



HAL
open science

Caractérisation électrochimique de microbatteries Li-Free

Franck Ferreira Gomes

► **To cite this version:**

Franck Ferreira Gomes. Caractérisation électrochimique de microbatteries Li-Free. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS369 . tel-01929476

HAL Id: tel-01929476

<https://theses.hal.science/tel-01929476>

Submitted on 21 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation électrochimique de microbatteries Li-Free

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°571 Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et
Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 10 octobre 2018, par

Franck FERREIRA GOMES

Composition du Jury :

Philippe LECOEUR Professeur, Université Paris-Sud (C2N)	Président
Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS Directeur de recherche, CNRS de Thiais (ICMPE)	Rapporteur
Laurence CROGUENNEC Directeur de recherche, CNRS de Bordeaux (ICMCB)	Rapporteur
Hervé MARTINEZ Professeur, Université de Pau (IPREM)	Examineur
Sylvain FRANGER Professeur, Université Paris-Sud (ICMMO)	Directeur de thèse
Delphine GUY-BOUYSSOU Ingénieur-Docteur, STMicroelectronics Tours (R&D)	Encadrant

«Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité.»

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury. Merci donc à Laurence Croguennec et Jean-Pierre Pereira-Ramos d'avoir accepté d'être rapporteurs, d'avoir consacré de leur temps pour relire et me faire part de leurs remarques pertinentes à l'égard de mon travail. Je tiens également à remercier Philippe Lecoeur pour avoir accepté de présider ce jury et Hervé Martinez, qui a accepté d'examiner et de juger ce travail.

Un grand merci également à tous ceux qui m'ont aidé pour les caracs physico-chimique durant ces trois années. Hervé Martinez, Karine Isoardy, Sandra Mazerat, Olivier Schneegans, Louis Pacheco de CSIstruments et tous les autres...

Pour m'avoir permis de faire cette thèse, je ne peux qu'exprimer ma profonde gratitude à Delphine Guy-Bouyssou et Sylvain Franger. Votre bienveillance, la liberté que vous m'avez laissé dans mon travail, l'attention et l'empathie dont vous avez fait preuve à mon égard... Travailler avec vous n'aura été pour moi que plaisir ! Je tiens également à vous remercier tout les deux de m'avoir nourrit de connaissance, grand affamé que je suis. Pour les fous rires, les discussions passionnantes et tout le reste, merci.

Je tiens également à remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé chez STMicroelectronics. JC, sans rancune pour les taquineries hein ? Il faut bien embêter son chef de projet de temps en temps. Tatie la reine des rhums arrangés, Jean Claude et les combats de MMA, Marina et nos discussions matinales au bat Z, Manou, Roudoulphe, Abdel (nos footings du midi me manquent terriblement), Birguitte... Une mention spéciale pour Marie-Line, pour ses gâteaux, pour nos fous rires, toutes les manip de m**** que j'ai pu lui demander, « c'est la dernière fois, moi je lui ai dit !! ». Je n'oublie pas non plus DD, alias papy, toujours partant pour une mousse intergénérationnelle, Baba le punisseur du bâtiment, Eric le moutard avec nos discussions métal et tous les stagiaires. Mégane la meilleure stagiaire du monde, le gang des Jeans avec Jean Pierre, Jean Léo et Jean Youn, le bandit de Mickagnëlle « la vérité mon frère, tu vois quoi ». Plus globalement, j'aimerai aussi remercier toute la R&D, tous les bons moments passés avec Stéphane, Morgane, Christophe et les autres. Je n'oublie pas non plus l'équipe de la WLR, Emilien, Nath, Yoann, Mouna qui m'ont accueilli pour la fin de ma thèse.

Parmi tous mes collègues, je tiens à adresser des remerciements particuliers à David. Tu as été là dans les meilleurs, mais également dans les pires moments de mon passage en Touraine. Pour toutes nos conneries, nos délires, nos virées nocturnes et Vendômoise, les week-ends de folie, les dos argentés, les discussions (pas vraiment)

philosophiques à refaire le monde sur nos enfances et nos vies respectives... Je suis heureux de compter un ami comme toi à mes côtés.

Je n'oublie pas non plus mes collègues de l'ICMMO, que ce soit les doctorants comme Marion, Juan, Parviz, Joumada ou Faza, les permanents, Alireza et nos discussions fabuleuses sur le monde, Jean Marc, on restera toujours des marins toi et moi, des vieux loups de mer, Loïc, Anshuman, Alexandre, Arun... Chaque moment passé à l'ICMMO était pour moi tellement agréable, en grande partie grâce à vous tous.

Il faut savoir rendre à César ce qui est à César. J'aimerais remercier la « dernière de la grande lignée des électrochimistes », pour m'avoir permis d'en arriver là par les connaissances que tu m'as transmises (professionnelles et personnelles) et qui m'ont énormément aidé à mener à bien mes travaux. Je ne peux pas nier l'implication que tu as eu dans ma vie pour me pousser et me motiver à être ce que je suis. Merci.

A família é muito importante para um português. É por isso que quero agradecer a todos meus tios, tias, primos e primas. Vós contais muito para mim, e mesmo se a distância afasta-nós, ficais sempre minha família e nunca vos esquecerei.

Il y a la famille que l'on a, et il y a celle qu'on choisi. Mes frères de coeur, Guigui, Toto et Bigloush, on est ensemble depuis des années, on se soutient, on est soudés et c'est pour ça qu'on y arrive. Merci d'être là quand j'ai besoin de vous, merci d'être avec moi quoi qu'il arrive, merci d'être qui vous êtes. Je sais que je pourrais toujours compter sur vous et vous pourrez compter sur moi. Longue vie à la DT. Et comment ne pas remercier Larry et Flo. Même si tous ces moments de fac en votre présence me manquent, j'ai l'impression que rien n'a changé depuis trois ans. Merci à vous 5 d'avoir été là, d'être là et pour tout le reste qu'on vivra. Je vous aime les gars. Et comme une famille s'agrandit parfois, j'aimerais aussi remercier Antoine et Flora (alias Amédé et Bintou) qui me manquent tellement depuis mon départ de Tours. Loin des yeux peut être, mais jamais loin du coeur.

Je remercie mon grand frère Damien, pour tout ce qu'il a pu être pour moi. Quelqu'un de bienveillant, d'aimant, d'attentionné, de respectueux et cela, depuis notre plus tendre enfance. Tu as toujours veillé sur moi sans pour autant me dicter ma conduite. Je suis fier d'avoir un frère avec un coeur aussi grand et tu peux être fier aussi de l'homme que tu es devenu. Je t'aime Daminouche. Cependant, je n'oublie pas certaines mutilations que tu m'as fait subir, comme la fois où tu m'as arraché un ongle et dont je porte encore les stigmates aujourd'hui...

Pour finir, je tiens grandement à remercier mes parents. Pour les valeurs qu'ils m'ont inculqué, le sens du travail, du sacrifice, l'envie de faire les choses bien, de me dépasser, d'essayer d'être quelqu'un de bien... Ce que je suis aujourd'hui, je vous le dois totalement. Je vous remercie sincèrement de nous avoir toujours fait passer avant vous Damien et moi, sans une once d'hésitation. Pour la chance que vous nous avez donnée de réaliser nos rêves et nos envies, plus d'une fois au sacrifice des vôtres. Pour tout ça et pour tout le reste, car on pourrait en écrire un livre bien plus long que ce manuscrit, je vous en serais à jamais reconnaissant. Je suis fier d'être votre petit garçon qui ne se rappelait pas ce qu'il avait fait de sa journée en rentrant de la maternelle, qui jouait du Luis Mariano avec une guitare en lego au milieu du salon, qui vous faisait des spectacles d'équilibriste sur le sommet de la balançoire pour vos anniversaires... Et j'espère pouvoir vous rendre fiers en retour car c'est peut être la seule chose qui ait vraiment de l'importance à mes yeux. Je vous aime de tout mon coeur. Mon coeur d'enfant rêveur et tête en l'air, mon coeur d'ados contestataire et désinvolte, mon coeur d'adulte épanoui et toujours tellement admiratif de vous deux. Merci pour absolument tout...

Tenho uma lembrança para os meus avós e para o meu padrinho quem me deixou durante o meu doutorado. A vossa presença falta na minha vida. Quem me dera compartilhar este momento com vos, mas infelizmente, estais com os anjos agora... Este manuscrito é dedicado para vós e ficareis sempre no meu coração.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Introduction	7
1.2 Etude bibliographique	7
1.2.1 De la pile à la microbatterie	7
1.2.2 Les microbatteries tout solide	8
1.2.3 Fonctionnement des microbatteries au lithium métallique	9
1.2.4 Les microbatteries Li-ion	10
1.2.5 La technologie Li-Free	11
1.3 Caractéristiques d'une microbatterie	12
1.3.1 La tension de fonctionnement	12
1.3.2 La résistance interne	12
1.3.3 La capacité	13
1.3.4 La tenue en cyclage	13
1.4 La miniaturisation de l'énergie : Un enjeu industriel	14
1.4.1 Contexte technologique	14
1.4.2 La technologie EnFilm™	14
1.4.3 Domaines d'application	16
1.4.4 Les principaux acteurs du marché	18
1.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique comme outil d'analyse	20
1.5.1 Phénomènes aux interfaces	20
1.5.2 Principe de fonctionnement	23
1.5.3 Paramètres des mesures d'impédance pour les microbatteries Li-Free	25
1.5.4 Exploitation des spectres d'impédance	25
1.6 Le cyclage des microbatteries	27
1.6.1 La voltammétrie cyclique (CV)	27
1.6.2 Le cyclage galvanostatique (GCPL)	28
1.6.3 La chronoampérométrie (CA)	29
1.6.4 Équipement expérimentaux	29
1.7 Conclusion	30

1.8	Références	31
2	Etude des couches et interfaces	35
2.1	Introduction	36
2.2	L'électrode positive : LiCoO ₂	36
2.2.1	Caractéristiques d'une électrode positive pour les microbatteries Li-Free	36
2.2.2	Structure cristalline	37
2.2.3	Propriétés électrochimiques	41
2.2.4	Synthèse du LiCoO ₂ par dépôt sous vide	44
2.2.5	Caractérisation physique et chimique	45
	Cristallinité de l'électrode positive	45
	Rugosité du LiCoO ₂	46
	Potentiel de surface	48
	Morphologie de la structure interne	50
	Répartition chimique du film mince de LiCoO ₂	50
2.3	L'électrolyte : Le LiPON	52
2.3.1	Caractéristiques de l'électrolyte	52
2.3.2	Propriétés électrochimiques	53
2.3.3	Synthèse du LiPON	54
2.3.4	Profil de concentration de la couche de LiPON	54
2.3.5	Caractérisation électrique	55
	Spectre d'impédance d'une cellule MIM	56
	Propriétés électrochimiques de l'électrolyte	58
2.4	Le collecteur de cuivre, amorce de l'électrode négative	60
2.4.1	Caractéristiques du collecteur de courant à l'électrode négative	60
2.4.2	Caractérisation physique et chimique	60
	Morphologie de la surface du cuivre	60
	Composition chimique de la surface du collecteur	61
	Répartition chimique du collecteur de cuivre	64
	Profil de concentration de la couche de cuivre	64
2.4.3	De l'interface LiPON/Cu à l'interface LiPON/Li	65
	Spectre d'impédance d'une demi-pile Cu/LiPON/Li	65
	Dépôt électrochimique du lithium	66
	Spectre d'impédance d'une cellule Cu/Li/LiPON/Li	68
2.5	Conclusion	69
2.6	Références	71
3	Caractérisation d'une microbatterie Li-Free	77
3.1	Introduction	78
3.2	Cellule électrochimique en sortie de fabrication	79

3.2.1	Cellule électrochimique	79
3.2.2	Spectre d'impédance en sortie de fabrication	80
3.2.3	Etude des microbatteries défectueuses	82
3.3	Analyse électrochimique d'une microbatterie Li-Free	85
3.3.1	Etude par voltammétrie cyclique	85
	Discussions	86
	Etude quantitative du lithium	88
3.3.2	Etude de l'impédance par SPEIS	89
	Principe de la SPEIS	89
	Résultats expérimentaux	90
3.4	Etude d'une lithium-free mise en fonctionnement	94
3.4.1	Protocole de charge des Li-Free	94
3.4.2	Circuit électrique équivalent d'une lithium-free	95
	La résistance haute fréquence	95
	Le LiPON	96
	L'interface LiPON/Li	96
	Le transfert de charge associé à un élément de Warburg	96
3.4.3	Impédance d'une microbatterie après sa mise en fonctionnement	96
3.4.4	Viellissement par cyclage d'une microbatterie	97
3.5	Décryptage du protocole de charge par caractérisation physico-chimique	101
3.5.1	Première charge à faible courant	101
	Etude par spectroscopie d'impédance	101
	Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)	102
	Observations microscopiques	104
3.5.2	Décharge rapide par GCPL	104
	Etude par spectroscopie d'impédance	105
	Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)	106
	Observations microscopiques	107
3.5.3	Charge par chronoampérométrie	107
	Etude par spectroscopie d'impédance	107
	Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)	109
	Observations microscopiques	110
	Spectrométrie des électrons d'Auger et répartition élémentaire	110
3.5.4	Décharge à faible courant	112
	Etude par spectroscopie d'impédance	112
	Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)	113
	Observations microscopiques	114
	Spectrométrie des électrons d'Auger et répartition élémentaire	115
3.5.5	Synthèse du protocole de charge	117
3.6	Conclusion	120

3.7	Références	121
4	Amélioration de la durée de vie des Li-Free	123
4.1	Introduction	124
4.2	Le dimensionnement du collecteur de cuivre	124
4.2.1	Morphologie de surface	125
4.2.2	Etude de vieillissement en cyclage	128
	Evolution de la capacité	128
	Spectroscopie d'impédance	129
4.2.3	Etude de rendement	131
4.2.4	Conclusion	132
4.3	Cyclage des Li-Free sous l'application d'une pression	133
4.3.1	Contexte expérimental	133
4.3.2	Résultats	133
	Evolution de la capacité	133
	Etude de l'impédance	134
4.3.3	Conclusion	137
4.4	L'encapsulation, élément indissociable des couches actives	137
4.4.1	Les adhésifs double face	137
	Mise en fonctionnement des cellules encapsulées	137
	Discussion sur l'adhésif Micel	139
	Cyclage des Li-Free encapsulées avec l'adhésif Tesa	139
4.4.2	Scellement par polychlorure de vinylidène	140
	PVDC déposé sur un capot de mica	141
	Trempe des microbatteries dans le PVDC	143
	PVDC déposé en spray	144
4.4.3	Conclusion	146
4.5	Effet d'une couche additionnelle de silicium	147
4.5.1	LiCoO ₂ /LiPON/Si/Cu	147
	Résultats	147
	Discussion	150
4.5.2	LiCoO ₂ /LiPON/Cu/Si	150
	Résultats	151
	Discussion	153
4.6	Influence de l'épaisseur de la couche de LiCoO ₂	153
4.6.1	Résultats	153
4.6.2	Discussion	154
4.7	Conclusion	155
4.8	Références	156

5 Réduction de la durée du protocole de charge	157
5.1 Introduction	158
5.2 Influence du courant durant la première charge	158
5.2.1 Impact du courant sur le temps de charge et la capacité	158
5.2.2 Observations microscopiques	159
5.2.3 Tenue en cyclage	162
5.3 Première charge effectuée par CCCV	162
5.3.1 Influence de la CCCV sur le temps de charge et la capacité	163
5.3.2 Observations microscopiques	164
5.3.3 Tenue en cyclage	166
5.4 Discussions	167
5.5 Conclusion	168
5.6 Références	169
Conclusion	171
A Modélisation électrique d'un spectre d'impédance	I
A.1 Les différents composants d'un spectre d'impédance	II
A.1.1 La résistance ohmique (R)	II
A.1.2 Le condensateur électrique (C)	II
A.1.3 Le circuit résistance/condensateur en parallèle (R/C)	III
A.1.4 Le Constant Phase Element (CPE)	IV
A.1.5 Le Warburg (W)	IV
A.1.6 Le circuit de Randles	V
B Affinement d'une cellule Li-Free	VII
B.1 Spectre d'impédance affiné d'une cellule Li-Free	VIII
C Charge-décharge d'une cellule Li-Free	IX
C.1 Evolution des charges-décharges d'une microbatterie Li-Free	X

Introduction

DÉPUIS plusieurs décennies, la miniaturisation des systèmes électriques nomades oblige le monde du stockage de l'énergie à évoluer pour se réinventer. En effet, la conception d'appareils de plus en plus petits et énergivores entraîne des difficultés pour les batteries conventionnelles à intégrer ces nouveaux objets : incompatibilité d'intégration due à leur dimensionnement, durée de vie limitée, risque d'inflammation, risque de fuite de l'électrolyte liquide . . . Face à tous ces inconvénients, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de stockage de l'énergie répondant mieux aux besoins des industriels pour ces nouvelles technologies.

Pour cela, le développement de microbatteries pouvant intégrer de tels objets s'est démocratisé. L'emploi de « *system in package* », fréquemment utilisé de nos jours et permettant de réduire l'espace qu'occupent les composants électroniques en les intégrant directement dans le boîtier, a pourtant le désavantage de rendre les composants difficilement remplaçables. L'utilisation de batteries de petites dimensions permet de fournir une source d'énergie rechargeable et évite l'emploi de piles boutons conventionnelles. Cependant, les microbatteries développées actuellement possèdent généralement une électrode négative en lithium métallique. La difficulté d'intégrer ces cellules électrochimiques dans des systèmes de petite dimension restent majeur puisque les procédés de « *solder reflow* » utilisés pour souder les micro-composants dégradent l'électrode négative de lithium métallique. L'avantage qu'offrent les microbatteries dites « Li-Free », sans électrode négative de lithium métallique, est donc évident puisque cette technologie permet de résister aux températures utilisées lors du *solder reflow*.

Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte « tout solide » dans ces microbatteries, permet de limiter les risques d'inflammation et de fuite, plus faciles dans le cas d'un électrolyte liquide. De plus, les électrolytes solides jouissent d'une meilleure stabilité thermique et limitent les modifications physico-chimiques des interfaces, donnant à ces cellules électrochimiques un avantage majeur pour la durabilité des microbatteries.

Les microbatteries « Li-Free », bien que possédant de nombreux avantages, restent cependant peu utilisées et étudiées de nos jours, dû à une mauvaise cyclabilité. Elaborées en couches minces, elles sont constituées d'une structure selon l'empilement suivant : un collecteur de courant en platine, une électrode positive de LiCoO_2 , un électrolyte solide en LiPON et un collecteur de courant en cuivre. L'électrode négative se forme lors de la première charge de la microbatterie par dépôt électrochimique du lithium contenu dans l'électrode positive sur le collecteur de cuivre. STMicroelectronics souhaite développer cette technologie pour les avantages qu'elle représente, en améliorant sa cyclabilité. Pour cela, un protocole de mise en fonctionnement breveté a été mis au point et a d'ores et déjà permis d'améliorer en partie la tenue en cyclage de ces microbatteries.

Cette thèse s'inscrit donc dans ce cadre avec l'objectif de comprendre en détail le fonctionnement de ce protocole, en vue d'améliorer d'avantage les performances des microbatteries Li-Free. La finalité étant de pouvoir proposer un produit commercialisable et substitutif aux batteries au lithium métallique. Pour se faire, la caractérisation électrochimique est un outil primordial, puisque ces techniques non destructives, permettent d'obtenir des informations rapides sur la cinétique et l'évolution des interfaces, notamment par l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui donne des informations cruciales sur les propriétés des différentes couches au cours des différents cycles de charge et de décharge. L'ensemble des travaux de caractérisation et de compréhension effectués sur les microbatteries Li-Free durant cette thèse seront détaillés dans ce manuscrit, organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre sera dédié à la description générale des microbatteries et des problématiques liées. Une présentation de l'historique allant des batteries conventionnelles jusqu'aux microbatteries tout solide sera dressée. De même, les caractéristiques et les paramètres principaux des microbatteries seront décrits, ainsi que le contexte industriel dans lequel s'insère cette thématique. Les différentes techniques électrochimiques utilisées comme outil de caractérisation pour la suite de ce travail seront détaillées.

La deuxième partie se focalisera sur l'étude des différentes couches et interfaces composant une microbatterie Li-Free. La connaissance physico-chimiques de ces différentes couches permettant une compréhension fine du système étudié. Dans un premier temps, l'électrode positive de LiCoO_2 sera décrite. Puis, l'électrolyte LiPON sera étudié et caractérisé en détail. Pour finir, la structure du collecteur de cuivre et la formation de l'électrode négative de lithium par dépôt électrochimique sur ce collecteur métallique seront investiguées.

Le troisième axe de ce manuscrit aura pour objectif de caractériser finement les microbatteries Li-Free, depuis leur sortie en fabrication, jusqu'à la fin de leur mise en fonctionnement. La caractérisation en détail de chaque étape du protocole sera décrite. Les batteries seront caractérisées électrochimiquement par la spectroscopie d'impédance, mais aussi physico-chimiquement à l'aide de techniques de caractérisation de surface. Ainsi, un mécanisme de fonctionnement à l'oeuvre lors du protocole servant à améliorer la tenue en cyclage pourra être proposé.

Puis, le quatrième chapitre aura pour but d'améliorer la cyclabilité en jouant sur différents paramètres. De ce fait, l'influence de l'épaisseur du collecteur sera étudiée. De même, le cyclage de microbatteries sous l'application d'une pression sera investigué. L'encapsulation, ne faisant pas partie des couches actives mais faisant partie intégrante d'une microbatterie sera analysée. Cette étude permettra d'évaluer l'influence des

matériaux et les modes de scellement utilisés pour l'encapsulation des batteries, afin de proposer une solution optimale pour ces microsystèmes. Enfin, l'ajout d'une couche de silicium sera elle aussi étudiée.

Pour terminer ce manuscrit, l'idée de réduire la durée du protocole, permettant ainsi de diminuer les coûts de production d'une microbatterie, sera développée. Cette thèse s'inscrivant dans un contexte industriel, l'aspect financier joue un rôle majeur dans le développement technologique de cette famille de produits.

L'ensemble de ce travail, grâce à une compréhension fine des mécanismes présents, permettra alors de proposer des solutions offrant à la technologie Li-Free des propriétés aussi intéressantes que les microbatteries au lithium métallique.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1 Introduction	7
1.2 Etude bibliographique	7
1.2.1 De la pile à la microbatterie	7
1.2.2 Les microbatteries tout solide	8
1.2.3 Fonctionnement des microbatteries au lithium métallique	9
1.2.4 Les microbatteries Li-ion	10
1.2.5 La technologie Li-Free	11
1.3 Caractéristiques d'une microbatterie	12
1.3.1 La tension de fonctionnement	12
1.3.2 La résistance interne	12
1.3.3 La capacité	13
1.3.4 La tenue en cyclage	13
1.4 La miniaturisation de l'énergie : Un enjeu industriel	14
1.4.1 Contexte technologique	14
1.4.2 La technologie EnFilm™	14
1.4.3 Domaines d'application	16
1.4.4 Les principaux acteurs du marché	18
1.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique comme outil d'analyse .	20
1.5.1 Phénomènes aux interfaces	20
1.5.2 Principe de fonctionnement	23
1.5.3 Paramètres des mesures d'impédance pour les microbatteries Li-Free	25
1.5.4 Exploitation des spectres d'impédance	25
1.6 Le cyclage des microbatteries	27
1.6.1 La voltammétrie cyclique (CV)	27
1.6.2 Le cyclage galvanostatique (GCPL)	28
1.6.3 La chronoampérométrie (CA)	29

1.6.4 Équipement expérimentaux	29
1.7 Conclusion	30
1.8 Références	31

1.1 Introduction

DE nos jours, l'utilisation d'accumulateurs électriques, communément appelés batteries par abus de langage, est devenue monnaie courante dans notre société. En effet, l'utilisation de ces systèmes de stockage d'énergie dans diverses applications, comme nos téléphones, nos ordinateurs portables ou nos voitures, nous semble désormais indispensable. Cependant, à l'échelle de l'humanité, la découverte des accumulateurs reste relativement récente, puisque la première batterie a été inventée il y a deux siècles. Dans un premier temps, ce chapitre retracera l'histoire des batteries et en fera un état de l'Art, afin d'arriver sur ce qu'est une microbatterie Li-Free et de définir les caractéristiques qui lui sont propres. Puis, dans une deuxième partie, les enjeux industriels que représente le marché des micro-accumulateurs seront rapidement présentés. Enfin, les techniques de caractérisations électrochimiques et les méthodes expérimentales, sur lesquelles reposent ces travaux, seront décrites. Notamment, la spectroscopie d'impédance électrochimique comme outil de diagnostic et d'analyse pour les microbatteries Li-Free.

1.2 Etude bibliographique

1.2.1 De la pile à la microbatterie

En 1800, l'italien Alessandro Volta inventa le premier générateur électrochimique : la pile voltaïque était née [1]. Cet empilement de disques de zinc et de cuivre, séparés par des rondelles de draps imbibés de saumure, permet pour la première fois de l'histoire la production d'électricité par voie chimique. Peu de temps après, en 1802, l'allemand Johann W. Ritter découvrit le principe de la pile rechargeable [2], faite de plaquettes de cuivre séparés par des disques en carton imprégnés de chlorure de sodium.

C'est en 1859, avec la découverte du français Gaston Planté que le monde des batteries va connaître un essor grandissant [3]. Constitué de deux feuilles de plomb pur séparées par un tissu en lin et plongé dans une cuve en verre remplie d'acide sulfurique, l'accumulateur au plomb de Planté reste une référence dans le monde des batteries et son principe est encore utilisé de nos jours, notamment dans l'automobile et le ferroviaire pour l'alimentation des composants électriques des véhicules à moteur à combustion interne. En 1899, alors que «La Jamais Contente», voiture électrique utilisant des batteries au plomb, battait des records de vitesse en dépassant les 100km/h [4], le suédois Waldmar Jungner inventa l'accumulateur nickel-cadmium [5]. Composées d'une électrode positive de NiO(OH) et d'une électrode négative en cadmium séparées par un électrolyte en KOH, les batteries Ni-Cd sont plus légères que les batteries au plomb et ont une durée de vie bien plus longue. Elles présentent aussi l'avantage d'être utilisables

aux basses températures et de se recharger rapidement. Cela en fait une technologie privilégiée pour les appareils électroniques grand public. Néanmoins, le recyclage et la toxicité du cadmium posent des problèmes environnementaux. Depuis 2006, ce type de batterie n'est plus commercialisable suite à une directive publiée au journal officiel de l'union européenne [6]. Les accumulateurs Ni-Cd ont cependant ouvert la voie à de nombreux types d'accumulateurs du même type (Ni-Fe, Ni-Zn...) où seule la composition de l'électrode négative varie [5; 7]. Les batteries nickel-hydrure métallique, développées dans les années 60 par Volkswagen et Daimler-Benz [8], sont d'ailleurs un dérivé des batteries Ni-Cd, qu'elles ont progressivement remplacées. On retrouve aussi ces accumulateurs Ni-MH dans les véhicules hybrides (moteur à combustion assisté par un moteur électrique) grâce à leur capacité à supporter les forts courants de charges et décharges et à leur aspect sécuritaire face à la surchauffe.

Bien que les premiers travaux sur les accumulateurs au lithium réalisés par Gilbert N. Lewis datent de 1912 [9], la commercialisation de cette technologie n'arrivera qu'en 1972. Malgré les problèmes de sécurité que présentent ces batteries du fait de l'utilisation de lithium métal, elles sont encore utilisées aujourd'hui grâce à la grande densité d'énergie qu'elles offrent. Ce type de batterie et ses dérivés permettent depuis le début des années 90 [10] de répondre aux besoins de la miniaturisation des systèmes électroniques sous forme de microbatteries.

1.2.2 Les microbatteries tout solide

Un accumulateur est un générateur électrochimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Ce système rechargeable est composé d'une électrode positive et d'une électrode négative, séparées par un électrolyte. Une microbatterie n'est rien d'autre qu'un accumulateur électrique aux dimensions micrométriques, où les couches sont généralement comprises entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. Traditionnellement, les batteries sont constituées d'un électrolyte liquide, mais il est possible de trouver des électrolytes solides inorganiques : on parle alors de batterie tout solide. Les électrolytes liquides étant composés de sels et de solvants, l'utilisation d'électrolytes solides permet d'éviter les risques de fuites, tout en assurant une bonne stabilité thermique en évitant l'évaporation des solvants. De plus, les interfaces électrodes/électrolyte présentent une morphologie bien définie, stable chimiquement et mécaniquement, empêchant la formation de dendrites lors de l'utilisation d'électrodes au lithium [11] et la formation de SEI (Solid Electrolyte Interphase) à la surface des électrodes [12; 13]. De par leur nature, les électrolytes solides présentent aussi l'avantage de limiter fortement l'autodécharge et d'éviter les courts-circuits [14].

1.2.3 Fonctionnement des microbatteries au lithium métallique

Dans le cas d'un micro-accumulateur au lithium, le lithium métallique est utilisé comme électrode négative. Ce métal possède un potentiel d'oxydo-réduction très faible, $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04\text{V}/\text{ENH}$ [15], ce qui permet de réaliser des accumulateurs ayant un haut potentiel de fonctionnement, *id est* de stocker de grandes quantités d'énergie. Il peut donc être associé avec presque n'importe quel matériau mettant en jeu un couple redox capable d'insérer du lithium. La figure 1.1 présente des exemples de matériaux pouvant servir de matériaux d'insertion [10]. Pour les microbatteries EnFilm™ EFL700AF39 produites par STMicroelectronics, le LiCoO_2 est utilisé comme électrode positive [16]. En sortie de fabrication, ce matériau présente la particularité d'être lithié, les microbatteries sont à l'état déchargées et doivent donc être initialement chargées.

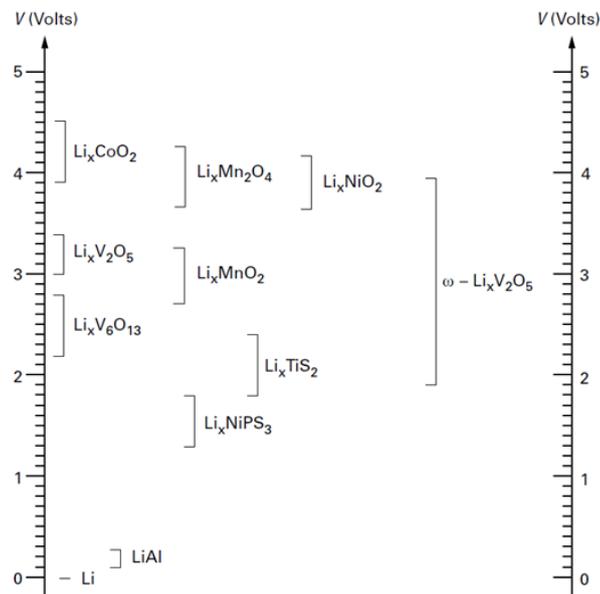
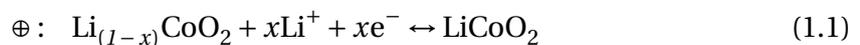


FIGURE 1.1 – Potentiel d'oxydo-réduction de différents matériaux d'insertion du lithium vs. Li^+/Li .

Pendant la décharge, l'électrode négative subit une oxydation, elle va jouer le rôle d'anode (*cf.* figure 1.2). Un ion Li^+ est produit et un électron est fourni au circuit externe. L'ion Li^+ va migrer au sein de l'électrolyte solide pendant qu'à l'électrode positive, le Co^{IV} va se réduire en Co^{III} , permettant l'intercalation d'un ion Li^+ de l'électrolyte dans le matériau. Durant la charge, il se produit le phénomène inverse. L'apport d'électrons permet la désinsertion des ions Li^+ par oxydation du Co^{III} en Co^{IV} pendant qu'à l'électrode négative, les ions lithium se réduisent pour reformer du lithium métallique. Les réactions électrochimiques se produisant à chaque électrode sont les suivantes :



Avec $0,45 > x > 1$

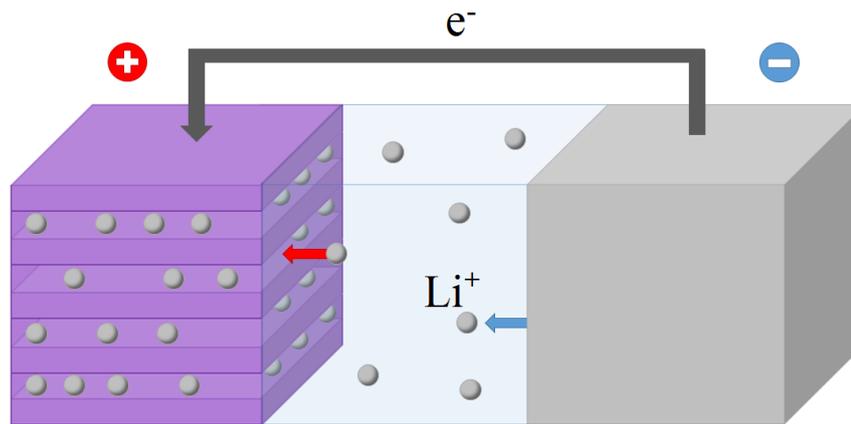


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du fonctionnement d'une microbatterie au lithium métallique en décharge.

Cette technologie présente l'avantage d'avoir une excellente tenue en cyclage [17]. Cependant, le lithium à l'état métallique est un matériau instable et extrêmement réactif, nécessitant une atmosphère de travail contraignante pour éviter tout risque d'inflammation avec l'humidité contenue dans l'air. Chez STMicroelectronics, les microbatteries au lithium métallique sont produites en salle blanche sèche. L'utilisation de microbatteries Li-ion ou Li-Free permettent de s'affranchir de ces contraintes.

1.2.4 Les microbatteries Li-ion

Les batteries Li-ion ont été inventées en 1980 par l'équipe de John B. Goodenough et Koichi Mizushima [18; 19]. Mais c'est en 1991 qu'elles ont été commercialisées pour la première fois par l'entreprise Sony en utilisant une électrode négative en graphite lithié LiC_6 . Dans ce type d'accumulateur, l'électrode négative de lithium métallique est remplacée par un matériau d'insertion. Au cours des cycles charges/décharges, le lithium stocké sous forme ionique va migrer pour s'insérer dans les sites cristallographiques des deux matériaux d'électrodes. La figure 1.3 montre le cas d'une microbatterie durant la charge où le lithium ionique quitte l'électrode positive pour s'intercaler dans l'électrode négative. Cette technologie permet de ne plus avoir de lithium métallique, évitant ainsi la formation de dendrites et rendant les batteries Li-ion plus sûres. Cependant, l'utilisation d'une électrode autre que le lithium induit une diminution du potentiel de travail plus ou moins importante selon le type d'électrode utilisée, ce qui pose parfois des inconvénients vis-à-vis de certaines applications.

Depuis les premiers accumulateurs Li-ion avec une électrode négative de LiC_6 , de nombreux matériaux alternatifs servant de composé d'insertion ont été proposés. Parmi ces composés, on peut citer le LiTiOS , le SiC ou encore les matériaux composites à carbone dur [20–22].

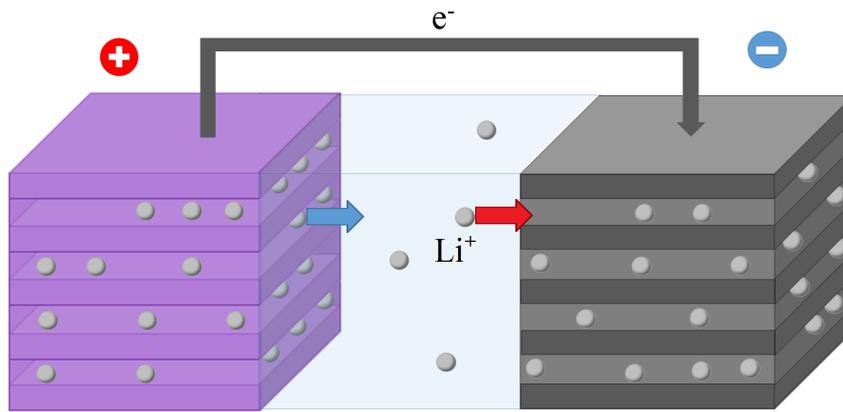


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du fonctionnement d'une microbatterie au Lithium-Ion durant la charge.

1.2.5 La technologie Li-Free

En 2000, l'équipe de Bernd J. Neudecker propose une nouvelle génération de microbatterie dites «lithium-free» [23]. Assez proche des technologies lithium et Li-ion, l'électrode négative est cette fois-ci remplacée par un collecteur de courant en cuivre. Le lithium contenu dans l'électrode positive, constituée d'un matériau d'insertion, vient alors s'électrodéposer sur le collecteur lors de la première charge, formant ainsi une électrode négative en lithium métallique (cf. figure 1.4). Ce type de microbatteries présentent les avantages cumulés des technologies lithium et lithium-ion, à savoir une facilité de mise en oeuvre, ainsi qu'un aspect sécuritaire quand à la formation de dendrites. Elles permettent également d'atteindre des potentiels de 0V [23], offrant une grande gamme de potentiel de travail et ouvrant le champ à une multitude d'applications.

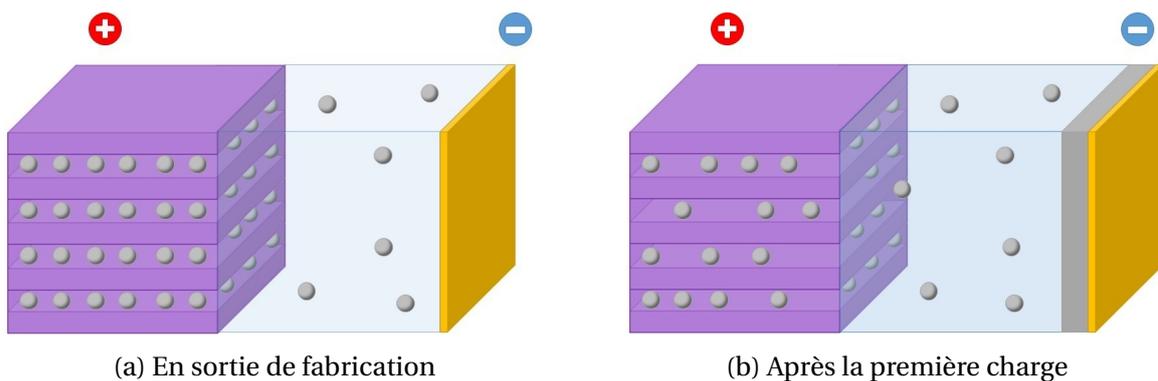


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la mise en fonctionnement de microbatteries Lithium-Free en fonction de l'état de charge.

Néanmoins, les travaux de Neudecker soulignent une forte perte de capacité au cours des cycles charge/décharge. Cependant en 2015, Séverin Larfaillou développe au sein de STMicroelectronics un protocole de charge améliorant instablement la durée de vie des microbatteries Li-Free [24].

1.3 Caractéristiques d'une microbatterie

Les performances d'un accumulateur électrique peuvent être décrites à l'aide de plusieurs critères. Dans le cas des microbatteries, ces critères sont les suivants :

- La tension de fonctionnement,
- La résistance interne,
- La capacité,
- La tenue en cyclage.

1.3.1 La tension de fonctionnement

La tension de fonctionnement d'une batterie dépend des matériaux utilisés comme électrodes. Quand le système est à l'équilibre, la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage : OCV) définit le potentiel théorique de l'accumulateur. Cette valeur correspond à la différence de potentiel des couples redox mis en jeu entre l'électrode positive et l'électrode négative qui composent le système :

$$E_{oc} = \Phi_c - \Phi_a \quad (1.3)$$

Avec E_{oc} le potentiel de circuit ouvert en V, Φ_c le potentiel d'équilibre du couple redox de l'électrode positive en V et Φ_a le potentiel de l'électrode négative en V.

