'une structure électroactive nouvelle présentant les plus petits facteurs de dissipation [9]. Il reste que cette faculté dépend directement de la structure initiale du composé et de son aptitude à former des phases non stoechiométriques à larges domaines d'existence. C'est cette structure que nous nous attacherons tout d'abord à définir.

Dimensionnalité du réseau

Comme il a été montré par ailleurs, le problème structural peut être présenté en caractérisant tout d'abord la dimensionnalité du réseau [10]. Quatre classes de réseaux peuvent être étudiées:

- (a) réseau de dimension 3: type perovskite ou rutile, par exemple;
- (b) réseau de dimension 2: type lamellaire (ex. TiS_2);
- (c) réseau de dimension 1: type fibreux (ex. NbSe_3);
- (d) réseau à dimension non-entière et/ou désordonné (amorphe).

Réseau tridimensionnel

Un bon exemple de ce type de réseau est donné par ce que nous appellerons la filière perovskite qui, de MO_3 , a conduit à M_2O_5 , puis à M_6O_{13} , par des arrangements différents des *octaèdres* ' MO_6 ' (Fig. 2) [11 - 15].

Il est connu que les structures de type bronze de tungstène Na_xWO_3 n'autorisent pas de larges domaines de non-stoechiométrie. Les transitions sont dues à un faible volume des sites de coordinance 12 entre des éléments de base ' WO_6 ' liés par les sommets.

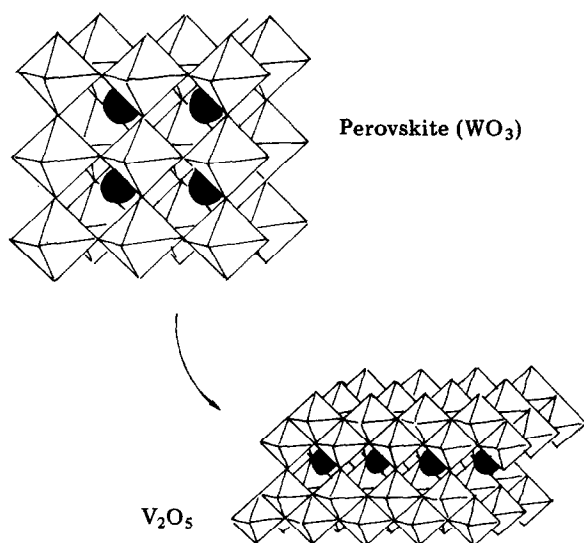


Fig. 2. Exemple de structures tridimensionnelles.

Une combinaison de plans adaptés, dans lesquels les motifs 'WO₆' sont liés deux à deux par des arêtes, conduit par exemple à la structure de type V₂O₅. Les sites accepteurs d'ions ainsi déterminés sont de dimensions accrues par rapport à ceux de 'WO₃' et, en conséquence, la réversibilité de l'intercalation d'alcalins dans le réseau se trouve augmentée. Toutefois, comme il a été montré avec Li_xV₂O₅ [12], la réduction se trouve malgré tout affectée par des transitions de phase, dépendant essentiellement de la température, modifiant la rechargeabilité du réseau.

Un autre mode d'organisation, ayant toujours pour objectif d'augmenter la dimension des sites accepteurs d'alcalins, conduit à la structure V₆O₁₃ [16], étudiée spécifiquement dans le but d'en faire une électrode positive à insertion d'alcalin.

Cette électrode présente une remarquable réversibilité, eu égard aux réversibilités connues pour les autres types de matériaux tridimensionnels. Elle n'en reste pas moins extrêmement sensible aux conditions de cyclage, en particulier aux valeurs de potentiels seuils, qui rendent son utilisation problématique dans une application secondaire [17].

Partant de la même analyse structurale, il a été suggéré à Nantes*, dès 1978, que la réversibilité de la structure 'rutile' pouvait être modifiée en ordonnant les motifs de base qui déterminent les tunnels, de manière à constituer des plans gaufrés associés à une augmentation de la dimension des sites accepteurs. C'est ainsi qu'il a été possible de constituer une structure TiO₂ *ex* bronze, dit TiO₂(B), à partir d'un traitement thermique de K₂Ti₄O₉ [18].

*Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université (Professeur Tournoux).

