

Mécanismes de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium.

I. Réduction d'électrodes membranaires de chromate d'argent dans le 1,2-diméthoxyéthane et les mélanges 1,2-diméthoxyéthane-carbonate de propylène

R. MESSINA, J. PERICHON

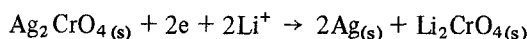
Laboratoire d'Electrochimie Organique, ERA No. 469, de l'Université Paris Val de Marne, Centre Multi-disciplinaire, Avenue du Général de Gaulle, 94000 Créteil, France

M. BROUSSELY, G. GERBIER

Département Piles de la Société des Accumulateurs Fixes et de Traction, Rue Georges Leclanché 86000 Poitiers, France

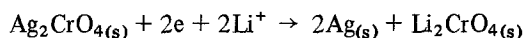
Received 16 May 1977

On étudie par voltampérométrie et chronopotentiométrie à intensité nulle ou imposée la réduction d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 dans le 1, 2-diméthoxyéthane et le mélange de 1, 2-diméthoxyéthane et de carbonate de propylène. On détermine par dosage potentiométrique à l'électrode d'argent le potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_4_{(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}, \text{LiClO}_4$ dans les solvants considérés. On montre que la réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 se fait bien selon la réaction globale



mais que cette réduction électrochimique ne s'effectue à son potentiel standard que pour des densités de courant faibles. On constate qu'aux densités de courant élevées le processus de réduction global nécessite pour se déclencher une activation se traduisant par une chute de potentiel de l'ordre de 0.3 V. On met en évidence que cette polarisation d'activation n'a pas pour origine principale la seule diffusion des ions Li^+ mais correspond à des phénomènes de diffusion plus longs. Nous avons montré l'existence de phénomènes analogues sur des électrodes de Ag_2CrO_4 utilisées dans des piles de type commercial. des électrodes de Ag_2CrO_4 utilisées dans des piles de type commercial.

The reduction of Ag_2CrO_4 membrane electrodes in 1,2-dimethoxyethane and the mixture of 1,2-dimethoxyethane and propylene carbonate has been studied by voltammetry and chronopotentiometry with and without current flow. Potentiometric titration with a silver electrode has been used to determine the standard potential of the system $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_4_{(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}, \text{LiClO}_4$ in these solvents. It has been shown that the electrochemical reduction of Ag_2CrO_4 takes place according to the overall reaction



but that this electrochemical reduction only occurs at its standard potential for very low current densities. It is established that at high current densities the overall reduction process requires an overpotential of the order of 0.3 V to proceed. Evidence is provided that this overpotential does not arise principally from the diffusion of Li^+ ions but corresponds to more extended diffusion phenomena. The existence of analogous phenomena for the Ag_2CrO_4 electrodes used in commercial batteries has also been demonstrated.

1. Introduction

Les puissances massiques et volumiques délivrées par la plupart des piles fonctionnant en milieu non aqueux et utilisant le lithium comme anode restent souvent faibles du fait essentiellement de l'utilisation de cathodes solides. La différence de potentiel à courant nul, généralement importante, que possède ce type de piles n'est pratiquement récupérable qu'aux très faibles régimes de décharge. Ceci est particulièrement marqué dans le cas des cathodes constituées de sels d'argent ou de cuivre comme les chromates, les oxydes ou les sulfures [1-5].

Les problèmes que posent ces pertes énergétiques n'ont été abordés le plus souvent que de façon assez empirique par l'étude des conditions de décharge des piles elles-mêmes dans différents milieux solvants en présence d'électrolytes variés. Ces études sont généralement longues, compte tenu des faibles régimes de décharge et n'apportent que peu de renseignements sur les mécanismes de réduction des cathodes. Elles ne permettent donc pas une étude systématique rapide des phénomènes de polarisation de ces matériaux solides.

Nous nous proposons d'étudier la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques solides mis sous forme de membranes hétérogènes afin de tester leurs comportements en tant qu'électrodes de puissance, de préciser le mécanisme de leurs réductions électrochimiques ainsi que la nature des polarisations qui peuvent intervenir au cours des hauts régimes de décharges.

L'analyse théorique des courbes de polarisations relevées à de telles électrodes ne sera donc pas notre objectif principal.

L'utilisation de ces électrodes membranaires doit permettre l'étude systématique rapide et globale des conditions de fonctionnement des positives dans les milieux non aqueux par l'utilisation de méthodes électroanalytiques simples comme la potentiométrie à courant imposé, la voltampérométrie cyclique à balayage lent des potentiels et la potentiométrie à courant nul.

La potentiométrie à courant imposé doit permettre de tester le comportement des cathodes au cours des différents régimes de décharges. De telles décharges intentiostatiques réalisées dans des conditions qui mettent en jeu des quantités

très faibles de matière active doivent s'effectuer dans des délais très rapides (quelques minutes à quelques heures). Elles permettent donc de rendre compte rapidement des conditions de fonctionnement de ces cathodes in milieu non aqueux notamment par des relevés de potentiels et par mesure des capacités massiques.

Tous les paramètres comme le régime de décharge, les natures de l'électrolyte indifférent et du solvant, la température, etc., susceptibles de modifier le comportement de ces cathodes peuvent donc être mis en évidence systématiquement.

La voltampérométrie cyclique à balayage lent des potentiels permet, en principe, de tester globalement les performances des cathodes dans différentes situations de décharges par comparaison des densités de courant relevées en fonction du potentiel imposé. Cette méthode doit permettre de s'affranchir, du moins dans un premier temps, des données expérimentales relatives à la potentiométrie à courant imposé, en ce qui concerne tout au moins l'étude systématique des différents paramètres susceptibles de modifier le comportement électrochimique de ces matériaux en milieu non aqueux. Cette technique doit conduire à une meilleure compréhension des mécanismes de réduction électrochimique en caractérisant éventuellement la formation d'espèces intermédiaires plus ou moins stables issues de la réduction. On peut donc ainsi espérer être en mesure d'améliorer les conditions de fonctionnement de ces matériaux et d'accéder, peut-être, aux problèmes électrochimiques posés par la recharge des piles fonctionnant en milieu non aqueux.

Enfin, la potentiométrie à courant nul doit apporter des renseignements sur le fonctionnement thermodynamique des systèmes cathodiques étudiés. Pour les matériaux dont la réduction conduit à des produits solubles (halogénures d'argent) il a déjà été montré que des relevés de potentiels à courant nul en milieu non aqueux permettraient d'accéder aux potentiels standards des systèmes redox utilisés [6]. Nous transposerons ces méthodes à l'étude des composés cathodiques dont la réduction électrochimique conduit à des produits solides.

Dans ce premier article nous décrirons ces différentes méthodes électroanalytiques appliquées à la réduction de Ag_2CrO_4 . Ce matériau est en effet utilisé depuis quelques années comme cathode

dans une pile à anode de lithium fonctionnant en milieu carbonate de propylène [7]. La puissance volumique de ce générateur électrochimique ne dépasse pas quelques $W dm^{-3}$ [7].

Nous avons d'abord déterminé les conditions de réduction thermodynamique de Ag_2CrO_4 dans le 1, 2-diméthoxyéthane (DME), le carbonate de propylène (PC) et le mélange de ces deux solvants en utilisant le plus souvent comme électrolyte indifférent $LiClO_4$. Nous nous sommes ensuite intéressés à la réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 en relevant les courbes intensité-potentiel de réduction d'électrodes membranaires constituées de ce matériau cathodique en fonction de différents paramètres comme la teneur en liant et en graphite dans la membrane, la concentration en $LiClO_4$, la vitesse de balayage des potentiels, la nature du solvant et celle de l'électrolyte indifférent, la température, etc.

Enfin, nous avons étudié les conditions de décharges intentiostatiques de ces électrodes en nous intéressant plus particulièrement aux valeurs des potentiels ainsi qu'aux rendements de réduction en fonction de différentes densités de courant imposées.

Ces résultats nous ont permis de définir les conditions les meilleures pour étudier les cinétiques électrochimiques de la réduction de Ag_2CrO_4 . Ce dernier aspect sera plus particulièrement développé dans le second article de cette série.

2. Annexe expérimentale

2.1. Mise en forme des électrodes membranaires

La préparation des électrodes membranaires contenant Ag_2CrO_4 a été transposée de celle des membranes hétérogènes couramment utilisées. Dans le plupart des essais les électrodes ont été mises en forme de la façon suivante.