Cependant, cette tension de fonctionnement reste théorique. Dans les faits, il est essentiel de considérer l'effet de la chute ohmique et les surtensions induites aux électrodes quand un courant I est appliqué au système :

$$U = E_{oc} - (\eta_c^{act} + \eta_a^{act}) - (\eta_c^{conc} + \eta_a^{conc}) - RI \quad (1.4)$$

Avec U la tension de fonctionnement réelle en V, η^{act} la surtension d'activation d'électrode en V, η^{conc} la surtension de concentration à l'électrode en V, R la résistance interne en Ω et I le courant appliqué en A.

1.3.2 La résistance interne

La résistance interne est définie comme l'opposition au passage du courant dans un accumulateur. Elle dépend essentiellement de la cinétique des transferts de charges et des matériaux qui composent la batterie. Durant son fonctionnement, la tension aux bornes de la batterie s'écarte du potentiel d'équilibre proportionnellement au courant appliqué. Cette polarisation est induite par trois paramètres limitants. La chute ohmique, provoquée par la résistance électrique intrinsèque des différentes couches et interfaces.

Des limitations de la cinétique des réactions, qui proviennent de la surtension d'activation à la surface de l'électrode. Des limitations de transport d'espèces, résultant de la surtension de concentration des espèces aux interfaces.

La résistance interne va influencer les performances d'un accumulateur. En effet, plus le courant appliqué aux électrodes est élevé, plus la polarisation sera importante. Le potentiel de fonctionnement va alors atteindre sa limite plus rapidement si la résistance interne est élevée, ce qui va au final affecter la capacité de la batterie.

1.3.3 La capacité

La capacité d'une batterie correspond à la quantité de charges électriques fournie par le système électrochimique. Elle est définie par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (1.5)$$

Avec Q la capacité en Ah, t le temps en h et I le courant en A.

De par le mécanisme d'insertion à l'oeuvre dans ces batteries, il est possible de remonter à la quantité d'ions Li^+ insérée par mole de matériau actif :

$$Q = \frac{F \cdot \Delta x}{3600 \cdot M} \quad (1.6)$$

Avec F la constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), Δx le nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif et M la masse molaire du matériau actif en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans le cas des microbatteries présentées dans cette étude, la capacité sera exprimée en μAh de par la faible quantité de lithium transférée.

1.3.4 La tenue en cyclage

L'une des fonctions principales d'une batterie est d'effectuer un nombre important de cycles charge/décharge. Au fur et à mesure de ces cycles, la capacité va évoluer et sa tendance va donner des informations sur la tenue en cyclage. Cette évolution peut-être liée à différents phénomènes, tel que :

- La modification structurale des matériaux,
- La perte de matériau actif,
- La dégradation des interfaces,

- L'augmentation de la résistance interne
- La présence de réactions (électro)chimiques parasites.

On considère une microbatterie comme usagée quand la capacité de celle-ci n'est plus qu'à 80% de sa capacité initiale. Dans le cas des microbatteries tout solide, ce seuil n'est pas atteint avant 1000 cycles [25]. Cette tenue en cyclage est aussi dépendante de la température de fonctionnement, de la profondeur de décharge et du régime de courant appliqué.

1.4 La miniaturisation de l'énergie : Un enjeu industriel

1.4.1 Contexte technologique

Depuis plusieurs décennies, la miniaturisation de systèmes électriques nomades oblige le monde du stockage de l'énergie à innover. Désormais présents dans notre quotidien, ces appareils de plus en plus petits et énergivores rendent difficiles d'emploi les batteries conventionnelles. Nécessaires pour l'alimentation de ces dispositifs, les accumulateurs électrochimiques sont une alternative aux piles utilisées actuellement. Ils présentent l'avantage de pouvoir être directement intégrés dans le produit, sans nécessité de remplacement contrairement aux piles classiques. D'autant plus que pour diminuer leur taille, ces nouveaux objets tendent à ne plus être démontables. De même, les microbatteries tout solide rendent plus sévère leur utilisation. Les piles et accumulateurs classiques contenant des éléments inflammables et peu écologiques, pouvant être dangereux pour les utilisateurs. Un autre avantage de la technologie Li-Free est sa capacité à résister aux procédés de brasure utilisés dans la micro-électronique et pouvant atteindre 260°C, contrairement aux batteries au lithium métallique [23]. La température de fusion du lithium de 180,5°C [15] rend impossible l'utilisation de ces batteries. Grâce à tous ces avantages, les microbatteries tout solide Li-Free ont ainsi vocation à remplacer les piles et les accumulateurs électrochimiques actuels.

1.4.2 La technologie EnFilm™

Les microbatteries EnFilm™ sont nées d'une collaboration entre STMicroelectronics, une start-up américaine Front-Edge Technology Inc. (FET) et le CEA LETI. Elles sont produites chez STMicroelectronics sur le site de Tours à l'aide d'une ligne pilote obtenue en 2014 grâce au projet d'avenir «Tours 2015» et une collaboration avec le CEA LETI. La figure 1.5 montre une photographie de microbatterie EnFilm™ HiCap EFL700AF39.



FIGURE 1.5 – Photographie d'une microbatterie tout solide EnFilm™ HiCap EFL700AF39.

La figure 1.6 montre une vue éclatée de l'architecture d'une microbatterie Li-Free, laissant apparaître les différentes couches minces qui la constituent. Ces couches sont réalisées par pulvérisation cathodique en phase vapeur (PVD) sur un substrat en céramique de zircone yttrée de 40µm d'épaisseur selon l'empilement suivant :

- Les collecteurs de courant constitués de platine,
- L'électrode positive en dioxyde de cobalt lithié cristallisé en structure lamellaire (LiCoO_2),
- L'électrolyte solide en orthophosphate de lithium substitué à l'azote (LiPON),
- Le collecteur de cuivre servant à la formation de l'électrode négative,
- Une reprise de contact électrique en cuivre faisant le lien entre le collecteur de platine et celui de cuivre.

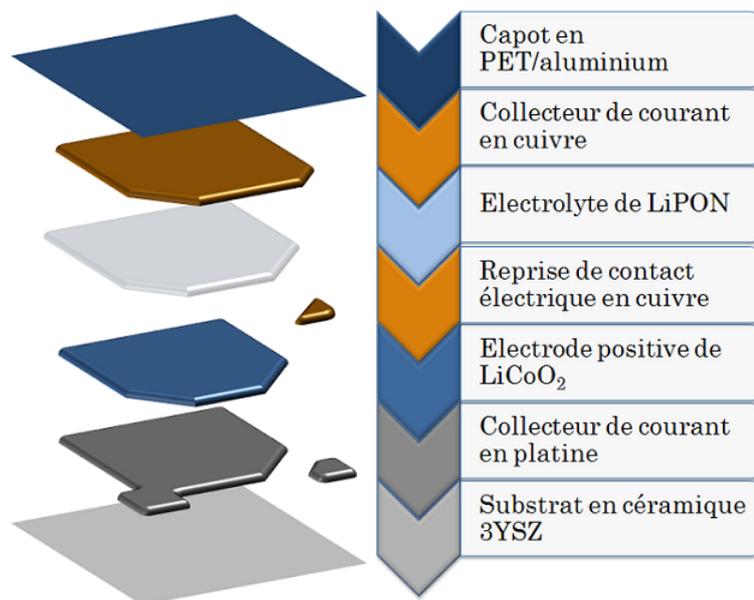


FIGURE 1.6 – Vue éclatée d'une microbatterie Li-Free EnFilm™ HiCap EFL700AF39.

Afin de protéger la microbatterie du milieu extérieur, celle-ci est encapsulée à l'aide d'un capot constitué de couches de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et d'aluminium,

le tout scellé par une colle polymère assurant son étanchéité. Les dimensions des microbatteries EnFilm™ sont de 2,5 × 2,5cm pour une épaisseur totale inférieure à 200µm et possède une capacité garantie de 700µAh pour une gamme de tension de fonctionnement allant de 3,0V à 4,2V. Grâce à cette gamme de microbatterie, ainsi que la production de systèmes spécifiques dédiés, STMicroelectronics peut répondre aux besoins lancés par la miniaturisation des appareils électroniques et proposer des solutions énergétiques adaptées (cf. figure 1.7).

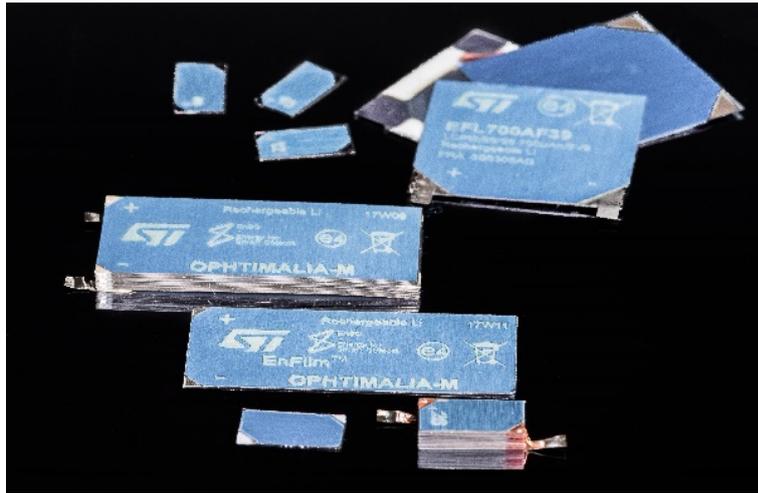


FIGURE 1.7 – Photographie d'une partie de la gamme de microbatteries tout solide EnFilm™ proposée par STMicroelectronics.

1.4.3 Domaines d'application

La famille de microbatterie EnFilm peut être intégrée dans une multitude d'appareils pour leur fournir de l'énergie. Voici une liste non exhaustive d'objets incorporant des micro-accumulateurs produits par STMicroelectronics :

Les «Smart Cards»

Les «Smart Cards» (cf. figure 1.8) sont des cartes de crédit ayant pour but de sécuriser les transactions financières [26]. Lors d'un achat sur internet, l'utilisateur renseigne un code sur la carte bleue à l'aide du clavier numérique disposé sur celle-ci. Un nouveau code généré pour une transaction unique, s'affiche alors sur l'écran LCD lui permettant d'effectuer l'achat. Ce système permet ainsi d'effectuer un paiement à distance, nécessitant la possession de la carte de crédit utilisée afin de pouvoir fournir le code confidentiel généré pour chaque transaction.



FIGURE 1.8 – Prototype de «Smart Card» intégrant une microbatterie EnFilm™ EFL700AF39.

Les lentilles de contact

Depuis 2014, Verily développe des lentilles de contact capables de corriger la presbytie [27]. Dotées d'un système d'accommodation permettant d'établir un autofocus et corriger la vue, ces lentilles se rechargent par induction à l'aide du fil de cuivre située sur la périphérie, visible sur la figure 1.9. Ces lentilles sont aussi équipées d'un capteur de glycémie, permettant le contrôle du taux de glucose pour les personnes diabétiques.

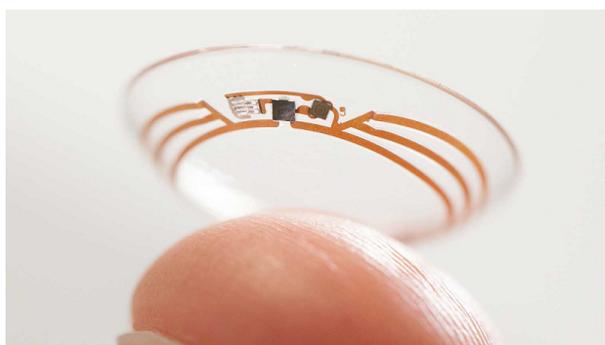


FIGURE 1.9 – Photographie d'un prototype de lentille de contact intégrant un système d'autofocus et un capteur de glycémie, alimenté par une microbatterie.

La montre CST-01

En 2014, la start-up américaine Central Standard Timing a développé une montre, véritable ambassadrice de l'électronique portable ou «wearable» [28]. De par son épaisseur de 0,8mm, cette montre nécessite l'utilisation d'une microbatterie pour être alimentée. La CST-01 possède un affichage à encre électronique et est équipée d'une microbatterie EnFilm™ EFL700AF39.



FIGURE 1.10 – La montre CST-01 intégrant une microbatterie EnFilm™. Elle est présentée sur cette photographie avec son module de charge.

Récupération d'énergie thermoélectrique

STMicroelectronics s'est associé avec Micropelt pour créer un module de récupération d'énergie [29]. En associant un thermo-générateur à une microbatterie, il est possible de convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Quand l'appareil fonctionne, il émet de la chaleur qui va être convertie sous forme électrique en reprenant le principe de l'effet Seebeck. Si le système manque d'électricité, la microbatterie peut alors l'alimenter et lui permettre de fonctionner. Cet appareil peut ainsi fonctionner de façon quasi-perpétuel.

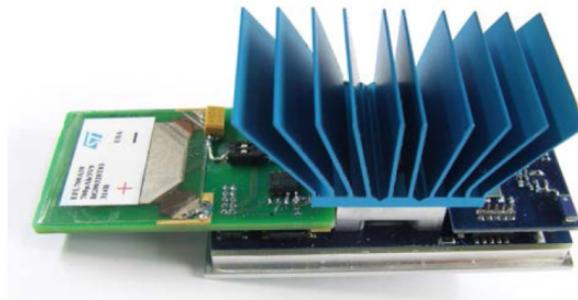


FIGURE 1.11 – Module de récupération d'énergie ST-Micropelt.

En plus de ces objets, les microbatteries EnFilm™ Li-Free peuvent être intégrées dans une multitude d'appareils, comme les objets connectés ou à vocation médicale, notamment grâce à leur aspect sécuritaire.

1.4.4 Les principaux acteurs du marché

Avec la miniaturisation des appareils électriques, l'utilisation de micro-sources d'énergie devient de plus en plus importante. STMicroelectronics fait partie des acteurs principaux de ce domaine, mais ce n'est pas la seule entreprise à concevoir des microbat-

teries. De nombreuses sociétés se sont essayées au développement de tels systèmes. En voici quelques une d'entre elles parmi les plus importantes :

Front-Edge Technology (FET) [30]

Start-up américaine créée en 1994, Front-Edge Technology Inc. a développé des microbatteries Li/LiPON/LiCoO₂ encapsulées en mica et propose deux dimensionnements de microbatteries : 2 × 2,5cm avec une capacité allant de 0,1 à 1mAh selon l'épaisseur et 4,2 × 2,5cm pour des capacités allant de 0,5 à 5mAh. FET reste actuellement l'un des plus gros producteurs de microaccumulateurs dans le monde avec une production annoncée de 200 000 unités par an. En 2009, suite à des accords commerciaux, STMicroelectronics accède à la technologie NanoEnergy® de FET pour développer les microbatteries EnFilm™ EFL700AF39.

Oakridge Global Energy Solutions [31]

Oakridge Global Energy Solutions a été fondée en 1986 par J.B. Bates et est issue des activités du Laboratoire National d'Oak Ride (ORNL). Cette société développe des microbatteries composées d'électrodes positives de LiCoO₂, de LiMn₂O₄ ou de V₂O₅, d'un électrolyte solide LiPON et d'une électrode négative de lithium. En 2000, ce sont les premiers à proposer des microbatteries Li-Free [23], mais cette activité s'arrêtera rapidement dû à des performances en cyclage trop faible. Ils annoncent l'entrée de l'entreprise en phase de pré-production pour 2016 et prévoient la fabrication de batteries à des fins commerciales pour fin 2016, début 2017. Mais depuis, la société ne communique pas sur le sujet.

Infinite Power Solution (IPS) [32]

IPS est la première entreprise à avoir commercialisé des microbatteries à grande échelle. Basé sur les brevets développés par J.B. Bates, les batteries Thinenergy® ont une architecture lithium métallique/LiCoO₂ fonctionnant entre 3V et 4,1V. Elles sont capables de délivrer des capacités allant de 130µAh à 1mAh selon leur dimensionnement. En 2012, l'entreprise publie un article technique décrivant la conception de batteries pour des téléphones portable et des tablettes en réalisant des dépôts de couches actives sur les deux faces du substrat [33]. Les microaccumulateurs ainsi produits atteignent une capacité de 2,5mAh.cm⁻², ce qui permet aux microbatteries d'avoir une capacité de 1400µAh.

Cymbet [34]

Cymbet corporation est une compagnie américaine créée en 2001 exploitant les licences développées par le Laboratoire National d'Oak Ride. Ils furent les premiers à proposer des microbatteries tout solide pouvant résister aux procédés de brasure sur carte électronique avec la technologie EnerChip™. Elles sont constituées d'une électrode positive de LiCoO₂, d'un électrolyte solide LiPON. Cependant, l'entreprise ne donne pas d'information concernant l'anode utilisée. Les microbatteries proposées par Cymbet ont

une durée de vie de 10 ans et peuvent être fournies avec un système permettant la gestion intelligente des charges et décharges.

Panasonic [35]

En 2016, Panasonic annonce le développement de batteries Li-ion flexible faisant 0,55mm d'épaisseur et ayant des capacités nominales allant de 17,5mAh à 60mAh selon leur taille. Protégées par 25 brevets, ces microbatteries fonctionnant entre 3V et 4,35V tiendraient plus de 99% de leur capacité initiale après avoir été pliées 1000 fois. Cependant, depuis cette annonce, Panasonic ne semble pas avoir diffusé d'autres informations et ces batteries en couches minces ne sont toujours pas commercialisées.

I-Ten [36]

I-Ten est une start-up française créée en décembre 2011 par Fabien Gaben. Elle conçoit des microbatteries lithium-ion en couches minces, capables de délivrer 8 fois plus d'énergie que les batteries actuelles et protégées par 17 familles de brevets. Après une première levée de fond en 2014 de 3,2 millions d'euros, l'entreprise réalise une seconde levée de fond de 10 millions d'euros en 2017 [37]. La sortie des premiers prototypes industriels était attendue pour fin 2017 et visait des applications comme les cartes à puces, les capteurs autonomes et le domaine médical. Cependant, l'entreprise n'a toujours pas communiqué concernant ces prototypes.

La multitude d'entreprises témoigne de l'intérêt suscité pour les microbatteries depuis ces dernières années. Malgré cet intérêt, beaucoup de ces sociétés ont arrêté ou considérablement réduit leurs activités. En 2018, il ne subsiste malheureusement qu'une faible quantité de fabricants produisant encore des microbatteries.

1.5 La spectroscopie d'impédance électrochimique comme outil d'analyse

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de caractérisation non destructive qui permet de comprendre les phénomènes physico-chimiques au sein d'une batterie. En mesurant l'impédance électrochimique, il est possible de qualifier les couches et interfaces qui constituent un accumulateur. Elle permet de séparer les différentes réponses relatives à l'électrolyte, aux électrodes et à leurs interfaces, afin de comprendre l'état de chacun de ces matériaux, ainsi que leurs évolutions au fur et à mesure des charges et décharges que subit une batterie.

1.5.1 Phénomènes aux interfaces

Dans un accumulateur à électrolyte liquide, les performances sont liées aux propriétés des interfaces entre les différents matériaux. Voici les interfaces qu'on peut trouver

dans ce type d'accumulateur : cathode/électrolyte, électrolyte/anode, électrode/SEI (Solid Electrolyte Interface) et SEI/électrolyte. Chacune d'entre elles est contributeur sur la résistance, mais aussi sur les phénomènes de transferts de charge, présents au sein de l'accumulateur. Généralement, l'utilisation d'une troisième électrode, dite électrode de référence, permet d'analyser indépendamment les réactions présentes à la cathode et l'anode. Après cyclage, il est possible de caractériser les électrodes de façon chimique et physique, afin de comprendre le vieillissement de celles-ci.

Dans un microaccumulateur tout solide, les interfaces sont de type solide/solide et de par leur architecture, il est compliqué de les étudier à l'aide de techniques physico-chimiques. Il est possible de définir trois types d'interfaces :

Jonction collecteur/électrode à insertion et lithium/collecteur

Dans ce cas, l'interface est uniquement piloté par un échange électronique entre les deux matériaux. Les collecteurs de platine et de cuivre ne permettant pas d'échange ioniques avec Li^+ dans les conditions utilisées. La résistance à l'interface est alors définie par la relation suivante :

$$R = \frac{\rho}{S} e \quad (1.7)$$

Avec R la résistance d'interface en Ω , ρ la résistivité d'interface en $\Omega \cdot \text{m}$, S la surface de l'interface en m^2 et e l'épaisseur en m.

Ainsi, l'équation 1.7 montre l'importance de la surface de contact entre ces couches. Si la surface de contact est faible, la résistance sera élevée. Il est primordial d'assurer un contact optimal entre les deux matériaux afin de diminuer au maximum la résistivité d'interface. Cette résistivité traduit la qualité de l'interface elle-même et va être influencée par les différents dépôts et la compatibilité des matériaux de contact utilisés.

Jonction électrode à insertion/électrolyte solide LiPON

Dans ce cas, les échanges ioniques sont effectués par un seul porteur de charge présent dans les deux matériaux en contact, les ions Li^+ . Quand le système est à l'équilibre, la distribution de charges à la jonction est différente de celle au sein des matériaux. En effet, les surfaces des matériaux en contact sont caractérisées par une accumulation ou un appauvrissement de charges. La double couche qui en résulte peut être assimilée à un pseudo-condensateur chargé, conduisant à la formation d'un effet capacitif dû à la polarisation de l'interface. De plus, des échanges d'électrons accompagnent les échanges ioniques, induisant une résistance de transfert de charge. Cette résistance de transfert de charge va être influencée par la concentration de lithium dans l'électrode de LiCoO_2 . L'équation 1.8 montre la relation entre le courant d'échange à l'interface et la résistance de transfert de charge :

$$R_{tc} = \frac{RT}{i_0 F} \quad (1.8)$$

Avec R_{tc} la résistance de transfert de charge en Ω , R la constante universelle des gaz parfaits, T la température en K, i_0 le courant d'échange à l'interface en A et F la constante de Faraday.

À la jonction $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, le courant d'échange à l'interface avec l'électrode positive i_{0+} s'exprime alors par la relation suivante :

$$i_{0+} = F.k_{0+}^{app} (C_{max} - C)^{\alpha_a} (C)^{\alpha_c} \quad (1.9)$$

Avec k_{0+}^{app} la constante de réaction apparante de l'électrode de LiCoO_2 , C_{max} la concentration maximale des ions Li^+ dans l'électrode de LiCoO_2 , C la concentration réelle en ions Li^+ dans l'électrode de LiCoO_2 , α_a et α_c les coefficients de transfert de charges tel que $\alpha_a + \alpha_c = 1$.

Jonction électrolyte solide LiPON/électrode de lithium métallique formée

Comme précédemment, les échanges sont effectués par un seul porteur de charges, l'ion Li^+ . Cependant, dans ce cas, il se dissocie ou se recombine avec un électron pour former du lithium sous forme ionique (décharge) ou métallique (charge). Les concentrations de charges à la surface des matériaux étant sensiblement les mêmes, la capacité de double couche n'en est pas impactée. La résistance de l'interface LiPON/lithium peut être déterminé par l'équation 1.8 en étant associée au courant d'échange suivant :

$$i_{0-} = F.k_{0-}^{app} \quad (1.10)$$

Avec i_{0-} le courant d'échange à l'interface avec l'électrode négative LiPON/lithium et k_{0-}^{app} la constante de réaction apparante de l'électrode de lithium formée.

Couplés à ces phénomènes électrochimiques, des phénomènes physico-chimiques et/ou morphologiques peuvent influencer l'intégrité des interfaces au cours du fonctionnement du système. Les microbatteries étant fabriquées par PVD, une disparité de la zone de contact entre les matériaux actifs peut apparaître. Ces fluctuations peuvent être dûes à une réactivité des surfaces dans la zone de plasma, à une diffusion ou réaction chimique thermiquement activées. Durant les phases de charges et de décharges, la quantité de lithium contenue dans l'électrode positive de Li_xCoO_2 va varier (avec $0 \leq x \leq 1$). Cette insertion et désinsertion du lithium dans le LiCoO_2 engendre des changements de phases [38], mais aussi de dimensionnement et de microstructure [39], influençant la morphologie de l'interface. De même, l'électrodépôt du lithium sur le collecteur de cuivre, ainsi que le dépôt et la dissolution du lithium sur l'électrode négative durant les

charges/décharges entraîne des modifications au niveau de l'interface LiPON/lithium. L'ensemble de ces modifications structurales et chimiques des microbatteries tout solide au cours des cycles charge/décharge, rend complexe la caractérisation des couches et interfaces qui les constituent. Dans de tels systèmes, l'utilisation de techniques de caractérisation non destructive permettant de comprendre l'évolution des couches et interfaces est intéressante. La spectroscopie d'impédance électrochimique semble alors être une technique appropriée pour analyser et diagnostiquer l'état d'une microbatterie tout solide après fabrication, et tout au long de son utilisation.

1.5.2 Principe de fonctionnement

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS en anglais) est une technique de caractérisation qui consiste à étudier la fonction de transfert d'un système électrochimique. Pendant une mesure, l'application d'un signal de faible amplitude comme perturbation autour du point de fonctionnement, alors supposé quasi-stationnaire (système à l'équilibre), permet de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps. La figure 1.12 montre cette perturbation électrochimique autour d'un point de fonctionnement. Il est possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation [40].

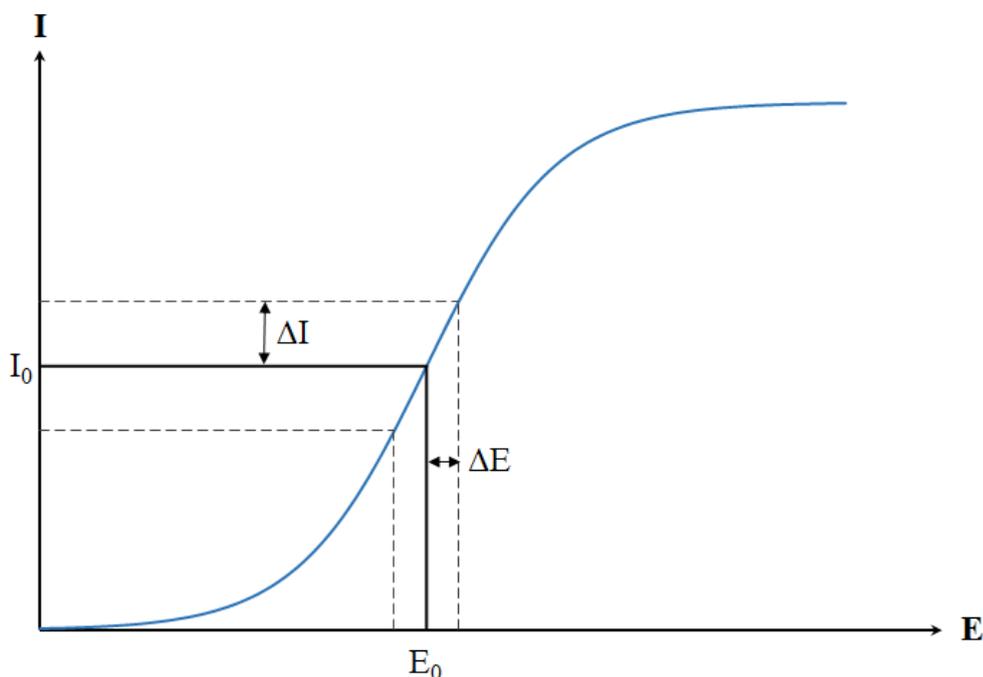


FIGURE 1.12 – Graphique du signal caractéristique d'une perturbation électrochimique autour d'un point de fonctionnement supposé quasi-stationnaire.

En appliquant une perturbation sinusoïdale en potentiel (PEIS : Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) de quelques millivolts d'amplitude autour de la

tension d'équilibre du système, une réponse sinusoïdale de sortie est mesurée. Dans ce cas, la réponse de sortie sera obtenue en courant I_{we} , accompagnée d'un déphasage φ qui dépend des éléments électriques présents au sein du système (cf. figure 1.13) :

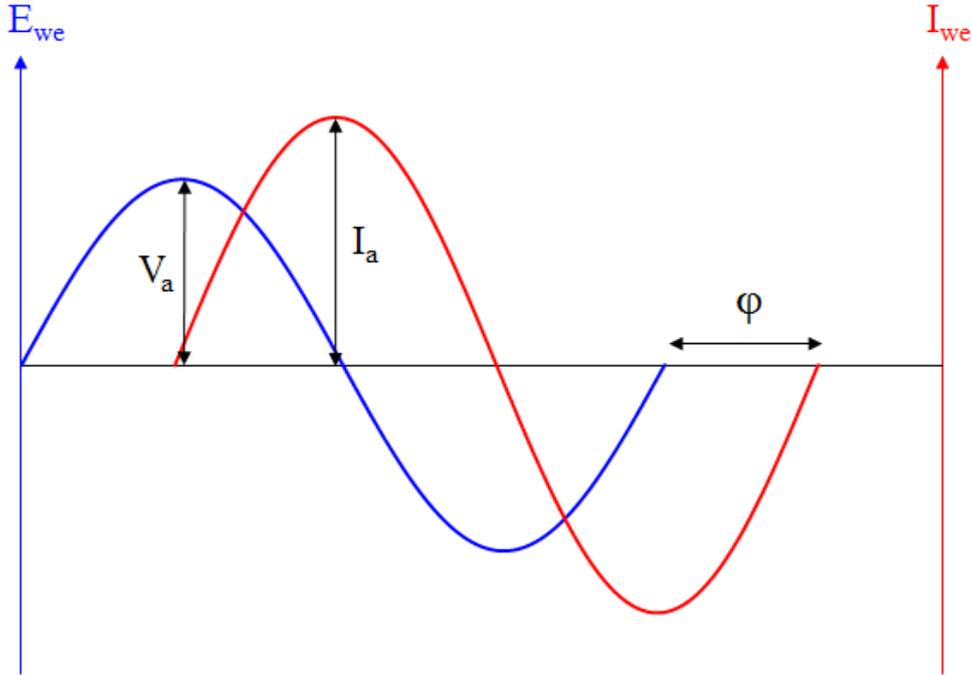


FIGURE 1.13 – Graphique montrant le déphasage entre la perturbation électrique en potentiel E_{we} (signal d'entrée, en bleu) et le signal de sortie en courant I_{we} (en rouge).

Le signal d'entrée et le signal de sortie sont données par les équations suivantes :

$$\text{Signal d'entrée : } E_{we} = E + V_a \sin(\omega t) \quad (1.11)$$

$$\text{Signal de sortie : } I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad (1.12)$$

Avec $\omega = 2\pi f$

Le rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie correspond à l'impédance électrochimique Z et peut s'écrire :

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E + V_a \sin(\omega t)}{I + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (1.13)$$

L'équation 1.14 exprime alors la forme complexe de l'impédance électrochimique :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 \exp^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (1.14)$$

Cette notation permet de reporter la partie imaginaire en fonction de la partie réelle

sur un graphique dans le plan de Nyquist, avec pour mesure en abscisse et en ordonnée :

$$Z' = |Z| \cos(\varphi) \quad (1.15)$$

$$Z'' = |Z| \sin(\varphi) \quad (1.16)$$

Il est important de souligner que cette mesure ne correspond qu'à une seule fréquence. Il est indispensable de répéter ces mesures sur toute une gamme fréquentielle pour pouvoir obtenir un spectre d'impédance électrochimique complet du système étudié.

1.5.3 Paramètres des mesures d'impédance pour les microbatteries Li-Free

Dans cette étude, les paramètres utilisés ont été optimisés pour la technologie lithium-free. Ces paramètres caractéristiques sont les suivants :

- Potentiel de perturbation : $\pm 25\text{mV}$ autour du potentiel d'abandon (à l'état de quasi équilibre),
- Gamme fréquentielle : 1MHz à 10mHz,
- Échantillonnage : 50 points par décade et une mesure par fréquence, soit 400 points par spectre,
- Température de mesure de l'impédance : 30°C .

En effet, les mesures d'impédance répondant à la loi d'ohm $U = ZI$, il est important d'adapter le signal d'entrée en fonction de l'impédance attendue. La perturbation potentiostatique étant très faible, plus la résistance interne de la cellule va être importante, plus l'intensité de courant va elle être faible. Pour ne pas faire sortir le système électrochimique de son état de quasi équilibre, afin d'obtenir des spectres le moins bruité possible, il convient d'appliquer les signaux suivants pour les impédances attendues :

- Impédance comprise entre 0Ω et $50\Omega \rightarrow 10\text{mV}$,
- Impédance comprise entre 50Ω et $8000\Omega \rightarrow 25\text{mV}$,
- Impédance supérieure à $8000\Omega \rightarrow 50\text{mV}$.

Généralement, l'impédance mesurée est comprise dans la gamme de 50Ω et 8000Ω , c'est pourquoi le potentiel de perturbation utilisé pour effectuer les mesures des spectres d'impédance est de $\pm 25\text{mV}$ autour du potentiel d'abandon.

1.5.4 Exploitation des spectres d'impédance

Les spectres d'impédances sont traités à l'aide du logiciel EC-Lab®, édité par Bio-Logic Science Instruments afin d'extraire les caractéristiques électriques (résistances, capacitances...) relatif à l'impédance des microbatteries. Cependant, ces extractions

nécessitent une méthodologie pour obtenir des résultats et comparables pour chaque spectre.

Pour extraire les caractéristiques électriques de ces spectres, il est primordial de commencer par choisir un modèle électrique équivalent traduisant le système étudié. Ce modèle doit être pertinent, les composants électriques doivent correspondre aux phénomènes physico-chimiques présents au sein de la batterie. Les différents composants pouvant être utilisés pour établir un modèle sont donnés en annexe A. Dans notre cas, il est important de noter qu'à la place de capacités réelles (C), l'utilisation de pseudo-capacités (Q) permet de prendre en compte les phénomènes de décentrage des demi-cercles observés sur les spectres d'impédance. Les capacités seront cependant calculées à l'aide de la relation suivante :

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot R^{\frac{1}{\alpha} - 1} \quad (1.17)$$

Avec C la capacité en F, Q la pseudo-capacité en F et le coefficient α sans unité. Les valeurs données dans ce manuscrit seront en capacités réelles obtenues à partir des pseudo-capacités afin de faciliter la lecture.

Une fois le modèle électrique déterminé, il faut sélectionner la zone d'affinement à traiter. Lors de cette étape, il est essentiel de considérer le spectre dans son ensemble. En effet, les constantes de temps des phénomènes électrochimiques présentes dans les microbatteries pouvant être assez proches, il est possible de voir les contributions convoluer. Les seules zones n'étant pas considérées seront, si nécessaire, l'exclusion de points aberrants aux très hautes et très basses fréquences (>700kHz et <100mHz).

C'est seulement après avoir sélectionné le circuit électrique équivalent et la zone du spectre à traiter que le logiciel d'affinement est utilisé. L'algorithme de celui-ci fonctionne en minimisant l'erreur entre la courbe expérimentale et une fonction mathématique déterminée par le circuit équivalent, traduisant le spectre. Les données mesurées et celles affinées n'étant pas rigoureusement les mêmes, l'écart est retranscrit par la valeur χ^2 dont l'expression est la suivante :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_{mes}(i) - Z_{fit}(f_i, mod)|^2}{|Z|} \quad (1.18)$$

Avec $Z_{mes}(i)$ l'impédance mesurée expérimentalement, $Z_{fit}(f_i, mod)$ l'impédance déterminée par affinement en fonction du modèle équivalent imposé et $|Z|$ le module de l'impédance.

Ainsi, quand χ^2 tend vers 0, la fonction affinée s'approche de celle mesurée expé-

rimentalement. Cependant, il convient d'utiliser la valeur $\chi\sqrt{N}$ pour tenir compte du nombre de points et définir une erreur moyenne. Pour que la fonction mesurée soit considérée comme fiable, χ^2 et $\chi\sqrt{N}$ devront être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

1.6 Le cyclage des microbatteries

Les microbatteries vont subir des charges et décharges successives, afin d'analyser par spectroscopie d'impédance leurs évolutions. Pour se faire, l'utilisation de techniques électrochimiques permet d'effectuer ces charges et décharges. Les paramètres choisis, indiqués dans les paragraphes suivants, seront considérés comme références par la suite. La notion de profondeur de décharge (DoD : Depth of Discharge) et d'état de charge (SoC : State of Charge) sont employées pour décrire le pourcentage de charge des batteries, telle que :

$$SoC + DoD = 100\% \quad (1.19)$$

1.6.1 La voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est généralement utilisée pour étudier les réactions d'oxydo-réduction. Les voltammogrammes sont effectués en balayant à vitesse constante, une gamme de potentiel dans un sens, puis dans l'autre. Elles permettent de mettre en évidence les potentiels électrochimiques auxquels les réactions d'oxydo-réduction ont lieu, ainsi que leur réversibilité [41]. Le courant faradique alors mesuré est tracé en fonction du potentiel comme dans la figure 1.14.

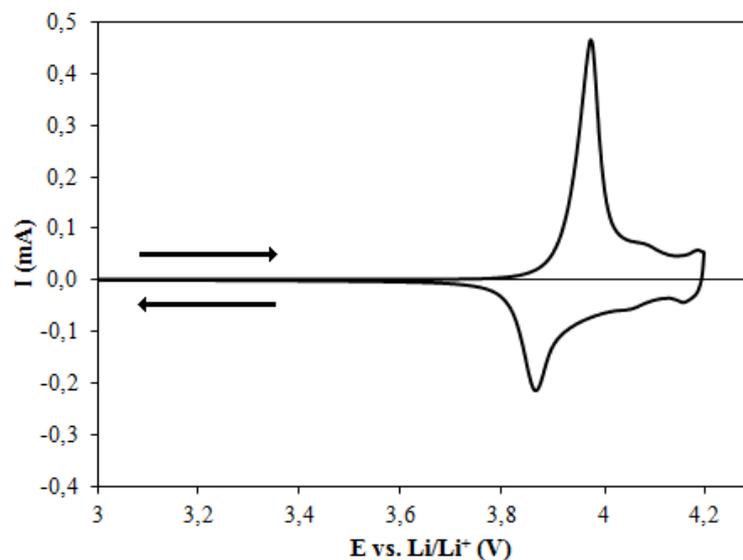


FIGURE 1.14 – Profil type d'un voltammogramme d'une microbatterie Li-Free réalisé à $10\mu\text{V/s}$.

1.6.2 Le cyclage galvanostatique (GCPL)

Le cyclage galvanostatique à potentiel limité est une technique qui consiste à appliquer un courant constant jusqu'à atteindre un potentiel donné. Dans ce cas, on mesure l'évolution du potentiel en fonction du temps (cf. figure 1.15). La notion de «régime de cyclage» correspond à l'intensité de courant appliqué pour effectuer une charge ou une décharge complète de la capacité nominale C de la batterie en n heures. Cette notion est notée C/n ou nC . Par exemple, si la capacité d'une batterie est de 1mAh et qu'on lui applique un régime de $2C$, le courant fixé sera de 2 mA. A l'inverse, si le régime appliqué est de $C/2$, le courant sera alors de 0,5mA. Dans le cas des microbatteries au Li-Free EFL700, la capacité garantie est de 700 μ Ah. Néanmoins, la capacité nominale varie autour de 1mAh, un régime de $1C$ est choisi pour effectuer les décharges galvanostatiques, soit l'application d'un courant de 1 mA. Cependant, la mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free nécessite un protocole de charge particulier, où des courants bien plus faibles pourront être appliqués, avec $I = -30\mu\text{A}$ en décharge et $I = 30\mu\text{A}$ en charge, soit pour un régime de charge d'environ $C/33$.