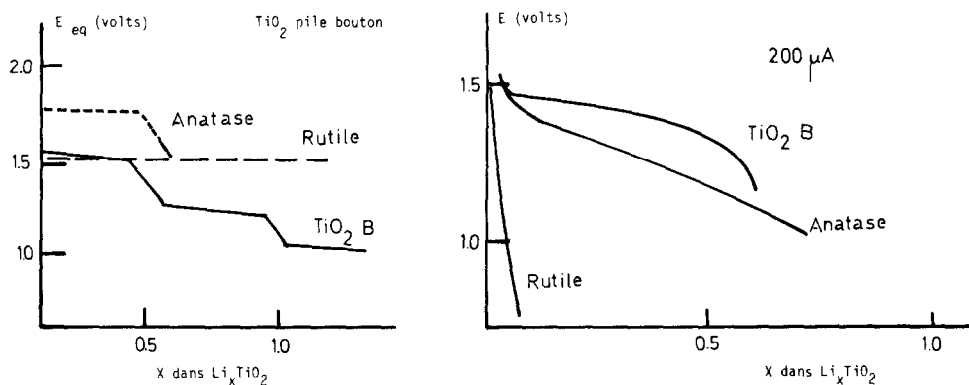
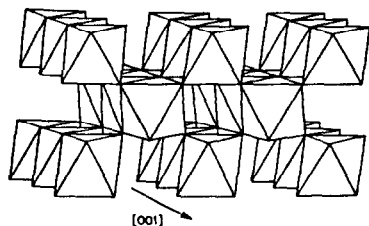


Fig. 3. Propriétés électrochimiques de TiO₂.

TABLEAU 1

Paramètres cristallographiques des structures rutiles et rutiles lithiées [19]

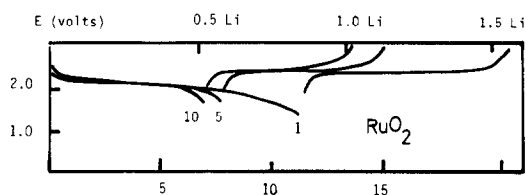
	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	$\Delta V/V$	dec T (°C)	E (V)
TiO ₂	4.594	2.958	0.644	62.4			1.5
VO ₂	4.552	2.846	0.625	58.97			
CrO ₂	4.422	2.916	0.660	57.02			3.5
Li _{0,8} CrO ₂	4.84	2.88	0.595	67.5	0.184		
MnO ₂	4.398	2.874	0.653	55.58			3.5
NbO ₂	4.567	2.994	0.618	70.297			
MoO ₂	4.82	2.80	0.581	65.05			1.5
Li _{1,0} MoO ₂	5.13	2.78	0.542	73.16	0.125	210	
WO ₂	4.88	2.78	0.570	66.20			~ 1.0
Li _{1,0} WO ₂	5.16	2.75	0.533	73.22	0.106	80	
RuO ₂	4.491	3.106	0.692	62.64			2.0
Li _{1,3} RuO ₂	5.043	2.784	0.552	70.80	0.130	210	
OsO ₂	4.497	3.182	0.708	64.36			
Li _{1,5} OsO ₂	5.162	2.795	0.541	74.45	0.157		
IrO ₂	4.499	3.155	0.701	63.85			
Li _{1,5} IrO ₂	4.873	3.190	0.655	75.75	0.186	> 80	
Mo _{0,5} V _{0,5} O ₂	4.64	2.86	0.616	61.66			
Li _{1,0} Mo _{0,5} V _{0,5} O ₂	5.06	2.79	0.551	71.43	0.158	130	



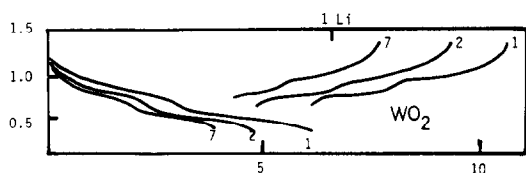
Structure rutile

Il en est effectivement résulté une augmentation de la réversibilité électrochimique (Fig. 3), sans pour autant atteindre à la rechargeabilité. Cet essai est à opposer aux essais de Murphy qui, dans le même temps, cyclait des structures 'rutiles', telles que RuO_2 , WO_2 , MoO_2 , avec insertion de lithium dans les réseaux [19] (Tableau 1 et Fig. 4).

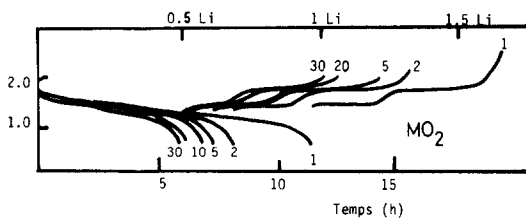
Cet ensemble d'essais, et de multiples autres, conduisent au constat suivant: au sein de la structure, la dimension de site ne peut déterminer à elle seule la réversibilité et la rechargeabilité du composé positif. Toutefois, l'étude des composés tridimensionnels n'est pas, au plan cinétique, suffisamment avancée pour émettre un avis quant à l'origine des facteurs d'irréversibilité. L'étude menée sur les composés bidimensionnels a, en effet, partiellement empêché l'étude approfondie des composés précédents, tendant à faire oublier qu'au plan de l'application en générateurs et malgré les difficultés cinétiques, les composés tridimensionnels, en règle générale des oxydes, présentent des capacités massiques et volumiques supérieures aux composés bidimensionnels qui sont en général des sulfures.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Réversibilité de structures rutiles [19]. (a) 9,7 mg RuO_2 , 0,15 mA; (b) 7,8 mg WO_2 , 0,15 mA; (c) 8 mg MoO_2 , 0,15 mA. 1 M LiClO_4 dans du propylène carbonate. Les paramètres indiquent le nombre de cycles.