On prépare à chaud une solution à 0.1% en poids de gélatine dans l'eau. Un mélange constitué de 2 g de Ag_2CrO_4 et de 2 g de graphite est introduit dans 8 ml de cette solution. La suspension est agitée vigoureusement jusqu'à obtention d'un mélange homogène. On dépose alors quelques gouttes de la suspension sur une plaque de platine poli de $1 cm^2$ de surface. L'électrode ainsi formée est ensuite séchée à $80^\circ C$ jusqu'à poids constant. Dans la plupart des essais la quantité totale de

matière déposée est d'environ 20 mg et le dépôt membranaire obtenu est très adhérent, homogène et sensiblement plan.

2.2. Les solvants et les produits

Le 1, 2-diméthoxyéthane (DME) de provenance Prolabo a été purifié selon la technique mise au point pour le cas du tétrahydrofurane [8]. Le carbonate de propylène (PC), également de provenance Prolabo a été simplement deshydraté par séjour prolongé dans de l'alumine neutre Wolhm W 200 (5 g d'alumine pour 50 ml de solvant). Nous avons principalement utilisé un mélange de solvants constitué par 20% en volume de PC et 80% en volume de DME. Dans la suite du travail nous désignerons ce mélange par PC 20 - DME 80. $LiClO_4$, de provenance Fluka, a été desséché puis conservé sous vide en atmosphère deshydratante. Les mélanges solvants- $LiClO_4$ contiennent environ $10^{-2} M$ en H_2O .

Le graphite est de provenance Koch-Light de pureté garantie à 99.999%.

Tous les autres produits utilisés de provenance Prolabo ou Fluka n'ont pas été purifiés, ils ont simplement été conservés en atmosphère deshydratante.

2.3. Les techniques électrochimiques

2.3.1. Relevés de potentiel à courant nul. Les relevés de potentiel à courant nul ont été effectués en milieu $LiClO_4$ dans les différents solvants utilisés, soit à des électrodes d'argent au contact de suspensions de Ag_2CrO_4 et de Li_2CrO_4 , soit à des électrodes membranaires, à l'aide d'un millivoltmètre Tacussel type Minisis 5000, relié à un enregistreur potentiométrique Tacussel EPL 2 B.

Tous les potentiels seront exprimés par rapport au système $Li_{(s)}/LiClO_4$ 0.1 M dans le DME. Le potentiel de ce système est d'environ $-3.6 V$ par rapport au potentiel du système $Ag_{(s)}/AgClO_4$ 0.1 M dans le DME, électrode de référence que nous avons utilisé pour tous les relevés de potentiel.

2.3.2. Potentiométrie à intensité imposée. Un montage intentiostatique à trois électrodes comprenant un potentiostat Tacussel type PRT 40, une boîte de résistance calibrée permet d'imposer aux électrodes membranaires une intensité constante tout au long

de la réduction électrochimique. Le potentiel de l'électrode membranaire est enregistré à l'aide d'un enregistreur potentiométrique Tacussel EPL 2 B.

2.3.3. Voltampérométrie. Les courbes intensité-potential d'oxydo-réduction des électrodes membranaires ont été tracées à l'aide d'un ensemble Tacussel. La vitesse de défilement des potentiels est assurée au moyen d'un générateur de signaux type Servovit permettant le tracé de voltampérogrammes cycliques pour des vitesses de balayage des potentiels comprises entre 0.1 mV min^{-1} et 1 V min^{-1} .

Le type de cellule utilisée a nécessité l'emploi d'une cage de Faraday afin de limiter les fluctuations des densités de courant souvent très élevées.

2.4. La cellule électrochimique

La plaque de platine de 1 cm^2 sur laquelle a été déposé Ag_2CrO_4 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 contient la même solution que celle dans laquelle l'électrode est plongée. Un contact en or relie l'électrode membranaire au circuit extérieur. Une contre-électrode en lithium de 1 cm^2 de surface est disposée parallèlement à l'électrode de travail à une distance d'environ 1 cm de celle-ci. Le système à 3 électrodes ainsi constitué est placé dans un récipient étanche. Le remplissage de ce récipient s'effectue sous atmosphère d'azote. Le volume de la solution n'excède pas 5 ml . La Fig. 1 représente la cellule ainsi constituée.

2.5. Les techniques de dosages potentiométriques sur des suspensions

Ces techniques consistent à suivre le potentiel d'une électrode constituée par un métal M au cours de l'addition d'un réactif soluble $M(I)$ à une suspension d'un sel insoluble du type LiY pour former $\text{MY}_{(s)}$ le matériau cathodique.

Ces méthodes de dosages doivent préciser sans ambiguïté la formation ou non d'espèces intermédiaires entre $\text{MY}_{(s)}$ et son produit final de réduction $\text{LiY}_{(s)}$. Cette technique nécessite que le système électrochimique $M_{(s)}/M(I)$ soit réversible. Ceci est le cas pour le système $\text{Ag}_{(s)}/\text{Ag}(I)$

dans les éthers [6]. Il faut également que le composé $M(I)$, réactif titrant, soit très soluble dans le milieu solvant considéré. Enfin, il est bien évident que les valeurs de potentiel mesurées n'auront de signification thermodynamique que si on est à l'équilibre chimique. Ce problème se pose nécessairement ici puisque la réaction chimique met en jeu une phase soluble $M(I)$ et un solide LiY pour conduire finalement à un produit solide MY qui est le matériau constitutif des cathodes. Ce problème a été résolu en opérant sur des suspensions très fortement agitées de LiY auxquelles on ajoute très lentement le réactif soluble $M(I)$. Pour cela nous avons mis au point un système dans lequel un intervalle pouvant varier de 5 à 120 min sépare les différentes portions, très faibles ($10 \mu\text{l}$), de réactif ajouté au milieu réactionnel.

L'addition automatique de réactif est réalisée au moyen d'un stand de titrage Tacussel type

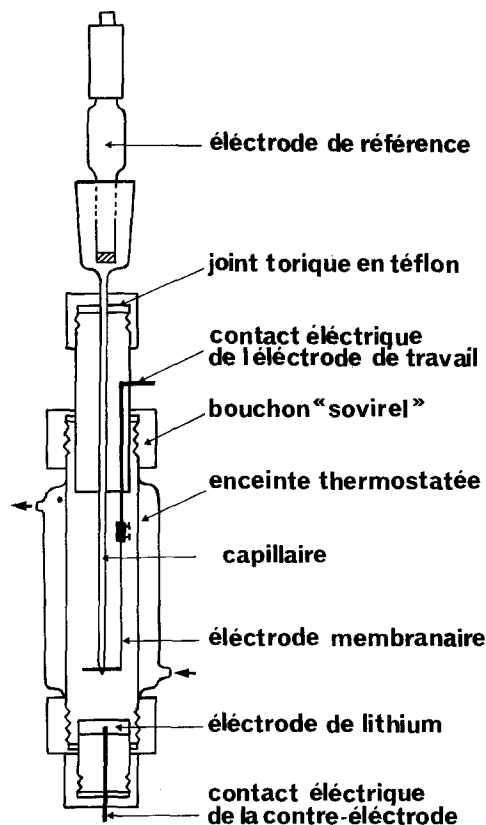
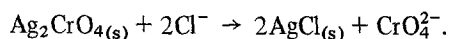


Fig. 1. Cellule utilisée pour le tracé des courbes intensité-potential de réduction et des courbes de réduction intensostatiques d'électrodes membranaires.

TAT 4 modifié par un système de minuterie et de relais. Nous avons vérifié que le temps séparant chaque addition de réactif était suffisant pour que le potentiel ne varie plus sensiblement au cours du temps et qu'ainsi ce potentiel puisse être assimilé à un potentiel d'équilibre. Une expérience type qui nécessite l'addition de 5 à 10 ml de réactif titrant a une durée comprise entre 50 et 200 h.

Dans le cadre de cette publication la technique que nous venons de décrire a été appliquée au cas du dosage d'une suspension de Li_2CrO_4 par AgClO_4 soluble dans les différents milieux étudiés.

Nous avons également été conduits à doser un mélange de Ag_2CrO_4 et de Li_2CrO_4 provenant de la réduction partielle d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 . La totalité du mélange déposé sur l'électrode est dispersée dans un faible volume d'eau. Li_2CrO_4 soluble est alors dosée par argentimétrie. Ag_2CrO_4 insoluble est dosé par les chlorures selon la réaction



Ce dosage suivi également par relevés de potentiel à une électrode d'argent nécessite aussi l'addition très lente du réactif chlorure. La variation du potentiel au voisinage du point équivalent n'est que de

0.15 V, ce qui entraîne une imprécision d'environ 5% sur la détermination de la quantité de Ag_2CrO_4 .

3. Détermination des potentiels d'équilibre du système $\text{Ag}(\text{s})/\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ en présence de LiClO_4

3.1. Résultats expérimentaux

Nous avons suivi le degré d'avancement de la réaction entre AgClO_4 et $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ dans le DME, le PC ou le mélange PC 20-DME 80 en relevant le potentiel d'un fil d'argent plongeant dans une suspension de Li_2CrO_4 au fur et à mesure de l'addition de AgClO_4 0.1 M dans les solvants étudiés. Les solutions sont tamponnées au cours de la réaction de dosage par LiClO_4 0.1 M ou 1 M selon la nature du solvant.