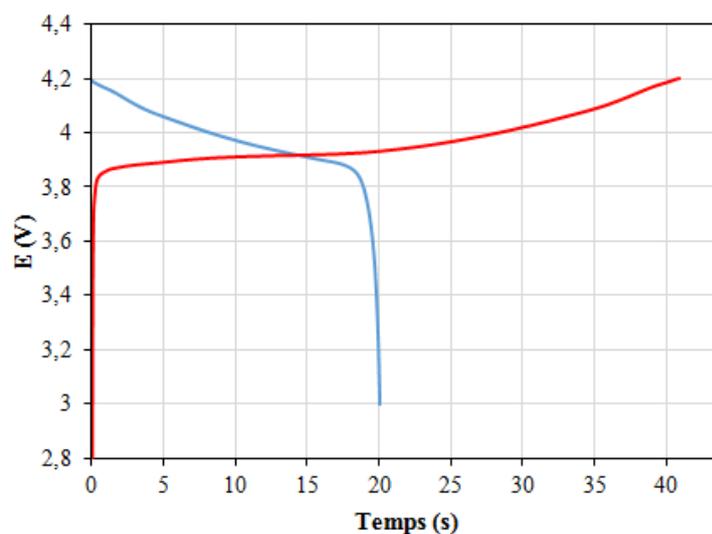


FIGURE 1.15 – Profil type d'une charge et d'une décharge galvanostatique à $30\mu\text{A}$ en charge (courbe rouge) et $-30\mu\text{A}$ en décharge (courbe bleue).

Dans le cadre de cette étude, les paramètres utilisés comme standard ¹ pour le cyclage galvanostatique, effectués uniquement en décharge, sont les suivants :

- Un courant appliqué de -1mA ,
- Un potentiel limite de 3V ,
- Un temps de décharge de 3h limitant l'expérimentation en cas de fuite électronique.

1. Les paramètres utilisés en charge et décharge pour le protocole de mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free seront explicités dans le chapitre 3.

1.6.3 La chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie a pour but de charger les microaccumulateurs en appliquant un potentiel constant correspondant à l'état de charge souhaité jusqu'à atteindre un courant limite. On mesure alors l'évolution du courant faradique en fonction du temps de charge (cf. figure 1.16), une batterie est considérée comme totalement chargée quand ce courant atteint la valeur de $35\mu\text{A}$. Il est possible d'utiliser la CA pour décharger un accumulateur, le courant limite fixé serait alors de $-35\mu\text{A}$. Mais ici, cette technique n'étant utilisée que pour charger les microbatteries, le potentiel appliqué sera exclusivement supérieur au potentiel initial. Pour charger les batteries, le potentiel appliqué sera de 4,2V durant un temps limite de 3h, permettant d'arrêter l'expérience en cas de fuite électronique.

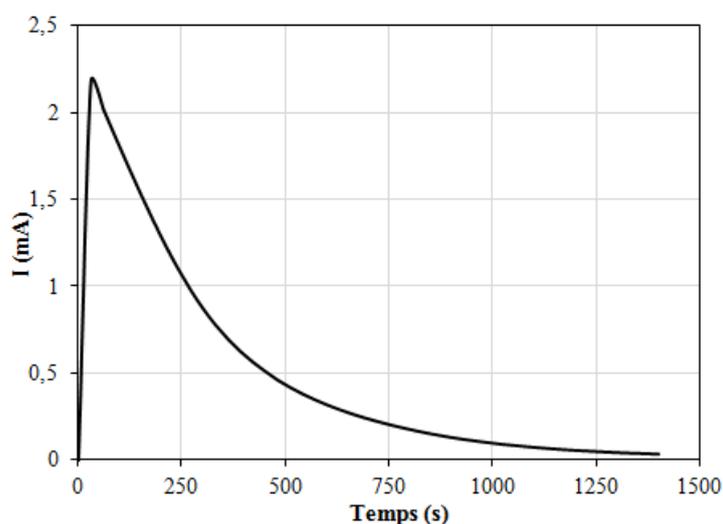


FIGURE 1.16 – Profil type d'une charge par chronoampérométrie s'arrêtant quand un courant limite de $35\mu\text{A}$ est atteint.

1.6.4 Équipement expérimentaux

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat VMP3 de Bio-Logic Science Instruments. Ces testeurs disposent d'une fonction de spectroscopie d'impédance électrochimique et permettent, entre autres, d'effectuer des cycles charge/décharge par CA, GCPL ou CV. L'utilisation du logiciel EC-Lab® sert pour l'exploitation des données expérimentales. Pour contrôler la température de ces mesures, les batteries sont placées dans une enceinte climatique de type LU-113 de chez Espec, pouvant réguler la température sur une gamme de -25°C à 90°C .

1.7 Conclusion

Ce premier chapitre montre l'intérêt croissant porté par les industriels pour trouver des sources d'énergie de plus en plus petites afin de répondre aux besoins de la miniaturation des systèmes électriques. De par ses aspects sécuritaires offrant une grande gamme de potentiel de travail et sa capacité à résister aux procédés de brasure, les microbatteries lithium-free se présentent comme une technologie majeure pour alimenter ces nouveaux objets. Son architecture multicouches déposées par PVD reste relativement simple, mais en fait cependant un système complexe à étudier dû à la présence d'interfaces solide/solide. Cependant, la littérature concernant les micro-accumulateurs reste rare et ciblée principalement sur l'élaboration des différentes couches. Quand à l'état de l'art concernant les accumulateurs Li-Free, il se cantonne à une faible quantité de publications. Pour comprendre le fonctionnement de ces micro-accumulateurs, l'utilisation de techniques électrochimiques comme la spectroscopie d'impédance présente l'avantage d'être non destructive et d'étudier l'évolution des couches et interfaces au cours du cyclage. Une fois la compréhension de ces phénomènes maîtrisée, cette technique impédancemétrique peut servir d'outil de diagnostic pour la production de masse des microbatteries Li-Free EnFilm™ EFL700AF39. Les chapitres suivants présentent la structure de ces microbatteries en sortie de fabrication.

1.8 Références

- [1] A. Volta. *Philosophical transactions of the Royal Society of London, for the year MDCCC - Part. 1 - London*. The Royal Society of London, 1800. [7](#)
- [2] J.W. Ritter and H. Berg. *Entdeckungen zur Elektrochemie, Bioelektrochemie und Photochemie : (1798 - 1809)*. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Deutsch, 1997. [7](#)
- [3] G. Planté. *Recherches sur l'électricité*. Number vol. 1 in *Recherches sur l'électricité*. A. Fourneau, 1879. [7](#)
- [4] Le Petit Parisien : Journal quotidien du soir, 30 avril 1899 p.3. [7](#)
- [5] A.J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz. *Electrochemical Dictionary*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. [7](#), [8](#)
- [6] JO C 266 du 26.9.2006, p.1. [8](#)
- [7] T.A. Edison. Reversible galvanic battery, October 8 1901. US Patent 684,204. [8](#)
- [8] K. Beccu. Accumulator electrode with capacity for storing hydrogen and method of manufacturing said electrode, June 13 1972. US Patent 3,669,745. [8](#)
- [9] www.batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries. [8](#)
- [10] A. Levasseur, B. Pecquennard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, and M. Martin. Microbatteries : Microsources d'énergie en couches minces. *Techniques de l'ingénieur*, 2009. [8](#), [9](#)
- [11] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and C.F. Luck. Thin film battery and method for making same, August 16 1994. US Patent 5,338,625. [8](#)
- [12] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jelisson Jr., and F.X. Hart. A stable thin-film lithium electrolyte : Lithium phosphorus oxynitride. *J. Electrochem. Soc.*, 144 :524–532, 1997. [8](#)
- [13] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, and B. Wang. Thin-film lithium batteries. *New Trends in Electrochemical Technology : Energy Storage Systems in Electronics*, 2000. [8](#)
- [14] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, and J. Ubrig. Microbattery technology overview and associated multilayer. *Applied Surface Science*, 256S :S54–S57, 2009. [8](#)
- [15] W.M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis, 2012. [9](#), [14](#)
- [16] S. Larfaillou. *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide*. These, Université Paris Sud, 2015. [9](#)

- [17] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier, and P. Vinatier. Microgénérateur : Micropiles et microbatteries. *Techniques de l'ingénieur*, 1998. [10](#)
- [18] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.*, 15(6) :783–789, 1980. [10](#)
- [19] J.B. Goodenough and K. Mizuchima. Electrochemical cell with new fast ion conductors, November 24 1981. US Patent 4,302,518. [10](#)
- [20] N. Martin and F. Le Cras. Procédé d'évaluation de l'autodécharge d'un accumulateur au lithium, July 26 2012. WO Patent App. PCT/FR2012/000,028. [10](#)
- [21] T. Kyotani, H. Nishihara, and S. IWAMURA. Matériau composite SiC, son procédé de fabrication et électrode, March 7 2013. WO Patent App. PCT/JP2012/072,273.
- [22] M. Yue, F. Wang, H. Yan, M. Deng, and J. Xue. Matériau composite à carbone dur pour l'électrode négative de batteries lithium-ion, et son procédé de préparation, December 22 2011. WO Patent App. PCT/CN2010/077,329. [10](#)
- [23] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates. Lithium-Free thin-film battery with in situ plated Li anode. *J. Electrochem. Soc.*, 147(2) :517–523, 2000. [11](#), [14](#), [19](#)
- [24] S. Larfaillou and D. Guy-Bouyssou. Putting into service of a lithium ion battery, November 12 2015. US Patent 2015 0,325,878. [11](#)
- [25] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, and J.B. Bates. Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON) : High-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics. *J. of Power Sources*, 81-82 :27–32, 09 1999. [14](#)
- [26] www.megaleecher.net/Smart_Credit_Cards. [16](#)
- [27] www.generation-nt.com/novartis-alcon-alphabet-verily-google-lentille-intelligente-actualite-1935921.html. [17](#)
- [28] www.kickstarter.com/projects/1655017763/cst-01-the-worlds-thinnest-watch?lang=fr. [17](#)
- [29] www.generation-nt.com/stmicroelectronics-teh-capture-energie-capteurs-actualite-1176931.html. [18](#)
- [30] www.frontedgetechnology.com. [19](#)
- [31] www.globenewswire.com/news-release/2015/10/16/776877/0/en/Oakridge-Global-Energy-Solutions-Announces-Plans-to-Produce-Commercial-Thin-Film-Solid-State-Lithium-Batteries.html. [19](#)

- [32] www.infinitepowersolutions.com. 19
- [33] Infinite Power Solution technical white paper. All solid state thin film battery for cell phones, tablets, and futures devices. *Organic free*, IPS, 2012. 19
- [34] www.cymbet.com. 19
- [35] www.news.panasonic.com/global/press/data/2016/09/en160929-8/en160929-8.html. 20
- [36] www.i-ten.fr. 20
- [37] www.myfrenchstartup.com/fr/levee-de-fonds-startup-iten/2017/05/22/104124. 20
- [38] J.N. Reimers and J.R. Dahn. Electrochemical and in situ X-Ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 139 :2091–2097, 8 1992. 22
- [39] K. Kishida, N. Wada, Y. Yamaguchi, K. Tanaka, H. Inui, Y. Iriyama, and Z. Ogumi. Improvement of battery performance by surface modification of crystalline solid electrolyte for all solid-state lithium batteries. *Acta Materiala*, 55 :4713–4722, 14 2007. 22
- [40] J.P. Diard, B.L. Gorrec, and C. Montella. *Cinétique électrochimique*. Collection Méthodes. Hermann, 1996. 23
- [41] F. Bedioui. Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale. *Techniques de l'ingénieur*, 1999. 27

Chapitre 2

Etude des couches et interfaces

Sommaire

2.1 Introduction	36
2.2 L'électrode positive : LiCoO₂	36
2.2.1 Caractéristiques d'une électrode positive pour les microbatteries Li-Free	36
2.2.2 Structure cristalline	37
2.2.3 Propriétés électrochimiques	41
2.2.4 Synthèse du LiCoO ₂ par dépôt sous vide	44
2.2.5 Caractérisation physique et chimique	45
2.3 L'électrolyte : Le LiPON	52
2.3.1 Caractéristiques de l'électrolyte	52
2.3.2 Propriétés électrochimiques	53
2.3.3 Synthèse du LiPON	54
2.3.4 Profil de concentration de la couche de LiPON	54
2.3.5 Caractérisation électrique	55
2.4 Le collecteur de cuivre, amorce de l'électrode négative	60
2.4.1 Caractéristiques du collecteur de courant à l'électrode négative	60
2.4.2 Caractérisation physique et chimique	60
2.4.3 De l'interface LiPON/Cu à l'interface LiPON/Li	65
2.5 Conclusion	69
2.6 Références	71

2.1 Introduction

LE deuxième chapitre de ce manuscrit se concentre sur l'étude des éléments individuels composant les microbatteries EnFilm™. En effet, avant de comprendre le fonctionnement détaillé d'une microbatterie Li-Free, il semble primordial de connaître les propriétés caractéristiques de chacune des couches la composant, ainsi que les interfaces présentes dans ce système. Pour cela, l'utilisation de cellules électrochimiques particulières, couplée à des références bibliographiques, vont permettre d'établir une synthèse sur les différentes couches actives et sur l'interface entre l'électrolyte solide et l'électrode négative, avant et après formation de celle-ci. De plus, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique sur les différentes couches composant une batterie Li-Free va permettre d'identifier les caractéristiques de ces éléments actifs.

2.2 L'électrode positive : LiCoO_2

2.2.1 Caractéristiques d'une électrode positive pour les microbatteries Li-Free

Pour rappel, les microbatteries Li-Free en sortie de fabrication sont dépourvues de lithium métallique. Durant la première charge, le lithium contenu dans l'électrode positive va se déposer électrochimiquement sur le collecteur de cuivre pour former l'électrode négative. L'électrode positive utilisée doit donc présenter un potentiel élevé vis à vis du lithium, dans le but d'avoir une densité énergétique importante une fois la batterie formée. De même, une électrode positive doit à la fois être un bon conducteur ionique et électronique. Le matériau d'insertion doit présenter une bonne diffusion des ions lithium. De plus, les évolutions structurales du matériau au cours des cycles charge/décharge ne doit pas altérer ses propriétés pour ne pas engendrer une perte des performances de la batterie. Parmi les matériaux servant comme électrode positive, les oxydes de métaux de transition, tels que TiS_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou encore V_2O_5 sont couramment utilisés grâce aux avantages qu'ils présentent (potentiel élevé vis à vis du lithium, structure bi ou tridimensionnelle favorable à la diffusion des ions Li^+ au sein de la structure). Parmi ces matériaux, le dioxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) présente le potentiel de fonctionnement le plus élevé, allant de 3V à 4,5V avec une capacité spécifique de 140mAh.g^{-1} [1]. Cet oxyde métallique à l'avantage d'avoir une bonne conductivité ionique à température ambiante de l'ordre de 10^{-3}S.cm^{-1} [2]. Depuis la démonstration de la réversibilité de l'intercalation du lithium dans le dioxyde de cobalt en 1980 par l'équipe de John B. Goodenough [3], ce matériau fait aujourd'hui l'objet de nombreuses études, ce qui explique le choix fait par STMicroelectronics de l'intégrer dans ses microaccumulateurs.

2.2.2 Structure cristalline

Le LiCoO_2 existe sous différentes formes cristallines essentiellement induites par les conditions de dépôt de ce matériau. En effet, la température joue un rôle primordial dans la cristallisation du dioxyde de cobalt lithié permettant d'obtenir deux phases distinctes. La première phase, dite «basse température» (LT- LiCoO_2), est synthétisée entre 400°C et 600°C et possède une structure cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ dérivant d'une structure spinelle ($\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$) [4]. Cette phase peut être décrite comme une structure type NaCl constituée de plans de lithium et de cobalt, où les ions Li^+ et Co^{3+} se substituent partiellement de façon désordonnés [5], séparés par des plans d'atomes d'oxygène.

La seconde structure phase, dite «haute température» (HT- LiCoO_2), est synthétisée à partir de 600°C et possède une structure rhomboédrique indexée dans le groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{m}$ [6]. Elle peut être décrite comme un empilement de type ABC ABC des atomes d'oxygène formant des plans, où les ions Li^+ et Co^{3+} viennent se positionner alternativement sur les sites octaédriques. Cette structure lamellaire est représentée par une maille hexagonale de paramètres $a = 2,82\text{\AA}$ et $c = 14,06\text{\AA}$ et possède une densité théorique de $5,06\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7]. La figure 2.1 montre les représentations spatiales de ces deux structures.

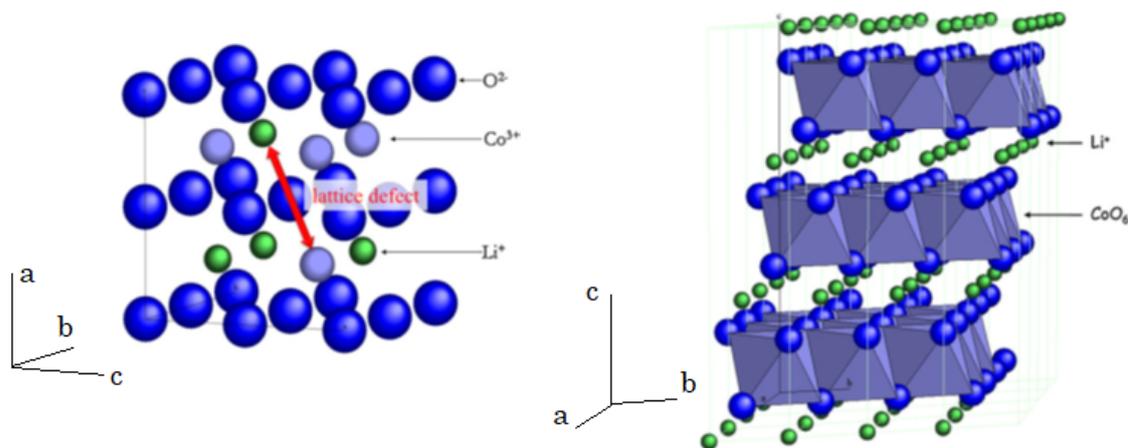


FIGURE 2.1 – Modélisation de la structure cristalline du LiCoO_2 selon le groupe d'espace [8]. A gauche, le LT- LiCoO_2 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) et à droite, le HT- LiCoO_2 ($\text{R}\bar{3}\text{m}$).

Mais la structure du HT- LiCoO_2 est sensible à l'état de lithiation du matériau d'insertion. En effet, la délithiation des ions Li^+ va induire une répulsion entre atomes d'oxygène, chargés négativement, qui ont alors tendance à déstabiliser les plans $[\text{CoO}_2]$ et à s'éloigner le long de l'axe c [9]. De cette augmentation du paramètre de maille c résulte une diminution du paramètre a , créant une nouvelle phase hexagonale [10]. Ainsi la phase hexagonale (I) présente pour un état de lithiation du Li_xCoO_2 tel que $x = 1$ donne naissance à une phase hexagonale (II) quand $x < 0,90$. Ces deux phases coexistent jusqu'à $x = 0,78$, valeur en deçà de laquelle la phase hexagonale (I) disparaît et laisse place à la phase hexagonale (II). Puis la structure hexagonale (II) est remplacée par une structure monoclinique à $x = 0,51$. Cette phase subsistera jusqu'à $x = 0,45$ puis laissera à nouveau

place à une phase hexagonale (II). Contrairement aux autres phases, celle-ci entraîne des dommages irréversibles sur le fonctionnement du matériau, engendrés par le déplacement des ions $\text{Co}^{3+/4+}$ dans l'espace interfeuillelet provoquant une contraction de la maille suivant l'axe c . Les variations des paramètres a et c , ainsi que la variation volumique en fonction du taux de lithiation et des différentes phases du HT- LiCoO_2 sont présentées dans la figure 2.2.

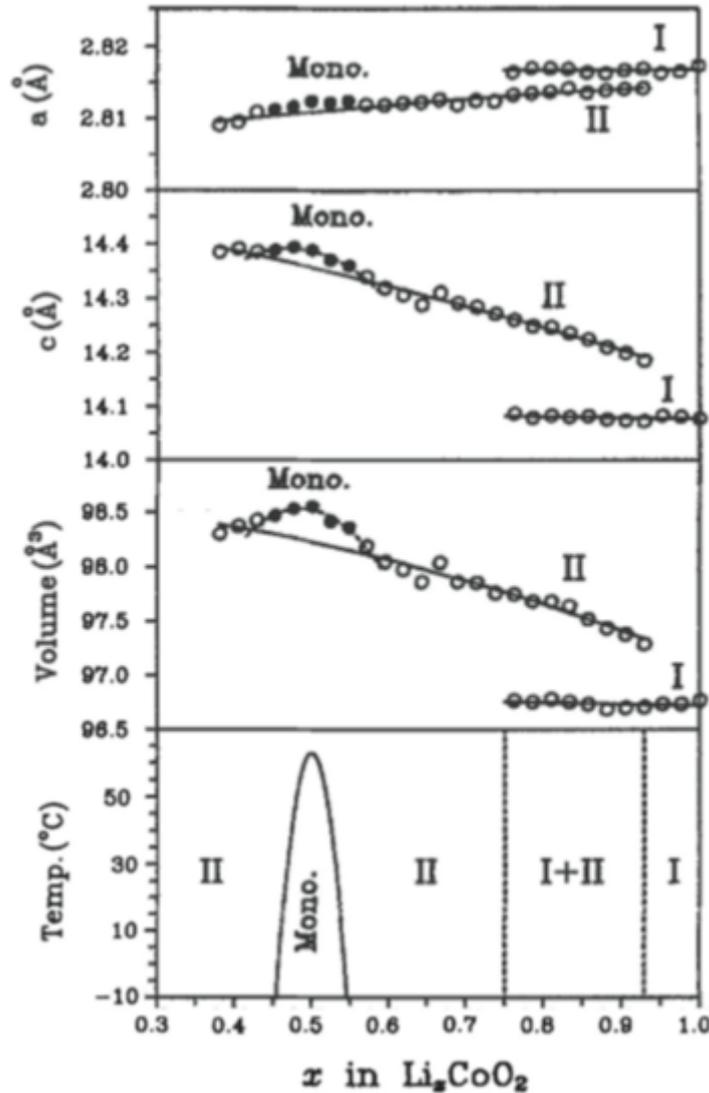


FIGURE 2.2 – Variation des paramètres de maille a (a) et c (b), du volume (c) et des phases présent (d) du HT- Li_xCoO_2 en fonction du taux de lithiation [6].

Il est alors possible de relier le taux de lithiation de ce matériau d'insertion aux potentiels de transitions de phases (cf. tableau 2.1). Ainsi, la structure du HT- LiCoO_2 dépend de son état de lithiation et est étroitement liée au potentiel de fonctionnement de l'électrode.

Phase	Potentiel (V vs. Li ⁺ /Li)	x dans Li _{x} CoO ₂
Hexagonale (I)	3 < E < 3,93	0,93 < x < 1
Hexagonale (I + II)	3,93	0,75 < x < 0,93
Hexagonale (II)	3,93 < E < 4,05	0,55 < x < 0,75
Monoclinique	4,05 < E < 4,2	0,45 < x < 0,55
Hexagonale (II)	4,2 < E < 4,5	0,22 < x < 0,45

TABEAU 2.1 – Tableau récapitulatif des potentiels de transitions de phases du HT-Li _{x} CoO₂ relié au taux de lithiation [6].

Les deux structures de LiCoO₂ diffèrent en diffraction des rayons X par le dédoublement des pics caractéristiques. En effet, dans le cas du système cubique Fd3m (LT-LiCoO₂), le plan (222) se dissocie en (006) et (012), et le pic (440) se scinde en (018) et (110) dans la phase hexagonale du système R $\bar{3}$ m (HT-LiCoO₂), comme le montre la figure 2.3. Cependant, plusieurs études utilisant des électrolytes liquides ont révélé que le HT-LiCoO₂ se converti irréversiblement en LT-LiCoO₂ au cours des multiples insertions et désinsertions des ions Li⁺ [11; 12]. Ces deux structures étant assez proches, il est donc difficile de les distinguer aisément à l'aide de la diffraction par rayons X.

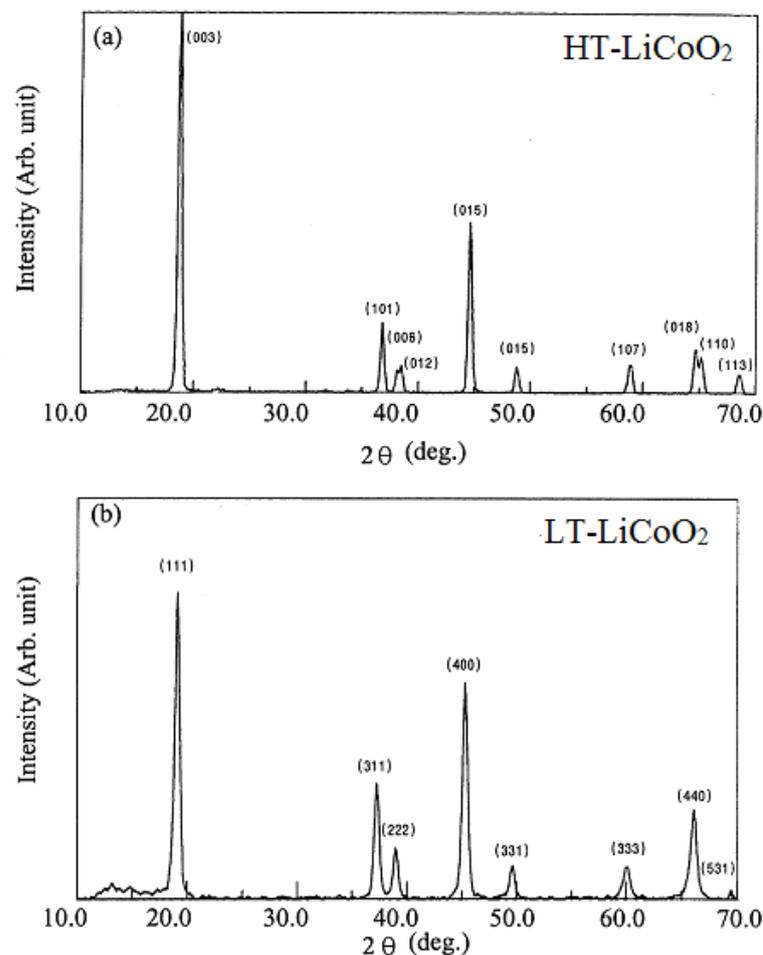


FIGURE 2.3 – Diagramme de diffraction des rayons X de LiCoO₂ de structure R $\bar{3}$ m (a) et Fd3m (b) [13].

En définitive, l'utilisation de la spectroscopie Raman présente l'avantage de fournir une signature caractéristique spécifique à chaque phase, dépendant de leurs structures cristallines et de leurs compositions chimiques. De plus, cette technique vibrationnelle permet de détecter la présence d'oxyde de cobalt Co_3O_4 ¹, impureté fréquemment rencontrée durant la synthèse du LiCoO_2 . Pour la phase cubique de LT-LiCoO_2 , le spectre Raman présentera quatre bandes bien distinctes à 449cm^{-1} , 484cm^{-1} , 590cm^{-1} et 605cm^{-1} . Pour une structure hexagonale de HT-LiCoO_2 , le spectre ne sera constitué que de deux bandes caractéristiques à 487cm^{-1} et 597cm^{-1} . Les spectres caractéristiques de ces deux phases sont représentés dans la figure 2.4.

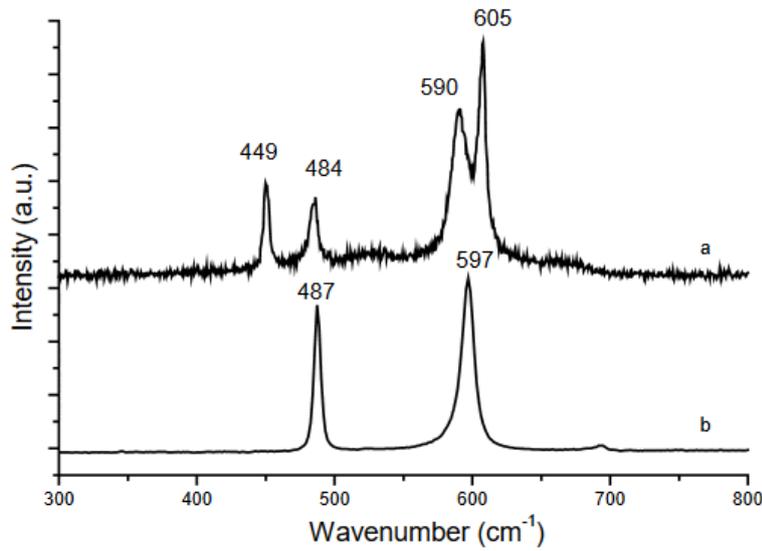


FIGURE 2.4 – Spectre Raman caractéristique d'un film de LT-LiCoO_2 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (a) et de HT-LiCoO_2 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (b) [14].

1. Les bandes caractéristiques d'un spectre Raman de Co_3O_4 sont situées à 197cm^{-1} , 485cm^{-1} , 524cm^{-1} , 622cm^{-1} , et 692cm^{-1} .

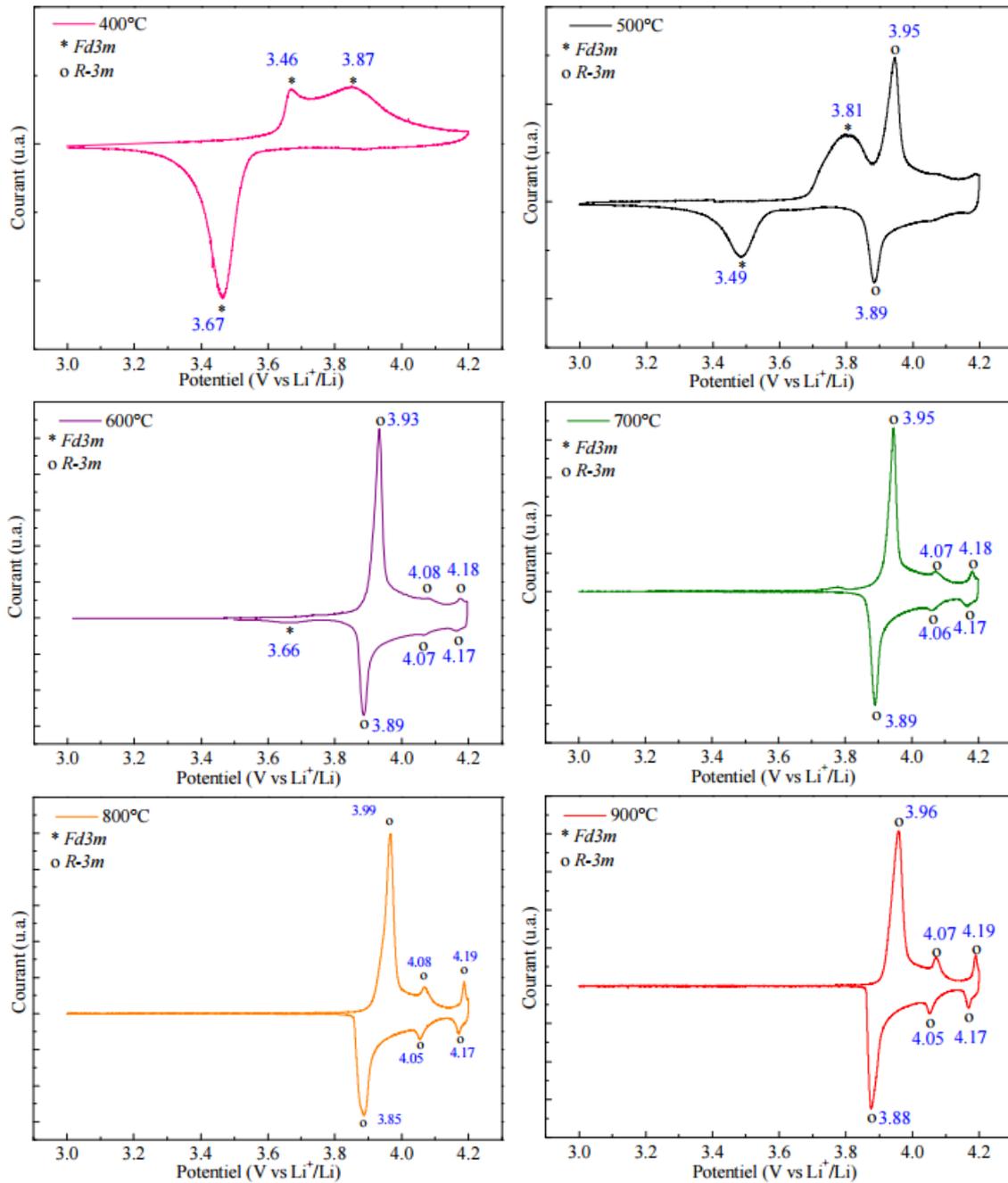


FIGURE 2.6 – Voltammogrammes d'électrodes de LiCoO_2 synthétisées entre 400°C et 900°C à $5\mu\text{V/s}$ [16].

la diffusion du lithium dans le matériau hôte. Dans la littérature, on retrouve quatre orientations préférentielles [17; 23; 24] (cf. figure 2.7). D'après les travaux de Xie [18], l'orientation (104) présente une meilleure diffusion du lithium que l'orientation (003). Cependant, d'autres études montre que les électrodes orientées (003) donnent de meilleures propriétés en cyclage que l'orientation (104) [23; 24]. Cette différence entre les deux orientations proviendrait du phénomène de diffusion des ions lithium se faisant dans les joints de grains, et non dans les grains [17]. Les plans de lithium étant perpendiculaires au sens de diffusion, il est plus favorable de diffuser par les joints de grain pour minimiser les contraintes volumiques au sein du matériau. Cette caractéristique offrirait une meilleure réversibilité de l'insertion/désinsertion du lithium. Dans ce cas, il est important de minimiser la taille des grains, ceux-ci ayant un rôle limitant dans la diffusion des ions Li^+ .

Ainsi, il sera possible de compléter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des données bibliographiques recueillies, et de ce fait, déterminer les performances attendues pour nos microbatteries Li-Free EnFilmTM.

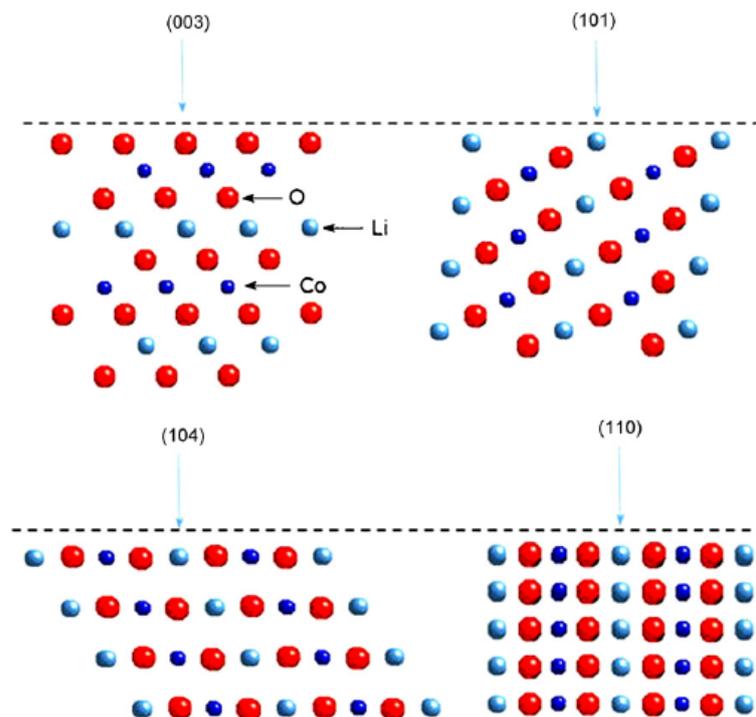


FIGURE 2.7 – Illustration de la diffusion des ions de lithium en fonction de l'orientation cristalline des grains de LiCoO_2 . Les traits en pointillé représentent la surface du collecteur de courant et la flèche la direction du courant appliquée au microaccumulateur [23].

2.2.4 Synthèse du LiCoO_2 par dépôt sous vide

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser une électrode de LiCoO_2 (synthèse par voie solide, sol-gel, hydrothermale...), mais les plus couramment utilisées pour les microbatteries sont les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) par pulvérisation cathodique radio-fréquence et par dépôt laser pulsé (PLD). Dans le cas des microbatteries produites par STMicroelectronics, cette synthèse est effectuée par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Le LiCoO_2 à déposer se présente sous la forme d'une cible, connectée à un générateur et jouant le rôle de cathode. En vis-à-vis, un substrat servant d'anode est relié à la terre. Une tension élevée est ensuite appliquée à la cible, de manière à créer un fort champ électrique entre les deux électrodes. Puis, de l'argon introduit en faible quantité dans l'enceinte va être ionisé par l'effet de la décharge. Il se forme alors un plasma d'ions et d'électrons. Les ions Ar^+ vont venir bombarder la cible et arracher les atomes de celle-ci, pour venir se déposer sur le substrat. Un magnétron, constitué d'aimants et placé sous la cible, permet d'intensifier la formation du plasma et ainsi d'augmenter la vitesse de dépôt (cf. figure 2.8).

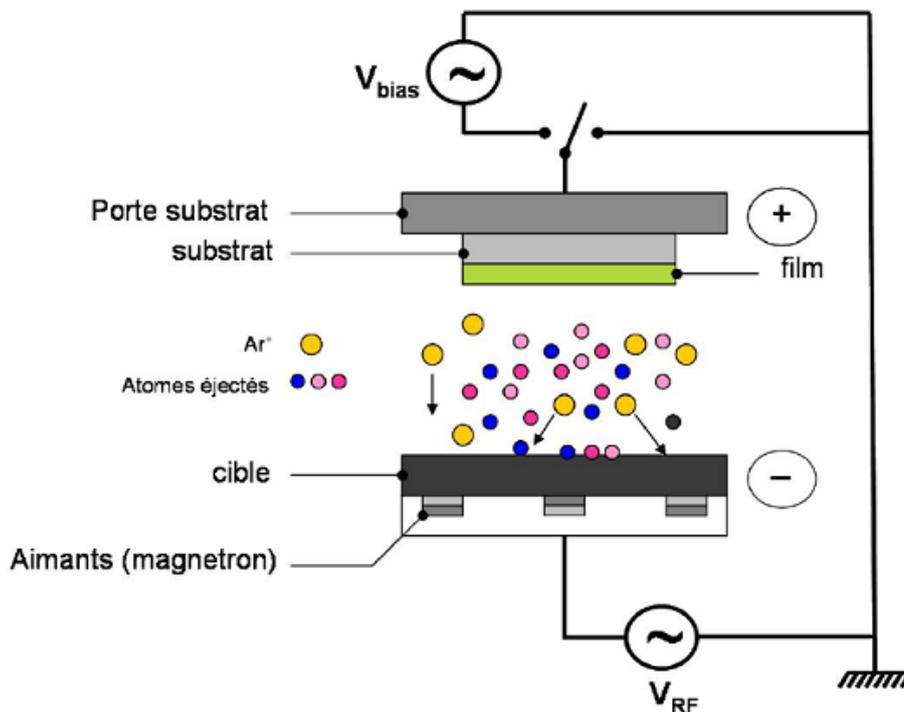


FIGURE 2.8 – Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique radio-fréquence [25].

Durant le procédé de dépôt, le substrat est chauffé à 300°C . Cette température ne permettant pas d'avoir un LiCoO_2 bien cristallisé, il est nécessaire d'effectuer un recuit à 620°C pendant 10h. Ainsi, ce recuit permet d'obtenir la phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$. L'épaisseur de LiCoO_2 d'une microbatterie EFL700AF39 est d'environ 8 à $9\mu\text{m}$.