Réseau bidimensionnel (Fig. 5)

La formation de composé non stoechiométrique dans les réseaux bidimensionnels présente un triple avantage lorsqu'on le compare au même processus dans un réseau tridimensionnel.

(1) L'intercalation dans le gap de van der Waals peut se faire sans risque de rupture de liaisons nécessaires à la conservation structurale.

(2) Les facteurs d'irréversibilité cinétique peuvent être dissipés avec l'établissement d'ordres multiples tant au niveau des feuilletts (polytypisme) qu'au niveau de l'ordre de l'alcalin dans le réseau (diphase en phase solide, clusters, etc.), sans modification du caractère bidimensionnel.

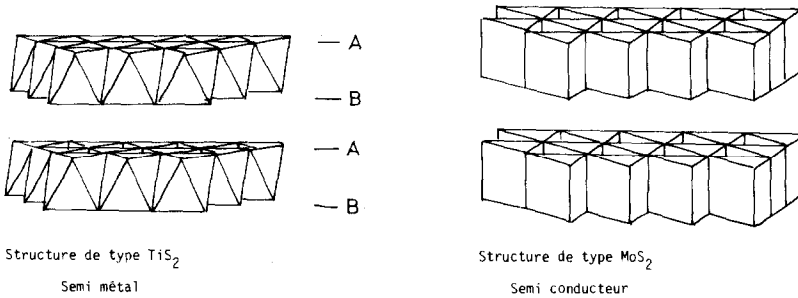


Fig. 5. Structures lamellaires [2].

(3) Les facteurs d'irréversibilité vont eux-mêmes contribuer à la création d'un ordre assurant les moindres dissipations sous débit.

Dans cette perspective, les structures lamellaires présentent un intérêt certain. L'expansion éventuelle des paramètres de réseau en cours d'intercalation peut se développer librement selon l'axe préférentiel C perpendiculaire aux feuilletts. Beaucoup de dichalcogénures de métaux de transition (IVB, VB, VIB) forment des structures susceptibles d'être ainsi réduites, puis ultérieurement oxydées. L'intercalation d'un ion s'effectue alors conjointement à l'introduction d'un électron dans un domaine accepteur (sites localisés, bandes). L'exemple de la réduction du semi-métal TiS_2 est bien connu, mais la physicochimie des phases Li_xTiS_2 est toutefois trop proche de l'idéalité pour éclairer les problèmes de non stoechiométrie encore en suspens [1, 3, 20 - 22].

Au contraire, et bien que des études nombreuses aient été menées sur les phases Li_xMPX_3 [23 - 25] ($M \equiv Ni, Fe, Co, Mn, V$; $X \equiv S, Se$) (Fig. 6), la connaissance de ces matériaux reste fragmentaire et mal assurée. Ainsi, bien que tous soient de structure semblable et dérivent de $CdCl_2$ ($X =$ soufre) et de CdI_2^* ($X =$ sélénium), tous ne peuvent être réduits à l'aide de butyl lithium et certains ne peuvent être réduits électrochimiquement. Il est maintenant

*Excepté $HiPSe_3$.

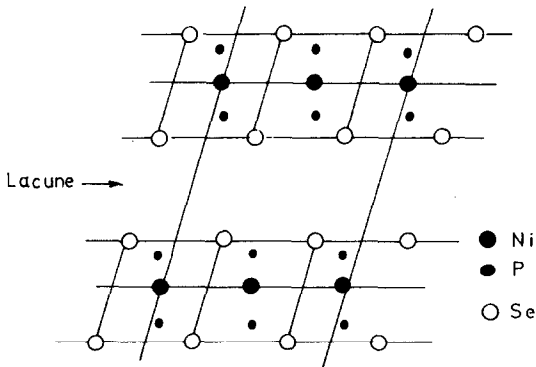


Fig. 6. Structure de NiPSe_3 [25].

acquis que cette propriété singulière, qui remet en cause le rôle exclusif de la géométrie, a pour origine la structure électronique des matériaux.

La réduction intercalation n'a lieu qu'avec les composés de plus faible gap électronique, la valeur de la largeur du gap étant une conséquence directe de l'ionicté de la liaison métal/chalcogène (Fig. 7).