Les courbes potentiométriques, représentées sur la Fig. 2 dans le DME et le PC 20-DME 80, présentent un palier de potentiel caractéristique du fait que l'activité de $\text{Ag}(\text{I})$ est fixée par la présence simultanée des 2 solides Ag_2CrO_4 et Li_2CrO_4 . Néanmoins les courbes ne présentent pas de point anguleux au voisinage du point d'équivalence, ce qui pourrait signifier que dans

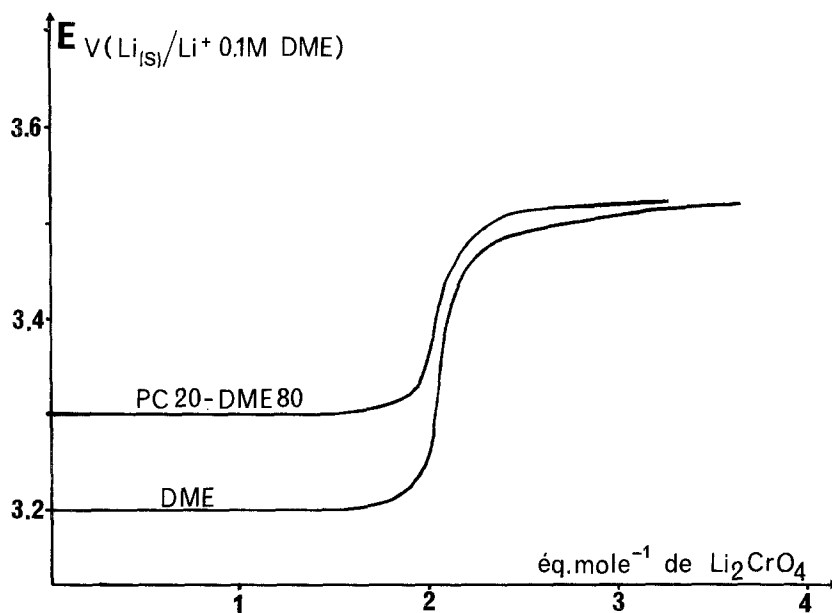


Fig. 2. Courbes de dosage potentiométrique à l'électrode d'argent d'une suspension de 50 mg de Li_2CrO_4 par AgClO_4 0.1 M dans le DME 0.1 M en LiClO_4 , et le mélange PC 20-DME 80 1 M en LiClO_4 . Vitesse d'addition de AgClO_4 : 10 μl toutes les 5 min dans le DME et toutes les 15 min dans le mélange PC 20-DME 80.

cette zone l'équilibre chimique n'est pas complètement atteint. Cependant le point d'équivalence très distinct mis en évidence sur ces courbes potentiométriques est compatible avec la stoechiométrie 2AgClO_4 par mole de $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$. En ce qui concerne la réaction de AgClO_4 avec Li_2CrO_4 dans le PC, nous n'avons pu atteindre, du fait de cinétiques réactionnelles très lentes, ce point d'équivalence. Il semble toutefois que la réaction ne s'effectue également qu'en une seule étape.

Les temps nécessaires pour que les équilibres soient atteints après chaque addition de réactif, (ce qui correspond à une concentration d'environ 10^{-5} M en AgClO_4) dépendent de la nature du solvant. Pour une quantité initiale de Li_2CrO_4 d'environ 50 mg, ces temps sont de l'ordre de 5 min dans le DME et 15 min dans le mélange PC 20-DME 80. Dans le cas du PC ces temps sont de l'ordre d'au moins 20 min au début de la réaction. Ils augmentent considérablement avec le degré d'avancement de la réaction.

Nous avons également relevé les variations du potentiel pris par un fil d'argent plongeant dans une suspension de Ag_2CrO_4 et Li_2CrO_4 en fonction de la concentration en LiClO_4 dans le DME, le PC et le mélange PC 20-DME 80. Nous avons attendu à chaque fois le temps nécessaire pour que le potentiel n'évolue plus au cours du temps. Ce temps, de l'ordre d'une vingtaine de minutes pour les faibles concentrations en LiClO_4 , diminuent lorsque la concentration de ce composé augmente. Les variations de ces potentiels d'équilibre en fonction du cologarithme de la concentration en LiClO_4 sont sensiblement linéaires dans le domaine de concentration s'étalant de 5×10^{-3} M à 2×10^{-1} M. L'augmentation des potentiels par unité de cologarithme est d'environ 40 mV dans le DME, 55 mV pour le mélange PC 20-DME 80 et 65 mV pour le PC.

Nous avons de même étudié dans ces solvants l'influence de la concentration en LiClO_4 sur les

potentiels d'équilibres pris par une électrode membranaire contenant Li_2CrO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag et du graphite. Nous avons constaté que les variations des potentiels de ces électrodes avec le cologarithme de la concentration en LiClO_4 sont très voisines de celles observées précédemment pour le cas de suspensions de Ag_2CrO_4 et Li_2CrO_4 . Quant aux valeurs des potentiels elles sont également très voisines dans les deux cas. On note cependant que les temps au bout desquels ces potentiels deviennent stables sont d'une façon générale beaucoup plus importants que dans le cas où les produits sont en suspension agitée.

3.2. Discussion des résultats

Dans le DME et le mélange PC 20-DME 80 la position du point équivalent relevée sur les courbes de dosage de $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ par AgClO_4 est compatible avec la réaction de formation de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ selon



Il semble bien qu'il en soit de même dans le PC. On forme donc $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ à partir de $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ sans passer par une espèce intermédiaire thermodynamiquement stable comme cela est le cas pour la formation de AgCl à partir de NBU_4Cl [6] en milieu NBU_4ClO_4 dans le DME ou le tétrahydrofurane dans lesquels on observe la formation de l'espèce intermédiaire $\text{AgCl}_2\text{NBU}_4$.

Si on assimile les potentiels relevés sur les paliers tampons à des potentiels d'équilibres, la différence de potentiel entre ces paliers tampons, correspondant respectivement à la précipitation de Ag_2CrO_4 et à l'excès de AgClO_4 par rapport à $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ initialement présent, permettent d'accéder aux constantes K de l'équilibre de la réaction précédente

$$K = [\text{LiClO}_4]^2/[\text{AgClO}_4]^2.$$

Si on assimile les activités aux concentrations, ces constantes permettent de calculer avant le point équivalent la concentration en AgClO_4 , donc la

Tableau 1.

Solvants	$E^\circ \text{Ag}(\text{s})\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{LiClO}_4$	K
DME	3.25 V	$10^{12.7 \pm 0.5}$
PC	3.4 V	$10^{12.3 \pm 0.5}$
PC 20-DME 80	3.3 V	$10^{11.3 \pm 0.5}$

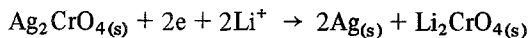
solubilité de Ag_2CrO_4 , en milieu tamponné en LiClO_4 et en présence de $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

Les valeurs de ces constantes et les potentiels standards des systèmes $\text{Ag}(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{LiClO}_4$ 1 M sont représentés dans le Tableau 1. Dans le cas du DME la valeur du potentiel standard a été extrapolée de la valeur trouvée en présence de LiClO_4 0.2 M. En effet ce sel est au maximum soluble à 0.3 M dans ce solvant.

Les valeurs des constantes K font apparaître que la solubilité de Ag_2CrO_4 est plus grande dans le PC 20–DME 80 que dans le PC et le DME. On peut donc déjà dire sur ce point que les phénomènes d'auto décharge liés à la solubilité de Ag_2CrO_4 seront plus importants dans le PC 20–DME 80 que dans le PC et le DME. Les potentiels déterminés par cette méthode sont très voisins de la différence de potentiel à courant nul relevée aux bornes d'une pile $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})/\text{Li}(\text{s})$ partiellement déchargée.

Le fait que les potentiels d'une électrode constituée par un mélange $\text{Ag}(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4(\text{s})$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ et graphite sont identiques à ceux relevés à un fil d'argent plongeant dans une suspension de Ag_2CrO_4 et Li_2CrO_4 montre que la mesure du potentiel de l'électrode membranaire rend bien compte du système électrochimique $\text{Ag}(\text{s})/\text{Ag}(\text{I})_{(\text{s})}$.