2.2.5 Caractérisation physique et chimique

Les électrodes de LiCoO_2 utilisées pour les microbatteries Li-Free EnfilmTM, ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques physico-chimiques. La partie suivante présente les résultats obtenus.

Cristallinité de l'électrode positive

Comme expliqué précédemment, l'utilisation de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman sont nécessaires pour déterminer précisément les phases cristallines présentes dans la couche de LiCoO_2 . Les mesures ont été effectuées sur des électrodes de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur après recuit. La figure 2.9 obtenue expérimentalement par DRX montre la cristallisation du HT- LiCoO_2 , avec la présence de deux pics à 38° , (006) et (012), et deux autres vers 66° , (018) et (110). Ce diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique de la phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ orientée (003).

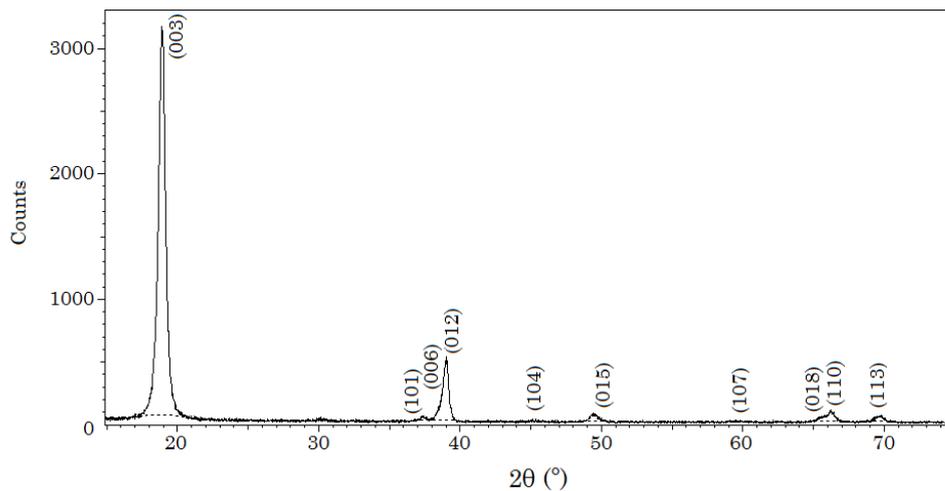


FIGURE 2.9 – Diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode de LiCoO_2 de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur.

La spectroscopie Raman, effectuée sur la tranche d'une microbatterie en sortie de fabrication au niveau du LiCoO_2 , montre des résultats similaires (*cf.* figure 2.10). La présence de deux pics caractéristiques à 487cm^{-1} et 597cm^{-1} est représentative de la structure $\text{R}\bar{3}\text{m}$, confirmant les résultats obtenus par DRX. De plus, les mesures faites sur la tranche permettent d'analyser le matériau dans son épaisseur. Le LiCoO_2 est constitué de la phase $\text{R}\bar{3}\text{m}$ sur l'ensemble de l'électrode.

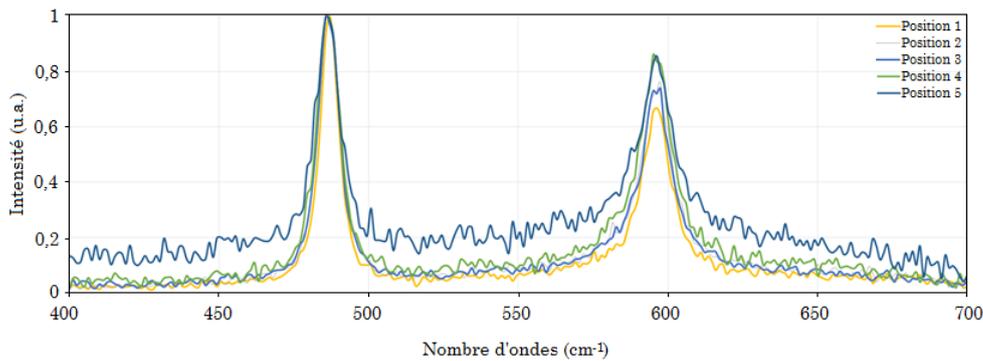


FIGURE 2.10 – Spectre Raman de la couche de LiCoO_2 d'une microbatterie Li-Free sortie de fabrication. Les mesures sont effectuées sur la tranche au niveau de l'électrode positive tout les $1,5\mu\text{m}$.

Rugosité du LiCoO_2

Pour assurer le bon fonctionnement des microbatteries, la rugosité du film mince de LiCoO_2 doit être compatible avec les dépôts des couches effectuées a posteriori. Si la rugosité est trop importante, l'uniformité du dépôt de l'électrolyte LiPON et du collecteur de cuivre seront impactées. La microscopie à force atomique (AFM) permet de mesurer l'état de surface des films minces utilisés comme électrodes positives. Afin de comprendre l'influence de l'épaisseur sur la rugosité de la couche déposée, plusieurs épaisseurs de LiCoO_2 ont été étudiées. Les mesures ont été faites sur un substrat en céramique, sur lequel est déposé le collecteur de platine, puis la couche de LiCoO_2 . Ainsi, après recuit, les résultats obtenus peuvent être comparés à la rugosité réelle que possède une électrode positive de microbatterie EnFilmTM, prenant en compte les effets de rugosité induit pas les couches inférieures (défauts de structure, effet planarisant de la surface...).

La figure 2.11 présente la cartographie obtenue pour différentes épaisseurs de LiCoO_2 . Elle montre une augmentation de la taille moyenne des grains corrélée avec l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode. Cette augmentation est provoquée par la croissance coloniale du LiCoO_2 . Cependant, même si une épaisseur de LiCoO_2 plus importante permet d'avoir une quantité de lithium disponible plus élevée, l'augmentation de la taille des grains va quant à elle, entraver la diffusion du lithium. Les valeurs de la taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur de l'électrode sont données dans le tableau 2.2.

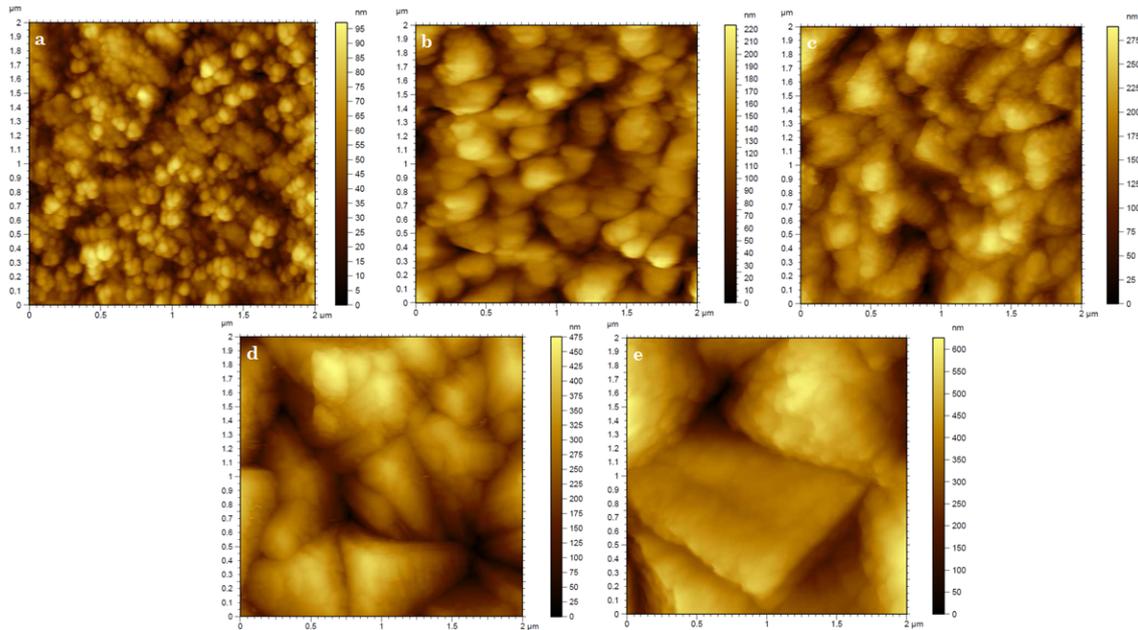


FIGURE 2.11 – cartographie par AFM en mode contact de la surface d'une électrode de LiCoO_2 à des épaisseurs de $0,6\mu\text{m}$ (a), $2\mu\text{m}$ (b), $4\mu\text{m}$ (c), $8\mu\text{m}$ (d) et $20\mu\text{m}$ (e).

De plus, le dimensionnement de la taille des grains va jouer un rôle prépondérant dans la rugosité de la structure (*cf.* tableau 2.2). Une électrode de faible épaisseur, possédant de nombreux grains de petites dimensions présente une rugosité faible, avec une amplitude inférieure à la centaine de nanomètre. A l'inverse, une électrode possédant des grains de plus grandes tailles va avoir une rugosité plus importante, avec une forte amplitude de pics. C'est le cas pour une électrode de $20\mu\text{m}$ d'épaisseur, présentant une amplitude maximale de pic de plus d' $1\mu\text{m}$. Si cette amplitude est trop grande, elle peut générer des discontinuités de la couche de l'électrolyte nécessaire au bon fonctionnement de l'accumulateur.

Épaisseur du LiCoO_2	$0,6\mu\text{m}$	$2\mu\text{m}$	$4\mu\text{m}$	$8\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$
Taille moyenne d'un grain	31nm	163nm	261nm	417nm	916nm
Rugosité moyenne	12,8nm	30,1nm	62nm	82nm	217nm
Rugosité RMS	15,7nm	37,8nm	69nm	109nm	269nm
Amplitude moyenne	51,5nm	64,8nm	185nm	219nm	780nm
Amplitude maximale	74,6nm	154,7nm	256nm	520nm	1324nm
Surface développée (surface réelle de $1\mu\text{m}^2$)	$1,410\mu\text{m}^2$	$1,414\mu\text{m}^2$	$1,633\mu\text{m}^2$	$1,827\mu\text{m}^2$	$1,688\mu\text{m}^2$

TABLEAU 2.2 – Paramètres caractéristiques de différentes épaisseurs d'électrode de LiCoO_2 .

Néanmoins, une forte amplitude permet une augmentation de la surface développée. Cette augmentation de surface a pour conséquence d'accroître la surface d'échange possible entre l'électrode positive et l'électrolyte, favorisant le transfert des ions Li^+ .

Cependant, la surface développée est maximale pour une électrode de $8\mu\text{m}$, puis diminue à plus forte épaisseur. La coalescence des grains dans le cas des fortes épaisseurs de LiCoO_2 diminuant significativement leurs nombres et par conséquent, la surface développée.

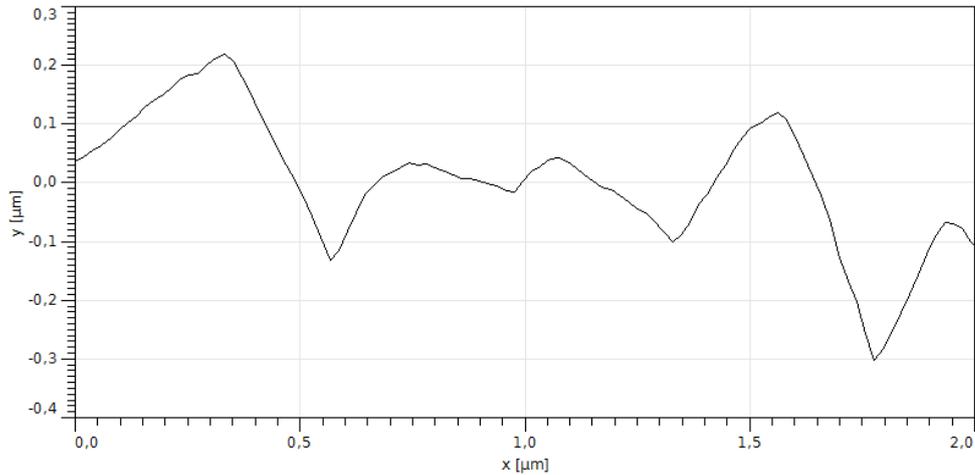


FIGURE 2.12 – Topographie par AFM en mode contact d'une électrode de LiCoO_2 de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur.

On comprend alors l'utilité de déposer une couche d'environ $8\mu\text{m}$ d'épaisseur, permettant une augmentation de la surface développée et de la quantité de lithium disponible pour les microbatteries, tout en limitant les influences néfastes que peuvent avoir la rugosité sur les capacités de l'électrode. La figure 2.12 montre la topographie d'une électrode de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur, présentant une amplitude maximale de 500nm avec une surface développée qui est quasiment doublée.

Potentiel de surface

La microscopie à force de sonde Kelvin (KFM) est une technique de microscopie à force atomique sans contact permettant de déterminer le potentiel d'une surface. Le mode haute définition (HD-KFM) proposé par CSI Instruments, est un mode KFM à monopasse optimisé qui permet de faire une cartographie de la surface étudiée à très haute sensibilité, améliorant significativement la résolution. Dans le cas d'une électrode de LiCoO_2 , les grains présentent un potentiel de surface plus élevé que les joints de grains (*cf.* figure 2.13).

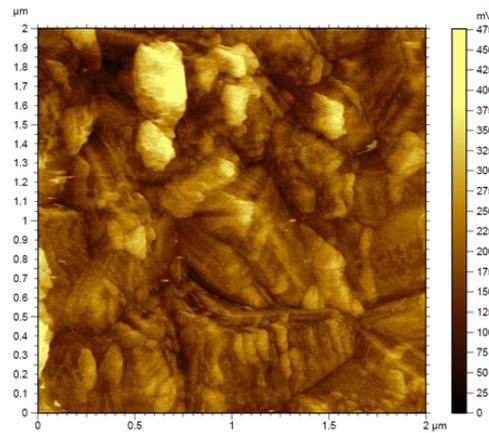


FIGURE 2.13 – Cartographie par HD-KFM de la surface d’une électrode de LiCoO_2 de $8\mu\text{m}$ d’épaisseur.

Dans le cas où les électrodes de LiCoO_2 sont de faibles épaisseurs, la présence de petits grains augmente considérablement la quantité de joints de grain et leur épaisseur (cf. figure 2.14). Cette morphologie se traduit par une hétérogénéité importante du potentiel de surface. Comme vu précédemment, la taille des grains augmente avec l’épaisseur de l’électrode, réduisant ainsi la quantité et la dimension des joints de grain. Ces différences de morphologie entraînent une augmentation du potentiel de surface et de son homogénéité avec l’épaisseur de l’électrode.

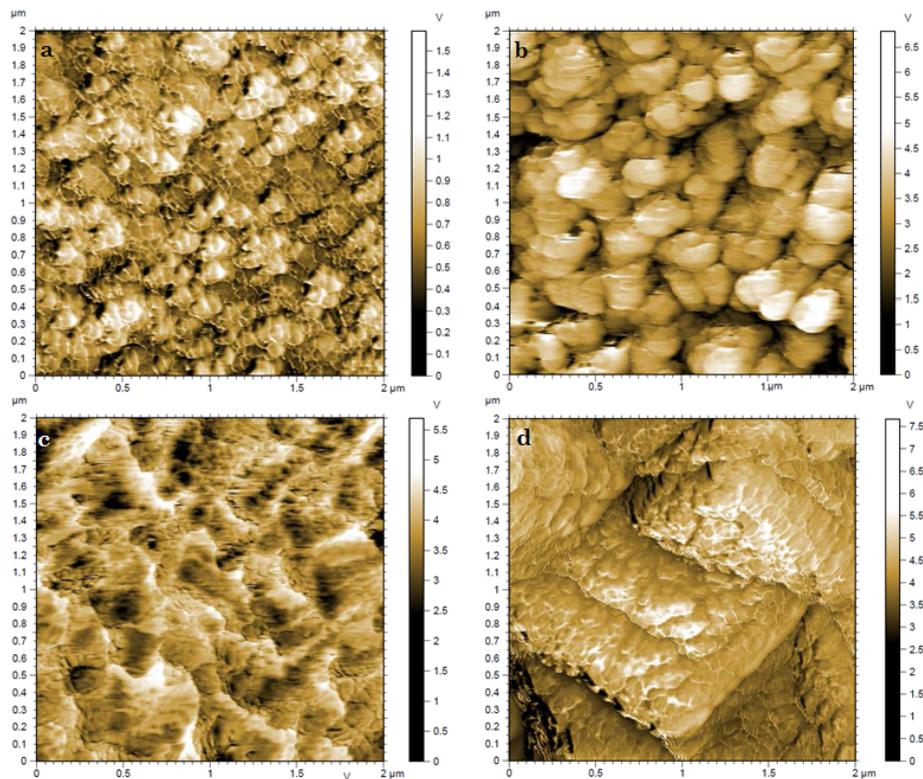


FIGURE 2.14 – Cartographie par HD-KFM de la surface d’une électrode de LiCoO_2 à des épaisseurs de $0,6\mu\text{m}$ (a), $2\mu\text{m}$ (b), $4\mu\text{m}$ (c) et $20\mu\text{m}$ (d).

Morphologie de la structure interne

La microscopie électronique à balayage (MEB) dans le cas des microbatteries permet d'observer la morphologie interne de la couche de LiCoO_2 après une section transverse par polissage ionique. La figure 2.15 montre un accumulateur Li-Free en sortie de fabrication. La croissance colonnaire du LiCoO_2 est visible et le matériau présente des discontinuités. Comme observé par AFM, ces résultats décrivent l'influence des joints de grains au sein même de la couche, formant des cavités entre les colonnes. De plus, à proximité du LiPON le matériau présente une zone plus sombre. Une couche interfaciale de composition chimique différente en LiCoO_2 se forme à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$.

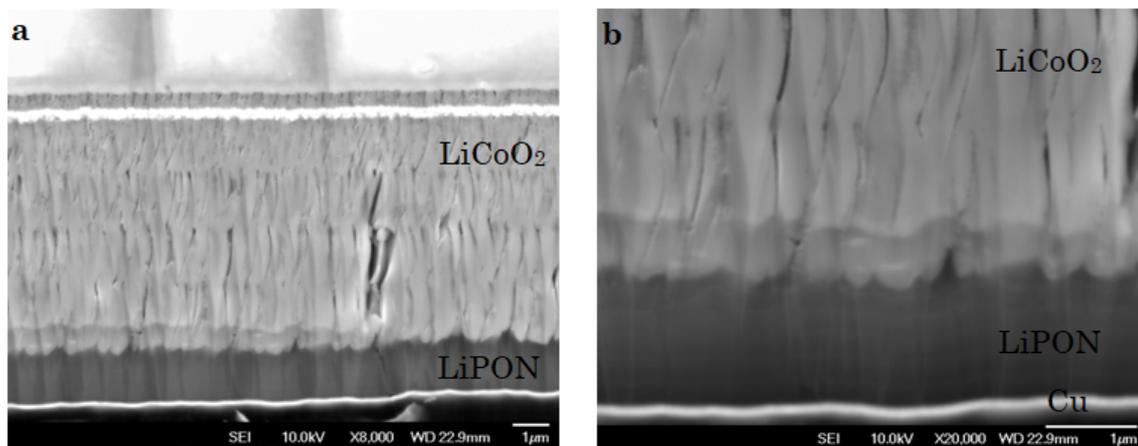


FIGURE 2.15 – Images MEB des couches d'une coupe de microbatterie Li-Free sortie de fabrication (a) et d'un agrandissement de la zone où le LiCoO_2 présentant une différence de phase à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ (b).

Répartition chimique du film mince de LiCoO_2

Afin de connaître la répartition chimique la couche de LiCoO_2 dans l'ensemble de son épaisseur, des analyses de répartitions élémentaires ont été menées par microscopie Auger à balayage (SAM). La figure 2.16 montre les résultats de cette analyse de répartition chimique. La distribution du lithium se situe sur la structure colonnaire du matériau, avec un gradient de concentration plus élevée du côté de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. La répartition du cobalt est elle aussi localisée sur l'ensemble de la structure colonnaire. La concentration en oxygène est uniforme sur toute l'épaisseur de l'électrode. Dans l'ensemble, les plans CoO semblent assez homogènes. Le lithium est réparti sur ces plans avec une concentration plus importante côté LiPON, potentiellement due à une interaction chimique avec l'électrolyte. Il est important de souligner que le collecteur de platine apparaît sur le spectre du lithium en raison d'une transition Pt_{MIV} d'énergie

proche de celle du Li_{KVV} .

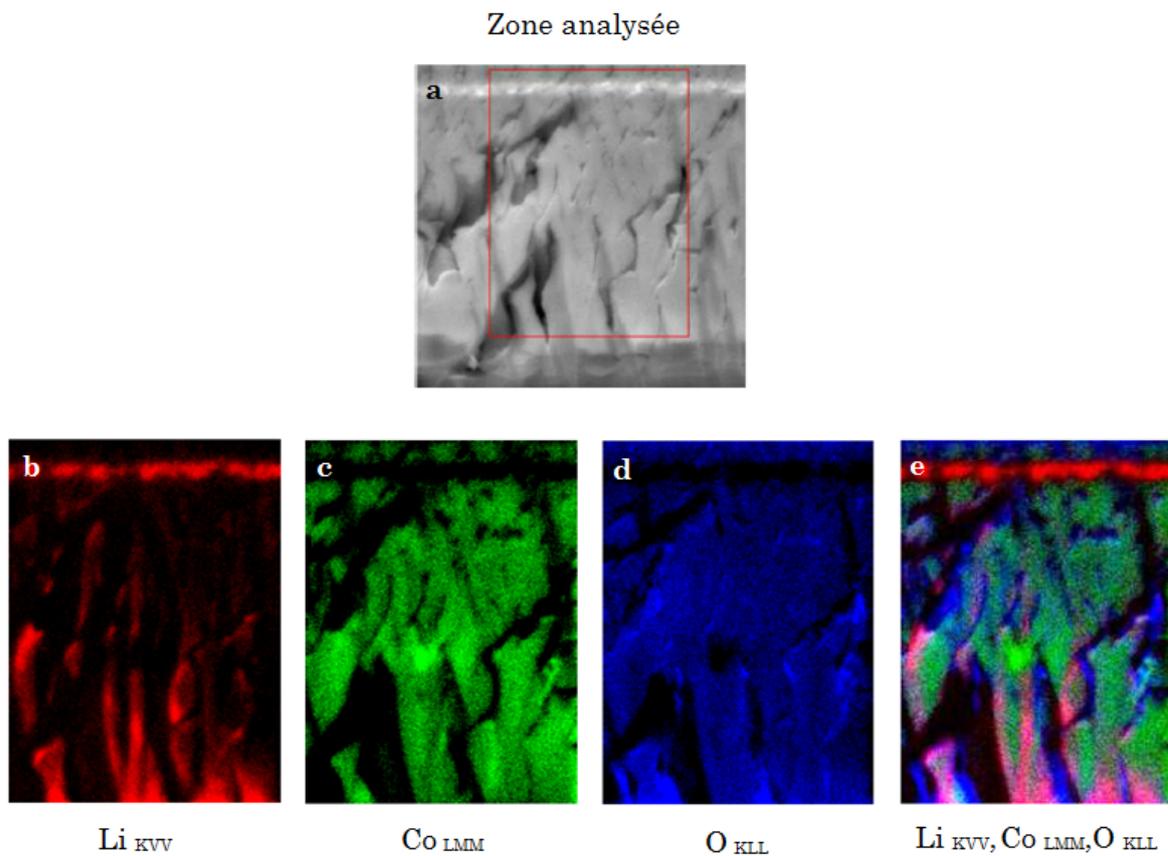


FIGURE 2.16 – Analyse SAM de la couche de LiCoO_2 d'une coupe de microbatterie EnFilm™ Li-Free (e). La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB (a). La répartition de Li_{KVV} est donnée en rouge (b), de Co_{LMM} en vert (c) et de O_{KLL} en bleu (d).

2.3 L'électrolyte : Le LiPON

2.3.1 Caractéristiques de l'électrolyte

Le rôle d'un électrolyte dans un accumulateur est d'assurer le transport ionique entre les électrodes. Il doit avoir une excellente conductivité ionique, favorisant la migration des ions, tout en étant un bon isolant électrique, afin d'éviter les phénomènes d'auto-décharge. De plus, son domaine de stabilité électrochimique doit être compatible avec les potentiels de fonctionnement utilisés pour l'accumulateur, afin de ne pas dégrader les performances de celui-ci. Il doit aussi posséder une bonne compatibilité chimique et mécanique avec les matériaux d'électrodes utilisés [26]. Cet électrolyte peut-être sous forme liquide ou solide. Dans le cas des microbatteries Li-Free EnFilm™, le choix d'un électrolyte solide a été privilégié, de par les nombreux avantages qu'ils présentent sur les électrolytes liquides. En effet, dans un objectif de miniaturation des batteries, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'obtenir des épaisseurs plus fines et de minimiser le poids des accumulateurs. Cela permet également de réduire les risques d'explosion ou d'inflammation, en minimisant la formation de dendrites, par rapport à un accumulateur au lithium utilisant un électrolyte liquide. Bien que les électrolytes liquides présentent une meilleure conductivité ionique, l'engouement vers la miniaturisation du stockage de l'énergie a permis l'élaboration d'électrolytes solides plus performant. Parmi ces électrolytes solides, les verres conducteurs ioniques montrent des propriétés intéressantes, notamment celui de pouvoir être déposés en couches minces par PVD. Ces solides amorphes, généralement composés de chalcogénures (oxydes, sulfures, séléniures...) sont couplés à des modificateurs de réseau (comme Li_2O , Li_2S ...). Ces modificateurs, en coupant les chaînes du réseau forment des charges négatives qui, compensées par les cations du modificateur, permettent une mobilité ionique dans la matrice [27]. D'autre part, il est possible d'ajouter des composés de dopage (LiI , Li_2SO_4 ...), possédant le même cation que le modificateur de réseau, qui a pour vocation d'augmenter le nombre de porteurs de charges mobiles afin d'améliorer la conductivité ionique [28]. Cependant, l'utilisation d'un verre conducteur ionique limite la quantité d'ions Li^+ mobiles pouvant participer à la diffusion. C'est pourquoi la conductivité ionique de ces matériaux est étroitement liée à la concentration d'ions lithium présents dans le matériau et à leur mobilité dans le réseau vitreux [29].

Les premiers accumulateurs tout solide en couches minces datent du début des années 1980 et utilisaient un électrolyte solide de LiSBO [30]. Par la suite, les études proposant des verres conducteurs ioniques se sont multipliées, proposant des électrolytes solides tel que le LiSiPO [31], le LiPO [32], le LiPON [33], le LiSiPON [34], le LiSON [35]... Dans le cas des microbatteries Li-Free EnFilm™, l'électrolyte qui sera utilisé est le LiPON.

2.3.2 Propriétés électrochimiques

Les premières études portant sur le LiPON datent du début des années 1990, quand Bates et son équipe ont observé que l'ajout d'azote se substituant à l'oxygène dans le réseau vitreux du LiPO améliorerait significativement les performances de l'électrolyte [32]. Cet ajout d'azote permet ainsi d'augmenter la conductivité ionique d'un facteur 30 à 50 [33]. Ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses recherches sur ce matériau, en faisant l'un des électrolytes le plus communément utilisé pour les microbatteries, avec différentes compositions chimiques de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (telles que $2,6 < x < 3,5$, $1,9 < y < 3,8$ et $0,1 < z < 1,3$ [36–39]). Ainsi, le tableau 2.3 montre les principales propriétés de deux compositions chimiques de LiPON comparée à d'autres grandes familles d'électrolytes solides prometteurs élaborés en couches minces. Les deux compositions de LiPON présentent les meilleures conductivités ioniques.

Electrolyte	Potentiel de stabilité (E vs. Li^+/Li)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
$\text{Li}_{2,7}\text{PO}_{3,9}$ [32]		$0,07\cdot 10^{-6}$	0,84
$\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,9}\text{N}_{0,17}$ [32]	0-5,5V	$2,2\cdot 10^{-6}$	0,56
$\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ [33]	0-5,5V	$3,3\cdot 10^{-6}$	0,54
$\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ [34]	0-5,5V	$1,2\cdot 10^{-6}$	0,48
$\text{Li}_{0,29}\text{S}_{0,28}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,09}$ [35]	0-5,5V	$2\cdot 10^{-6}$	0,47

TABLEAU 2.3 – Propriétés de quelques électrolytes solides. La conductivité ionique est donnée pour 25°C.

Cette caractéristique provient de la formation de deux types de liaisons phosphore-azote se substituant aux liaisons phosphore-oxygène, comme représentées dans la figure 2.17 [40]. Même si ce phénomène réduit le nombre d'ions Li^+ mobiles par la formation de liaisons pontantes au sein du verre², il permet d'augmenter la mobilité de ces ions en diminuant la longueur des chaînes phosphatées par la substitution de l'oxygène par l'azote.

De plus, le LiPON possède une grande fenêtre de stabilité de potentiel, allant de 0V jusqu'à 5,5V. Il possède également une résistivité électronique supérieure à $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, limitant fortement l'autodécharge à moins de 5% par an et une énergie d'activation bien inférieure au LiPO, facilitant l'amorçage de la diffusion ionique au sein de l'électrolyte.

2. La formation de liaisons covalentes simples (-o-) à la place de doubles liaisons (=o) produit un réseau formateur au sein du matériau vitreux. On parle alors d'oxygènes pontants, empêchant la formation de liaisons ioniques oxygène/lithium contrairement aux oxygènes non pontants [41].

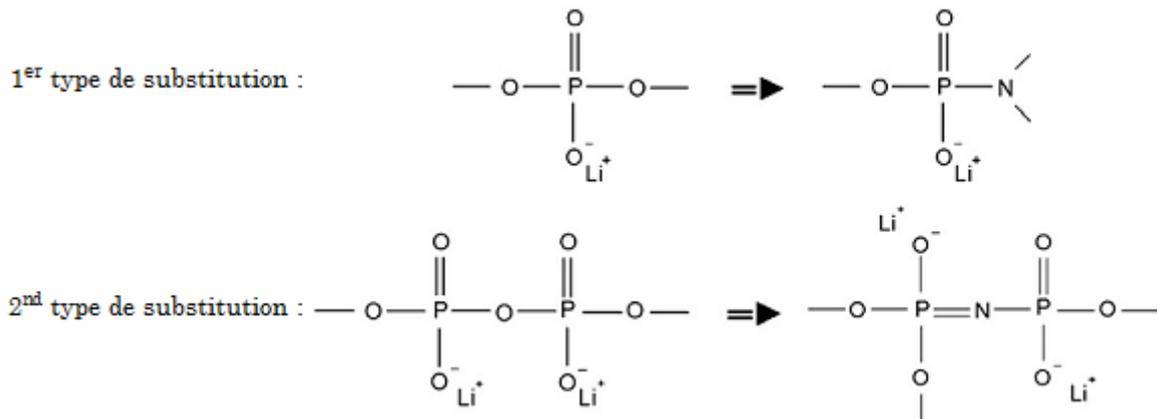


FIGURE 2.17 – Représentation semi-développée des deux formes de substitution de l’oxygène par l’azote dans la structure d’un électrolyte LiPON [42].

2.3.3 Synthèse du LiPON

Dans le cas de cette étude, le dépôt de LiPON est effectué sous vide par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Pour cela, l’utilisation d’une cible obtenue par frittage de poudre de Li_3PO_4 , couplée à un gaz réactif d’azote permet d’obtenir le composé LiPON. De cette manière, en faisant varier la pression partielle dans l’enceinte, il est possible de contrôler la concentration d’azote ajoutée au réseau vitreux et d’obtenir un film amorphe et homogène en composition. Cette méthode présente l’avantage de former des couches denses et adhérentes, ainsi qu’une bonne répétabilité de dépôt de couches comparée aux autres techniques de PVD. L’épaisseur de LiPON d’une microbatteries Li-Free EnFilmTM est d’environ 1,7 μm .

2.3.4 Profil de concentration de la couche de LiPON

La figure 2.18 représente le profil de profondeur du LiPON. Pour obtenir ces résultats, la surface d’une microbatterie a été découpée à l’aide d’un faisceau d’ions Ar^+ de manière à permettre l’analyse par spectrométrie des électrons d’Auger (AES) des éléments présents et leur proportion sur toute l’épaisseur de la couche. Une fois la couche de cuivre retirée, les éléments de Li, P, O, N, Cu et C sont mesurés. Le phosphore et l’azote sont homogènes en concentration sur l’ensemble de la couche, avec des densités atomiques respectives d’environ 35% et 18%. La proportion en oxygène tend à augmenter au fur et à mesure que l’on se rapproche de la couche de LiCoO_2 passant de 25% à 31%. A l’inverse, la proportion en lithium tend à diminuer, passant de 18% à 12%. Il est à noter que les échantillons étudiés présentent une très faible contamination en Cu et C sur l’ensemble de la couche de LiPON.

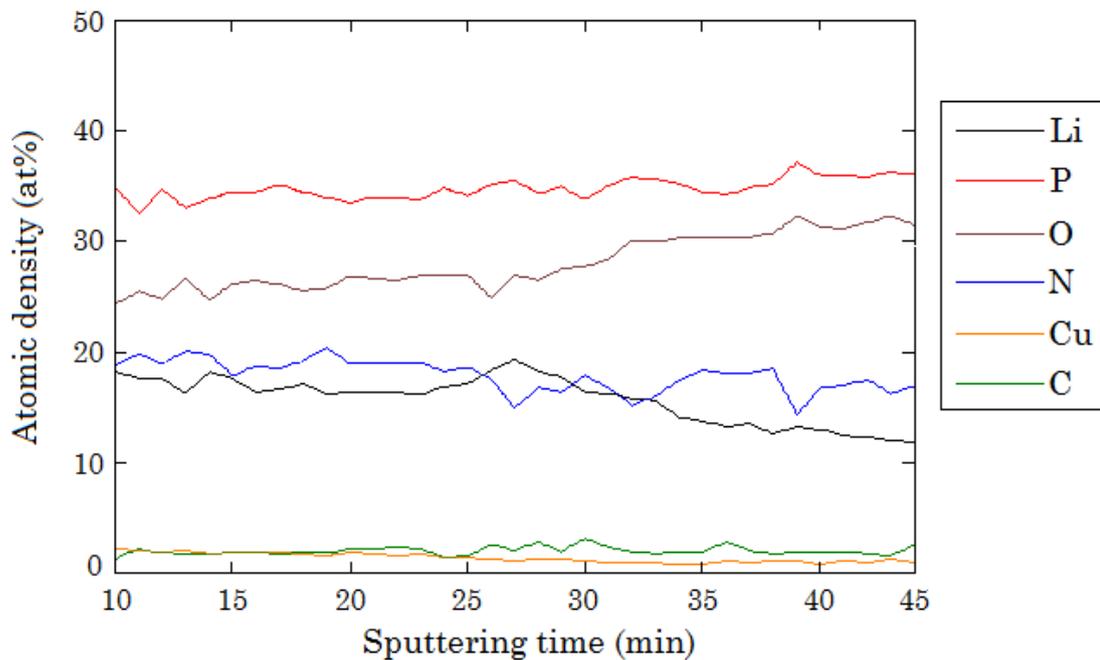


FIGURE 2.18 – Profil de profondeur montrant la concentration en pourcentage atomiques des éléments présents dans la couche de LiPON en fonction du temps de décapage.

2.3.5 Caractérisation électrique

Dans le but de caractériser électriquement l'électrolyte LiPON, nécessaire à la compréhension comportementale d'une microbatterie, cette couche est étudiée à l'aide de cellules métal-isolant-métal (MIM). Afin de ne pas créer un signal relatif au métal, il est essentiel que celui utilisé ne présente aucune réaction électrochimique pouvant perturber les mesures effectuées. Le platine comme collecteur de courant pour la fabrication des cellules électrochimiques permet de s'affranchir de ces contraintes et d'étudier le LiPON jouant le rôle de l'isolant électrique. Dans ce cas, la structure est dite à «électrodes bloquantes» car les deux électrodes empêchent toute réaction électrochimique durant l'application d'une charge, ne permettant que la migration ionique des ions Li^+ accompagnée d'une accumulation de charges aux interfaces métal/électrolyte. Ainsi, les MIM produites auront l'architecture présentée en figure 2.19.

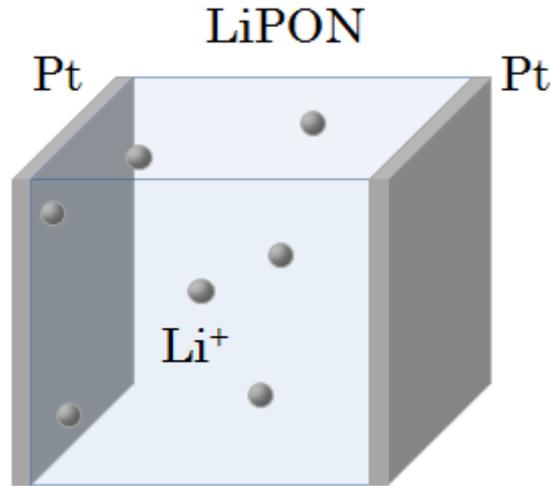


FIGURE 2.19 – Représentation schématique d'une cellule MIM en Pt/LiPON/Pt pour la caractérisation électrochimique de l'électrolyte solide.

Spectre d'impédance d'une cellule MIM

Quand une perturbation potentiostatique est appliquée aux bornes de l'électrolyte, il se produit un déplacement des charges mobiles qui vont s'accumuler aux interfaces LiPON/Pt de la cellule. Le spectre d'impédance alors obtenu se présente sous la forme d'un demi-cercle accompagné d'une remontée capacitive, comme présenté sur la figure 2.20. Chaque contribution de ce diagramme donne une information sur la cellule MIM étudiée.

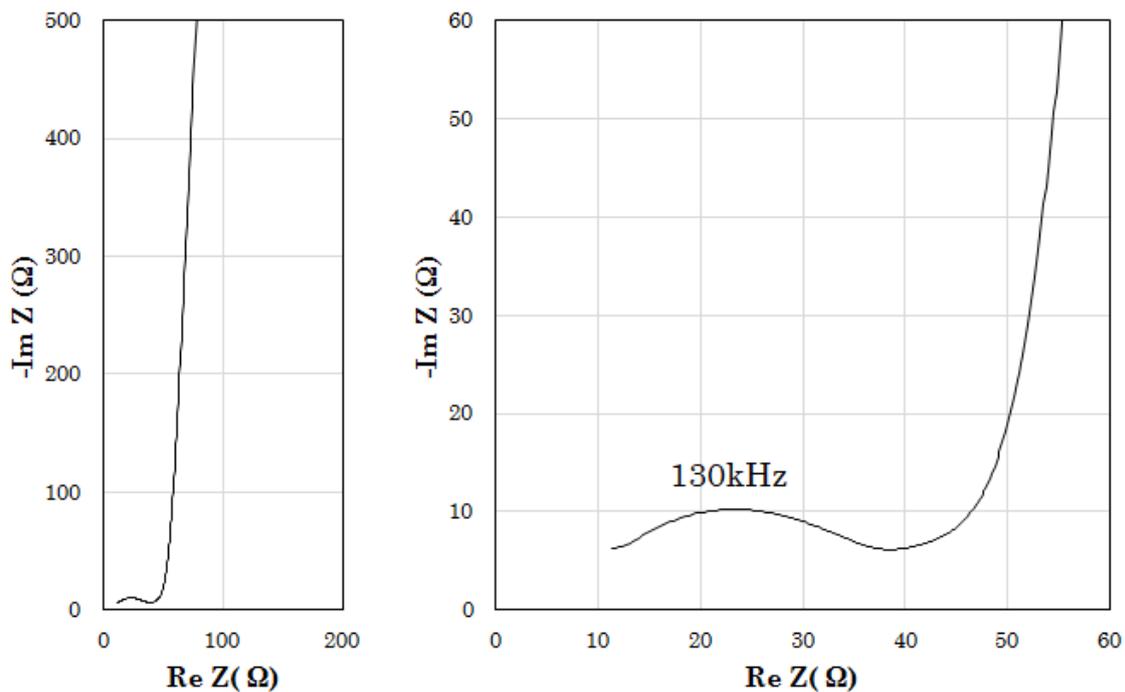


FIGURE 2.20 – Diagramme de Nyquist d'une cellule MIM Pt/LiPON/Pt à 30°C.