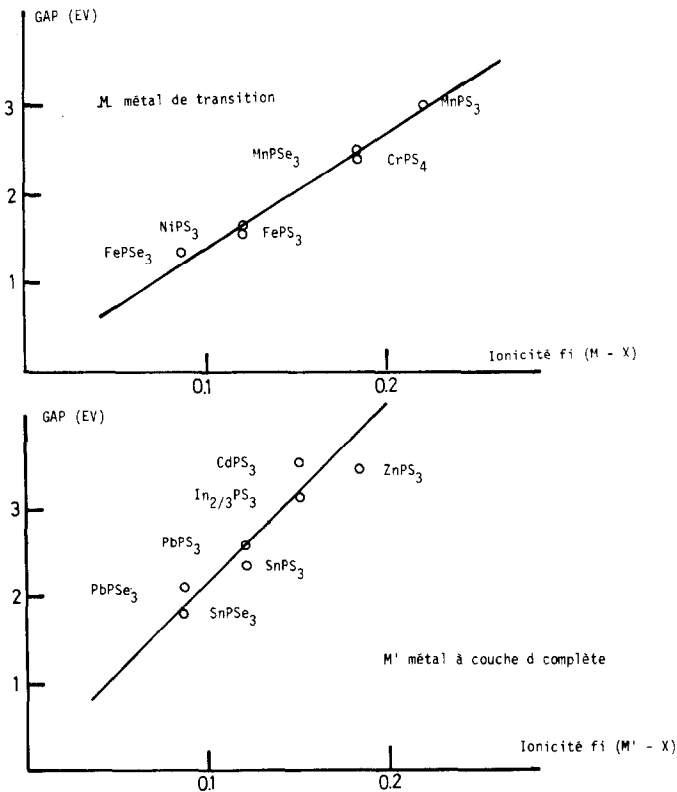


Fig. 7. Diagramme ionicté/gap [26].

Pour ce type de composés, une bonne réversibilité électrochimique est observée si, en milieu non aqueux, M est le nickel, le fer ou le cobalt. Par contre, et malgré une géométrie semblable, les composés MnPS_3 et VPS_3 présentent des facteurs d'irréversibilité trop importants pour être réduits topochimiquement ou/et topoélectrochimiquement. Par ailleurs, l'hypothèse selon laquelle un faible taux d'intercalation est nécessairement associé à un état métallique s'est révélée fautive dans bien des cas: ainsi Li_xNiPS_3 (I) [27, 28] reste semi-conducteur pour $x \leq 0,5$, de même que Li_xZrSe_2 [29] pour $x \leq 0,4$. Il apparaît donc qu'à la différence de certaines structures de type bronze, Li_xWO_3 , $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ qui deviennent métalliques avec changement de couleur dès de très faibles taux d'intercalations (application en électrochromie) [30, 31], un grand nombre de structures lamellaires restent semi-conductrices sur un large domaine de non stoechiométrie. Le caractère isolant, dans le cas d'un large gap initial, bloque la mobilité des électrons, rendant les processus d'échanges impossibles. L'organisation et la structure des différentes orbitales électroniques acceptrices, sont ici déterminantes et dépendent tout autant du métal de transition que de son site de positionnement dans la structure. La détermination de la nature de ce site (octaédrique ou trigonal prismatique) et la structure de bandes qui en dépend peuvent être obtenues à partir du diagramme ionicité/structure proposé par Rouxel [10].

Aux facteurs de mobilité électronique, viennent s'ajouter les facteurs qui déterminent la mobilité ionique. Encore faut-il distinguer ici la mobilité résultant du saut isotrope des ions dans une bande de van der Waals (cas idéal du processus diffusif), de la mobilité interfaciale résultant de sauts non isotropes sur une surface de démixtion (cas où l'interaction ion/ion et ion/réseau conduit à deux phases, l'une riche et l'autre pauvre (en alcalin)) [32]. L'usage veut que de nombreux raisonnements soient exprimés en coefficient de diffusion apparent, le processus de transfert étant plus ou moins artificiellement réduit à une diffusion.

Selon ce schéma, le saut élémentaire de l'alcalin d'un site à un autre dépend de la nature du site et de la stabilité du métal dans ce dernier. Il est reconnu qu'en règle générale, un alcalin en site octaédrique a une mobilité inférieure à la mobilité du même alcalin en site tétraédrique [33] (abaissement des barrières d'activation). Ces différences n'expliquent toutefois pas certaines singularités observées à propos des mobilités ioniques au sein d'un même réseau (mobilités mesurées par NMR \neq mobilités mesurées par relaxation d'un potentiel de concentration; mobilités mesurées à l'équilibre \neq mobilités mesurées sous débit) [27, 34]. Il est probable que les différences obtenues ne proviennent pas seulement des différences dans les types de sites mis en jeu, mais conjointement de différences dans les formes 'allotropiques' des composés examinés; l'exemple le plus connu de l'auteur est Li_xMPS_3 qui présente à la fois deux potentiels de pseudo-équilibre I et II et deux valeurs différentes de mobilités ioniques associées ($\text{Li}_{0,25}\text{NiPS}_3(\text{I}): E(\text{Li}/\text{Li}^+) \cong 2,75$ V, $D^{(\text{I})}$ apparent $\cong 10^{-14}$ cm² s⁻¹; $\text{Li}_{0,25}\text{NiPS}_3(\text{II}): E(\text{Li}/\text{Li}^+) \cong 2,05$ V, $D^{(\text{II})}$ apparent $\cong 10^{-7}$ cm² s⁻¹) [27].