L'influence de la nature du solvant sur les valeurs des pentes de variation de ces potentiels avec le cologarithme de la concentration en LiClO_4 peut s'expliquer en admettant l'intervention de l'ion Li^+ dans le processus de réduction électrochimique de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$. Cette réaction globale



met en jeu l'échange simultané de 2e et de 2 ions Li^+ . Le potentiel d'équilibre caractéristique de cette réaction doit donc augmenter de 60 mV par unité de cologarithme de la concentration en Li^+ . Ceci est le cas dans le PC où l'électrolyte LiClO_4 est complètement dissocié [9]. Dans le cas du DME on trouve au contraire une pente de variation de 40 mV par unité de cologarithme compatible avec le fait que dans ce solvant LiClO_4 n'est sans doute que faiblement dissocié [12]. Pour le mélange PC 20–DME 80, les résultats montrent que LiClO_4 doit être complètement dissocié.

4. Courbes intensité–potentiel de réduction d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4

4.1. Courbes intensité–potentiel de réduction dans le DME

La Fig. 3 représente les courbes intensité–potentiel de réduction d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 liées par de la gélatine à 1% en poids pour une vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} , et pour différentes concentrations en LiClO_4 dans le DME. La courbe (a) est la courbe intensité–potentiel de réduction d'une électrode constituée uniquement de graphite lié par de la gélatine à 1% en poids en milieu LiClO_4 2×10^{-1} M. Cette courbe de référence fait apparaître un processus cathodique ayant la forme d'un pic vers 0.6 V. Cette étape correspond vraisemblablement à la réduction électrochimique de l'eau résiduelle contenue dans l'électrode et le milieu solvant, avec formation de LiOH , très peu soluble. Le mur de réduction observé vers 0 V correspond à la réduction de LiClO_4 en lithium.

Les courbes de réduction d'électrodes contenant Ag_2CrO_4 font apparaître une étape cathodique importante vers 2.6 V qui se termine par un pic d'intensité pour les fortes concentrations en LiClO_4 . Cependant on observe de manière systématique vers 3.1 V une étape cathodique d'intensité très faible non appréciable sur les courbes reportées. On remarque également que la variation de l'intensité relevée à 2.2 V en fonction de la concentration en LiClO_4 est une droite dans le domaine de concentration exploré.

L'intensité du pic cathodique observé vers 2.4 V en milieu LiClO_4 2×10^{-1} M augmente rapidement lorsque la teneur en Ag_2CrO_4 dans le mélange Ag_2CrO_4 –graphite augmente jusqu'à 25% en poids. Entre 25% et 80% en poids de Ag_2CrO_4 , l'intensité de ce pic n'augmente plus de façon sensible; il diminue ensuite très rapidement lorsque le pourcentage de ce produit dépasse 80%. On peut admettre, pour expliquer ce dernier phénomène que le mélange n'est plus alors suffisamment conducteur. Dans la suite de ce travail, nous avons systématiquement utilisé des mélanges à 50% en poids de Ag_2CrO_4 .

La Fig. 4 représente l'influence de la quantité de mélange Ag_2CrO_4 –graphite déposée sur l'électrode, sur l'intensité du pic de réduction observé à 2.4 V

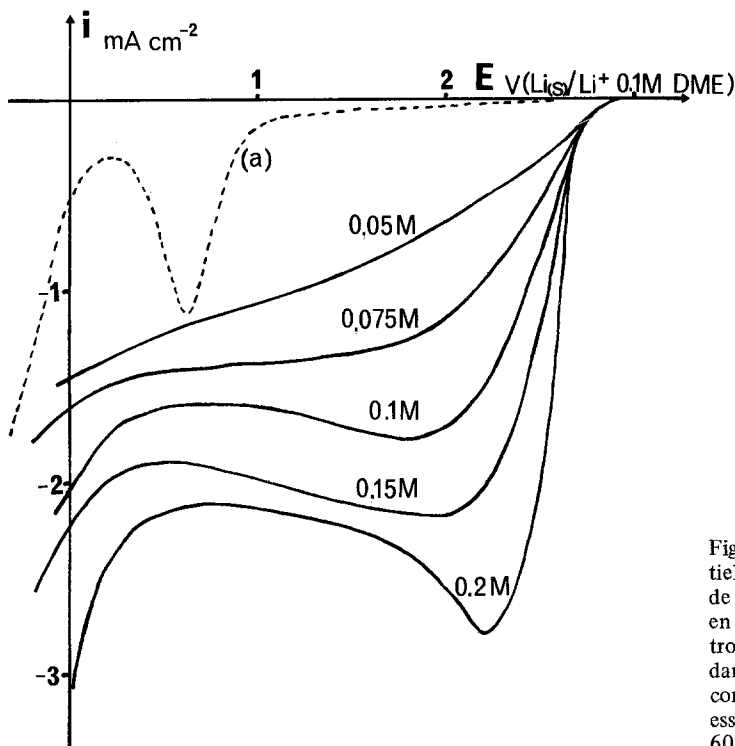


Fig. 3. Courbes intensité-potential de réduction d'une électrode de graphite dans le DME 0.2 M en LiClO_4 [courbe (a)] et d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 dans le DME pour différentes concentrations en LiClO_4 . Vitesse de balayage des potentiels: 60 mV min^{-1} .

en milieu LiClO_4 $2 \times 10^{-1} \text{ M}$. On constate une variation rapide du courant cathodique jusqu'à environ 15 mg de mélange. Au-delà de cette quantité de matière déposée le courant croît de façon moins importante. On peut lier ces résultats à l'augmentation de la surface active de l'électrode. Dans la suite de ce travail, nous avons toujours utilisé des mélanges à 50% en poids de Ag_2CrO_4 pour une masse totale de matière déposée sur l'électrode comprise entre 15 et 25 mg. Dans ces conditions, pour une série d'électrodes de

poids identique à 10% près, les intensités mesurées sont reproductibles d'une expérience à l'autre à mieux que 10%.

Nous avons étudié l'influence de la présence de NBu_4ClO_4 sur les courbes intensité-potential de réduction de Ag_2CrO_4 . Pour cela nous avons fixé la concentration totale en perchlorate à $2 \times 10^{-1} \text{ M}$ et fait varier la teneur en NBu_4ClO_4 jusqu'à $2 \times 10^{-1} \text{ M}$. La Fig. 5 représente l'intensité du pic de réduction à 2.2 V en fonction de la composition des différents mélanges LiClO_4 - NBu_4ClO_4 . On

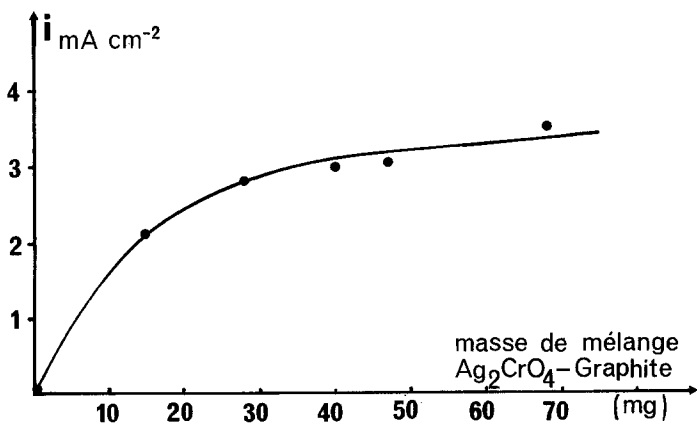


Fig. 4. Influence de la masse du mélange Ag_2CrO_4 -graphite (50% en poids), constituant l'électrode, sur la densité de courant de réduction relevée sur les courbes intensité-potential dans le DME, LiClO_4 0.2 M, à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} .

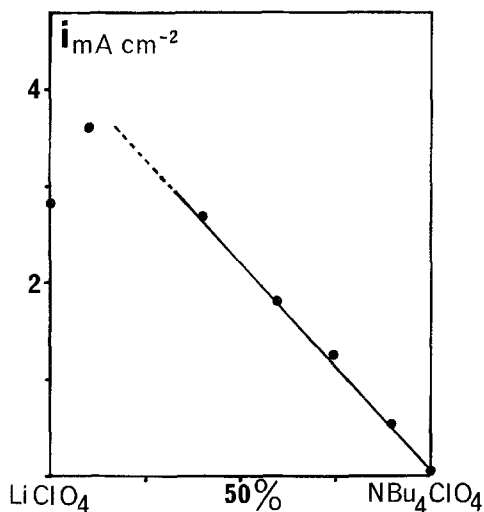


Fig. 5. Densité de courant du pic de réduction relevé sur les courbes intensité-potential dans différents mélanges NBu_4ClO_4 - LiClO_4 de concentration totale en perchlorate 0.2 M dans le DME. Vitesse de balayage des potentiels: 60 mV min^{-1} .

constate une décroissance linéaire du pic d'intensité lorsque la teneur en NBu_4ClO_4 augmente. Ce pic n'existe plus quand le milieu ne contient que du NBu_4ClO_4 . Dans ces dernières conditions, l'intensité croît lentement à partir de 2.1 V sans que l'on puisse distinguer de façon nette un processus de réduction quelconque.