Ainsi, il est possible d'assimiler le comportement de la cellule à des composants électroniques élémentaires, formant un circuit électrique équivalent et traduisant la réponse électrochimique à la mesure impédancemétrique. Dans ce cas, le circuit électrique est composé d'une résistance à haute fréquence R_{HF} exprimant les phénomènes électroniques entre les collecteurs et le câblage de l'appareil de mesure, suivi d'une résistance R_{LiPON} en parallèle d'une pseudo-capacitance Q_{LiPON} , modélisant les phénomènes de transports ioniques présent dans la couche de LiPON, puis d'un condensateur C_{acc} , représentant l'accumulation de charge à la surface des électrodes de platine. Le circuit électrique équivalent est donné sur la figure 2.21

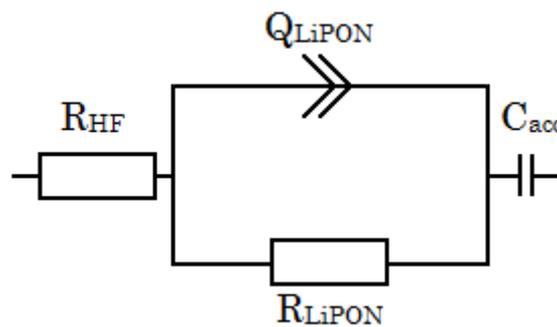


FIGURE 2.21 – Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour les MIM Pt/LiPON/Pt.

L'utilisation de ce circuit électrique équivalent permet d'affiner les valeurs du diagramme de Nyquist obtenu et ainsi, d'extraire les caractéristiques électriques de ces spectres en utilisant les règles établies dans le premier chapitre. Les spectres donnés dans la figure 2.22 sont obtenus pour une gamme de température allant de -20°C à 40°C .

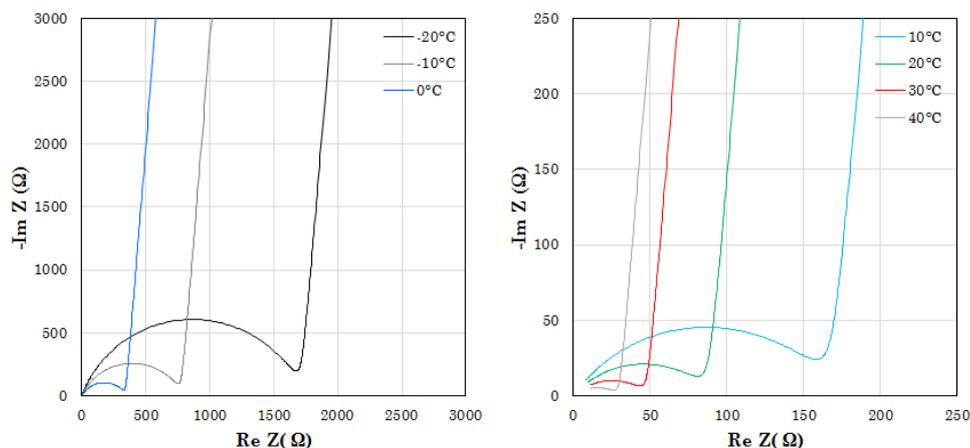


FIGURE 2.22 – Diagramme de Nyquist des MIM Pt/LiPON/Pt de -20°C à 40°C affiné par le circuit électrique équivalent établi.

Propriétés électrochimiques de l'électrolyte

Dans un premier temps, les paramètres de résistance et de capacitance sont extraits par affinement des spectres d'impédance. A partir de ces grandeurs physiques, il est possible de relier la résistance de l'électrolyte à sa conductivité ionique :

$$R_e = \frac{e}{\sigma_i S} \quad (2.1)$$

Avec R_e la résistance de l'électrolyte en Ω , e l'épaisseur de l'électrolyte en μm , σ_i en S.cm^{-1} et S en cm^2 .

Ainsi, la conductivité ionique peut être extrapolée à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma_i = \frac{e}{R_e S} \quad (2.2)$$

De plus, la conductivité ionique ainsi déterminée permet d'extraire des informations sur l'amorçage de diffusion des ions Li^+ au sein de la couche de LiPON. En caractérisant l'impédance des MIM sur une gamme de température, il est possible de remonter à l'énergie d'activation qui est reliée à la conductivité ionique par la loi d'Arrhénius :

$$\sigma_i = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Avec σ_0 le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation en eV, k_B la constante de Boltzmann égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et T la température en K.

La résistance du LiPON étant dépendante à la température, l'utilisation de l'énergie d'activation permet de déterminer les propriétés intrinsèques à l'électrolyte en fonction de la température.

De la même manière que la résistance est corrélée à la conductivité ionique, la capacitance mesurée en impédance est reliée à la permittivité relative de l'électrolyte, et renseigne sur la réponse physique donnée par le matériau à l'application du potentiel. Autrement dit, cette valeur traduit les propriétés isolantes que possède le LiPON. La capacitance est donnée par la formule :

$$C_e = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2.4)$$

Avec C_e la capacitance de l'électrolyte en F, ϵ_r la permittivité relative, sans unité et supérieur à 1, ϵ_0 la permittivité dans le vide égal à $8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

D'où l'équation 2.5, donnant la permittivité relative telle que :

$$\varepsilon_r = \frac{C_e e}{\varepsilon_0 S} \quad (2.5)$$

Ainsi, en effectuant des mesures d'impédance sur les MIM, il est possible de connaître les valeurs caractéristiques de la résistance, de la capacitance, de la conductivité ionique, de l'énergie d'activation et de la permittivité relative. Ces valeurs vont permettre d'avoir des informations fiables concernant la couche de LiPON, pouvant être utilisées pour contrôler l'état de l'électrolyte en sortie de fabrication.

Le tableau 3.1 fait état de l'ensemble de ces paramètres sur une population d'échantillons à 30°C et de leurs valeurs moyennées. Le diamètre du demi-cercle présent sur le diagramme de Nyquist donne la résistance de la couche de LiPON d'environ 47 Ω . Ces résultats permettent de déterminer une conductivité ionique de $1,54.10^{-6}$ S.cm⁻¹ du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature [29; 32; 35]. La fréquence caractéristique de la contribution du LiPON est calculée à 130 kHz. Cette valeur nous permettra d'identifier la couche de l'électrolyte dans le spectre d'impédance d'une microbatterie Li-Free. Enfin, la permittivité relative, indépendante de la température, est calculée à 21,72 et permet de quantifier la polarisation des charges aux interfaces LiPON/Pt.

Echantillon	R (Ω)	C (F)	f (Hz)	σ_i (S.cm ⁻¹)	E_a (eV)	ε_r
1	49,09	$3,01.10^{-8}$	107640	$1,48.10^{-6}$	0,47	24,66
2	45,48	$2,35.10^{-8}$	149040	$1,59.10^{-6}$	0,48	19,22
3	46,10	$2,74.10^{-8}$	125908	$1,57.10^{-6}$	0,48	22,45
4	45,53	$2,29.10^{-8}$	152513	$1,59.10^{-6}$	0,49	18,77
5	43,80	$2,30.10^{-8}$	158261	$1,65.10^{-6}$	0,48	18,80
6	51,91	$2,84.10^{-8}$	108109	$1,39.10^{-6}$	0,46	23,22
7	48,03	$2,91.10^{-8}$	113754	$1,51.10^{-6}$	0,49	23,85
Moyenne	47,12	$2,65.10^{-8}$	129869	$1,54.10^{-6}$	0,49	21,72

TABLEAU 2.4 – Paramètres intrinsèques du LiPON extrait des MIM à 30°C.

2.4 Le collecteur de cuivre, amorce de l'électrode négative

2.4.1 Caractéristiques du collecteur de courant à l'électrode négative

Dans le cas d'un accumulateur Li-Free, comme expliqué dans le chapitre précédent, l'électrode négative se forme par dépôt électrochimique du lithium contenu dans l'électrode positive sur le collecteur de courant métallique durant de la première charge. Le choix du métal utilisé pour le collecteur doit donc respecter certains critères :

- Être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte et du lithium,
- Posséder une conductivité électronique élevée,
- Avoir une température de fusion pouvant résister aux procédés de brasure (supérieure à 260°C).

De nombreux matériaux non-alliables ont été testés par l'équipe de Neudecker (Ti, TiN_x , V, VN_x , Co, Ni, NiN_x et Cu) sans donner de résultats probants de tenue en cyclage [43]. D'autres études présentent des batteries lithium-free utilisant des collecteurs métalliques en Ag [44] ou en Ti [45; 46], mais à l'heure actuelle, l'utilisation du cuivre, respectant toutes les conditions énoncées précédemment, reste la pratique la plus courante. STMicroelectronics utilise aussi le cuivre comme métal pour le collecteur de courant. Afin d'assurer un transfert optimal du lithium sur le collecteur, et ainsi obtenir la capacité la plus grande possible et une bonne tenue en cyclage, celui-ci doit être continu et avoir une excellente surface de contact avec le LiPON. C'est pourquoi tout comme les couches de $LiCoO_2$ et de LiPON, le collecteur de cuivre est déposé sous vide par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Son épaisseur est de 100nm.

2.4.2 Caractérisation physique et chimique

Morphologie de la surface du cuivre

La surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie a été observée au MEB (cf. figure 2.23). Sur ces images, le cuivre présente une morphologie homogène et granuleuse. Les grains sont striés et ont une taille moyenne de 724nm. Sur les grains, il est possible d'observer des structures filamenteuses blanches. Cependant des études complémentaires ont montré que ces structures possèdent la même composition chimique que le reste de la surface. Le collecteur de cuivre possède une faible rugosité de surface, comme le montre les observations faites par AFM en figure 2.24.

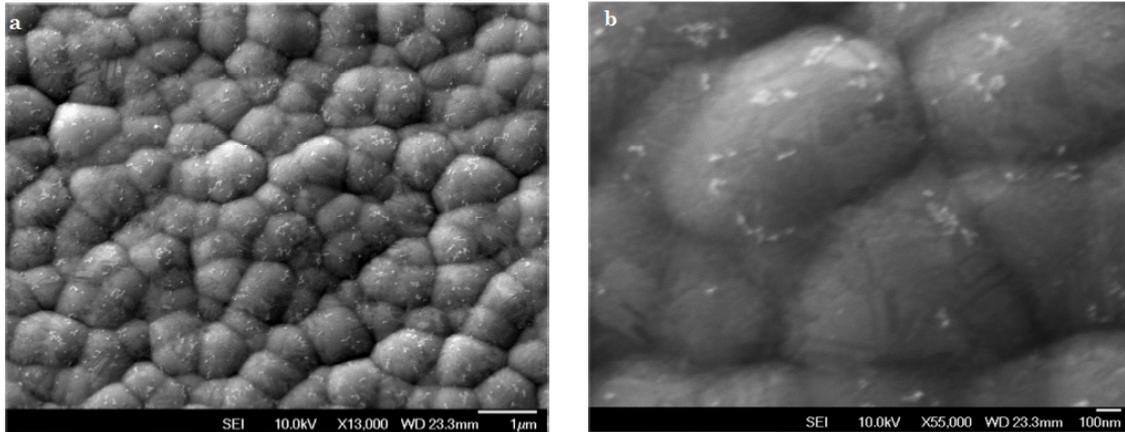


FIGURE 2.23 – Images MEB de la surface du cuivre faisant 100nm d'épaisseur d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free.

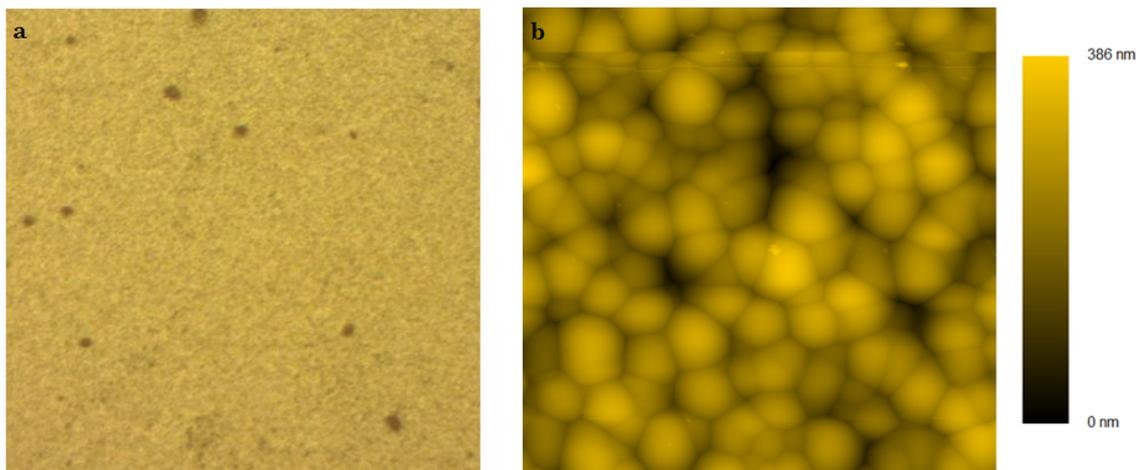


FIGURE 2.24 – Image de la surface du cuivre de 100nm d'épaisseur observé au microscope optique (a) et sa topographie par AFM tapping (b).

Composition chimique de la surface du collecteur

La surface du cuivre d'une microbatterie Li-Free a été examinée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et spectrométrie des électrons d'Auger (AES). La première technique permet d'avoir des informations sur les éléments présents en extrême surface du collecteur, leurs concentrations et le type de liaisons qu'ils possèdent. L'analyse des pics d'Auger est cependant indispensable pour identifier les différents degrés d'oxydation du cuivre. Ainsi, il est possible de connaître la composition exacte de la surface du collecteur. Le spectre de survol en figure 2.25, laisse apparaître les pics caractéristiques du cuivre (Cu 2p), de l'oxygène (O 1s) et quelques traces de carbone (C 1s).

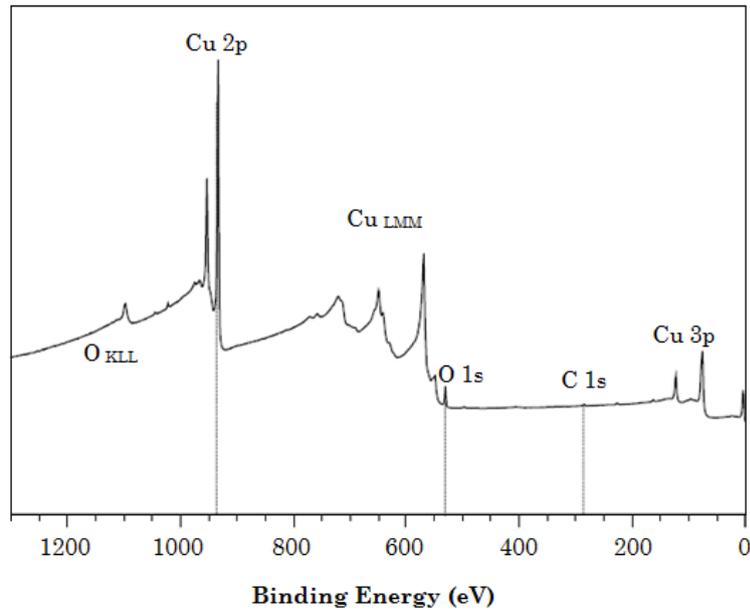


FIGURE 2.25 – Spectre de survol de la surface du cuivre d’une microbatterie Li-Free.

Les spectres de coeur permettent une analyse haute résolution de la surface du cuivre. Les résultats XPS (*cf.* figure 2.26) montrent, pour le cuivre Cu 2p, la présence de deux composantes à 932,3 eV pouvant correspondre au Cu^0 ou au Cu^+ avec une concentration atomique de 78,1%. Le pic correspondant à O 1s à 530,6 eV est significatif de O^{2-} , caractéristique du Cu_2O et présent à hauteur de 11,3% en concentration atomique. Même si la spectroscopie XPS seule ne permet pas de déterminer précisément les espèces métalliques présentes, l’absence de structure satellite dans la gamme 940-944eV permet cependant d’exclure la présence de Cu^{2+} , correspondant au CuO . Les valeurs de concentration atomique sont données dans le tableau 2.5.

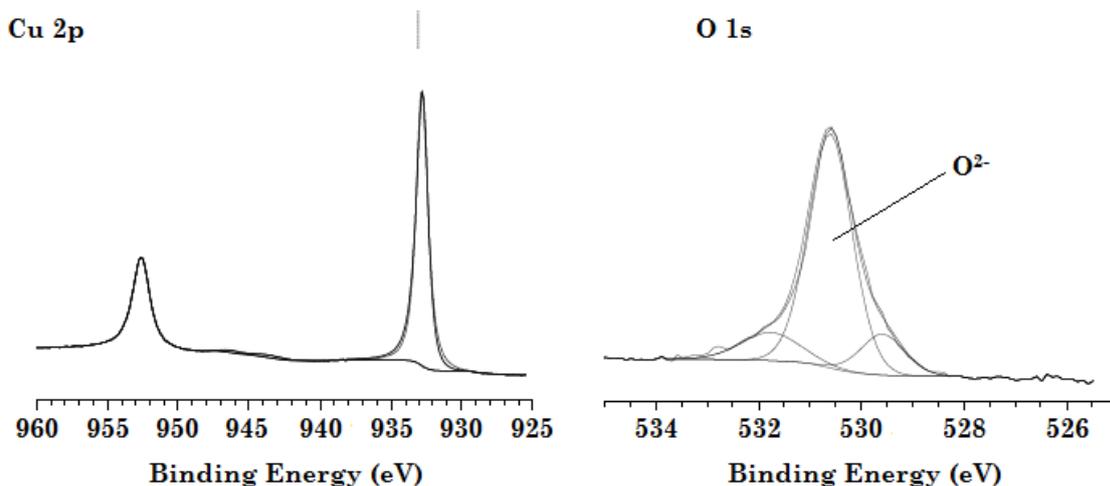


FIGURE 2.26 – Spectre de coeur du cuivre et de l’oxygène de la surface du collecteur obtenu par XPS.

Espèces chimiques	Energie de liaison (eV)	concentration atomique (%)
C 1s [CC CH]	285,0	3,4
C 1s [CO]	286,6	1,0
Cu 2p _{3/2}	932,8	78,1
Cu 2p _{3/2} sat	943,7	1,5
Cu 2p _{3/2} sat	946,3	0,9
O 1s [O ²⁻]	530,6	11,3
O 1s [CO]	529,6	2,0
O 1s	531,8	1,8

TABLEAU 2.5 – Composition atomique de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free.

La figure 2.27 correspond au spectre Auger de la transition Cu_{LMM}. Elle fait état de la convolution du Cu^o avec le Cu^I où le cuivre métallique est fortement majoritaire. Ces résultats font état d'une surface de collecteur constituée majoritairement de cuivre métallique, mais aussi de cuivre oxydé Cu₂O sur les premiers nanomètres.

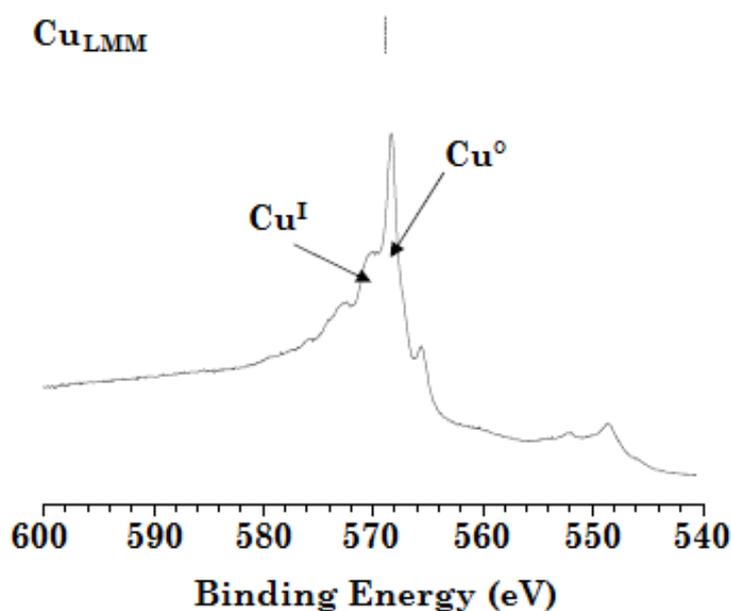


FIGURE 2.27 – Spectre Auger de la transition de Cu_{LMM} fait sur la surface du cuivre d'une microbatterie, obtenu par AES.

Répartition chimique du collecteur de cuivre

La répartition chimique de Cu_{LMM} et de O_{KLL} est donnée dans la figure 2.28. Les cartographies chimiques réalisées montre une répartition de ces éléments homogène sur l'ensemble de la surface du collecteur. Celui-ci possède donc une répartition de cuivre métallique et de Cu_2O uniforme sur la totalité de la couche.

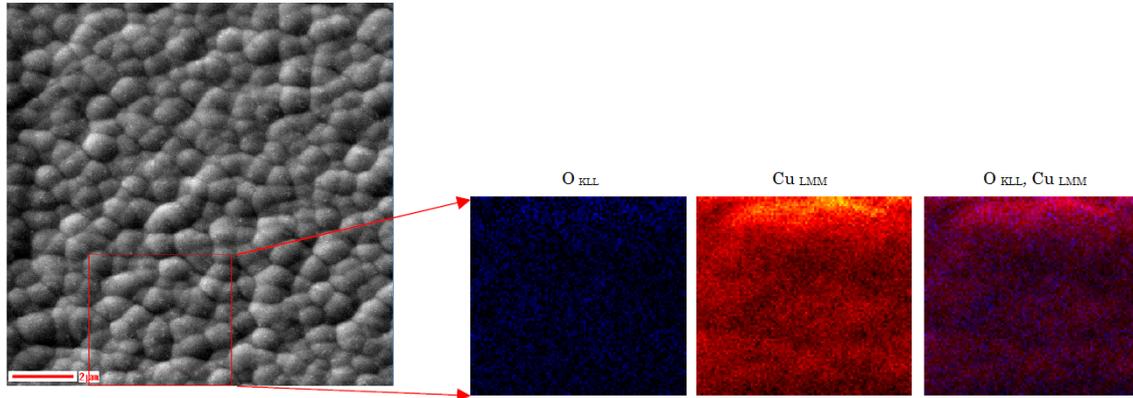


FIGURE 2.28 – Analyse SAM de la couche de la surface du cuivre (d). La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB (a). La répartition de O_{KLL} est donnée en bleu (b), celle de Cu_{LMM} en rouge (c).

Profil de concentration de la couche de cuivre

La figure 2.29 montre le profil de profondeur de la couche de cuivre. Avant le décapage de la surface, le collecteur est composé de Cu 2p et de O 1s. Dès les premières secondes de décapage, le taux d'oxygène devient négligeable. Le cuivre apparaît alors à l'état métallique et reste sous cette forme durant toute la période de décapage du collecteur. Au-delà de 150 secondes, le cuivre diminue et les signaux caractéristiques du LiPON apparaissent.

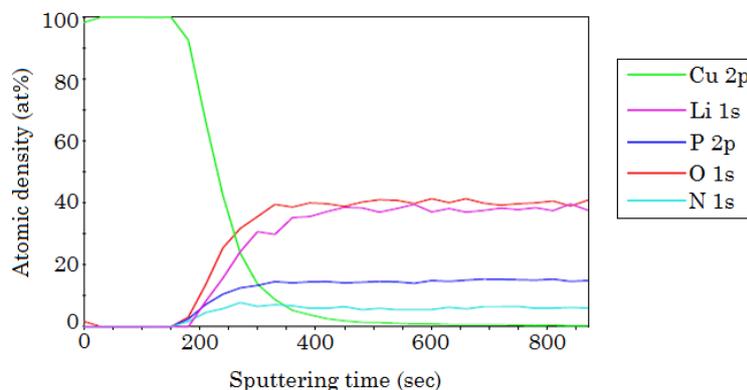


FIGURE 2.29 – Profil de profondeur montrant la concentration en pourcentage atomique des éléments présents dans la couche de cuivre et à l'interface LiPON/Cu en fonction du temps de décapage.

Le spectre d'Auger en figure 2.30 montre d'ailleurs la disparition du pic correspondant au Cu^{I} , ne laissant que celui caractéristique au Cu° après 30 secondes de décapage par faisceau d'ions Ar^+ .

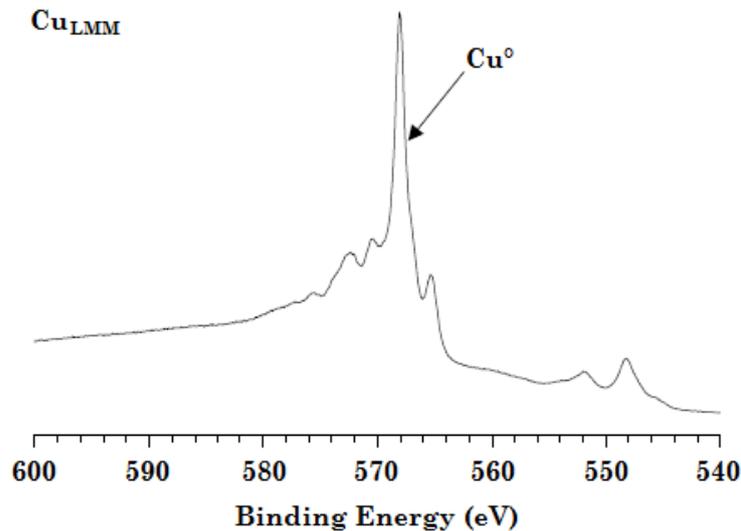


FIGURE 2.30 – Spectre Auger de la transition de Cu_{LMM} après un cycle de décapage de 30 secondes, obtenu par AES.

Ces résultats montrent que le cuivre est partiellement oxydé Cu_2O uniquement en extrême surface (inférieur à 1 nm d'épaisseur). Puis, le cuivre est à l'état métallique sur l'ensemble de l'épaisseur du collecteur et possède une interface LiPON/Cu bien définie.

2.4.3 De l'interface LiPON/Cu à l'interface LiPON/Li

Afin d'obtenir un microaccumulateur fonctionnel, les cellules $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ doivent préalablement être chargées pour déposer électrochimiquement le lithium à l'interface LiPON/Cu. Pour étudier la formation de cette couche, l'utilisation de demi-piles Cu/LiPON/Li, permettant de faire transiter le lithium sur le collecteur de cuivre, ont été investiguées.

Spectre d'impédance d'une demi-pile Cu/LiPON/Li

En sortie de fabrication, une demi-pile Cu/LiPON/Li possède le même diagramme de Nyquist qu'une cellule MIM (cf. figure 2.31) et se modélise avec un circuit équivalent analogue. Comme dans le cas d'une MIM Pt/LiPON/Pt, le demi-cercle traduit les phénomènes de transport ionique de la couche de LiPON et la droite à basse fréquence l'accumulation de charge à la surface des collecteurs métalliques.

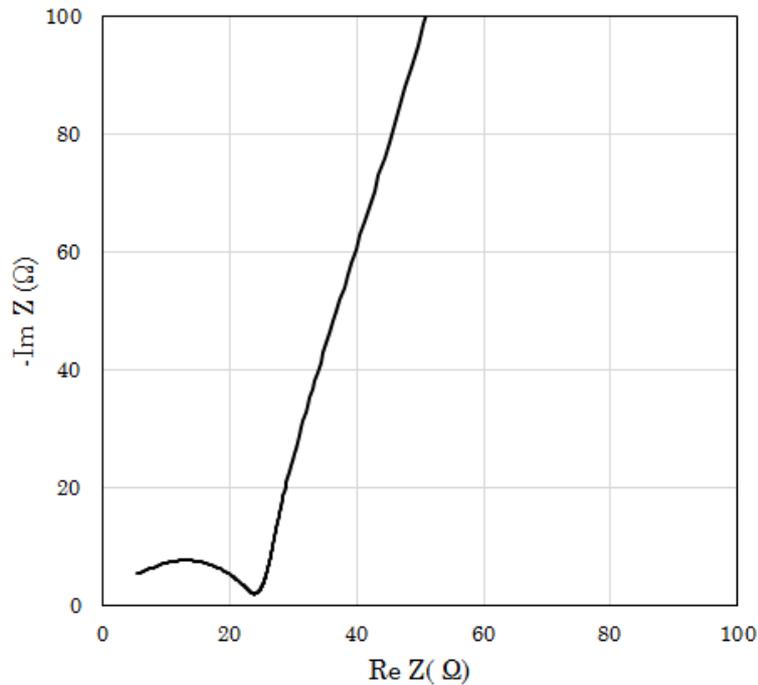


FIGURE 2.31 – Diagramme de Nyquist d’une demi-pile Cu/LiPON/Li à 30°C.

Dépôt électrochimique du lithium

Pour observer une évolution sur le spectre d’impédance, les demi-piles doivent être chargées afin de créer un dépôt électrochimique de lithium sur le collecteur de cuivre, comme montré sur la figure 2.32. Le lithium va alors transiter de l’électrode positive à l’électrode négative, et ainsi former une cellule Cu/Li/LiPON/Li.

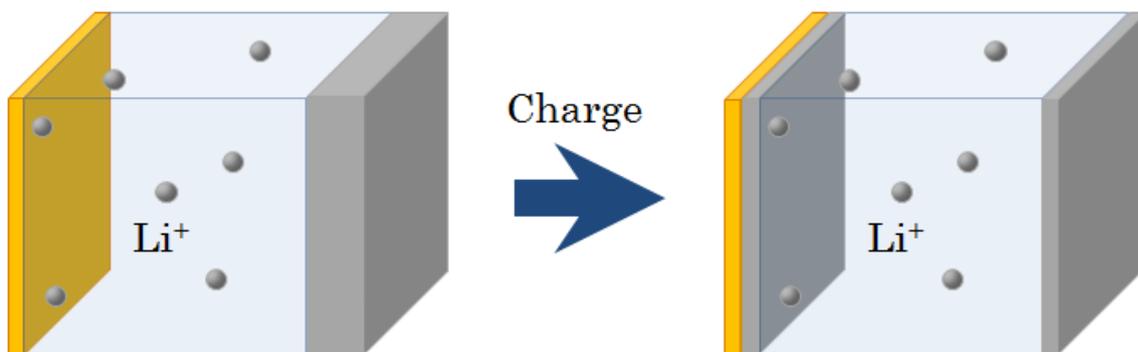


FIGURE 2.32 – Représentation schématique du dépôt électrochimique de lithium sur le collecteur de cuivre d’une demi-pile Cu/LiPON/Li.

Dans la littérature, il est possible de trouver de nombreux articles portant sur la réactivité entre le lithium et le CuO [47–51]. Ainsi, l’oxyde de cuivre se réduit et réagit avec le lithium pour donner du cuivre métallique et du Li_2O . Ce mécanisme s’effectue en plu-

sièges étapes successives :

- 1 : $\text{CuO} + 1/2 \text{Li} \longrightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2$
- 2 : $1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Li} \longrightarrow \text{Cu} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{O}$
- 3 : $\text{Cu} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{O} + 1/2 \text{Li} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$

Pour observer les mécanismes électrochimiques présents durant le dépôt du lithium, les cellules ont préalablement dû être déchargées. Sans cela, il est impossible d'insérer le lithium sur le collecteur de cuivre sans court-circuiter les demi-piles. La figure 2.33 montre la voltammétrie cyclique obtenue à une vitesse de balayage de $5\mu\text{V/s}$. Sur ce voltamogramme, deux pics cathodiques à 1,80V et 3,23V sont visibles. Ces pics correspondraient à l'oxydation partielle du cuivre en Cu_2O , puis en CuO . La présence de pics anodiques à 2,90V et à 1,63V montre la réversibilité de ces phénomènes qui pourrait être rattachés aux réactions 1 et 2. L'existence d'un pic à 0,20V laisse supposer la formation de cuivre métallique et d'oxyde de lithium Li_2O , correspondant à la réaction 3. Une fois la cellule à 0V, celle-ci passe en court-circuit. Il est tout à fait concevable d'imaginer que la formation importante de Li_2O puisse entraîner une dégradation des demi-piles alors en court-circuit, les rendant ainsi inexploitable.

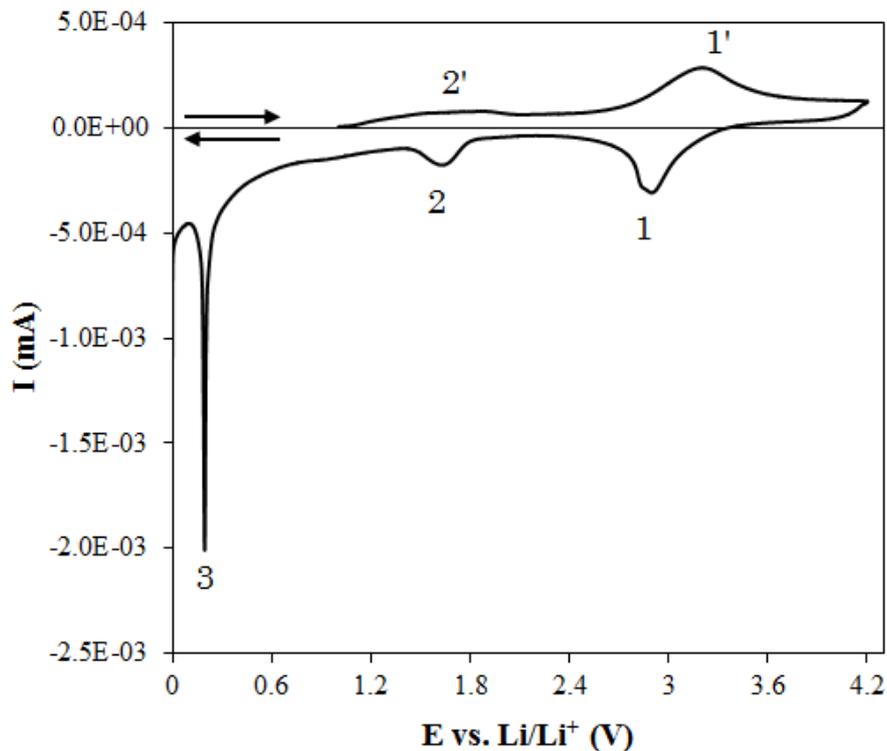


FIGURE 2.33 – Voltammogramme d'une demi-pile Cu/LiPON/Li à une vitesse de balayage de $5\mu\text{V/s}$.

Ces résultats laissent supposer que les oxydes de cuivre présents dans une microbatterie peuvent réagir chimiquement avec le lithium et former du Li_2O . Cet oxyde possède une faible conductivité ionique et se présente généralement sous la forme d'un composé amorphe [52], pouvant engendrer des phénomènes résistifs visible par spectroscopie d'impédance.

Spectre d'impédance d'une cellule Cu/Li/LiPON/Li

Après dépôt de lithium sur le collecteur de cuivre, les demi-piles sont analysées par spectroscopie d'impédance (cf. figure 2.34). Le diagramme de Nyquist se présente sous la forme de deux demi-cercles et d'une droite aux basses fréquences.

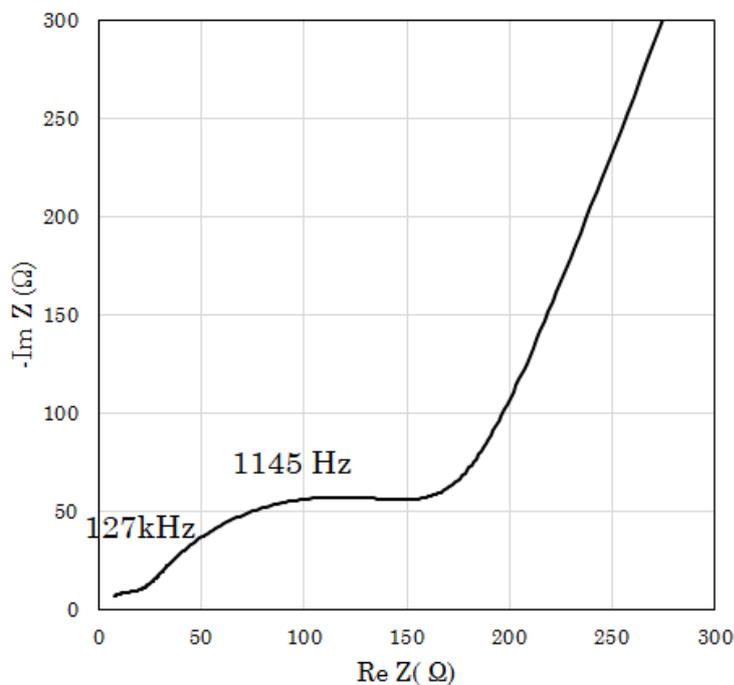


FIGURE 2.34 – Diagramme de Nyquist d'une demi-pile Cu/LiPON/Li à 30°C après dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur de cuivre par voltammétrie cyclique.

Les spectres d'impédance sont affinés à l'aide du circuit électrique équivalent donné dans la figure 2.35. Le premier demi-cercle est constitué d'un circuit R//Q et modélise la couche de l'électrolyte LiPON. La seconde contribution est également composée d'un circuit R//Q et traduit l'interface non bloquante créée entre le LiPON et le lithium métallique. L'accumulation de charge à la surface des collecteurs métalliques est décrite par une capacitance.

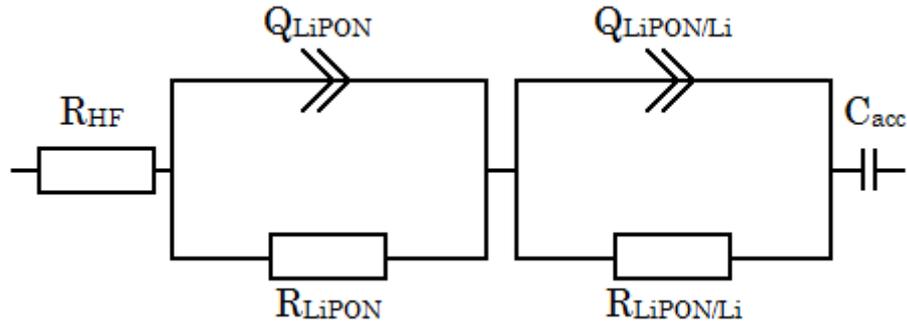


FIGURE 2.35 – Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour les demi-piles Cu/LiPON/Li après dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur de cuivre.

Les propriétés intrinsèques du LiPON et de l'interface LiPON/Li sont recensées dans le tableau 2.6. La première contribution apparaissant à 130 kHz, nous permet d'identifier la couche de LiPON. La seconde contribution est donnée à 1140Hz et correspond à l'interface LiPON/Li. Cependant, cette interface est dépendante de la formation de la couche de lithium métallique. Ainsi, la résistance, la capacitance et la fréquence caractéristique de cette interface ne sont pas fixées et peuvent fluctuer en fonction du potentiel et de l'état du dépôt électrochimique de lithium sur le collecteur de cuivre. Pour une microbatterie Li-Free, la fréquence caractéristique de l'interface LiPON/Li est généralement située entre 1000 Hz et 5000 Hz.