Le passage de la forme I à la forme II est ici induit sous débit et, éventuellement, partiellement contrôlé par la nature du solvant. Certains exemples récents laisseraient penser que les bronzes d'hydrogène pourraient présenter des effets identiques [35].

L'ensemble de ces observations permet de comprendre pourquoi le phénomène de 'formation électrochimique', avant utilisation de ces composés en élément, joue un rôle déterminant dans la mise en oeuvre de ce type de masses actives [35].

Une étude exhaustive des modifications structurales au cours des premiers cycles a d'ores et déjà été entreprise à Nantes*. Dans le cas des MPX_3 par exemple, et en dépit de la conservation de la structure de base, il semblerait que l'environnement de la paire phosphore/phosphore puisse être modifié lors des premiers cycles. Il pourrait en résulter, non seulement une modification des facteurs de mobilité ionique, mais également une modification des facteurs d'interactions conduisant d'une structure initialement diphasée en alcalin à une structure à caractère monophasé (Fig. 1) [35]. De nombreux autres exemples pourraient évidemment être cités, l'exemple des différences entre Li_xTaS_2 1 T et 2 H n'étant qu'un exemple parmi beaucoup d'autres [36].

Certains cas n'autorisent pas la réduction du transport dans la structure à un simple problème de mobilité à caractère diffusif. En effet, dans de nombreux cas, les interactions non idéales entraînent une franche démixtion en phase solide, démixtion qui ne conduit pas à l'organisation de 'stades' mais à la constitution d'un domaine riche et d'un domaine pauvre en alcalin, dans le plan de van der Waals. L'exemple le plus intéressant à cet égard semble être le composé Li_xFeS_2 qui présente l'avantage de donner lieu successivement aux deux situations (Li_xFeS_2 est biphasé pour $x < 1,09$ et monophasé pour $2 > x > 1,00$) [32]. L'existence de tels états a amené les Laboratoires de Marcoussis à mettre au point un modèle spécial afin de traiter ce type de cas: selon ce modèle, dit TEISI (transfert d'énergie sur interface à similitude interne), le processus diffusif n'est plus qu'un cas particulier dans un modèle plus général de transfert anisotrope sur la frontière de démixtion [32].

Comme il peut être vu à partir des exemples qui précèdent, à la réversibilité, à l'excellente rechargeabilité et au faible vieillissement des masses actives, peut se trouver associée une grande complexité d'états différents pour deux composés bidimensionnels, mais également pour un même composé. Il semble que l'existence de multiples états métastables proches les uns des autres puisse expliquer la grande adaptabilité de ces matériaux aux contraintes multiples et variées, imposées par leur utilisation dans le cadre du stockage de l'énergie, de la catalyse, ou du stockage de l'information. Nous retrouverons ces propriétés lors de l'examen de la réversibilité des solutions solides.

*Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université (Professeurs Rouxel et Brec).

Réseau unidimensionnel

La connaissance des réseaux unidimensionnels est, au plan de la réversibilité, bien moins avancée que les deux précédents. Seul NbSe_3Li_x a donné lieu à des études [4, 36].

Réseau sans dimension entière; solution solide

L'intérêt des industriels pour les phases PbO , Bi_2O_3 [38 - 40] est évident (Figs. 8, 9) depuis quelques années. Une étude approfondie de ce type de phase a été menée. La réversibilité des différentes phases du diagramme a, en particulier, été examinée dans le détail [35]. Il a été constaté que les facteurs de polarisation dépendent étroitement de l'ordre dans les réseaux, les solutions solides autorisant des densités de courant d'échange bien plus élevées que les phases définies de même composition. Une fois encore, le désordre structural joue un rôle prépondérant s'il n'affecte pas excessivement la conductivité électronique. Il faut toutefois observer que ce type de phases n'est pas rechargeable et est, dans tous les cas, bien moins réversible que les structures bidimensionnelles à gap étroit déjà décrites.

Parmi les phases particulièrement attrayantes en terme d'applications, MoS_3 est sans doute une des plus intéressante dans le domaine amorphe. L'électrochimie de telles phases reste peu étudiée et l'influence du caractère amorphe sur la réversibilité maintenant reconnue n'est pas encore cernée.

Comme on peut le voir donc, le rôle du désordre sur les facteurs de réversibilité reste un domaine presque entièrement vierge où devra s'exercer, dans un futur proche, la perspicacité des spécialistes.