4.2. Courbes intensité-potential de réduction dans les mélanges PC-DME

Quelle que soit la composition du mélange de solvants, l'allure des courbes intensité-potential est la même qu'en milieu DME, tout au moins en ce qui concerne l'étape cathodique observée vers 2.4 V . On remarque également comme en milieu DME une étape cathodique d'intensité plus faible vers 3.1 V . Cependant il apparaît vers 0.6 V un processus cathodique distinct de celui attribué à la réduction de l'eau. Ce processus correspond vraisemblablement à la réduction du PC [10].

Nous avons étudié l'influence sur le pic d'intensité cathodique à 2.4 V de la composition du mélange PC-DME pour une concentration en LiClO_4 $2 \times 10^{-1} \text{ M}$. Les résultats obtenus sont reportés sur la Fig. 6. Il apparaît que dans le cas du mélange à 80% en volume de DME et de 20% en volume de PC l'intensité du pic cathodique est de loin la plus importante. Dans la suite de

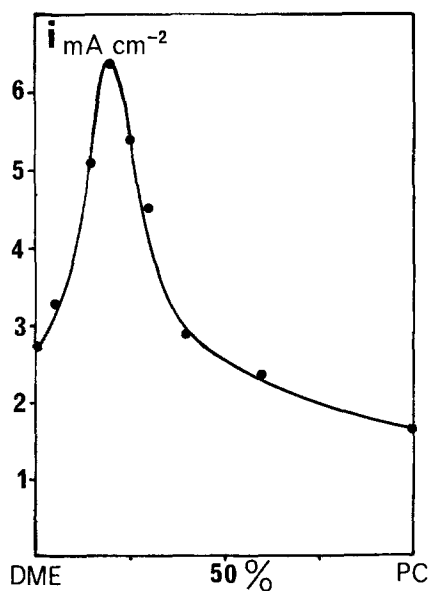


Fig. 6. Densité des courant du pic de réduction relevé sur les courbes intensité-potential dans différents mélanges de solvants PC et DME 0.2 M en LiClO_4 . Vitesse de balayage des potentiels 60 mV min^{-1} .

ce travail, nous avons donc systématiquement utilisé ce milieu solvant pour étudier le comportement d'électrodes membranaires constituées par un mélange de Ag_2CrO_4 et de graphite en proportion en poids égales et de masse totale d'environ 20 mg .

La Fig. 7 représente les variations de l'intensité du pic de réduction observé à 2.4 V dans le mélange PC 20-DME 80 en fonction de la con-

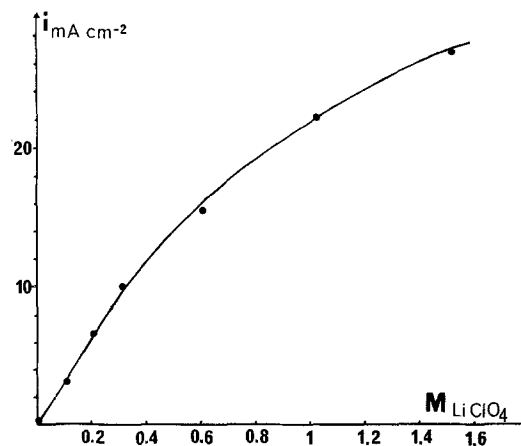


Fig. 7. Densité de courant du pic de réduction relevé sur les courbes intensité-potential en fonction de la concentration de LiClO_4 dans le mélange PC 20-DME 80. Vitesse de balayage des potentiels: 60 mV min^{-1} .

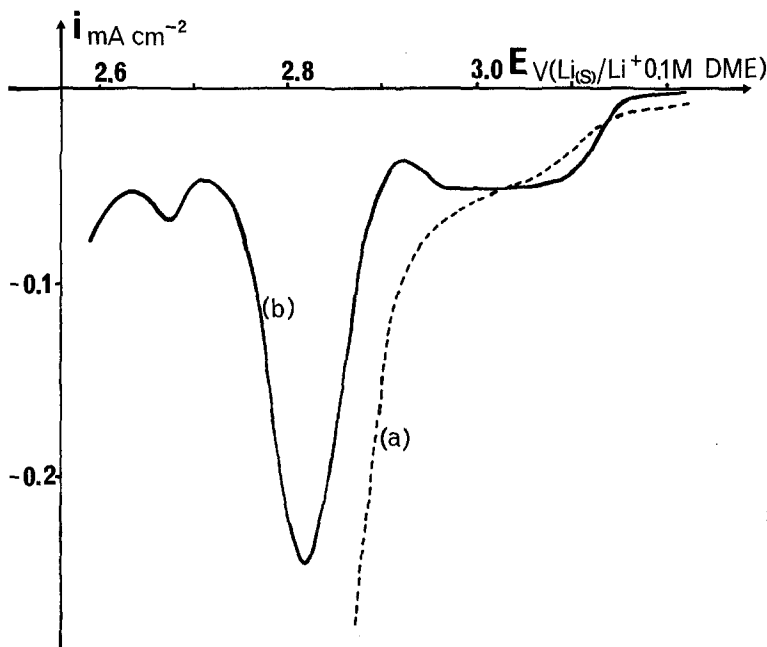


Fig. 8. Courbes intensité-potential de réduction dans le mélange PC 20-DME 80 1 M en LiClO_4 , d'une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 à la vitesse de balayage des potentiels de 60 mV min^{-1} [courbe (a)] et de 0.6 mV min^{-1} [courbe (b)].

centration en LiClO_4 . On constate que ces variations sont proportionnelles à la concentration en LiClO_4 jusqu'à une concentration de l'ordre de $3 \times 10^{-1} \text{ M}$.

Lorsque la teneur en gélatine qui assure la tenue mécanique des électrodes membranaires est seulement de 0.1% en poids, la forme des courbes intensité-potential n'est pas sensiblement modifiée. On constate cependant dans ce cas que le processus cathodique principal se produit à des potentiels plus positifs, 2.8 V au lieu de 2.6 V. Par la suite nous avons choisi d'étudier la réduction d'électrodes de Ag_2CrO_4 liées par de la gélatine à 0.1% en milieu LiClO_4 1 M dans le mélange de solvant PC 20-DME 80.

La vitesse de balayage du potentiel a une influence notable sur la forme des courbes intensité-potential de réduction. En particulier le processus de réduction d'intensité très faible observé à 3.1 V pour une vitesse de balayage du potentiel de 60 mV min^{-1} s'amplifie considérablement par rapport au processus principal quand la vitesse de balayage du potentiel diminue. De plus on observe que le processus principal de réduction s'effectue à des potentiels plus positifs. Par exemple la Fig. 8 représente la courbe intensité-potential de réduction à 0.6 mV min^{-1} . L'intensité de l'étape de réduction observée vers 3.1 V représente le cinquième de l'étape de réduction

principale qui intervient dans ce cas à 2.9 V au lieu de 2.7 V lorsque la vitesse de balayage des potentiels est de 60 mV min^{-1} .

On remarque en outre l'apparition d'une troisième étape de réduction aux environs de 2.7 V.

4.3. Discussion des résultats

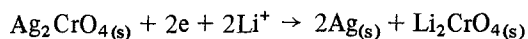
On peut se demander si les différents processus de réduction observés aussi bien dans le DME que dans les mélanges PC-DME traduisent bien la réduction de Ag(I) et que n'intervient pas en particulier la réduction de Cr(VI) . Nous avons donc tracé la courbe intensité-potential de réduction d'électrodes membranaires constituées par un mélange à 50% en poids de Li_2CrO_4 et de graphite de masse totale 20 mg dans le mélange PC 20-DME 80 en milieu LiClO_4 1 M. Un processus cathodique commence à apparaître à partir de 2.5 V. Le courant croît lentement jusqu'à 2.2 V pour tendre vers un palier correspondant à une densité de courant inférieure à $200 \mu\text{A cm}^{-2}$. Ces résultats montrent que la réduction du Cr(VI) dans ces conditions n'interfère vraisemblablement pas avec les phénomènes observés lorsque l'électrode contient Ag_2CrO_4 . Cependant nous précisons par la suite, de manière quantitative, que les processus de réduction observés dans le domaine de poten-

tiel de 3·2 V à 2·2 V sont uniquement imputables à la réduction de Ag(I) de Ag_2CrO_4 . En effet on peut se demander si Li_2CrO_4 issu de la réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 n'est pas beaucoup plus facilement réductible que celui inséré artificiellement dans l'électrode. Nous envisagerons donc que les processus de réduction décrits précédemment correspondent à la réduction électrochimique de Ag(I) bien que celle-ci s'effectue principalement à des potentiels moins élevés que ceux auxquels on pourrait s'attendre au vu des résultats de l'étude potentiométrique.