Contribution	R (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	21,7	$5,79 \cdot 10^{-8}$	127067
LiPON/Li	160	$8,70 \cdot 10^{-7}$	1144,8

TABEAU 2.6 – Paramètres intrinsèques des contributions présentent dans une demi-pile après dépôt électrochimique du lithium sur le cuivre par voltammétrie cyclique à 30°C.

2.5 Conclusion

A travers ce chapitre, les couches actives d'une microbatterie Li-Free ont été étudiées indépendamment les unes des autres. Une revue bibliographique a été faite, permettant de sélectionner les matériaux appropriés à utiliser pour la technologie EnFilm™. Cette synthèse a été complétée par des études expérimentales permettant de caractériser les différentes couches, afin d'avoir une compréhension fine de chacune d'elles.

Le matériau de l'électrode positive LiCoO_2 possède deux formes cristallines, cubique ($\overline{\text{Fd3m}}$) ou rhomboédrique ($\overline{\text{R3m}}$), dépendantes de la température de synthèse de cette couche. La caractérisation par DRX et spectroscopie Raman montre la formation de la phase ($\overline{\text{R3m}}$) orientée préférentiellement (003). Cette orientation, bien que possédant de

bonnes propriétés de transport ionique n'est cependant pas la plus favorable à la diffusion des ions Li^+ . Les résultats obtenus par AFM et HD-KFM montrent une dépendance de la rugosité, de la taille des grains et des joints de grains reliée à l'épaisseur de l'électrode. Enfin, les résultats obtenus par SAM font état d'une répartition chimique du lithium préférentiellement localisé sur la structure colonnaire du matériau à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, probablement dû à une interaction de l'électrode positive avec l'électrolyte. L'oxygène est quant à lui présent dans l'ensemble de la couche de façon abondante, pouvant entraîner des réactions indésirées avec le lithium durant les différentes étapes de charges et décharges des microaccumulateurs.

L'électrolyte LiPON a été caractérisé par AES, montrant une composition chimique homogène sur l'ensemble de la couche. La caractérisation électrique faite à l'aide de MIM Pt/LIPON/Pt par spectroscopie d'impédance a permis de déterminer un modèle électrique équivalent, décrivant les phénomènes électrochimiques présents. Le diagramme de Nyquist est composé d'un demi-cercle traduisant les déplacements ioniques au sein de l'électrolyte et d'une droite verticale aux basses fréquences exprimant l'accumulation de charges à la surface des électrodes. L'extraction des paramètres intrinsèques de la couche de LiPON ont permis d'établir des valeurs de références permettant une bonne interprétation des spectres d'impédance des microbatteries Li-Free.

Le collecteur de cuivre a lui aussi été finement étudié. Les analyses XPS et AES ont donné une composition en cuivre métallique sur la totalité de la couche. Le collecteur possède une oxydation minoritaire en Cu_2O , répartie de façon homogène sur moins d'un nanomètre en extrême surface. Les images MEB et AFM montrent une morphologie homogène et granuleuse, avec une taille de grain d'environ 700nm. La rugosité de surface du collecteur reste cependant assez faible. Somme toute, les microbatteries Li-Free possèdent un interface LiPON/Cu bien définie, essentiel pour effectuer correctement le dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur.

Enfin, l'utilisation de demi-piles Cu/LiPON/Li a permis d'étudier le dépôt de lithium sur le collecteur de cuivre durant une charge. Ainsi, les résultats laissent supposer la présence de réaction d'oxydoréduction du cuivre, engendrant la formation d'oxyde de lithium. Le Li_2O pourrait alors influencer la structure et l'intégrité des cellules Cu/LiPON/Li. Les spectres d'impédance ont mis en évidence l'apparition d'une contribution se présentant sous la forme d'un demi-cercle, correspondant à l'interface non bloquante LiPON/Li, dépendant du potentiel et du dépôt de lithium effectué durant la charge.

La compréhension unitaire des couches va ainsi servir à l'analyse des microbatteries Li-Free et l'appréhension des mécanismes permettant leur bonne tenue en cyclage. Dans le chapitre suivant, ces microaccumulateurs seront étudiés par spectroscopie d'impédance couplé à des analyses chimiques.

2.6 Références

- [1] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Salot. High performance sputtered Li_xCoO_2 thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect. *Electrochimica Acta*, 60 :121–129, 2012. [36](#)
- [2] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas. The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from Li_xCoO_2 : Electronic properties and ^7Li NMR study. *J. Mater. Chem.*, 9 :1135–1140, 1999. [36](#)
- [3] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.*, 15(6) :783–789, 1980. [36](#)
- [4] E. Rossen, J.N. Reimers, and R. Dahn. Synthesis and electrochemistry of spinel LT- Li_xCoO_2 . *Solid State Ionics*, 62 :53–60, 1993. [37](#)
- [5] R.J. Gummow, D.C. Liles, and M.M. Thackeray. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400°C . *Mat. Res. Bull.*, 28 :235–246, 1993. [37](#)
- [6] J.N. Reimers and J.R. Dahn. Electrochemical and in situ X-Ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 139 :2091–2097, 8 1992. [37](#), [38](#), [39](#), [XII](#), [XIX](#)
- [7] D.G. Kellerman. Magnetic properties of complex LiMnO_2 ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) with different types of cationic ordering. *Russ. Chem. Rev.*, 70 :777–790, 2001. [37](#)
- [8] H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbona, and S. Franger. Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO_2 cathode powders as a function of the post-annealing temperature. *Vibrational Spectroscopy*, 62 :152–158, 2012. [37](#), [XII](#)
- [9] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein. Cobalt dissolution in Li_xCoO_2 based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83 :167–173, 1996. [37](#)
- [10] J. Cho, Y.J. Kim, and B. Park. LiCoO_2 cathode material that does not show a phase transition from hexagonal to monoclinic phase. *J. Electrochem. Soc.*, 148 :A1110–A1115, 2001. [37](#)
- [11] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D.R. Sadoway, and Y.-M. Chiang. TEM study of electrochemical cycling-included damage and disorder in LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :473–480, 1999. [39](#)
- [12] A. Van Der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 . *Physical Review*, 58 :2975, 1998. [39](#)

- [13] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu, and S.H. Chang. Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO₂ and LT-LiCoO₂ prepared by the citrate sol-gel method. *Solid State Ionics*, 120 :155–161, 1999. [39](#), [XII](#)
- [14] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, and J.-P. Pereira-Ramos. Raman evidence of the formation of LT-LiCoO₂ thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C. *Applied Surface Science*, 225 :356–361, 2004. [40](#), [XII](#)
- [15] B. Garcia, J. Farcy, and J.-P. Pereira-Ramos. Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO₂. *J. Electrochem. Soc.*, 144 :1179–1184, 1997. [41](#)
- [16] H. Porthault. *Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positives LiCoO₂ pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique*. These, Université Paris Sud, 2011. [41](#), [42](#), [XII](#)
- [17] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F. Hart, H. Jun, and S. Hackney. Preferred orientation of polycrystalline LiCoO₂ films. *J. Electrochem. Soc.*, 147 :59–70, 2000. [41](#), [43](#)
- [18] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto. Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 179 :362–370, 2008. [43](#)
- [19] L. Bohne, T. Pirk, and W. Jaegermann. Investigations on influence of the substrate on the crystal structure of sputtered LiCoO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 :2095–2099, 2013.
- [20] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, H.J. Wondergem, and P.H.L. Notten. Structural analysis of submicrometer LiCoO₂ films. *J. Electrochem. Soc.*, 148 :A311–A317, 2001.
- [21] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, and P.H.L. Notten. Influence of diffusion plane orientation on electrochemical properties of thin film LiCoO₂ electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 149 :A699–A709, 2002.
- [22] Y.J. Kim, E.-K. Lee, H. Kim, J. Cho, Y.W. Cho, B. Park, S.M. Oh, and J.K. Yoon. Changes in lattice constants of thin-film LiCoO₂ cathodes at 4.2V charged state. *J. Electrochem. Soc.*, 151 :A1063–A1067, 2004.
- [23] H. Xia and L. Lu. Texture effect on the electrochemical properties of Li_xCoO₂ thin films prepared by PLD. *Electrochimica Acta*, 52 :7014–7021, 2007. [41](#), [43](#), [XII](#)
- [24] Y. Yoon, C. Park, J. Kim, and D. Shin. Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries. *J. of Power Sources*, 226 :186–190, 2013. [43](#)

- [25] S. Tintignac. *Étude structurale et électrochimique de films de LiCoO₂ préparé par pulvérisation cathodique : Application aux microaccumulateurs tout solide*. These, Université Paris-Est, 2008. 44, XII
- [26] A. Levasseur, B. Pecquennard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, and M. Martin. Microbatteries : Microsources d'énergie en couches minces. *Techniques de l'ingénieur*, 2009. 52
- [27] C. Lefrou, J. Fouletier, and P. Fabry. Conductivité des électrolytes. *Techniques de l'ingénieur*, 2010. 52
- [28] A. Trupkovic. *Étude de verres borates de lithium utilisables dans les microbatteries : Corrélation conductivité ionique - propriétés thermomécaniques*. These, Université Bordeaux 1, 2009. 52
- [29] S. Larfaillou. *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide*. These, Université Paris Sud, 2015. 52, 59
- [30] A. Levasseur, P. Kbala, M. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto. Elaboration and characterization of lithium conducting thin film glasses. *Solid State Ionics*, 9-10 :1439–1444, 1983. 52
- [31] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, 9-10 :1445–1448, 1983. 52
- [32] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, and J.D. Robertson. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 53-56 :647–654, 1992. 52, 53, 59
- [33] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison Jr., and F.X. Hart. A stable thin-film lithium electrolyte : Lithium phosphorus oxynitride. *J. Electrochem. Soc.*, 144 :524–532, 1997. 52, 53
- [34] S.J. Lee, J.H. Sohn, H.W. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee. Electrical conductivity in LiSi-PON oxynitride thin-films. *J. of Power Sources*, 123 :61–64, 2003. 52, 53
- [35] K.H. Joo, H.J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 :A256–A258, 2004. 52, 53, 59
- [36] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, and J.D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *J. Power Sources*, 43 :103–110, 1993. 53

- [37] N.S. Roh, S.D. Lee, and H.S. Kwon. Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film. *Scripta Materialia*, 42 :43–49, 1999.
- [38] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, and Y.S. Tak. Radio-Frequency magnetron sputtering power effect on the ionic conductivities of LiPON films. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 :A14–A17, 2002.
- [39] H.Y. Park, S.C. Nam, Y.C. Lim, K.G. Choi, K.C. Lee, G.B. Park, S.-R. Lee, H.P. Kim, and S.B. Cho. Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film. *Journal of Electroceramics*, 17 :1023–1030, 2006. [53](#)
- [40] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, and A. Levasseur. Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances. *Solid State Ionics*, 207 :72–77, 2012. [53](#)
- [41] J.J. Videau and G. Le Flem. Les verres phosphates : De la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux, 2009. [53](#)
- [42] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance. *Solid State Ionics*, 186 :29–36, 2011. [54](#), [XII](#)
- [43] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates. Lithium-Free thin-film battery with in situ plated Li anode. *J. Electrochem. Soc.*, 147(2) :517–523, 2000. [60](#)
- [44] W.Y. Liu, Z.W. Fu, and Q.Z. Qin. A Lithium-Free thin-film battery with an unexpected cathode layer. *J. Electrochem. Soc.*, 155 :A8–A13, 2008. [60](#)
- [45] A.T. Kutbee, M.T. Ghoneim, S.M. Ahmad, and M.M. Hussain. Free-form flexible lithium-ion microbattery. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 15 :402–408, 2016. [60](#)
- [46] A.T. Kutbee, R.R. Bahabry, K.O. Alamoudi, M.T. Ghoneim, M.D. Cordero, A.S. Almuslem, A. Gumus, E.M. Diallo, J.M. Nassar, A.M. Hussain, N.M. Khashab, and M.M. Hussain. Flexible and biocompatible high-performance solid-state micro-battery for implantable orthodontic system. *NPJ Flexible Electronics*, 1 :1–8, 2017. [60](#)
- [47] H. Ikeda and S. Narukawa. Behaviour of various cathode materials for non-aqueous lithium cells. *J. of Power Sources*, 9 :329–334, 1983. [66](#)

- [48] P. Novak. CuO cathode in lithium cells - II. Reduction mechanism of CuO. *Electrochemica Acta*, 30 :1687–1692, 1985.
- [49] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Comprehensive X-Ray photoelectron spectroscopy study of the conversion reaction mechanism of CuO in lithiated thin film electrodes. *J. Phys. Chem.*, 117 :4421–4430, 2013.
- [50] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Direct observation of important morphology and composition changes at the surface of the CuO conversion material in lithium batteries. *J. of Power Sources*, 248 :861–873, 2014.
- [51] R. Dang, X. Jia, X. Liu, H. Ma, H. Gao, and G. Wang. Controlled synthesis of hierarchical Cu nanosheets at CuO nanorods as high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 33 :427–435, 2017. [66](#)
- [52] J.J. Lee, S.H. Kim, S.H. Jee, Y.S. Yoon, W.I. Cho, S.J. Yoon, J.W. Choi, and S.C. Nam. Characteristics of Sn/Li₂O multilayer composite anode for thin film microbattery. *J. of Power Sources*, 178 :434–438, 2008. [68](#)

Chapitre 3

Caractérisation d'une microbatterie Li-Free

Sommaire

3.1 Introduction	78
3.2 Cellule électrochimique en sortie de fabrication	79
3.2.1 Cellule électrochimique	79
3.2.2 Spectre d'impédance en sortie de fabrication	80
3.2.3 Etude des microbatteries défectueuses	82
3.3 Analyse électrochimique d'une microbatterie Li-Free	85
3.3.1 Etude par voltammétrie cyclique	85
3.3.2 Etude de l'impédance par SPEIS	89
3.4 Etude d'une lithium-free mise en fonctionnement	94
3.4.1 Protocole de charge des Li-Free	94
3.4.2 Circuit électrique équivalent d'une lithium-free	95
3.4.3 Impédance d'une microbatterie après sa mise en fonctionnement	96
3.4.4 Vieillessement par cyclage d'une microbatterie	97
3.5 Décryptage du protocole de charge par caractérisation physico-chimique	101
3.5.1 Première charge à faible courant	101
3.5.2 Décharge rapide par GCPL	104
3.5.3 Charge par chronoampérométrie	107
3.5.4 Décharge à faible courant	112
3.5.5 Synthèse du protocole de charge	117
3.6 Conclusion	120
3.7 Références	121

3.1 Introduction

LE chapitre précédent a permis d'étudier les couches composant une microbatterie Li-Free de manière électrochimique et physico-chimique, indépendamment les unes des autres. Ces résultats doivent maintenant être complétés par une étude des microbatteries dans leur intégralité. Pour se faire, la spectroscopie d'impédance électrochimique va être utilisée de nouveau afin de comprendre les évolutions de chacune de ces couches ainsi que des interfaces.

Les microbatteries Li-Free telles que proposées par l'équipe Neudecker présentent une faible tenue en cyclage [1]. Pour pallier cette problématique, STMicroelectronics a mis au point un protocole de charge permettant d'améliorer significativement la durée de vie de ses microaccumulateurs Li-Free [2].

Dans un premier temps, les microbatteries obtenues en sortie de fabrication seront étudiées à l'aide de techniques électrochimiques qui permettront de déterminer les propriétés intrinsèques des Li-Free. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique rendra alors possible la définition d'un modèle électrique équivalent traduisant les différentes couches et interfaces de ce système, en établissant des relations avec les résultats obtenus dans le chapitre 2. Puis, le protocole de charge utilisé pour la mise en fonctionnement des microaccumulateurs sera décrit. Chaque étape de ce protocole sera finement caractérisée à l'aide de la spectroscopie d'impédance couplée à la spectroscopie photoélectronique X et la voltammétrie cyclique. Le but étant de comprendre les mécanismes améliorant la tenue en cyclage des microbatteries Li-Free.

3.2 Cellule électrochimique en sortie de fabrication

3.2.1 Cellule électrochimique

L'architecture d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free a été détaillée dans le premier chapitre. Pour rappel, cette cellule possède un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$, comme le montre la figure 3.2. En sortie de fabrication, les microbatteries Li-Free possèdent une tension de circuit ouvert généralement comprise entre 0,1V et 0,5V. Ce n'est qu'une fois la cellule chargée, et le dépôt de lithium effectué, que le microaccumulateur est fonctionnel.

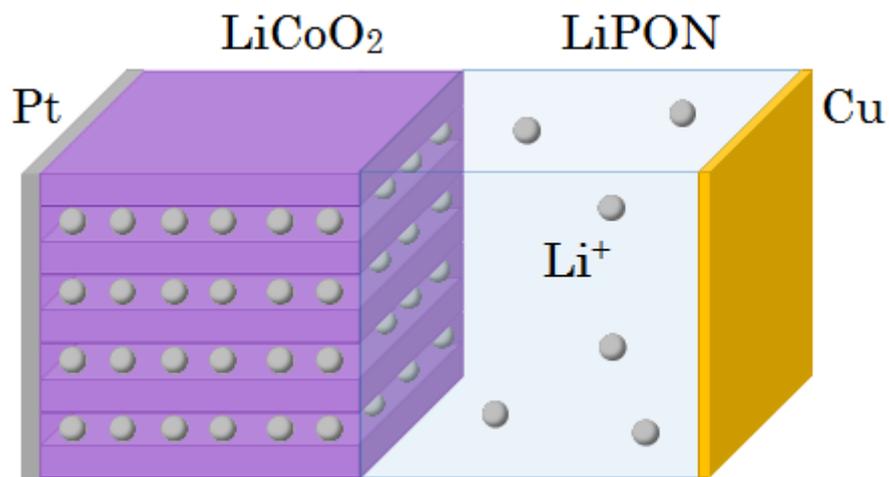


FIGURE 3.1 – Représentation schématique d'une microbatterie Lithium-Free en sortie de fabrication.

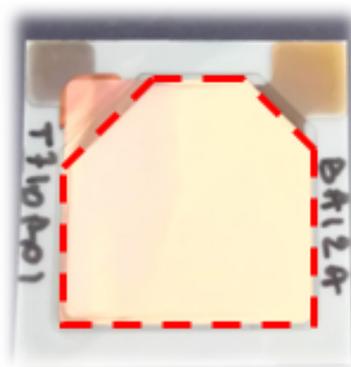


FIGURE 3.2 – Photographie d'une microbatterie Li-Free non encapsulée. La zone encadrée en pointillé montre la surface du collecteur de cuivre où se dépose le lithium lors de la charge.

3.2.2 Spectre d'impédance en sortie de fabrication

En sortie de fabrication, les microbatteries Li-Free possèdent un diagramme de Nyquist composé d'un demi-cercle et d'une droite aux basses fréquences, comme le montre la figure 3.3. Le demi-cercle traduit la réponse de l'électrolyte. Son diamètre est dépendant de l'épaisseur et de la surface active du LiPON. Le cuivre ayant un rôle d'électrode bloquante, l'interface LiPON/Cu à un rôle purement capacitif. L'interface LiPON/Li n'apparaît pas sur le spectre d'impédance car le dépôt de lithium n'a pas encore été effectué. De ce fait, seule la contribution de l'électrolyte est visible en sortie de fabrication.

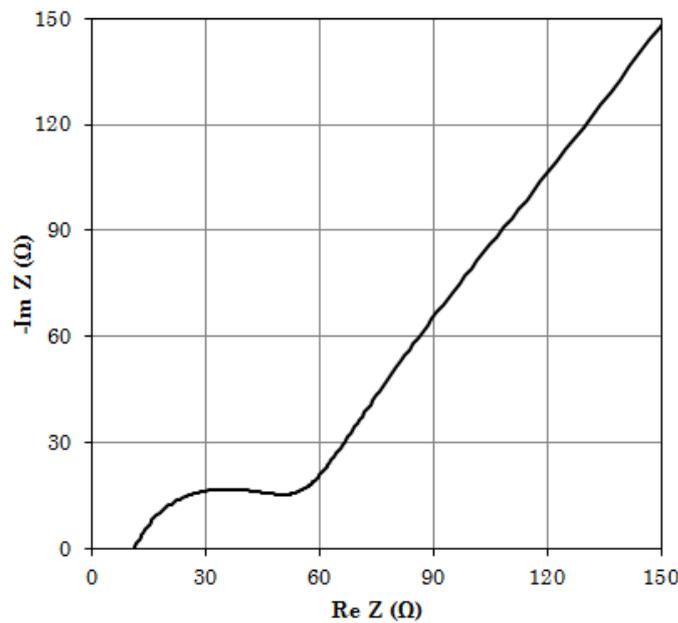


FIGURE 3.3 – Diagramme de Nyquist d'une microbatterie Lithium-Free en sortie de fabrication.

Ainsi, les spectres d'impédance seront affinés à l'aide du circuit équivalent donné dans la figure 3.4, modélisé par une résistance haute fréquence, un circuit R//Q correspondant au LiPON et un condensateur définissant l'accumulation de charge. Ce modèle permettra d'extraire les paramètres de résistance et de capacitance des microbatteries sorties de fabrication, comme présenté sous la forme de droite de Henry dans la figure 3.5.

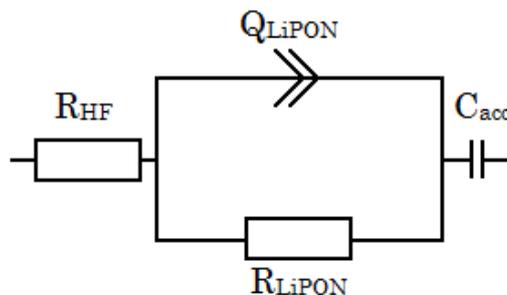


FIGURE 3.4 – Schéma du circuit électrique équivalent pour une Li-Free en sortie de fabrication.

Les droites de Henry donnent des informations sur la normalité de la distribution d'un paramètre. Ici, l'OCV, la résistance, la capacitance et la fréquence caractéristique ont été étudiées. Dans l'ensemble, les droites de Henry possèdent une faible dispersion pour les différents paramètres mesurés, exception faite de l'OCV. Celle-ci possède une distribution non linéaire, montrant une dispersion de ce paramètre répartie en 3 populations. Cependant, cette dispersion n'entrave pas le fonctionnement des cellules. Sur le lot d'échantillons présentés, la valeur moyenne de la tension de circuit ouvert et de 0,17 V. La résistance moyenne est de l'ordre de 30 Ω , avec un écart-type inférieur à 2 Ω . La capacitance moyenne est égale à $3,85 \cdot 10^{-8}$ F. Ces données permettent de calculer des fréquences caractéristiques de 140 kHz en moyenne.

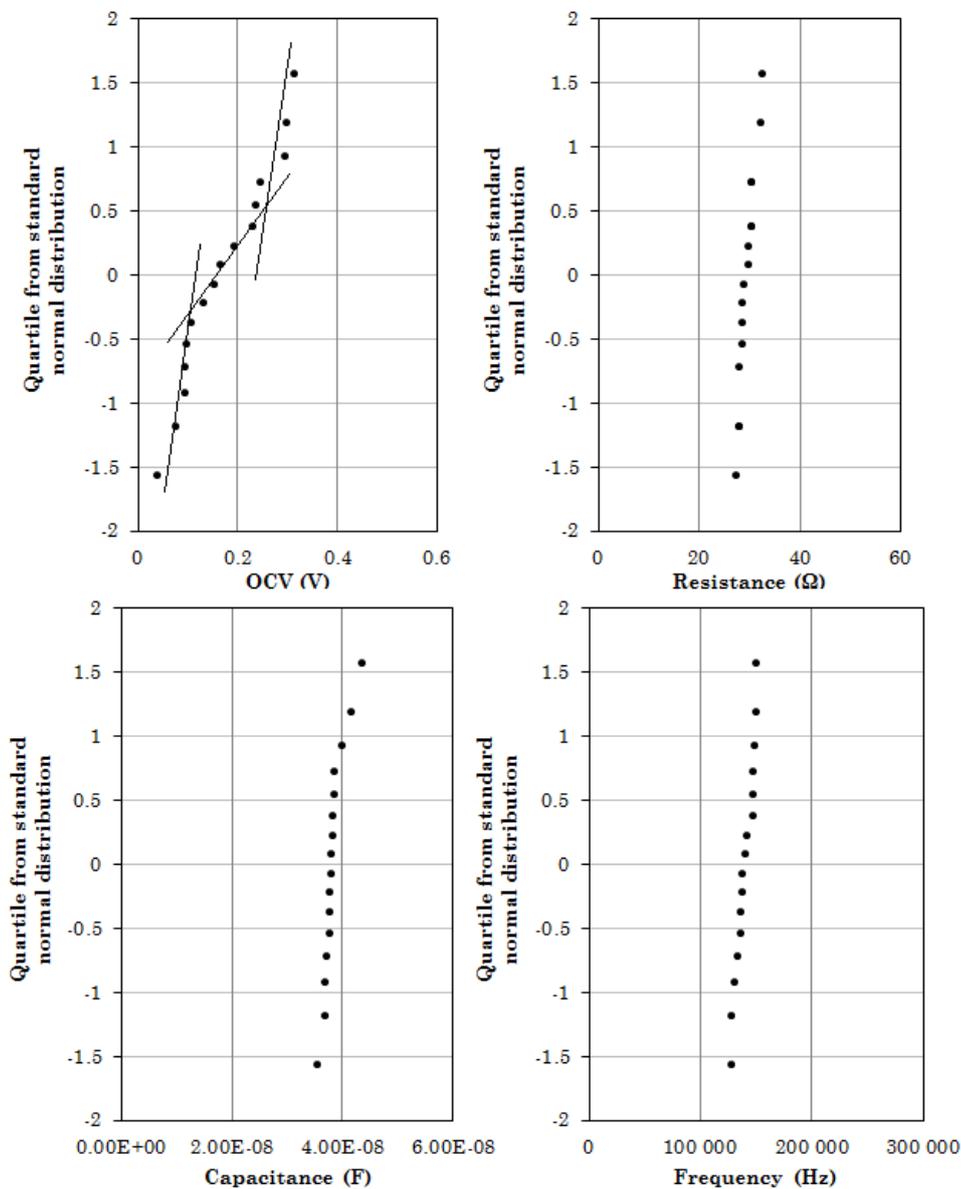


FIGURE 3.5 – Répartition statistique de la tension de circuit ouvert, de la résistance, de la capacitance et de la fréquence pour un lot de microbatteries Li-Free en sortie de fabrication.

Ces résultats montrent une bonne répétabilité dans la conception des microbatteries

Li-Free, avec un contrôle des couches déposées permettant l'obtention d'interfaces bien définies. De plus, le calcul de la conductivité ionique et de la permittivité relative ont été effectués sur ces cellules. Les résultats rendent compte de bonnes propriétés de l'électrolyte LiPON intégré dans ces microbatteries. En effet, les $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ possèdent une conductivité ionique du même ordre de grandeur que les cellules $\text{Pt}/\text{LiPON}/\text{Pt}$ et une permittivité relative légèrement plus élevée. Les valeurs moyennes obtenues pour les microbatteries Li-Free en sortie de fabrication sont répertoriées et comparées aux résultats déterminés par l'utilisation des MIM $\text{Pt}/\text{LiPON}/\text{Pt}$ dans le tableau 3.1.

	R (Ω)	C (F)	f (Hz)	σ_i (S.cm^{-1})	ϵ_r
Pt/LiPON/Pt	47,12	$2,65.10^{-8}$	129869	$1,54.10^{-6}$	21,72
Li-Free	29,62	$3,85.10^{-8}$	140262	$2,45.10^{-6}$	31,49

TABLEAU 3.1 – Comparaison des paramètres intrinsèques de la contribution du LiPON à 30°C obtenu par l'étude MIM $\text{Pt}/\text{LiPON}/\text{Pt}$ et de cellules Li-Free sorties de fabrication.

3.2.3 Etude des microbatteries défectueuses

Cependant, même si la partie précédente montre de bons résultats dans la répétabilité des cellules fabriquées, certaines microbatteries sont en défaillance dès la sortie de fabrication. Le spectre d'impédance se présente alors sous la forme «d'étoile», centré autour de zéro, caractéristique d'un court-circuit, comme c'est le cas dans la figure 3.6.

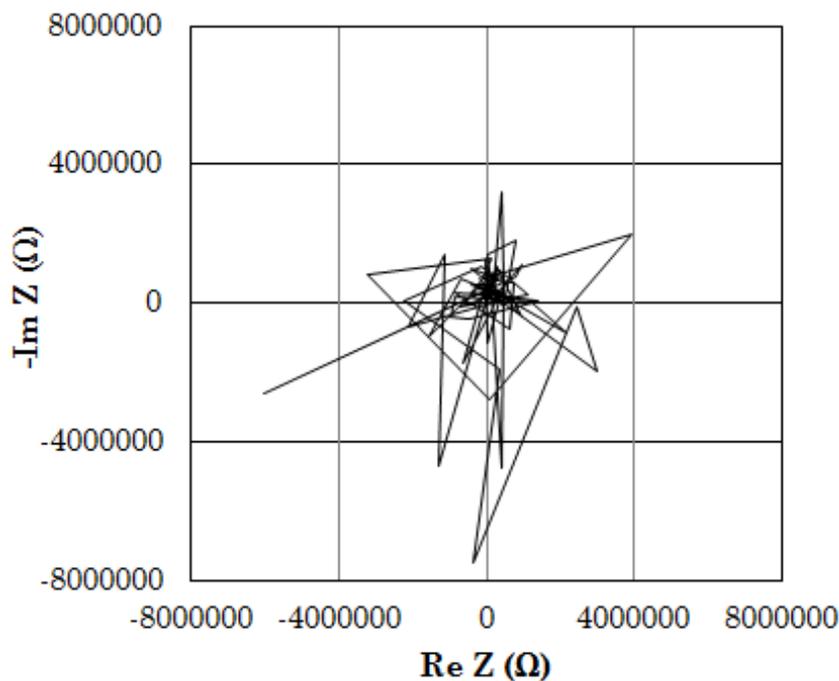


FIGURE 3.6 – Spectre d'impédance d'une microbatterie présentant un court-circuit.

Afin de localiser les zones et les mécanismes de défaillance, ces microbatteries ont été analysées par thermographie. Ainsi, la figure 3.7 montre la présence de trois zones d'émission de chaleur. Deux de ces zones sont situées au niveau des prises de contact des collecteurs de courant. La troisième zone est localisée à proximité de la prise de contact à l'électrode positive. Plus précisément, au niveau où la couche de LiPON est directement en contact entre le collecteur de Pt et de Cu. Cette zone présente par ailleurs des points noirs, ainsi qu'une zone plus sombre au niveau du cuivre.

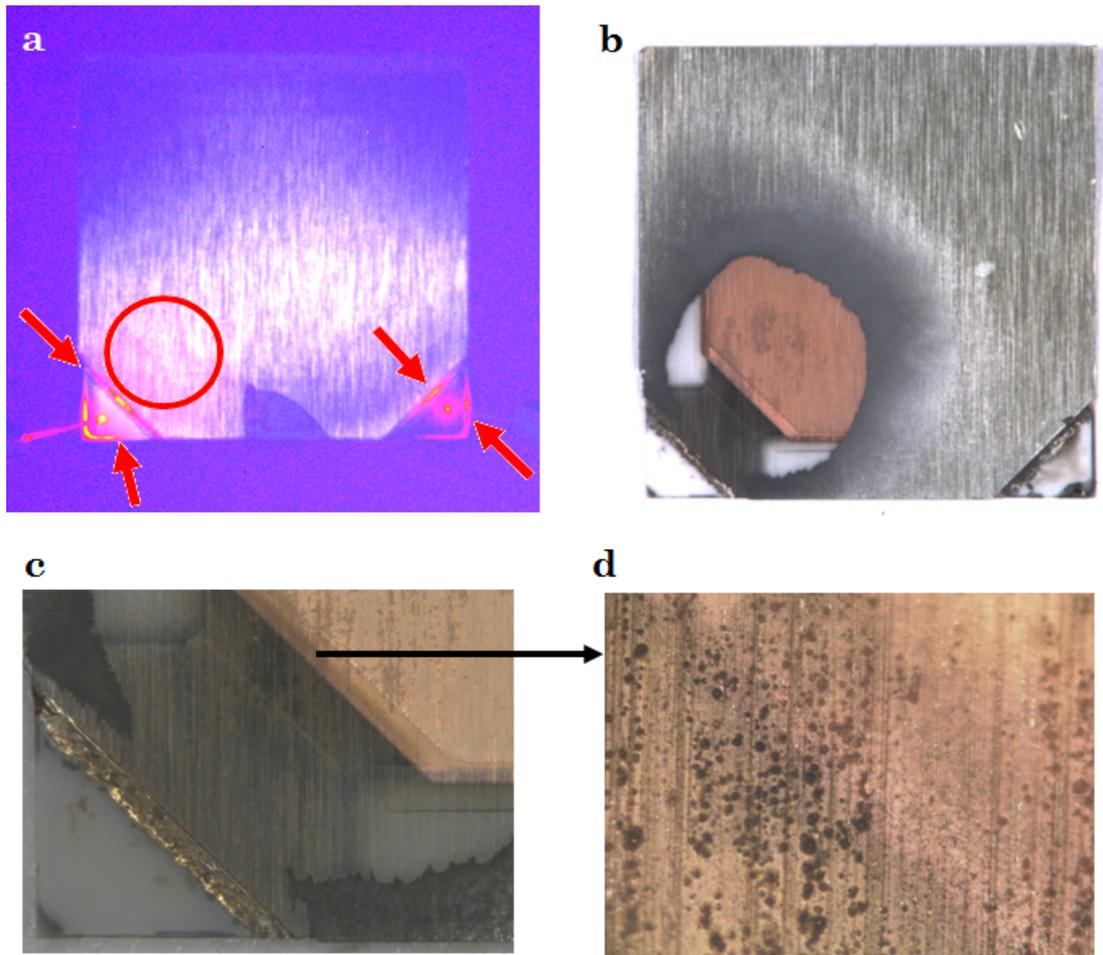


FIGURE 3.7 – Observations optiques d'une microbatterie Li-Free en court-circuit. Thermogramme d'une batterie chargée à un courant de 7mA (a). Image après décapage de l'encapsulation au niveau de la zone d'émission de chaleur (b). Images de la zone d'émission de chaleur à différents grossissements (c) et (d).

Après une coupe transversale faite par sonde ionique focalisée (FIB), les observations MEB ont mis en avant la présence d'une épaisseur de LiPON anormalement importante. Localement, l'épaisseur de la couche de l'électrolyte mesure plus de 14 μm au lieu de 1,9 μm (cf. figure 3.8).

Le LiPON possède donc une morphologie différente au niveau de la zone où se

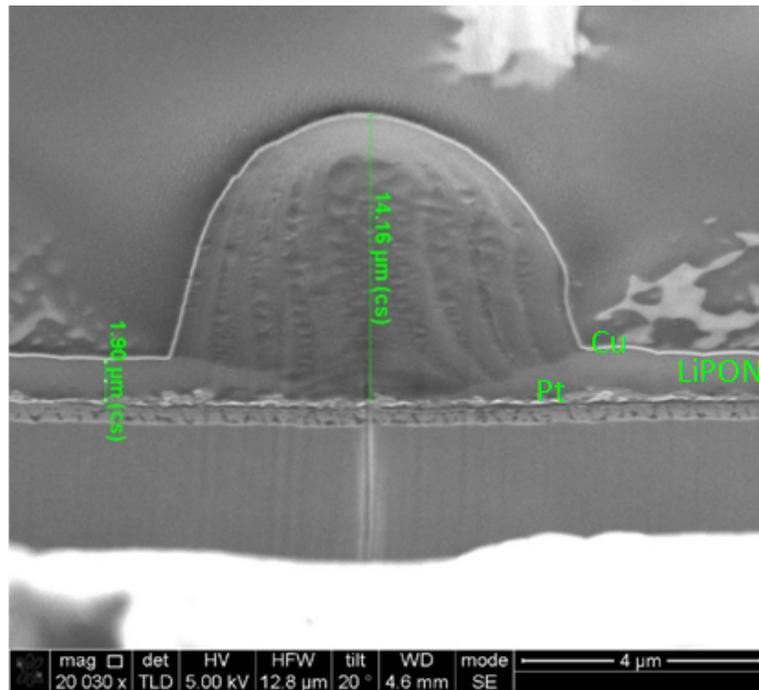


FIGURE 3.8 – Image MEB d'une coupe transversale au niveau de la zone en court-circuit.

présente les court-circuits. Ce défaut permet un chemin de courant entre le collecteur de cuivre et la couche de platine générant une défaillance électrique.

3.3 Analyse électrochimique d'une microbatterie Li-Free

3.3.1 Etude par voltammétrie cyclique

La figure 3.9 donne le voltamogramme d'une Li-Free entre 0V et 4,2V. Les mesures ont été faites à une vitesse de balayage en potentiel de $10\mu\text{V/s}$. Cette méthode permet de mettre en évidence les réactions électrochimiques au sein de la microbatterie. Sur le voltamogramme, 3 pics anodiques sont visibles à 3,96V, 4,06V et 4,19V (cf. figure 3.9). Ces pics, bien décrits dans la littérature, donnent des informations sur les réactions électrochimiques mises en jeu dans l'insertion et la désinsertion des ions de lithium contenus dans le LiCoO_2 [3; 4]. A chaque pic anodique correspond un pic cathodique à respectivement 3,87V, 4,06V et 4,17V. Ces derniers traduisent la réversibilité de l'insertion/désinsertion des ions Li^+ dans l'électrode positive. Le pic principal 1, est associé au changement de degré d'oxydation du $\text{Co}^{4+/3+}$ engendré par la désinsertion du lithium dans le LiCoO_2 . Le pic 2 fait état de la transition de phase hexagonale en phase monoclinique et le pic 3 de la transition monoclinique-hexagonale engendrée par la forte délithiation de l'électrode positive. Cependant, l'intensité du pic de désinsertion du lithium dans le LiCoO_2 est deux fois plus importante que celui correspondant à son insertion. Cela met en évidence qu'une partie du lithium désinséré reste piégé à l'électrode négative, ne retournant pas à l'électrode positive durant la décharge de la cellule. Par ailleurs, la présence d'un point anguleux à 3,8V est caractéristique d'une électrocristallisation. Cette zone correspond au dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur à l'électrode négative.

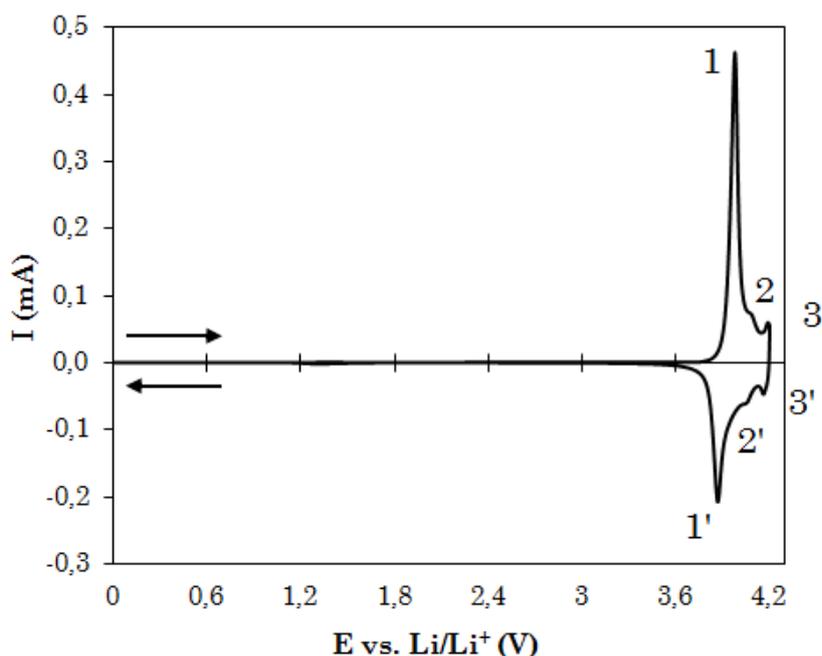


FIGURE 3.9 – Voltamogramme d'une microbatterie Li-Free à une vitesse de balayage de $10\mu\text{V/s}$.