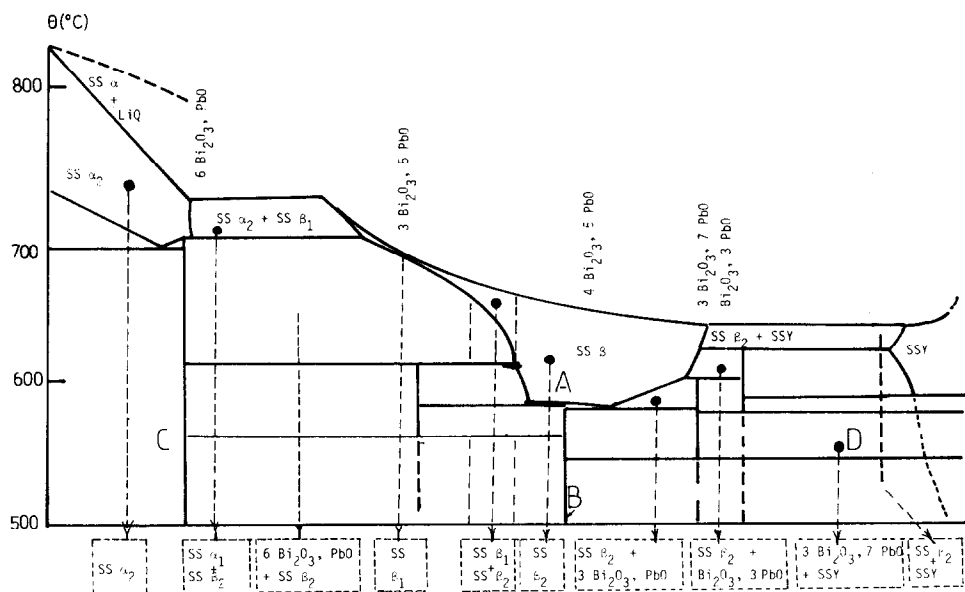


Fig. 8. Diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{PbO}$ [40].

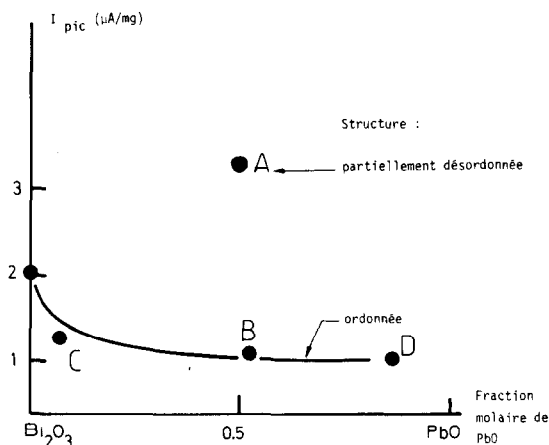


Fig. 9. Electroactivité des phases Bi_2O_3/PbO [35].

Solvant et stabilité des structures

Les développements qui précèdent suggèrent une certaine indépendance des facteurs structuraux vis-à-vis du milieu extérieur. Si une telle hypothèse peut s'avérer exacte dans le cas des structures tridimensionnelles pour lesquelles la co-intercalation du solvant semble exclue, il est cependant probable que celle-ci joue un rôle prépondérant dans la stabilisation des structures à dimensionnalité réduite et dans l'amélioration des performances au cours de la 'formation' [35].

Il y a, en effet, intercalation possible des solvants polaires lors de la réduction des matériaux lamellaires et unidimensionnels et il n'est pas exclu, en particulier, que l'interaction ion/réseau s'effectue via le solvant intercalé. Il faut sans doute voir un tel effet dans le rôle que peut avoir le solvant sur les potentiels d'équilibre des structures réduites [27]. Il faut toutefois observer que toutes les tentatives visant à mettre en évidence la présence de ce dernier dans le réseau se sont soldées par des échecs [35], excepté lorsque la molécule présente un caractère basique marqué (amine, NH_3 , ...) [35].

En tout état de cause, la réversibilité est contrôlée par la nature du solvant, les courants d'échanges en présence de dioxolanne étant par exemple, en moyenne, cinq fois supérieurs aux mêmes courants d'échanges en présence de carbonate de propylène.

De même (Fig. 10), le vieillissement des masses actives en cyclage est partiellement contrôlé par la structure du solvant. De nombreuses indications dans ce domaine font actuellement partie d'un patrimoine confidentiel que les expérimentateurs ne tiennent pas nécessairement à divulguer.

Il semble que l'action du solvant sur la réversibilité puisse se résumer ainsi:

(1) Effet de solvatation: modification des barrières activation au transfert ionique (depuis la sphère de solvatation jusqu'au site de coordinance).