La méthode expérimentale que nous avons mise au point apparaît donc fiable, reproductible et rend bien compte de la présence de Ag_2CrO_4 dans la membrane. Cette méthode doit donc pouvoir être appliquée à l'étude de la plupart des composés solides utilisés en particulier comme cathodes dans les piles au lithium en milieu non aqueux.

Notons que le comportement de ces électrodes membranaires est analogue à celui obtenu sur des électrodes solides utilisées depuis quelques années en milieu aqueux pour l'étude de l'oxydoréduction de composés insolubles [11].

Nous avons montré précédemment l'intervention des ions Li^+ dans le processus de réduction global de Ag_2CrO_4 . Ce processus qui peut s'écrire



montre que la réduction de Ag_2CrO_4 doit être limitée par la diffusion des ions Li^+ depuis la solution jusqu'au voisinage des sites électroactifs. Les courbes intensité-potentiel de réduction des électrodes membranaires constituées de Ag_2CrO_4 rendent bien compte de manière quantitative, quel que soit le solvant utilisé, de ce phénomène puisque les densités de courant relevées sont bien proportionnelles à la concentration en LiClO_4 du moins tant que celle-ci n'est pas trop élevée.

La présence du pic de densité de courant observé dans la plupart des cas peut s'interpréter d'une part par la consommation des ions Li^+ au niveau des sites électroactifs et, d'autre part, par la consommation de Ag_2CrO_4 au cours du degré d'avancement de la réaction électrochimique, ce qui diminue la surface active de l'électrode.

Le fait que Ag_2CrO_4 ne soit plus réductible en présence de NBU_4^+ au même potentiel qu'en présence d'ions Li^+ est lié sans doute aux tailles respectives de ces deux ions. Il semble en effet que

la diffusion de Li^+ doit s'effectuer dans une zone où la diffusion de NBU_4^+ est impossible. On peut difficilement penser que cette différence de diffusion ait pour origine la seule constitution macroscopique de l'électrode; il est plus raisonnable de concevoir qu'elle intervient au niveau même du cristal de Ag_2CrO_4 . Dans ce cas la grosseur des ions doit avoir en effet un rôle prépondérant.

Les différences de comportement relevées dans les divers solvants PC-DME peuvent également être liées à l'intervention des ions Li^+ dans le processus de réduction. On peut émettre l'hypothèse déjà avancée précédemment que LiClO_4 se comporte comme un électrolyte quasi fort en milieu PC 20-DME 80. Ceci ne suffit évidemment pas à expliquer les différences relevées avec le PC pur. On peut alors envisager un abaissement important de la viscosité du PC au pur et à mesure de l'addition de DME. Le mélange PC 20-DME 80 correspondrait à un mélange particulier, pour une concentration en LiClO_4 de 2×10^{-1} M, dont la viscosité et les propriétés dissociantes assureraient la meilleure diffusion possible des ions Li^+ . De tels effets ont déjà été mis en évidence par simples mesures conductimétriques [1].

Les influence sur les courbes intensité-potentiel tracées dans les mélanges PC 20-DME 80 en milieu LiClO_4 M, de la teneur en gélatine dans la phase membranaire, de la température et de la vitesse de balayage des potentiels, peut être interprétées également en faisant intervenir la vitesse de diffusion des ions Li^+ depuis le sein de la solution jusqu'au niveau des sites électroactifs. En effet lorsque la teneur en gélatine décroît de 1 à 0·1% ou que la température augmente on montre bien une différence de l'ordre de 0·2 V vers les potentiels plus positifs pour l'étape principale de réduction de Ag_2CrO_4 . Néanmoins celle-ci ne s'effectue jamais principalement à son potentiel thermodynamique de l'ordre de 3·2 V. La diminution de la vitesse de balayage fait bien apparaître cependant que le processus de réduction de Ag_2CrO_4 à son potentiel thermodynamique est amplifié, ce qui montre qu'il est également lié à la diffusion des ions Li^+ . Malgré tout, l'étape principale de réduction ne semble se déclencher que vers 2·9 V. Il apparaîtrait même que cette réduction principale se décompose en deux étapes successives l'une à 2·9 V, l'autre, d'amplitude plus faible, à 2·7 V.

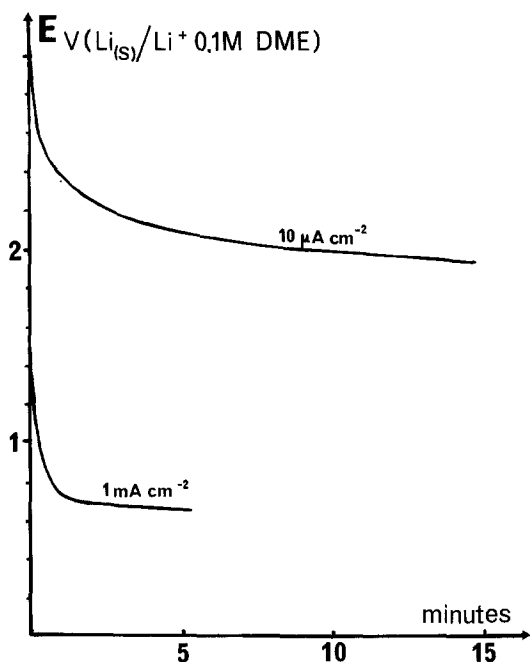


Fig. 9. Variations du potentiel d'électrodes membranaires de graphite en fonction du temps pour différentes intensités de courant dans le mélange PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M.

Les phénomènes de diffusion des ions Li^+ ne peuvent donc pas à eux seuls expliquer la polarisation importante relevée dans la réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 .

5. Réduction intensiostatique des électrodes membranaires de Ag_2CrO_4

5.1. Résultats expérimentaux

Cette étude a été principalement effectuée dans le mélange PC 20-DME 80 en milieu LiClO_4 1 M, milieu qui semble le plus favorable au vu des résultats issus des courbes intensité-potential de réduction.

La Fig. 9 représente l'évolution du potentiel avec le temps d'électrodes membranaires constituées uniquement de graphite lié par de la gélatine pour différentes densités de courant. Ces résultats sont compatibles avec ceux issus des courbes intensité-potential. Ils permettent de définir les différents domaines d'électroactivité accessibles dans ces conditions expérimentales.

La Fig. 10 représente l'évolution du potentiel

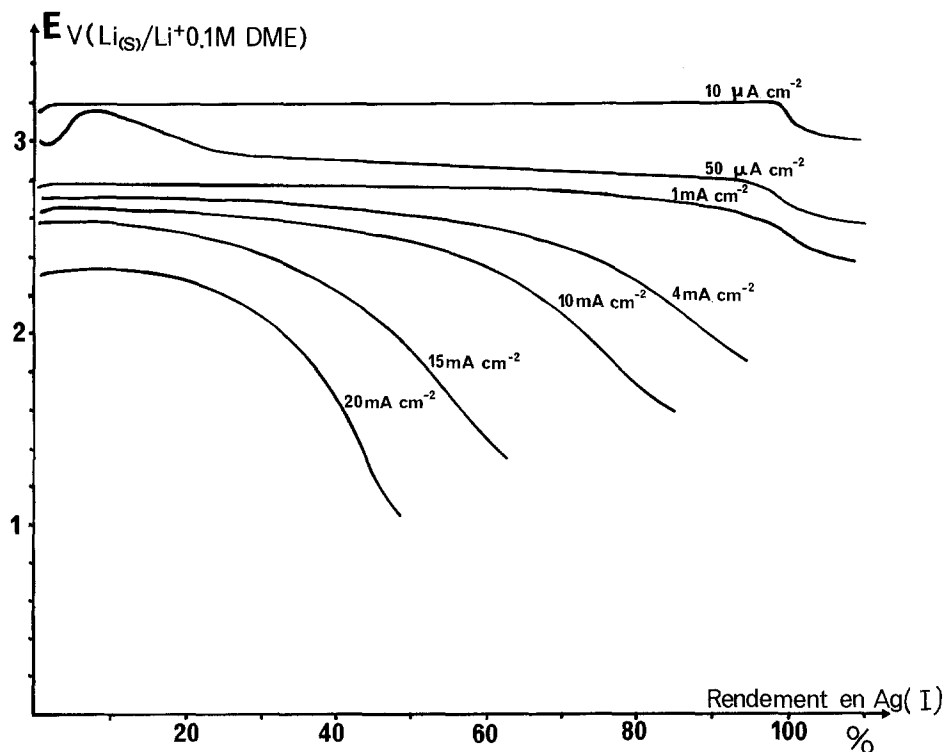


Fig. 10. Variations du potentiel d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 en fonction du rendement en Ag(I) pour différentes densités de courant, dans le mélange PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M.