Discussions

Outre les pics correspondant à l'activité du LiCoO_2 entre 3V et 4,2V [5], des pics de plus faibles intensités sont visibles entre 0V et 3,6V, attestant de la présence de réactions ne correspondant pas à la seule activité de l'électrode positive. Les voltamogrammes de la figure 3.10 montrent l'évolution de ces pics au cours de cycles successifs. De par l'architecture des microbatteries Li-Free, limitant l'étude du système en configuration à deux électrodes, il est difficile d'identifier les réactions électrochimiques. Néanmoins, comme expliqué dans le chapitre précédent pour les demi-cellules Cu/LiPON/Li, des travaux ont proposé un mécanisme en trois étapes de la réaction du lithium avec les oxydes de cuivre pour donner du cuivre métallique et de l'oxyde de lithium [6–8] :

- 1 : $\text{CuO} + 1/2 \text{Li} \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2$
- 2 : $1/2 \text{Cu}_2\text{O} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{O}$
- 3 : $\text{Cu} + 1/4 \text{Li}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{O} + 1/2 \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$

Pour rappel, en sortie de fabrication les Li-Free ne possèdent qu'une fine couche de Cu_2O en extrême surface. C'est pourquoi le pic 1, correspondant à la réduction du CuO , n'est pas présent durant la première charge.

Durant le deuxième cycle, d'importantes réactions anodiques sont observées. Il est possible que les premières charges aient permis à la couche du collecteur de se rompre à plusieurs endroits, mettant une grande quantité de cuivre métallique en contact avec l'oxygène présent dans le milieu. Les réactions d'oxydations successives du cuivre seraient alors très vraisemblables.

A partir du troisième cycle, les réactions semblent se stabiliser. Le pic 2 possède une très faible intensité, si bien qu'il n'apparaît pas sur les voltamogrammes. De même, les intensités des autres pics diminuent, permettant de supposer que la majeure partie du collecteur a entièrement réagi avec le lithium, limitant ainsi les phénomènes d'oxydation et de réduction. Globalement, l'intensité des pics anodiques est supérieure à celle des pics cathodiques, permettant d'affirmer que la réversibilité des phénomènes électrochimiques est limitée. Ces résultats laissent supposer que le cyclage à 0V entraînerait une réaction complète du collecteur de cuivre, formant ainsi une grande quantité de Li_2O . Cette couche d'oxyde de lithium, fortement résistive, serait néfaste pour la conduction des électrons et consommerait le lithium présent au sein des cellules. Par ailleurs, des essais de cyclage à 0V sur des Li-Free après le protocole de charge ont montré de mauvaises performances, confirmant ces hypothèses. Les microbatteries ne tiennent que quelques cycles quand elles sont utilisées sur l'intervalle 0V-4,2V.

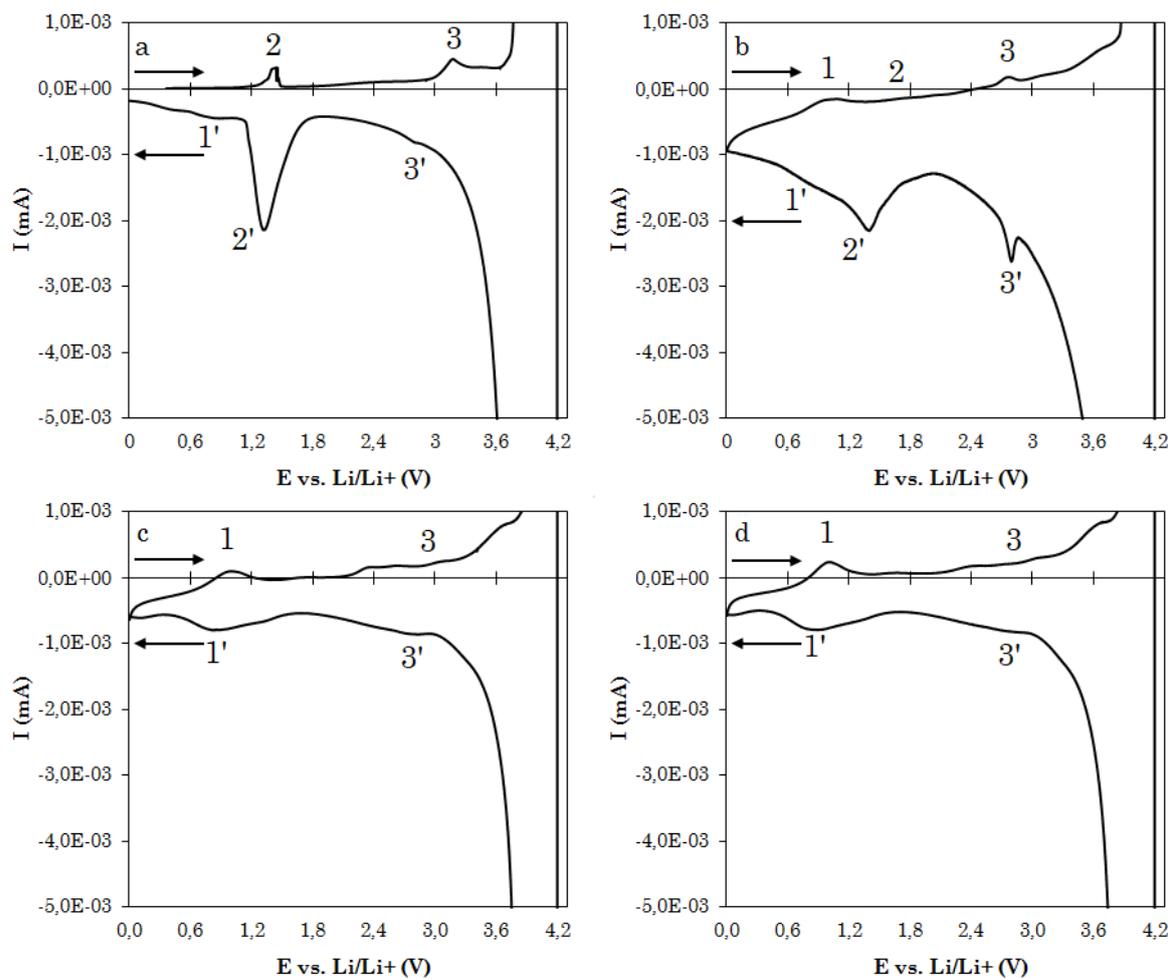


FIGURE 3.10 – Voltamogramme des pics d'oxydoréduction entre 0V et 3,6V d'une microbatterie Li-Free à une vitesse de balayage de $10\mu\text{V/s}$. Les voltammétries cycliques ont été faites au premier (a), deuxième (b), troisième (c) et quatrième (d) cycle.

Etude quantitative du lithium

En utilisant la voltammétrie cyclique, il est possible de déterminer la capacité Q et ainsi, remonter à la quantité d'ions lithium insérée et désinsérée dans l'électrode de LiCoO_2 . Pour établir la quantité de lithium, il faut utiliser l'équation 3.1 :

$$\frac{Q}{n e^- \times F} = n \quad (3.1)$$

Avec $n e^-$ le nombre d'électrons échangés durant la réaction d'oxydoréduction, égal à 1 dans le cas des ions Li^+ et n la quantité de lithium échangée en mol.

Connaissant la quantité de mol échangée, il est alors possible de déterminer les masses de lithium intervenant durant la charge et la décharge. La figure 3.11 compare le voltamogramme d'une Li-Free à celui d'une microbatterie au lithium métallique de $3\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$ d'épaisseur d'électrode négative. Dans l'ensemble, les trois systèmes possèdent les mêmes pics caractéristiques. Le pic principal, associé au changement de degré d'oxydation du $\text{Co}^{4+/3+}$ est cependant légèrement décalé pour les Li-Free, avec un pic cathodique à $3,96\text{V}$ contre $3,97\text{V}$ pour les microbatteries au lithium. De plus, l'intensité de ce pic en anodique est plus faible que ceux des cellules au lithium métallique.

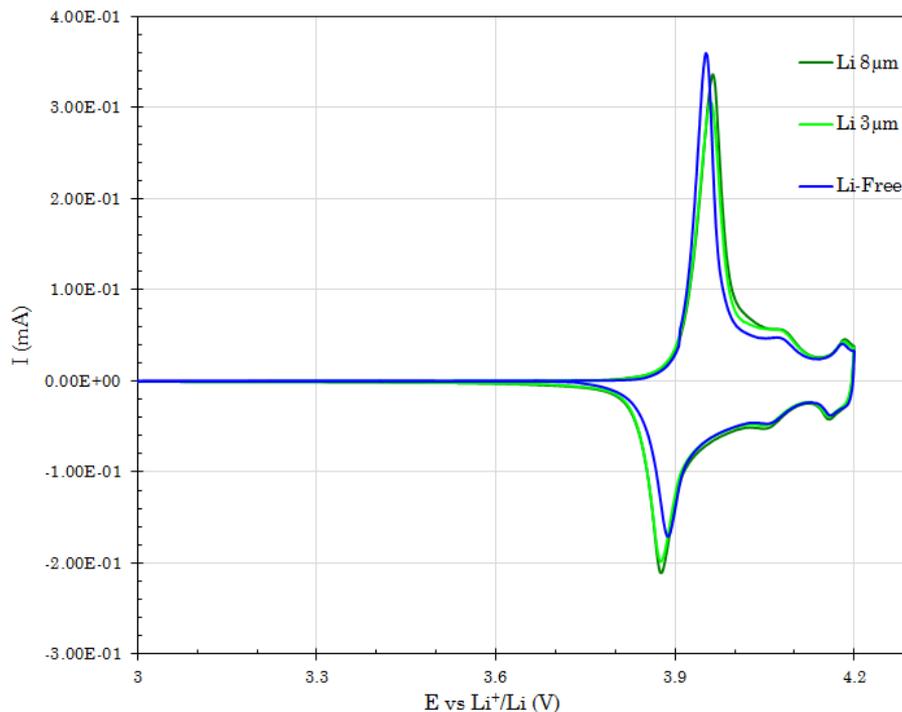


FIGURE 3.11 – Voltamogramme entre 3V et 4,2V d'une microbatterie Li-Free comparée aux EFL700AF39 au lithium métallique, à différentes épaisseurs d'électrode négative de lithium ($3\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$). Les mesures ont été faites à une vitesse de balayage de $10\mu\text{V/s}$.

Les valeurs des quantités de lithium désinsérées et insérées dans l'électrode de LiCoO_2 sont répertoriées dans le tableau 3.2. Dans un premier temps, les cellules Li-Free ont été étudiées sur deux gammes de potentiel, de 0V à 4,2V et de 3V à 4,2V. Concernant la charge, la quantité de lithium insérée est approximativement la même dans les deux cas, montrant la faible quantité d'ions lithium mobilisable sur l'intervalle 0V-3V. Lors de la décharge, la quantité désinsérée est légèrement plus importante. Cependant, la quantité de lithium récupérée sur l'intervalle 0V-3V ne représente que 6% des ions Li^+ se réinsérant dans le LiCoO_2 . Ces résultats montrent la faible quantité de lithium mise en jeu sur l'intervalle 0V-3V.

	m_{des} (en μg)	m_{ins} (en μg)	$m_{\text{piégée}}$ (en μg)
Li-Free (0V-4,2V)	360,3	340,0	20,3
Li-Free (3V-4,2V)	358,5	319,0	39,5
Li métallique $3\mu\text{m}$ (3V-4,2V)	374,1	371,5	2,6
Li métallique $8\mu\text{m}$ (3V-4,2V)	396,3	394,4	1,9

TABLEAU 3.2 – Tableaux comparatifs des quantités de lithium désinsérées et insérées dans le LiCoO_2 de microbatteries Li-Free et Li métallique durant la charge et la décharge.

Puis, les Li-Free ont été comparées à des cellules au lithium de différentes épaisseurs d'électrode négative sur l'intervalle 3V-4,2V. Les résultats donnent une quantité de lithium impliquée plus faible pour les Li-Free que pour les microbatteries au lithium. De même, plus l'épaisseur de l'électrode de lithium est importante, plus la masse de lithium mobilisée va être élevée. De ce fait, les Li-Free désinsèrent respectivement 4,2% et 9,5% de lithium du LiCoO_2 en moins que les Li $3\mu\text{m}$ et les Li $8\mu\text{m}$. Durant la décharge, ces différences de masses réinsérées montent à 14,1% de moins pour les Li $3\mu\text{m}$ et 19% pour les Li $8\mu\text{m}$. Ainsi, sur la même gamme de potentiel, la quantité de lithium piégée à l'électrode négative et ne retournant pas dans le LiCoO_2 est 15 à 20 fois plus importante pour une microbatterie Li-Free qu'une microbatterie au lithium.

3.3.2 Etude de l'impédance par SPEIS

Principe de la SPEIS

Pour étudier l'impédance d'une microbatterie sur toute une gamme de potentiel, l'utilisation de la SPEIS (Staircase Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) est intéressante. Cette technique consiste à effectuer des mesures d'impédance à différents états de charge d'une microbatterie. Pour se faire, une charge potentiostatique est appliquée à un système durant un temps donné, puis une mesure de spectroscopie d'impédance est effectuée autour du potentiel fixé sans étape de relaxation, avant de passer à la charge suivante (*cf.* figure 3.12). Pour éviter l'acquisition de mesures dy-

namiques, le temps durant lequel le potentiel est appliqué doit être suffisamment long pour considérer le système dans un état de pseudo-équilibre. Dans notre cas, la durée de la charge est de 4h. La SPEIS va donc nous permettre d'observer l'impédance d'une Li-Free au fur et à mesure où le lithium quitte l'électrode positive pour se déposer sur le collecteur de cuivre.

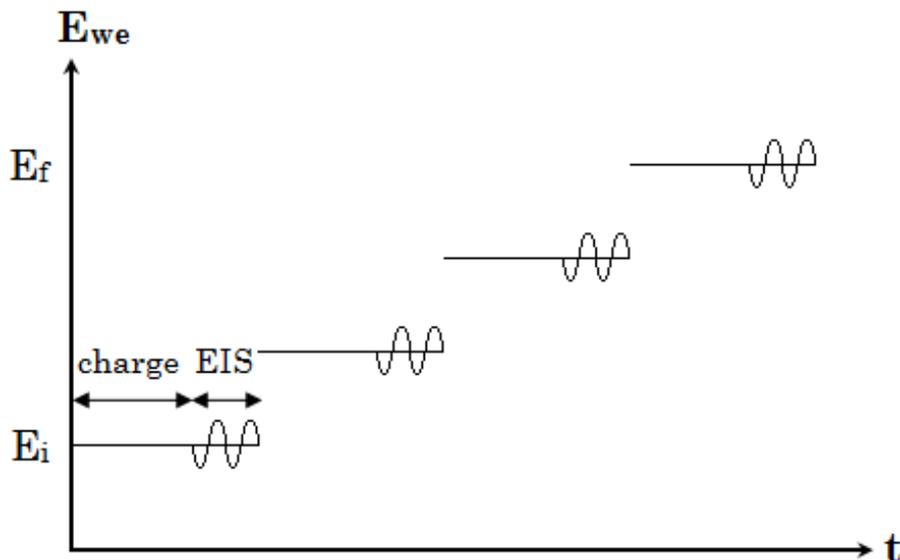


FIGURE 3.12 – Schéma du principe de fonctionnement de la SPEIS.

Résultats expérimentaux

Les mesures d'impédance ont été faites par pas de 0,1V entre 0V et 4,2V. La figure 3.13 montre l'évolution du diagramme d'impédance à différents états de charge d'une microbatterie Li-Free.

La première contribution sort à une fréquence de 130 kHz. D'après les données bibliographiques, couplées aux résultats expérimentaux obtenus préalablement à l'aide des MIM Pt/LiPON/Pt, ce demi-cercle correspond à l'électrolyte solide de LiPON [9; 10]. Cette contribution est dépendante de la résistivité et de la permittivité de la couche. L'épaisseur et la surface de la couche, ainsi que la température à laquelle est effectuée la mesure vont aussi influencer cette contribution.

La seconde boucle ne devient visible qu'à partir d'un certain potentiel et possède une fréquence caractéristique comprise entre 7000 Hz et 1000 Hz. En effet, le demi-cercle semble se former entre 1V et 2V, même si une faible quantité de lithium est amorcée dès le début de la charge. D'après la littérature, associée aux observations faites sur

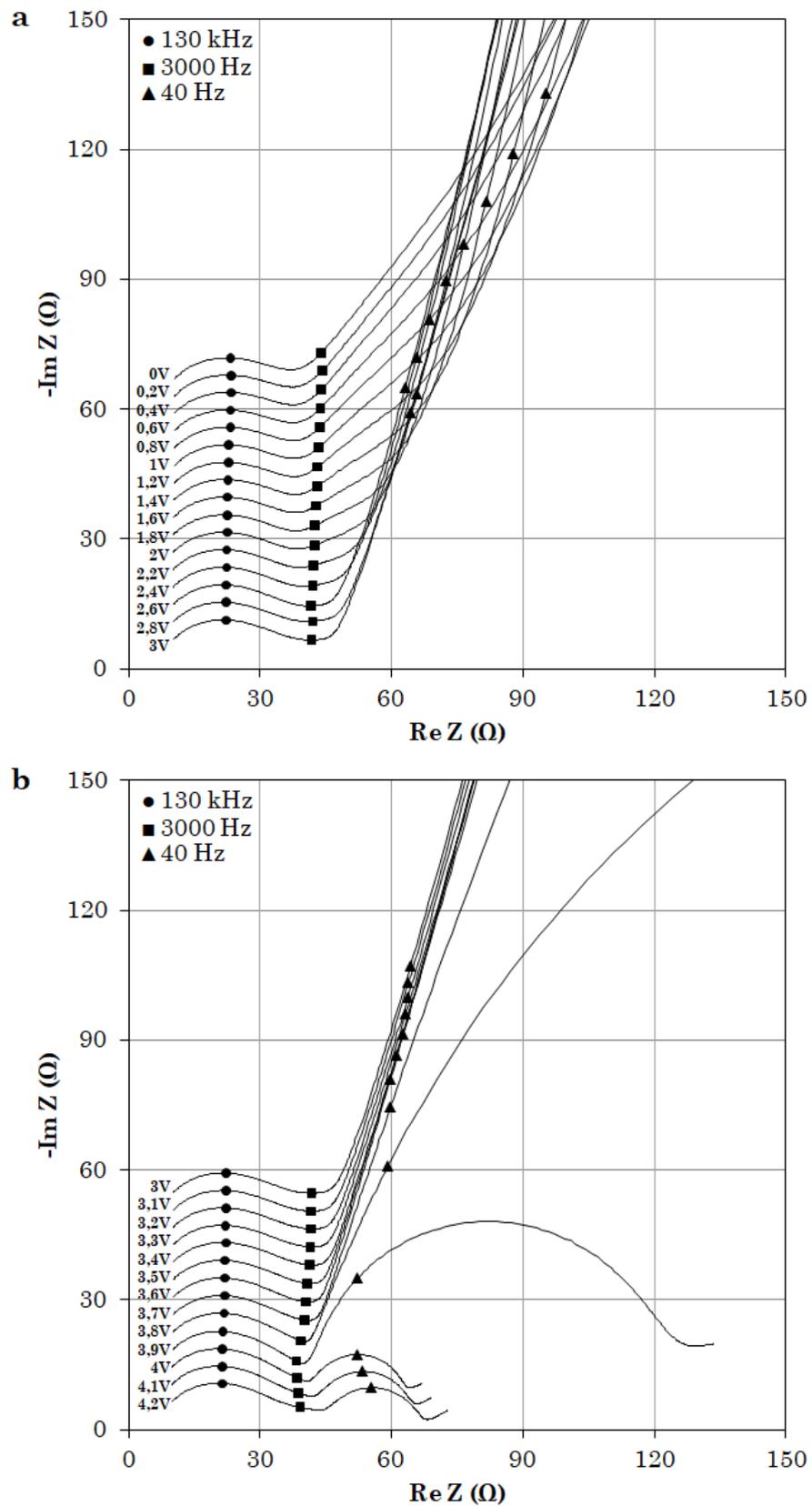


FIGURE 3.13 – Evolution des spectres d'impédance d'une microbatterie Li-Free en fonction du potentiel. Le diagramme de Nyquist (a) présente les spectres impédances de 0V à 3V avec un pas de 0,2V et la figure (b), les spectres de 3V à 4,2V avec un pas de 0,1V.

les demi-cellules Cu/LiPON/Li, cette contribution correspond aux échanges au niveau de la zone interfaciale LiPON/Li [11; 12]. Cette interface se formant lors du dépôt de lithium sur le collecteur de cuivre, il est dépendant du potentiel de la microbatterie. Ainsi, la résistance de la couche va évoluer avec l'intégrité du dépôt électrochimique (son épaisseur, sa surface et l'homogénéité du dépôt).

Puis, une troisième contribution apparaît au cours de la charge, le mécanisme électrochimique devenant visible à 3,9V. Cette contribution, faisant l'objet de nombreuses publications sur les microbatteries tout solide, est associée au transfert de charge [8; 13; 14]. Elle se compose d'un demi-cercle et d'une droite de pente égale à 1, modélisée par un élément de Warburg. Le demi-cercle traduit les phénomènes de transfert de charge à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ et l'élément de Warburg le caractère diffusif du lithium dans l'électrode positive. L'utilisation d'un circuit de Randles pour la modélisation de cette contribution exprime la dépendance entre la diffusion des ions Li^+ et le transfert de charge. Cette contribution va donc évoluer en fonction de l'état de décharge du LiCoO_2 . Elle est dépendante du potentiel de la batterie et possède une fréquence caractéristique comprise entre 50 Hz et 0,1 Hz. La figure 3.14 montre le circuit électrique équivalent global servant à la modélisation d'une microbatterie Li-Free à l'état chargé.

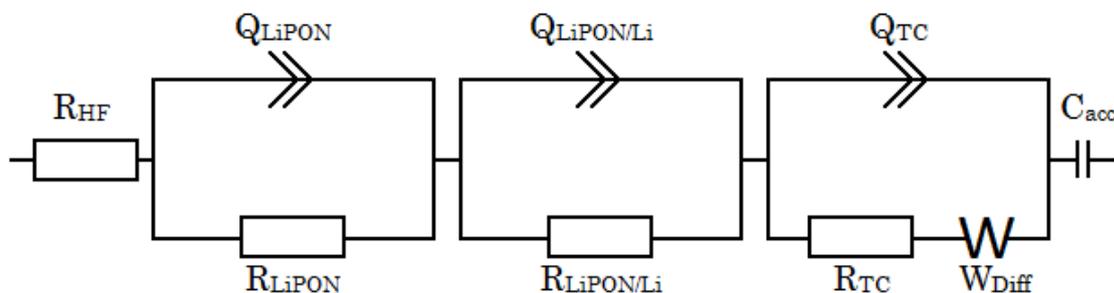


FIGURE 3.14 – Schéma du circuit électrique équivalent d'une microbatterie Li-Free à l'état chargé.

Ainsi, en affinant les spectres d'impédance pour chaque état de charge à l'aide du circuit électrique équivalent adéquat, il est possible d'extraire les paramètres intrinsèques d'une microbatterie Li-Free. La figure 3.15 présente ces paramètres affinés en utilisant le même circuit électrique équivalent que pour les MIM Pt/LiPON/Pt de 0V à 0,2V où seul l'électrolyte est visible. De 0,3V à 3,5V, le circuit électrique utilisé est le même que celui des demi-piles Cu/Li/LiPON/Li après dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur, où l'interface LiPON/Li devient visible. Enfin, à partir de 3,6V, l'utilisation du circuit équivalent présenté pour une microbatterie chargée est utilisé pour affiner les spectres d'impédance.

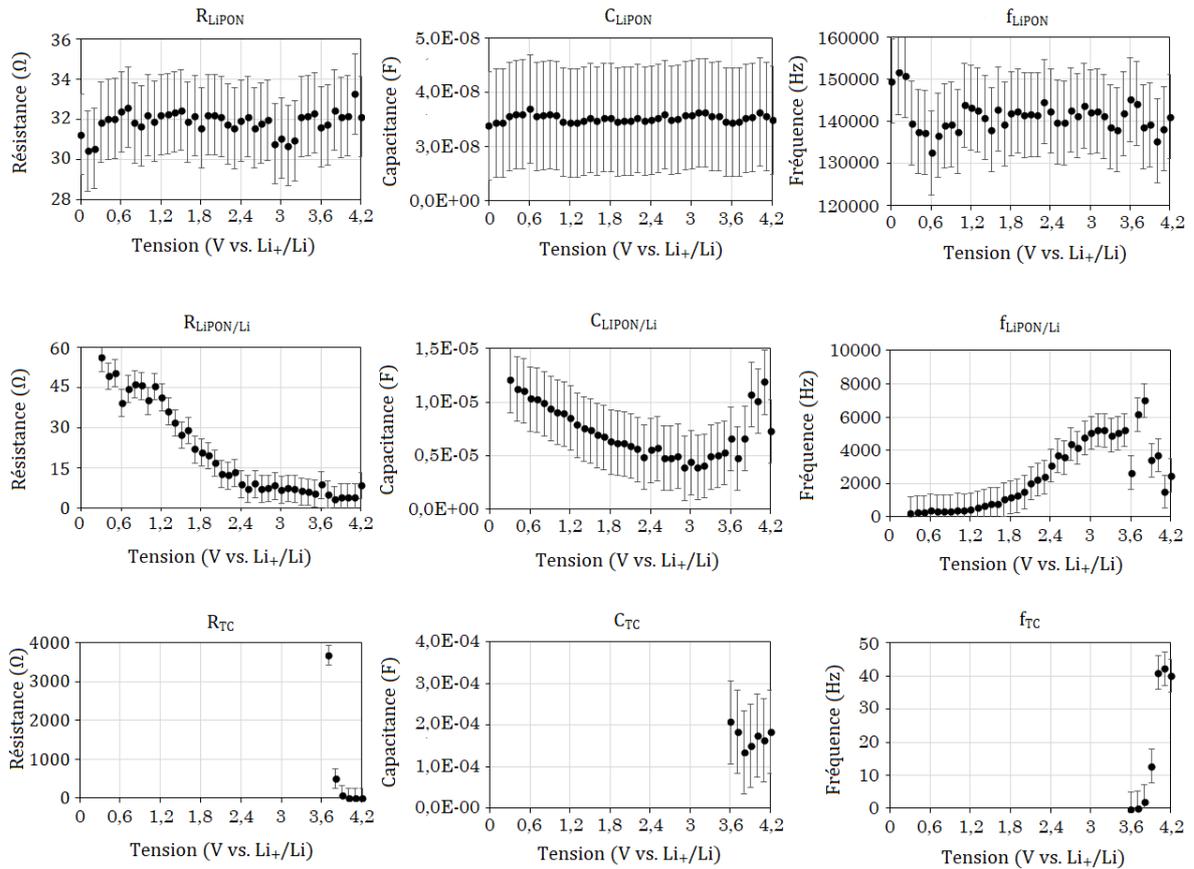


FIGURE 3.15 – Valeurs intrinsèques des spectres d'impédance affinés d'une microbatterie en fonction de son potentiel. Les mesures sont faites par pas de 0,1V.

La première ligne de graphiques montre l'évolution des paramètres de la contribution du LiPON sur l'ensemble de la gamme de potentiel. Malgré une légère variation de la résistance, probablement dûe à une faible perte de surface active engendrée par le dépôt de lithium sur le collecteur de cuivre à l'interface LiPON/Cu, les paramètres de résistance et de capacitance de l'électrolyte confirme la bonne stabilité de celui-ci.

La deuxième ligne de graphique présente les paramètres relatifs au dépôt du lithium sur le collecteur de cuivre, formant l'interface LiPON/Li. La diminution constante de la résistance informe sur le caractère de plus en plus conducteur de l'interface formée. En effet, le lithium étant conducteur, le dépôt de cette couche permet de diminuer la résistance de l'interface qu'il forme avec l'électrolyte. Cependant, la faible augmentation de la résistance à partir de 3,9V peut laisser penser à la présence de réactions parasites du lithium pouvant former des composés isolants comme Li_2O , Li_2CO_3 ou encore Li_3N . Mais cette évolution n'est pas assez significative pour impacter les performances de la microbatterie.

Sur la troisième contribution, relatif au transfert de charge, la résistance diminue fortement avec l'augmentation du potentiel de la cellule. Cette évolution montre les propriétés électrochimiques du LiCoO_2 , qui devient de plus en plus conducteur quand sa concentration en lithium diminue.

3.4 Etude d'une lithium-free mise en fonctionnement

3.4.1 Protocole de charge des Li-Free

Afin de garantir une bonne durée de vie, les microbatteries Li-Free doivent préalablement suivre un processus de mise en fonctionnement. Une fois le tri effectué entre les microbatteries en court-circuit et celles fonctionnelles, les Li-Free valides vont être chargées à l'aide d'un protocole de charge spécifique. Ce protocole se déroule en quatre étapes successives :

- Une charge faite par GCPL à un courant $I = 30\mu\text{A}$, soit un régime de charge de $C/33$,
- Une décharge par GCPL à un courant $I = -1\text{mA}$, correspondant à un régime de $1C$,
- Une charge effectuée par chronoampérométrie à $4,2\text{V}$, considérée comme terminée quand le courant résiduel atteint la valeur de $35\mu\text{A}$,
- Et une décharge par GCPL à un courant $I = -30\mu\text{A}$.

Le protocole de charge va avoir deux rôles dans la mise en fonctionnement des Li-Free. Dans un premier temps, il va permettre de trier une nouvelle fois les microbatteries de façon à ne garder que les lots présentant des caractéristiques de capacité supérieure à $700\mu\text{Ah}$ et de résistance interne inférieure à 100Ω imposées par le cahier des charges [15]. Son second rôle est d'améliorer considérablement la durée de vie des microbatteries Li-Free. La durée de ce protocole de charge s'étend sur approximativement 4 à 5 jours.

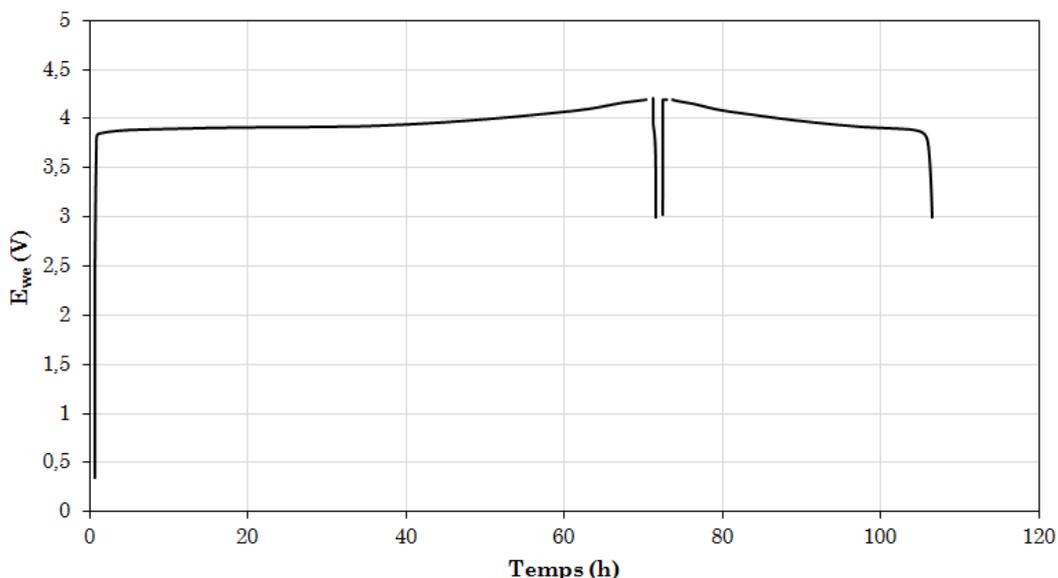


FIGURE 3.16 – Protocole de charge utilisé pour la mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free.

3.4.2 Circuit électrique équivalent d'une lithium-free

Après mise en fonctionnement des cellules $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ par application du protocole de charge, et à l'aide des conclusions établies jusqu'à présent, il est possible de préciser le circuit électrique équivalent employé pour décrire complètement une microbatterie Li-Free. La figure 3.17 montre le modèle électrique utilisé, composé d'une résistance haute fréquence, de deux circuits R//Q, d'un circuit R//Q intégrant un élément de Warburg et d'une capacitance, exprimant chacun un phénomène électrochimique spécifique.

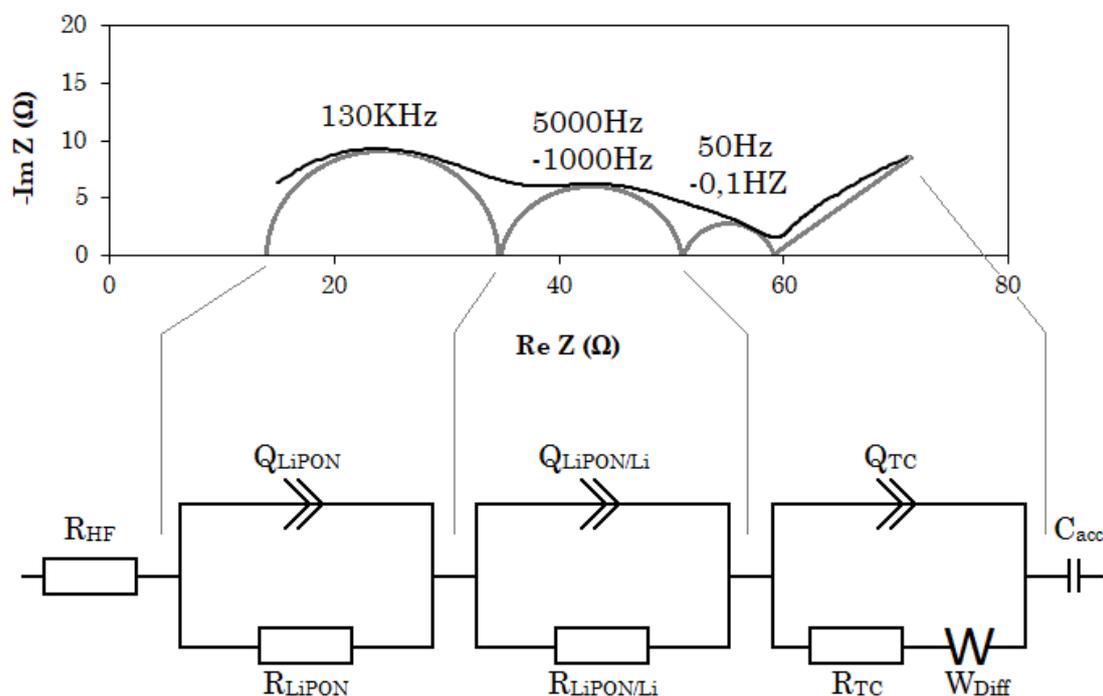


FIGURE 3.17 – Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour l'interprétation d'une microbatterie Li-Free après sa mise en fonctionnement. Le spectre d'impédance est donné à 4,2V à une fréquence de 1 MHz à 10 mHz.

La résistance haute fréquence

La résistance haute fréquence exprime les phénomènes purement électroniques, ne mettant pas en jeu les phénomènes électrochimiques. De façon générale, cette contribution prend en compte toutes les couches métalliques, les interfaces qu'elles forment et les éléments métalliques composant une microbatterie et la reliant aux appareils de mesure. Par exemple, on peut citer les collecteurs de platine et de cuivre, l'interface formée entre le pont de cuivre et le collecteur de platine, ou encore les câbles utilisés pour brancher la batterie au testeur. Ces effets purement résistifs se traduisent par un décalage du spectre d'impédance le long de l'axe des abscisses.

Le LiPON

La premier demi-cercle du diagramme de Nyquist a pu être déterminé par l'utilisation de MIM Pt/LiPON/Pt et correspond à l'électrolyte solide. Les fréquences caractéristiques analogues à 130 kHz pour les contributions des deux systèmes permet d'identifier le LiPON, et traduit le transport ionique du lithium dans l'électrolyte. Cette couche reste stable en fonction du potentiel et sa résistance ne dépend que de l'épaisseur et de la surface active du film mince de LiPON.

L'interface LiPON/Li

Le deuxième demi-cercle sur le spectre d'impédance a été identifié à l'aide de demi-pile Cu/LiPON/Li et décrit l'interface LiPON/Li. Cette contribution apparait lors de la première charge de la batterie. Elle est dépendante du dépôt de lithium sur le collecteur de cuivre, c'est pourquoi cette contribution va évoluer en fonction du potentiel de la microbatterie, de la surface active que le lithium va occuper et de l'épaisseur déposée. La résistance et la fréquence, comprise entre 5000 Hz et 1000 Hz, vont donc varier selon les conditions de dépôt et de redissolution du lithium du collecteur de cuivre.

Le transfert de charge associé à un élément de Warburg

Le dernier demi-cercle correspond à l'interface formée entre le composé d'insertion servant d'électrode positive et l'électrolyte solide. Cette contribution a été mise en lumière par les mesures faites par SPEIS rattachées à la littérature [9; 14; 16]. La résistance du transfert de charge est dépendante du courant d'échange, directement relié à l'état de lithiation du LiCoO_2 . En effet, les charges à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ vont évoluer en fonction de la concentration de lithium dans l'électrode positive. De plus, la cinétique de transfert ionique est lente dans les matériaux d'insertion [17]. C'est pourquoi le transfert de charge est dépendant de la diffusion des ions Li^+ dans le LiCoO_2 et cela est traduit par l'élément de Warburg alors associé au circuit R//Q du transfert de charge. Cette contribution est absente à 3V, à l'état déchargé.

3.4.3 Impédance d'une microbatterie après sa mise en fonctionnement

Le diagramme de Nyquist d'une microbatterie après sa mise en fonctionnement est donné dans la figure 3.18. La contribution du LiPON forme un demi-cercle bien défini. La contribution correspondant à l'interface LiPON/Li dépend de la couche de lithium déposée sur le collecteur de cuivre. De ce fait, cette interface évolue tout au long de l'utilisation de la batterie. A l'état chargé, la partie résistive de cette contribution est assez importante, de part la rugosité qu'engendre le dépôt de lithium à cette interface. Enfin, la dernière contribution exprime le transfert de charge limité par l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. Quand la cellule est chargée à 4,2V, le LiCoO_2 est à l'état délithié. Dès lors, une quantité réduite

de charges est localisée à l'interface formée entre l'électrode positive et l'électrolyte, c'est pourquoi la résistance de cette contribution est faible. L'élément Warburg influence ce phénomène par la diffusion des ions Li^+ dans le LiCoO_2 . Les paramètres intrinsèques de la batteries sont référencés dans le tableau 3.3.