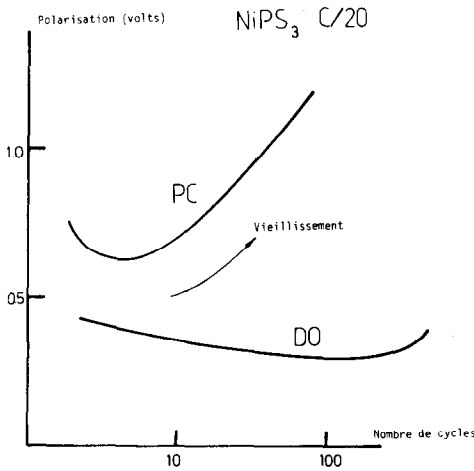


Fig. 10. Rôle du solvant dans le vieillissement de Li_xNiPS_3 [35]. PC = carbonate de propylène; DO = dioxolanne.

(2) Effet d'intercalation faisant intervenir des propriétés de type donneur/accepteur entre le solvant et la structure. Il faut alors garder en mémoire le rôle éventuel de la géométrie de la molécule de solvant.

(3) Rôle de la stabilité du solvant, en particulier en oxydation, sur la structure positive.

Comme on peut le voir, seul le second point fait intervenir l'interaction géométrie du réseau/géométrie du solvant.

Conclusion

Nous pouvons retenir quatre domaines principaux d'études, aptes à étayer les choix industriels futurs dans le domaine de l'application des matériaux à intercalation.

(1) La structure semble être au travers de la dimensionnalité du réseau, un facteur déterminant de la réversibilité des échanges. L'optimisation de celle-ci est nécessaire pour assurer un transfert rapide de l'énergie ou de l'information et à la modulation des barrières d'activation de processus chimiques complexes (catalyse). La géométrie semble toutefois insuffisante à expliquer, à elle seule, les propriétés de transfert et il serait nécessaire de s'attacher à une meilleure prévision des structures de conduction, tant ionique qu'électronique.

(2) La rechargeabilité des structures exige, non seulement un large domaine de non-stoechiométrie sans transition de phases irréversible, mais encore une succession de phases méta-stables dans le domaine d'électroactivité.

L'existence de ce continuum multiphasé (plasticité structurale) paraît être l'élément déterminant qui ralentit le vieillissement au cours du fonction-

nement de la structure. Le domaine de la 'plasticité structurale' pourrait être dans l'avenir, un domaine d'étude privilégié.

(3) Le rôle du solvant est alors fondamental. Il apparaît, lorsqu'il se co-intercale, comme l'élément déterminant de cette plasticité. L'interaction solvant/structure mériterait donc un certain approfondissement.

Comme on peut le voir, ce rapide tour d'horizon met l'accent sur les domaines encore à explorer; la difficulté des études provient essentiellement du fait que la réversibilité met en cause la structure dans un environnement où cette dernière interagit avec le milieu (solvant, collecteur), ce qui exige de l'étudier en situation. L'auteur formule le voeu que le développement des techniques d'études permette à terme un approfondissement des recherches dans les directions citées. Le schéma donné dans la Fig. 11 résume, en partant de la structure initiale, les différents domaines à explorer pour atteindre à une meilleure compréhension de la structure, non plus dans un état statique, mais dans son fonctionnement, son évolution et son vieillissement.

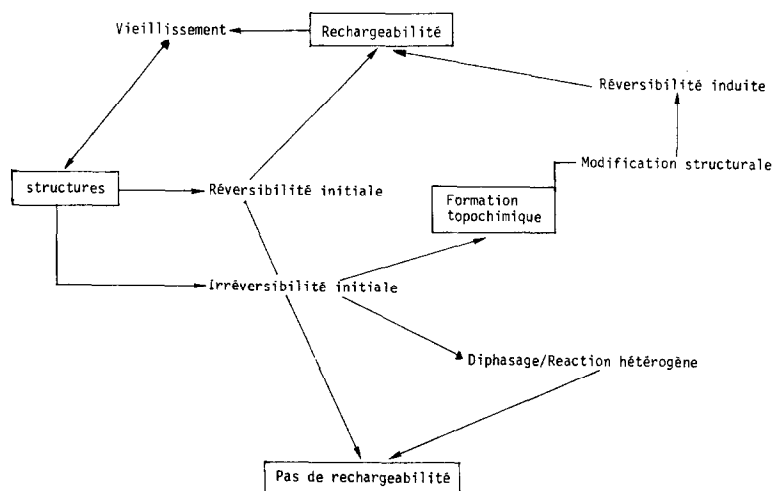


Fig. 11. Schéma d'interdépendance des facteurs de réversibilité.

Références

- 1 M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 315; *Science*, 192 (1976) 1126.
- 2 M. Armand, *Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1979.
- 3 M. S. Whittingham, *U.S. Patent No. 4007 055* (1976).
- 4 D. W. Murphy et F. A. Trumbore, *J. Cryst. Growth*, 39 (1977) 185.
- 5 M. Armand, P. Palvadeau et J. Rouxel, *Brevet Français No. 76 39 797 31/12* (1977).
- 6 A. H. Thompson *et al.*, *U.S. Patent No. 4049 879* (1977).
- 7 A. Le Méhauté *et al.*, *Brevet Français No. 77 04 518* (1977).
- 8 M. Armand, R. Brec et A. Le Méhauté, *Brevet Français No. 78 08 662* (1978).
- 9 A. Le Méhauté *et al.*, non publié.