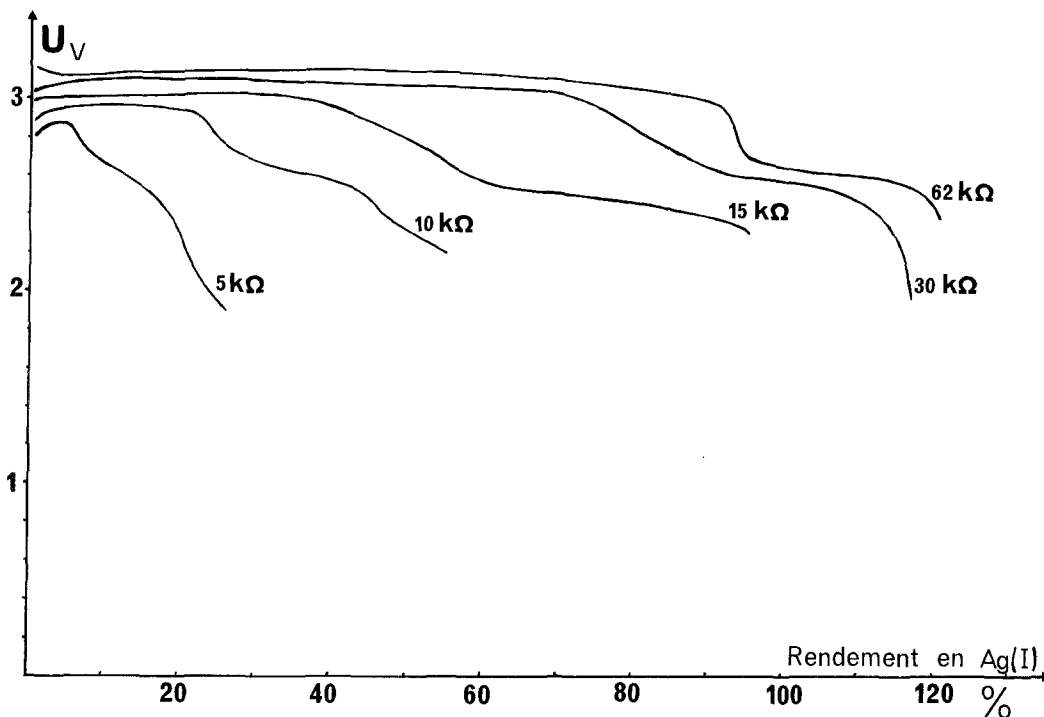


Fig. 11. Variation du potentiel de piles Li-Ag₂CrO₄ dans le PC 1 M en LiClO₄, en fonction du rendement en Ag(I) pour différents régimes de décharge (capacité théorique 100 mA h).

d'électrodes membranaires de Ag₂CrO₄ en fonction du rendement en Ag(I) pour différentes densités de courant comprises entre 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ et 20 mA cm^{-2} . On constate qu'aux densités de courant les plus faibles la décharge s'effectue principalement à un potentiel de 3.2 V voisin du potentiel d'équilibre du système Ag_(s). Li₂CrO_{4(s)}/Ag₂CrO_{4(s)}, LiClO₄ 1 M. Pour des décharges comprises entre 25 $\mu\text{A cm}^{-2}$ et 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$, la réduction s'effectue en deux étapes: la première voisine du potentiel d'équilibre, la seconde vers 2.9 V potentiel proche de celui de l'étape de réduction principale observée sur les courbes intensité-potentiel. Enfin pour des densités de courant supérieures la décharge intensiostatique s'effectue uniquement aux environs de 2.9 V.

Une constatation analogue peut être faite lors de la décharge de générateurs réels Lithium-Chromate d'argent. Le module utilisé est de type bouton, d'une capacité de 100 mA h. L'électrolyte est le perchlorate de lithium 1 M en solution dans le PC. Les décharges sont effectuées sous des résistances de différentes valeurs (Fig. 11).

La Fig. 12 représente les variations du rendement en Ag(I) relevé lorsque le potentiel de l'électrode diminue de 0.1 V par rapport au potentiel

pris au début du régime de décharge, en fonction de la densité de courant imposé. Ces rendements de décharges intensiostatiques restent voisins de 100% jusqu'à environ 4 mA cm^{-2} ; ils diminuent progressivement lorsque la densité de courant imposé augmente.

La Fig. 13 représente les variations du potentiel d'électrodes de Ag₂CrO₄ relevées pour un taux de décharge de 10% en fonction de la densité de courant imposée. On constate que pour une densité de courant comprise entre 1 et 20 mA cm^{-2} la relation entre ces deux grandeurs est linéaire traduisant une polarisation d'origine principalement ohmique. Cependant il apparaît une variation brutale de potentiel entre ces régimes de décharges et ceux correspondant aux faibles densités de courant. Ceci traduit vraisemblablement la polarisation d'activation de la réduction électrochimique de Ag₂CrO₄.

Enfin nous avons reporté sur la Fig. 14 pour une densité de courant de 10 mA cm^{-2} l'évolution du potentiel d'électrodes de Ag₂CrO₄ en fonction du taux de décharge en Ag(I) pour des mélanges PC-DME de compositions différentes. On montre bien, que le rendement est le plus grand pour le mélange PC 20-DME 80, ce qui est bien compatible avec les résultats issus des courbes intensité-

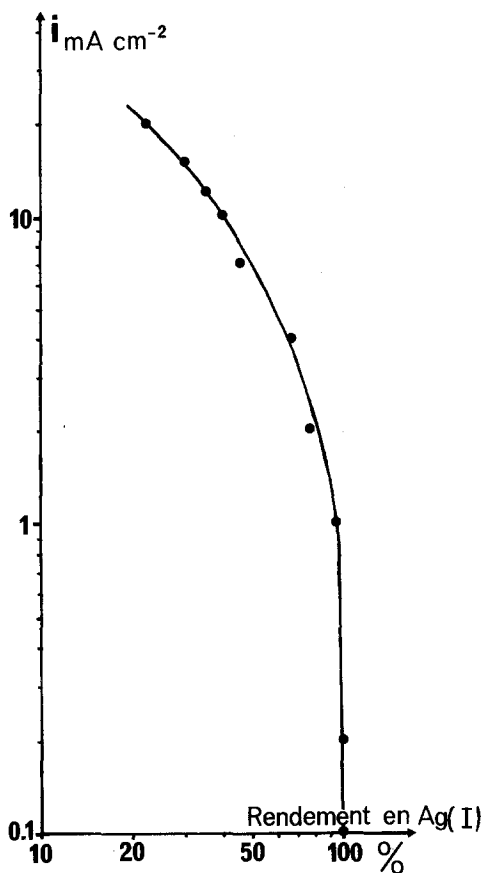


Fig. 12. Variation du rendement en Ag(I) en fonction de la densité de courant imposé pour la réduction d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 dans le mélange PC 20-DME 80, LiClO_4 1 M. Les rendements sont relevés lorsque le potentiel de l'électrode diminue de 0.1 V par rapport au potentiel pris au début du régime de décharge.

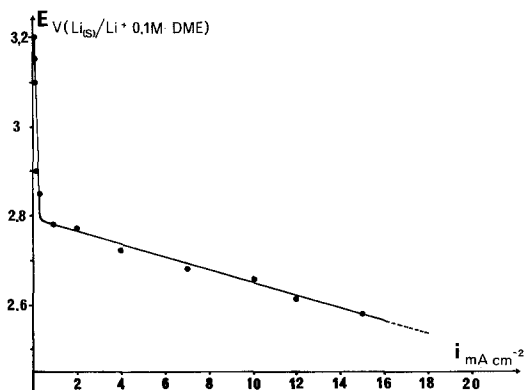


Fig. 13. Variations du potentiel relevé pour un taux de décharge de 5% en fonction de la densité de courant imposé à des électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 en milieu PC 20-DME 80, 1 M LiClO_4 .