- 10 J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, 17 (1976) 223.
- 11 K. H. Cheng et M. S. Whittingham, *J. Solid State Ionics*, 1 (1980) 151.
- 12 M. S. Whittingham, *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, Extended Abstract 77-6*, Electrochemical Fall Meeting, 1978, p. 784.
- 13 M. S. Whittingham, Layer and tunnel compounds — Fast ion transport and electrochemical energy storage, *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 17.
- 14 D. W. Murphy, P. A. Christian, J. N. Carides et F. J. Di Salvo, Topochemical reaction of metal oxides with lithium, *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 137.
- 15 M. R. Merriman et G. C. Vezzoli, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 723.
- 16 D. W. Murphy et P. A. Christian, *Science*, 205 (1979) 4407.
- 17 Résultats LdM, non publié.
- 18 R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux et A. Le Méhauté, *Brevet Français No. 80 10 840* (1980).
- 19 D. W. Murphy, F. J. Di Salvo et J. N. Carides, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 1395.
- 20 A. H. Thompson, Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium chalcogenides, *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 47.
- 21 K. Y. Cheung et W. L. Wurrel, *J. Solid State Ionics*, (3/4) (1981) 181.
- 22 A. H. Thompson, F. R. Camble et C. R. Symon, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 915.
- 23 A. Le Méhauté, *Thèse de Doctorat*, Nantes, 1979; dans J. Thompson (ed.), *Power Sources 7*, Academic Press, New York, 1979, p. 623.
- 24 G. Ouvrard, *Thèse de Doctorat*, Nantes, 1980.
- 25 P. Louisy, *Thèse de Doctorat*, Nantes, 1981.
- 26 R. Brec, G. Ouvrard et A. Le Méhauté, Résultats non publiés.
- 27 A. Le Méhauté, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 287 (1978) 310.
- 28 N. Ghangui, P. Crouigneau, C. Lamy et A. Le Méhauté, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 293 (1981) 19.
- 29 C. Berthier et al., *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Gatlinburg, U.S.A., 1981*, à paraître.
- 30 C. Beni, *Third International Meeting on Solid Electrolytes, Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, 1980, Extended Abstracts*, pp. 331, 340.
- 31 M. Green et K. Kang, *Third International Meeting on Solid Electrolytes, Solid State Ionics and Galvanic Cells, Tokyo, 1980, Extended Abstracts*, p. 329.
- 32 A. Le Méhauté et al., Solid state Li_xFeS_2 self similarity and electrochemical reversibility, *IVth EUCHEM Conference, Bordeaux, 1981, Extended Abstracts*, p. 11; TEISI model and lithium fractal ordering in Li_xFeS_2 layer structure, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 619; Echange de matière et d'énergie sur des interfaces fractales, Gordon Conference de l'IBM Europe Institut, Courchevel, juillet 1982, à paraître; International Meeting on Lithium Batteries, Rome, 1982.
- 33 J. Rouxel, Factor affecting ion mobility in intercalation and substitution-intercalation compounds in dichalcogenides host structures, *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 125.
- 34 Y. Chabre, P. Segransan, C. Berthier et G. Ouvrard, NMR and neutron diffraction studies of mixed conductors Li_xMPX_3 , *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 221.
- 35 Résultats non publiés.
- 36 J. Rouxel, *IVth EUCHEM Conference, Bordeaux, 1981, Extended Abstracts*, Lecture C, unpublished.
- 37 J. N. Carides et D. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (9) (1977) 1309.
- 38 M. Broussely, Y. Jumel et J. P. Gabano, 11th International Meeting on Power Sources, 1978, dans J. Thompson (ed.), *Power Sources 7*, Academic Press, New York, 1979, p. 637.

- 39 P. Fiordiponti *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1) (1978) 14.
- 40 J. Thomas *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 21 (1977) 203; et *Thèse de Doctorat* de J. C. Boivin, Lille, 1975.
- 41 A. J. Jacobson, M. S. Whittingham, S. Rich et R. R. Chianelli, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 1437.
- 42 A propos de tout le paragraphe, on examinera les travaux originaux de Brummer et de son équipe sur le système Li/2 M THF(LiAsF₆) TiS₂, ou V₆O₁₃ voir B. B. Brummer, V. R. Koch et R. D. Raum, Material for advanced batteries, dans D. W. Murphy, J. Broadhead et B. C. H. Steele, *The Recharging of the Lithium Electrode in Organic Electrolytes*, Plenum Press, New York, 1980, p. 123.