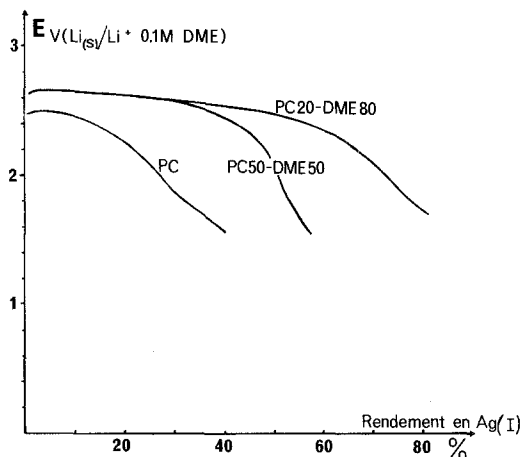
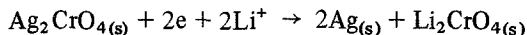


Fig. 14. Variations du potentiel d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 en fonction du rendement en Ag(I) dans le PC, et les mélanges PC 50-DME 50, PC 20-DME 80 en présence de LiClO_4 1 M pour une densité de courant de réduction de 10 mA cm^{-2} .

potentiel. Pour une densité de courant imposé plus faible, de 1 mA cm^{-2} , aucune différence notable n'apparaît évidemment sur les courbes de décharges tracées dans les différents mélanges de PC et de DME.

5.2. Discussion des résultats

Nous avons voulu vérifier quantitativement que la réduction observée correspondait bien uniquement à la réduction de Ag(I) comme le laissent supposer les rendements de décharge ainsi que les courbes intensité-potential de réduction d'électrodes de Li_2CrO_4 . Nous avons donc dosé des électrodes de Ag_2CrO_4 préalablement réduites à différents taux de décharge sous une densité de courant imposée de 10 mA cm^{-2} . Nous avons constaté qu'à la précision des dosages près, les quantités de Ag_2CrO_4 restantes et de Li_2CrO_4 formées après réduction étaient compatibles avec les différentes quantités d'électricité mises en jeu au cours des réductions électrochimiques progressives. Ce fait traduit bien que seul Ag(I) est réduit selon la réaction globale



avant que n'intervienne, dans nos conditions, la réduction électrochimique de Cr(VI).

Lorsque le taux de décharge en Ag(I) d'électrodes de Ag_2CrO_4 est supérieur à 100% cette réduction de Cr(VI) s'effectue en effet en provoquant

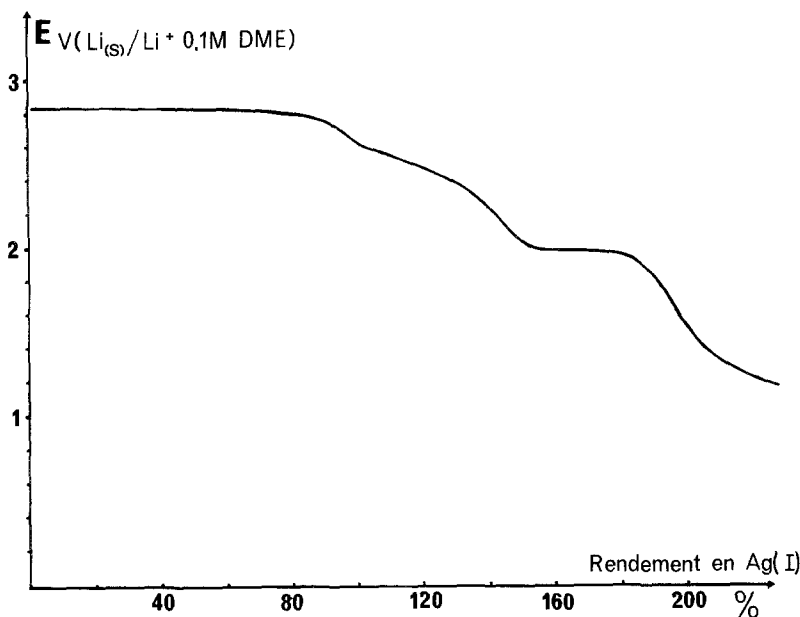


Fig. 15. Variation du potentiel d'une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 en fonction du rendement en Ag(I) pour une densité de courant de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ dans le mélange PC 20-DME 80 en milieu LiClO_4 1 M.

vraisemblablement la formation de $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$ que l'on dose sous forme de LiOH en solution aqueuse. Nous n'avons pas tenté de préciser la nature de cette réduction de Cr(VI) mais l'analyse des décharges intensiostatiques effectuées pour un rendement en Ag(I) supérieur à 100% montre qu'elle s'effectue apparemment en deux étapes distinctes engageant chacune 1 électron. La Fig. 15 représente l'évolution du potentiel d'une électrode membranaire de Ag_2CrO_4 en fonction du rendement en Ag(I) pour une densité de courant de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ en milieu LiClO_4 1 M, dans le mélange de solvant PC 20-DME 80. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par d'autres auteurs [3].

Les courbes de décharges intensiostatiques d'électrodes de Ag_2CrO_4 sont compatibles avec les résultats issus des courbes intensité-potentiel de réduction de ces mêmes électrodes. Elles mettent bien en évidence que la réduction de Ag_2CrO_4 peut s'effectuer en deux étapes d'amplitudes différentes, la principale se situant à des potentiels voisins de 2.9 V. La réduction de Ag_2CrO_4 au potentiel thermodynamique de 3.2 V ne s'effectue de manière quantitative que pour des densités de courant très faibles comme le montre le tracé des courbes intensité-potentiel.

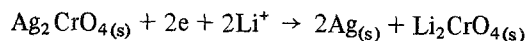
Il apparaît donc que les tracés voltampérométriques rendent bien compte, dans certaines conditions, du fonctionnement des électrodes membranaires en décharges intensiostatiques,

c'est-à-dire dans des conditions proches de l'utilisation de ces électrodes en piles. Cette méthode a en outre l'avantage d'être nettement plus rapide que celle utilisant les relevés de potentiel à intensité contrôlée.

6. Conclusion

Nous avons montré que l'étude voltampérométrique et chronopotentiométrique (à intensité nulle ou imposée) d'électrodes membranaires de Ag_2CrO_4 rendait bien compte de la réduction électrochimique de Ag(I) présent dans ce composé.

Nous avons pu déterminer le potentiel standard du système $\text{Ag}_{(s)}, \text{Li}_2\text{CrO}_{4(s)}/\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ en présence de LiClO_4 dans le carbonate de propylène (PC), le 1, 2-diméthoxyéthane (DME) et le mélange de ces deux solvants et montrer que la réduction électrochimique de Ag_2CrO_4 se faisait bien selon la réaction globale



Cependant cette réduction électrochimique ne s'effectue à son potentiel thermodynamique de 3.2 V que pour des densités de courant relativement faibles comme le fonctionnement des piles au lithium utilisant ce composé comme cathode le montre [7]. Pour des densités de courant plus élevées nous avons montré que la réduction globale de Ag_2CrO_4 nécessite pour se déclencher une

activation se traduisant par une perte énergétique correspondant à une chute de potentiel de 0.3 V. Cette polarisation d'activation n'a pas pour origine principale la seule diffusion des ions Li^+ du sein de la solution jusqu'au niveau des sites électroactifs.

Nous préciserons, dans le prochain article de cette série, la nature de cette polarisation d'activation et proposerons un mécanisme de réduction de Ag_2CrO_4 en milieu non aqueux.

References

- [1] S.A.F.T. B.F. no. 7039140 (1970).
- [2] Mallory, US Patent 3658592 (1972).
- [3] S. Conte, V. Filippeschi and G. Pistoia, *J. Power Sources*, to be published.
- [4] G. Eichinger and J. O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.* **72** (1976) 1.
- [5] R. Jasinski A.F.C.R.L. (1969) 0381, Contract no. F 19628-68-C 0052.
- [6] J. C. Folest, C. Chevrot and J. Perichon, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **36** (1971) 829.
- [7] G. Lemmann, T. Rassinoux, G. Gerbier et J. P. Gabano, 8th Intern. Power Sources Symposium, Brighton, **21** (1972).
- [8] J. Perichon and R. Buvet, *Bull. Soc. Chim.* (1968) 1279.
- [9] E. S. B. Proc. Ann. Power Sources Conf., **20** (1966) 63.
- [10] J. O. Besenhard and G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **68** (1976) 1.
- [11] R. Messina, C. Sarazin, L. T. Yu et R. Buvet, Abrégé 76-8, *J. Chim. Phys.*, **73** (1976).
- [12] J. C. Folest, M. Troupel, C. Chevrot and J. Perichon, to be published.