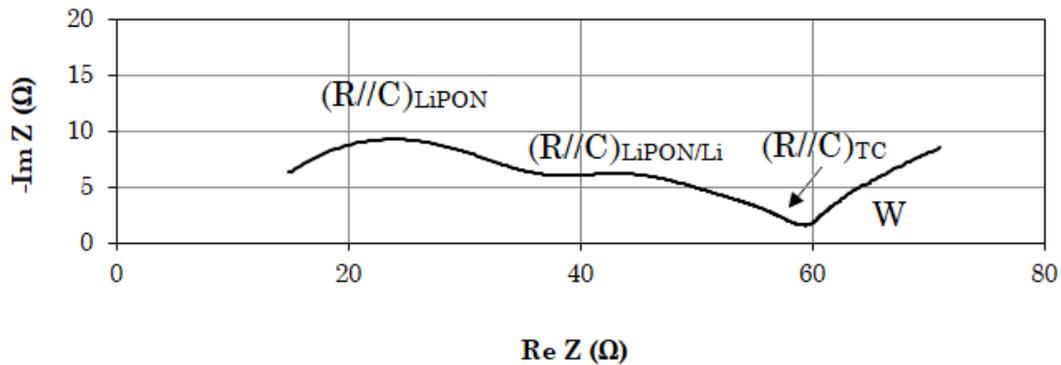


FIGURE 3.18 – Spectre d'impédance d'une microbatterie chargée après le protocole de mise en fonctionnement.

	R (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	20	$5,83 \cdot 10^{-8}$	136570
LiPON/Li	27,05	$3,89 \cdot 10^{-6}$	1513
Transfert de charge	1,29	$3,92 \cdot 10^{-3}$	31,4

TABEAU 3.3 – Paramètres intrinsèques d'une microbatterie à l'état chargée.

3.4.4 Vieillissement par cyclage d'une microbatterie

Afin d'observer le vieillissement comportemental des microbatteries, celles-ci sont analysées en cyclage après leur mise en fonctionnement. Pour ce faire, les batteries sont cyclées en étuve à 60°C afin d'accélérer le vieillissement des cellules. De façon à obtenir des données statistiques, un minimum de 8 microbatteries est nécessaire pour modéliser une évolution comportementale. La figure 3.19 montre l'évolution du comportement typique d'une de ces batteries et le tableau 3.4 les paramètres intrinsèques relatifs. Sur le spectre d'impédance, la contribution du LiPON reste inchangée, montrant la stabilité de l'électrolyte en température et sur le long terme. La deuxième et la troisième boucles voient leurs envergures augmenter. L'augmentation de la contribution de l'interface LiPON/Li traduit une délamination des couches supérieures. En effet, par l'action répétée du cyclage, les dépôts et redissolutions successives du lithium entraînent un décollement

des couches de lithium formées et de cuivre. Ainsi, la surface active se retrouve réduite, limitant les dépôts de lithium sur le collecteur. Concernant l'augmentation du transfert de charge, celui-ci renseigne sur une dégradation morphologique de l'électrode à insertion, limitant la diffusion des ions lithium dans le LiCoO_2 . De ce fait, les résistances de ces deux contributions augmentent avec le cyclage et les fréquences caractéristiques tendent à diminuer vers les basses fréquences.

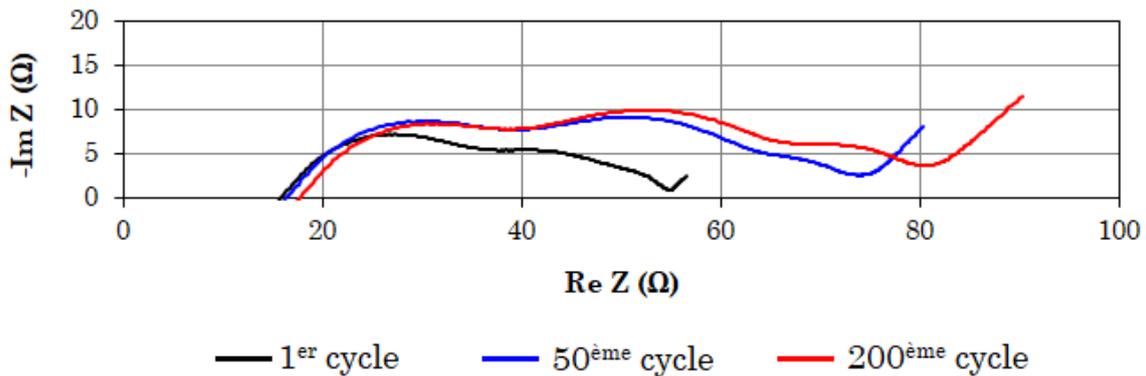


FIGURE 3.19 – Evolution du spectre d'impédance d'une microbatterie au cours du cyclage à 30°C.

	Contributions	R_{int} (Ω)	C (F)	f (Hz)
Cycle 1	LiPON	12,64	$1,13 \cdot 10^{-7}$	111847
	LiPON/Li	24,24	$2,81 \cdot 10^{-6}$	2338
	Transfert de charge	1,64	$2,83 \cdot 10^{-3}$	34,3
Cycle 50	LiPON	12,81	$1,17 \cdot 10^{-7}$	106281
	LiPON/Li	38,85	$2,12 \cdot 10^{-6}$	1929
	Transfert de charge	4,59	$4,79 \cdot 10^{-3}$	10,7
Cycle 200	LiPON	14,23	$1,08 \cdot 10^{-7}$	103752
	LiPON/Li	32,10	$2,33 \cdot 10^{-6}$	2126
	Transfert de charge	15,76	$5,70 \cdot 10^{-4}$	17,7

TABEAU 3.4 – Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie en fonction du nombre de cycles. Les affinements sont effectués sur les spectres à 30°C après le cyclage à 60°C.

La figure 3.20 présente la dérive de capacité et de résistance interne moyenne de ces microbatteries. Après 50 cycles à 60°C, les Li-Free présentent une perte de capacité de près de 10% avec une augmentation de la résistance interne d'un peu plus de 20%. Ces résultats montrent une bonne tenue des cellules malgré une augmentation significative de leurs impédances. Selon le modèle développé par STMicroelectronics, l'extrapolation de ces résultats à 25°C confirment des microbatteries plutôt fonctionnelles, avec une

perte de capacité inférieure à 20%, jusqu'à 1555 cycles. La résistance interne a, quant à elle, peu évolué, malgré le vieillissement remarqué de l'interface LiPON/Li et du transfert de charge. L'évolution physico-chimique d'une microbatterie se fait essentiellement sur les premiers cycles de fonctionnement de la cellule. Les valeurs caractéristiques moyennes de ces cellules sont répertoriées dans le tableau 3.5. Ces résultats montrent les avantages sur la tenue en cyclage du protocole de charge, donnant aux microbatteries Li-Free une durée de vie bien supérieure à celles que propose la littérature [1], ayant une perte de capacité de plus de 50% lors des premiers cycles de décharge (cf. figure 3.21).

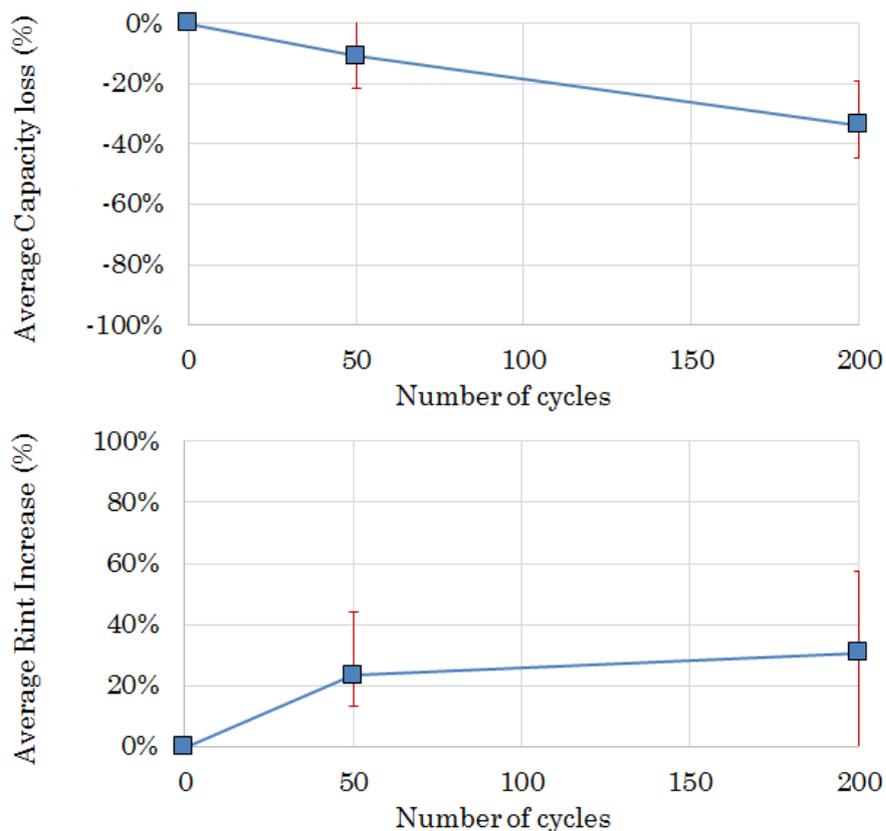


FIGURE 3.20 – Graphiques montrant la dérive de capacité (en haut) et la dérive de résistance interne (en bas) des Li-Free en fonction du nombre de cycles.

	R_{int} (Ω)	Dérive de R_{int}	Q (μ Ah)	Dérive de Q
Cycle 1	46,8	-	776,1	-
Cycle 50	57,6	23,37%	721,7	10,8%
Cycle 200	60,8	30,71%	547,3	33,7%

TABLEAU 3.5 – Valeurs caractéristiques moyennes des microbatteries après vieillissement par cyclage. Ces mesures ont été faites à 30°C après le cyclage à 60°C.

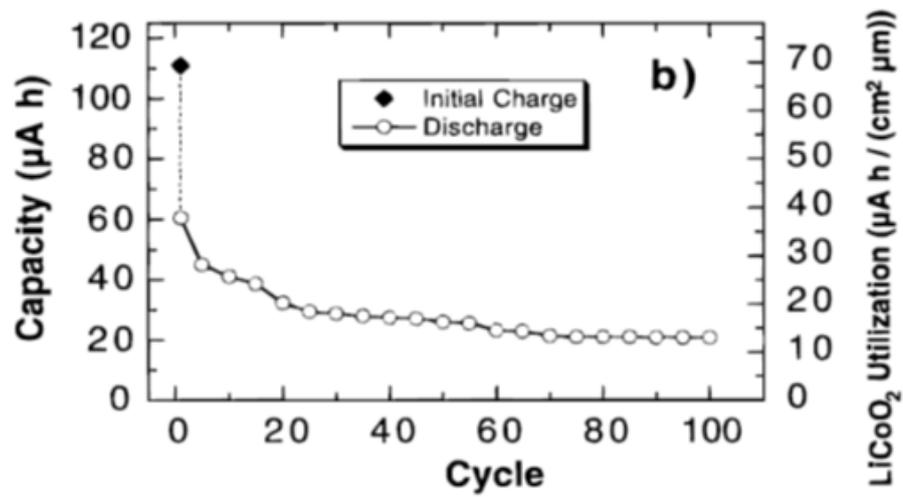


FIGURE 3.21 – Evolution de la capacité d'une cellule Li-Free LiCoO₂ (1µm)/LiPON (0.1-1µm)/Cu (100nm-500nm), en fonction du nombre de cycle, proposée par l'équipe de Neudecker [1].

3.5 Décryptage du protocole de charge par caractérisation physico-chimique

Afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques permettant une meilleure tenue en cyclage des microbatteries, le protocole de charge a été finement caractérisé par la spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à d'autres techniques de caractérisation. De ce fait, la partie suivante décrit chaque étape du protocole et fait état de l'utilité de chacune d'elles pour améliorer la durée de vie des Li-Free.

3.5.1 Première charge à faible courant

Comme expliqué précédemment, la première étape du protocole consiste à appliquer une charge galvanostatique lente à un courant de $30\mu\text{A}$. Dans le cas de cellules utilisant un électrolyte LiPON, le courant de charge appliqué joue un rôle sur la morphologie du dépôt de lithium [12; 18; 19]. L'application d'un courant faible sur une cellule Li-Free produit un dépôt de lithium sous la forme de nodules, dont le diamètre augmente proportionnellement au courant appliqué. De cette manière, une charge galvanostatique lente permet la formation de petits nodules, répartis de façon uniforme sur la surface du cuivre. Ces nodules auraient alors un rôle de «piliers», empêchant la délamination du collecteur de cuivre au cours des cycles successifs de charge/décharge [8].

Etude par spectroscopie d'impédance

La figure 3.22 montre le spectre d'impédance d'une microbatterie après la première charge. Sur le spectre, les contributions de l'électrolyte LiPON et de l'interface LiPON/Li sont typiques. Cependant, la contribution du transfert de charge montre une forte résistivité. L'augmentation de cette contribution, régie par les interfaces $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ et LiPON/Li de la cellule, pourrait être liée à deux mécanismes. Dans un premier temps, il est possible que la désinsertion du lithium de l'électrode positive, et/ou la formation de piliers de lithium sur le collecteur de cuivre, entraîne une perte de surface active aux interfaces. L'autre hypothèse serait que la faible cinétique de la charge permet au lithium de réagir chimiquement avec certains éléments, formant ainsi des composés résistifs au passage du courant, qui augmenteraient l'impédance du transfert de charge. Bien que la spectroscopie d'impédance donne de nombreuses informations sur les couches et interfaces d'une microbatterie Li-Free, celle-ci n'est pas suffisante et atteint ses limites dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques sous-jacents. C'est pourquoi, en vue d'obtenir des précisions sur les mécanismes régissant le système, il est essentiel de coupler la spectroscopie d'impédance avec d'autres techniques de caractérisation physico-chimique.

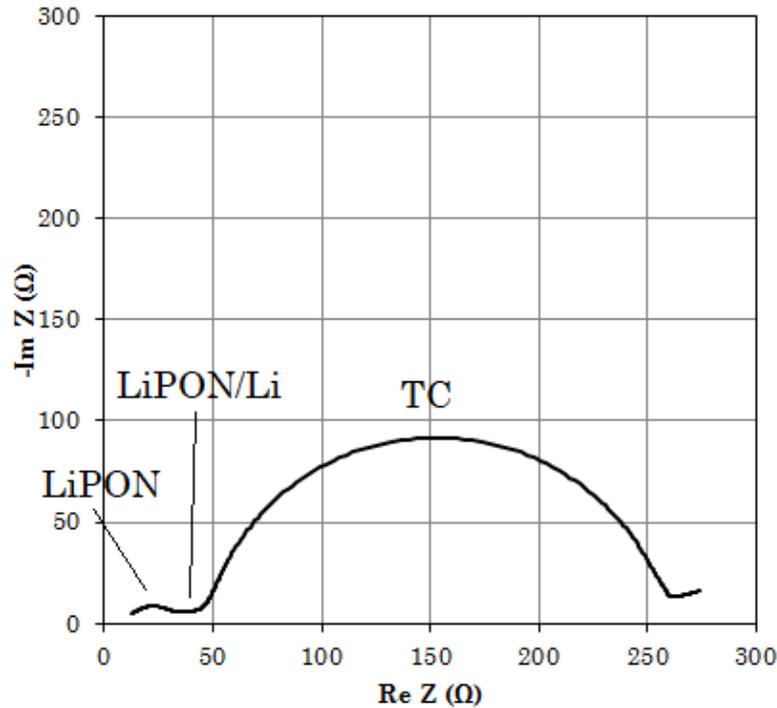


FIGURE 3.22 – Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 4,2V après la première charge par GCPL du protocole.

Contributions	R_{int} (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	19,19	$6,26 \cdot 10^{-7}$	156531
LiPON/Li	19,78	$3,45 \cdot 10^{-6}$	1814
Transfert de charge	210,8	$2,26 \cdot 10^{-3}$	4,6

TABLEAU 3.6 – Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la première charge effectuée par GCPL à un courant de $30\mu\text{A}$ à 30°C .

Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Pour obtenir des informations sur la composition chimique et le type de liaisons présent en surface, des microbatteries non encapsulées ont été étudiées par XPS à chaque étape du protocole de charge. Les expérimentations XPS, ainsi que la spectroscopie et la microscopie Auger développées dans ce manuscrit ont été effectuées à l'IPREM dans l'équipe d'Hervé Martinez. La figure 3.23 montre les résultats obtenus après la première charge pour le carbone (C 1s), l'oxygène (O 1s), le lithium (Li 1s) et le cuivre (Cu 2p) [6]. Le tableau 3.7 donne les valeurs d'énergie de liaison des fonctions chimiques présentes, ainsi que leurs concentrations atomiques. Dans ce tableau, la présence de CC-CH, de CO et de COO en faible proportion est relatif à la contamination en carbone, présente sur tous les matériaux. Par ailleurs, le signal du carbone est majoritairement dominé par un pic à 289,9 eV lié à l'énergie de liaison des fonctions carbonates. Ces résultats sont confirmés par la présence d'atomes d'oxygène sur le spectre O 1s possédant une énergie de liaison caractéristique du carbonate à 531,7 eV. Le spectre du lithium fait état des mêmes conclu-

sions avec la présence d'un pic à 55,3 eV, associé au carbonate de lithium. Sur le spectre de Cu 2p, deux pics correspondant au couplage spin orbite sont observés à 932,6eV (Cu2p_{3/2}) et à 952,5 eV (Cu2p_{1/2}). Ces énergies de liaison pourraient correspondre au cuivre à l'état d'oxydation I, dû à l'absence de structures satellites marquées dans la gamme 944-940 eV, relatif à CuO (Cu²⁺). L'étude des pics d'Auger serait nécessaire pour confirmer cette attribution. Cependant, la faible concentration atomique du cuivre, inférieure à 0,1%, rend impossible cette analyse.

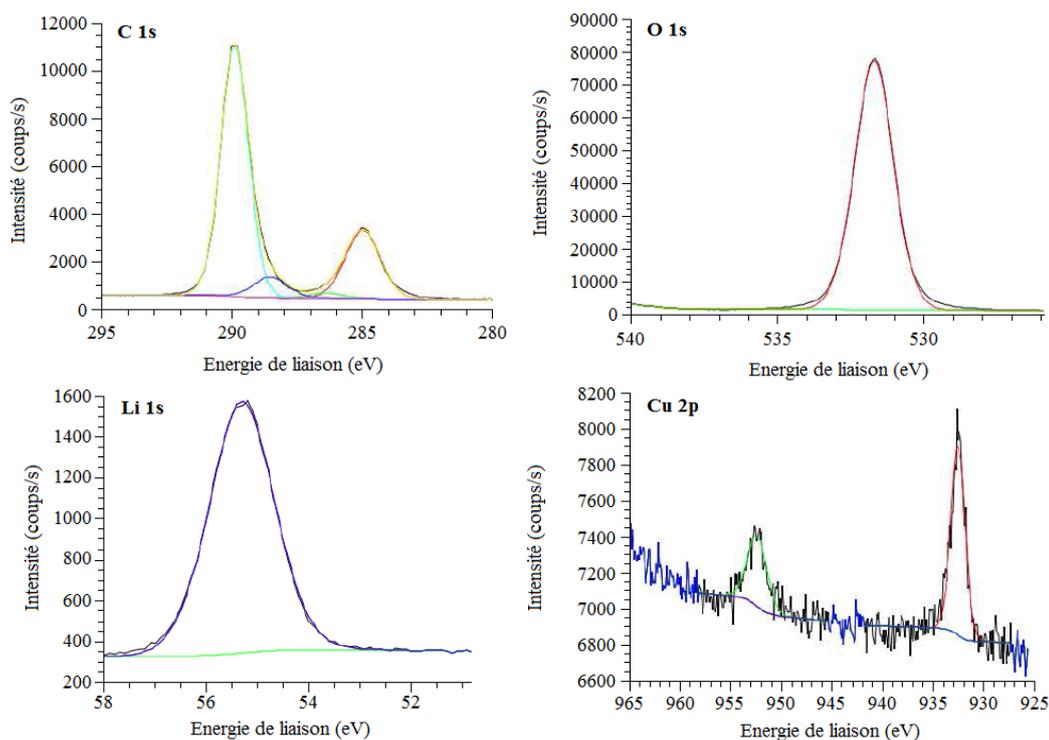


FIGURE 3.23 – Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la première charge du protocole.

	Energie de liaison (eV)	concentration atomique (%)
C 1s [CC CH]	285,0	5,0
C 1s [CO]	286,4	0,4
C 1s [COO]	288,5	1,5
C 1s [carbonate]	289,9	14,3
O 1s [carbonate]	531,7	40,8
Li 1s [carbonate]	55,3	37,9
Cu 2p _{3/2}	932,6	0,06
Cu 2p _{1/2}	952,5	0,03

TABLEAU 3.7 – Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilmTM Li-Free après la première charge du protocole.

Pour résumer, à la fin de la première charge, la présence de Li_2CO_3 majoritaire est observée avec une faible participation de Cu_2O . Il est donc possible que la formation de Li_2CO_3 puisse expliquer l'augmentation de la contribution du transfert de charge.

Observations microscopiques

L'observation microscopique de la surface d'une microbatterie montre la présence de nombreuses excroissances (*cf.* figure 3.24). Ces aiguilles, d'ordre micrométrique et pouvant atteindre jusqu'à $50\mu\text{m}$ de long, recouvrent quasiment la totalité de la surface du collecteur de cuivre. En comparant ces résultats à ceux obtenus précédemment en XPS, il est possible que ces aiguilles soient composées de Li_2CO_3 . Pour rappel, l'XPS est une technique de caractérisation de surface, qui sonde la matière sur quelques nanomètres de profondeur. Les propriétés de ces aiguilles, denses et de tailles micrométriques, pourraient alors rendre difficile la caractérisation du collecteur, expliquant la signature de Cu_2O en très faible quantité en extrême surface.

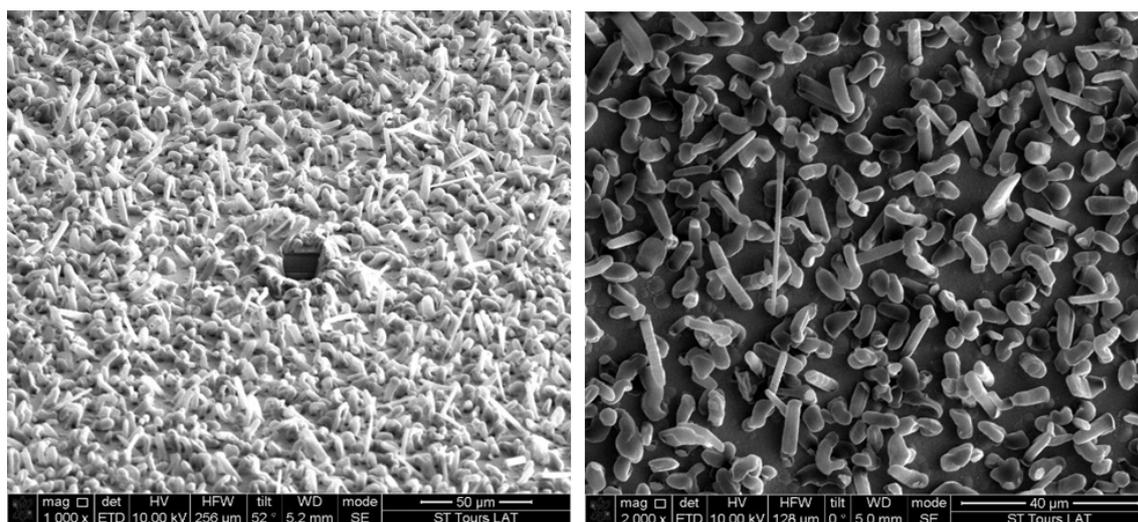


FIGURE 3.24 – Clichés MEB de la surface d'une microbatterie après la première charge du protocole.

3.5.2 Décharge rapide par GCPL

Cette étape permet de récupérer seulement une partie du lithium déposée sur le collecteur. Généralement, la première charge est de l'ordre de $2000\ \mu\text{Ah}$ quand la décharge est d'environ $500\ \mu\text{Ah}$. Le but de cette décharge est de récupérer une partie du lithium, sans pour autant retirer les plots insérés dans le collecteur et servant de piliers. Ces piliers étant nécessaires pour le maintien mécanique de la structure et améliorant la tenue en cyclage.

Etude par spectroscopie d'impédance

Le circuit électrique équivalent utilisé pour affiner les cellules à cette étape est le même que celui utilisé pour une microbatterie déchargée. Le spectre ne possède donc que deux contributions, une décrivant l'électrolyte LiPON et une traduisant l'interface LiPON/Li. La figure 3.25 donne le diagramme de Nyquist après la décharge et le tableau 3.8, les valeurs des paramètres intrinsèques de chaque contribution. De ce fait, la résistance de la contribution de l'électrolyte a légèrement augmentée par rapport à la charge précédente. Cette augmentation est engendrée par une perte de surface active due aux mouvements de lithium au sein de la cellule. La diminution de la résistance de l'interface LiPON/Li montre une modification de cette interface, avec une augmentation de la surface de contact entre l'électrolyte et les couches supérieures. Ce spectre laisse donc supposer d'une perte de surface active entre l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, engendrée par l'expansion de l'électrode positive durant la réinsertion du lithium dans le LiCoO_2 .

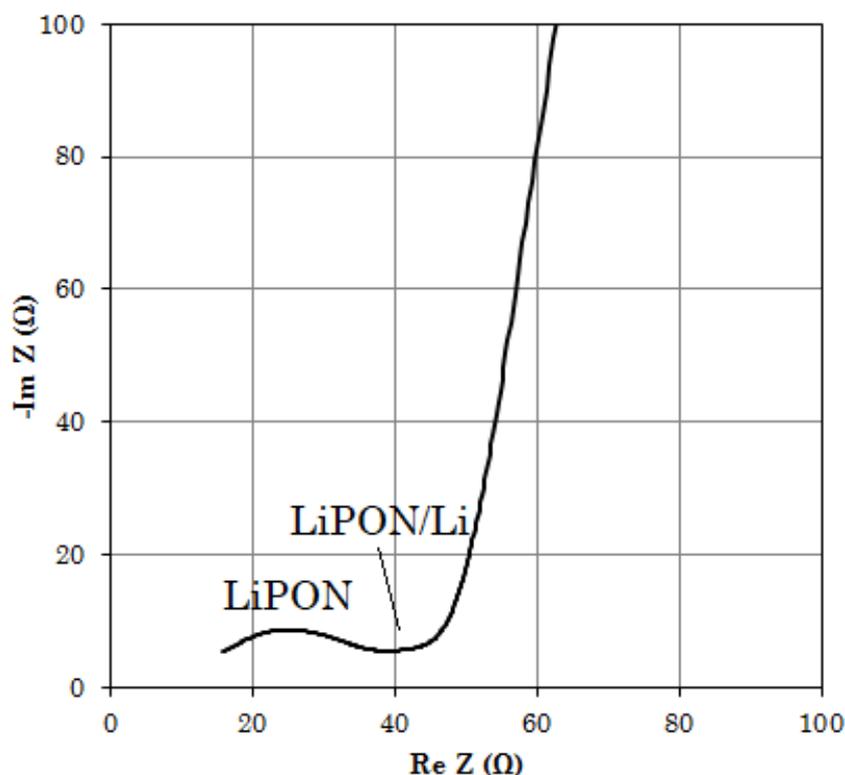


FIGURE 3.25 – Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 3V après la décharge rapide du protocole.

Contributions	R_{int} (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	23,67	$4,66 \cdot 10^{-8}$	144362
LiPON/Li	12,12	$6,25 \cdot 10^{-6}$	2102

TABLEAU 3.8 – Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la première décharge du protocole, effectuée par GCPL à un courant de -1mA à 30°C.

Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

A cette étape, les analyses XPS montrent la présence de carbone (C 1s), d'oxygène (O 1s) et de lithium (Li 1s) (cf. figure 3.26) [6]. Pour le carbone, le signal présente un pic d'énergie de liaison relatif aux fonctions carbonates à 290 eV. L'analyse du spectre de l'oxygène confirme la présence de carbonates, avec un pic à 532,1 eV. De plus, un pic à 531,2 eV peut être attribué à l'hydroxyde de lithium présent en grande quantité, ainsi qu'un pic de faible intensité à 529,3 eV, caractéristique à l'oxyde de lithium. Sur le spectre du lithium, un pic est observé à 55,6 eV, énergie de liaison correspondant aux carbonates de lithium et un second à 54,9 eV, typique du LiOH. Néanmoins, aucun pic ne semble correspondre à Li_2O , montrant la faible quantité de ce composé. Après la première décharge du protocole, les mesures donnent une composition de surface en Li_2CO_3 et en LiOH, ainsi que la faible présence de Li_2O .

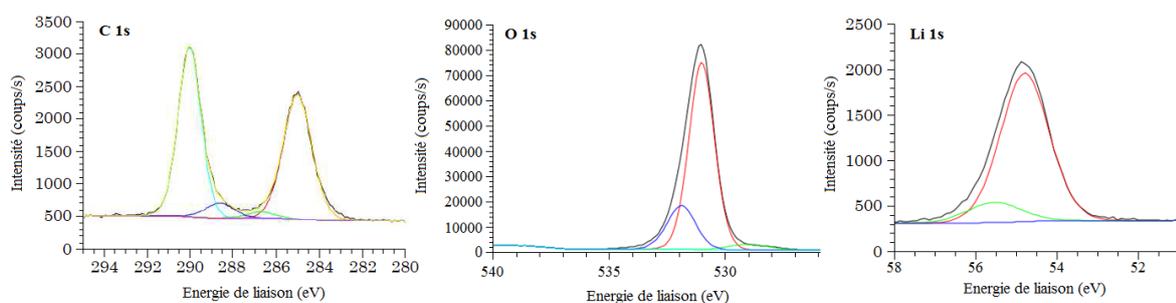


FIGURE 3.26 – Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la première décharge du protocole.

	Energie de liaison (eV)	concentration atomique (%)
C 1s [CC CH]	285	3,3
C 1s [CO]	286,7	0,2
C 1s [COO]	288,6	0,4
C 1s [carbonate]	290	3,5
O 1s [carbonate]	532,1	8,2
O 1s [oxyde de lithium]	529,3	1,4
O 1s [hydroxyde de lithium]	531,2	31,1
Li 1s [carbonate]	55,6	6,8
Li 1s [hydroxyde de lithium]	54,9	45,1

TABLEAU 3.9 – Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la première décharge du protocole.

Observations microscopiques

Les observations microscopiques de la surface du collecteur sont données dans la figure 3.27. Sur ces images, les aiguilles apparues lors de la première charge sont toujours présentes. De plus, il est possible d'observer la formation de trous dans le collecteur de cuivre. A cette étape, une partie du lithium déposé à la première charge se résorbe lors de la décharge. De ce fait, l'analyse de la surface par MEB laisse supposer que le lithium ayant déformé la surface du collecteur durant la charge, sans pour autant percer la couche, engendre des ruptures dans le collecteur quand le lithium retourne à l'électrode positive lors de la décharge. Ces ruptures pourraient potentiellement faciliter la présence de lithium en surface lors des prochaines charges et qui réagirait chimiquement.

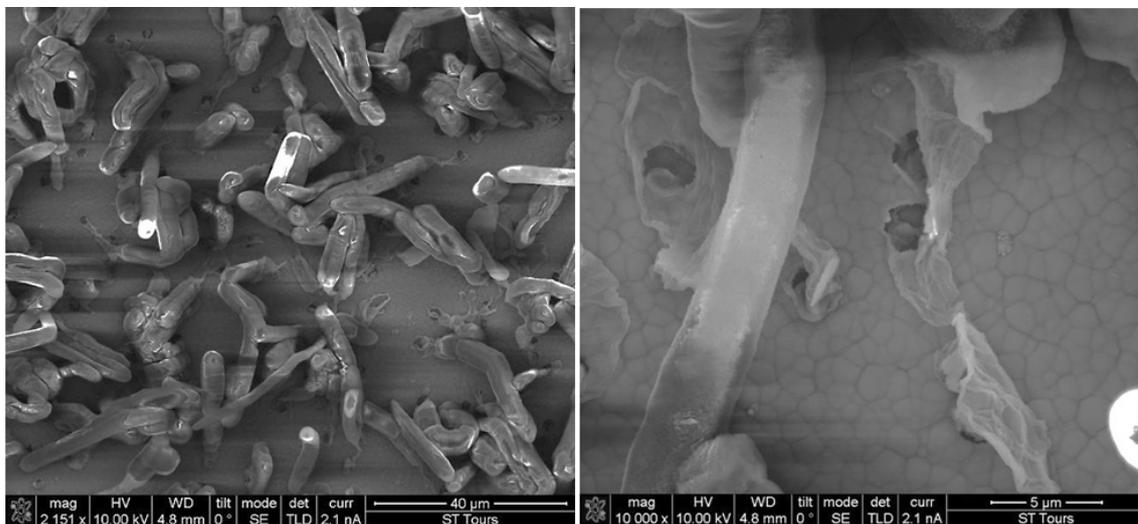


FIGURE 3.27 – Images MEB de la surface d'une microbatterie après la première décharge du protocole.

3.5.3 Charge par chronoampérométrie

La charge par chronoampérométrie va permettre de déposer une couche homogène de lithium entre le LiPON et le collecteur. En effet sur les microbatteries Li-Free, l'effet d'une charge potentiostatique permet de déposer le lithium sous forme d'une couche uniforme sur le collecteur de cuivre [8]. Concrètement, l'application du cycle décharge galvanostatique rapide/charge potentiostatique rapide au milieu du protocole va permettre de former une couche de lithium sur le collecteur de cuivre, tout en laissant les piliers préalablement insérés, utile pour le maintien mécanique de la structure.

Etude par spectroscopie d'impédance

Le diagramme de Nyquist d'une microbatterie après la charge par chronoampérométrie est donné sur la figure 3.28. Comparé à la décharge précédente, la résistance de la

contribution du LiPON a diminué. Cette diminution exprime l'amélioration de la surface de contact de l'électrolyte dû à la formation de la couche de lithium. La contribution de l'interface LiPON/Li a une résistance assez faible, inférieure à 15 Ω . Les paramètres intrinsèques traduisent une bonne intégrité de cette interface. Le lithium se dépose donc de façon uniforme et possède une grande surface de contact avec l'électrolyte. La principale différence entre le spectre d'impédance après chronoampérométrie et après la première charge lente par GCPL est l'importante diminution de la contribution du transfert de charge. En effet, le dépôt du lithium sur le collecteur permet aux électrons de transiter par cette couche et non plus à travers le collecteur de cuivre dans lequel est inséré le lithium et les carbonates de lithium formés lors de la première charge. L'architecture d'une EFL700AF39 permet alors la reprise de courant sur le collecteur de platine grâce au pont de cuivre, en contact avec la couche de lithium. De par la grande conductivité électronique du lithium, le transfert de charge n'est plus limité que par l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, lui aussi très conducteur car le LiCoO_2 est à l'état déchargé.

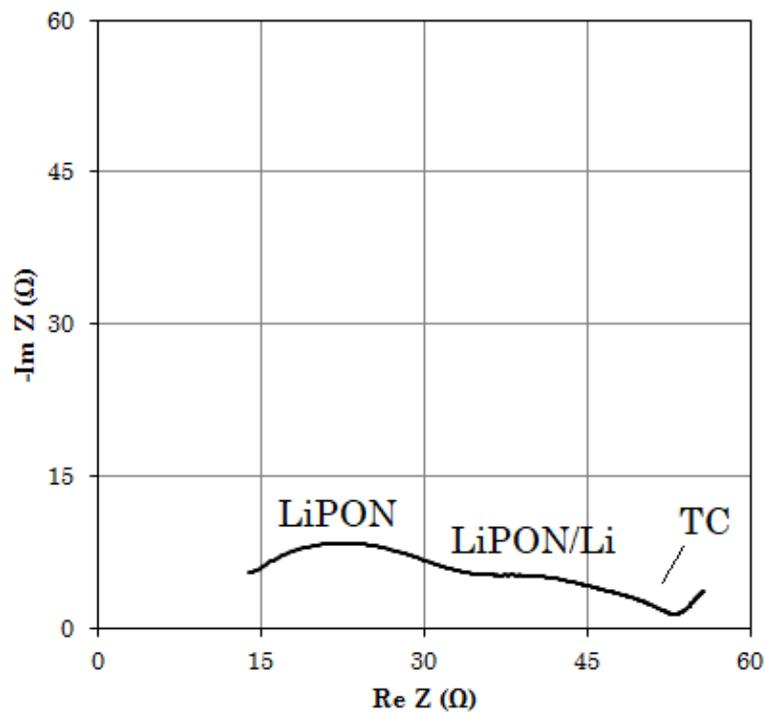


FIGURE 3.28 – Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 4,2V après la première charge du protocole.

Contributions	R_{int} (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	19,58	$6,29 \cdot 10^{-8}$	129182
LiPON/Li	13,30	$5,03 \cdot 10^{-6}$	2380
Transfert de charge	4,24	$1,87 \cdot 10^{-3}$	44,0

TABEAU 3.10 – Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la charge potentiostatique à 30°C.

Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Après la charge par chronoampérométrie, les analyses XPS présentent des pics de carbone, d'oxygène et de lithium sur la surface des microbatteries (*cf.* figure 3.29) [6]. Encore une fois, le signal du carbone fait état de la présence de l'énergie de liaison des fonctions carbonates à 290,1 eV. Le signal de l'oxygène confirme la présence de carbonates avec un pic à 531,6 eV. Par ailleurs, un pic de plus faible intensité à 528,5 eV, ne correspondant pas au LiOH, est associé à l'énergie de liaison de l'oxyde de lithium. Sur le spectre du lithium, deux pics à 55,2 eV et 53,7 eV sont respectivement caractéristiques du carbonate de lithium et de l'oxyde de lithium. Pour conclure, à cette étape du protocole, la surface est majoritairement composée de Li_2CO_3 . La présence de Li_2O minoritaire est quant à elle confirmée. Après cette charge, aucune trace de cuivre n'est observée à la surface des microbatteries.

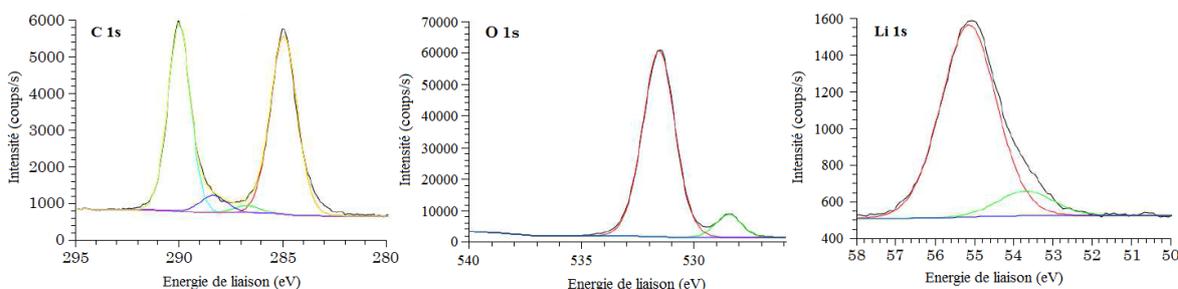


FIGURE 3.29 – Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la charge par chronoampérométrie du protocole.

	Energie de liaison (eV)	concentration atomique (%)
C 1s [CC CH]	285,0	8,0
C 1s [CO]	286,8	0,3
C 1s [COO]	288,4	0,8
C 1s [carbonate]	290,1	7,0
O 1s [carbonate]	531,6	33,4
O 1s [oxyde de lithium]	528,5	3,3
Li 1s [carbonate]	55,2	41,8
Li 1s [oxyde de lithium]	53,7	5,4

TABEAU 3.11 – Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la charge par chronoampérométrie du protocole.

Observations microscopiques

La figure 3.30 montre la surface du cuivre par microscope électronique à balayage à différents grossissements. Les aiguilles de Li_2CO_3 observées après la première charge du protocole sont toujours présentes, mais possèdent une densité de surface plus faible. La principale différence provient de la surface du collecteur qui est extrêmement perturbée, si bien que la morphologie du cuivre observée sur les étapes précédentes n'est plus visible. A la place, de nombreux grains, recouverts d'écaïlles, sont perceptibles à la surface du collecteur.

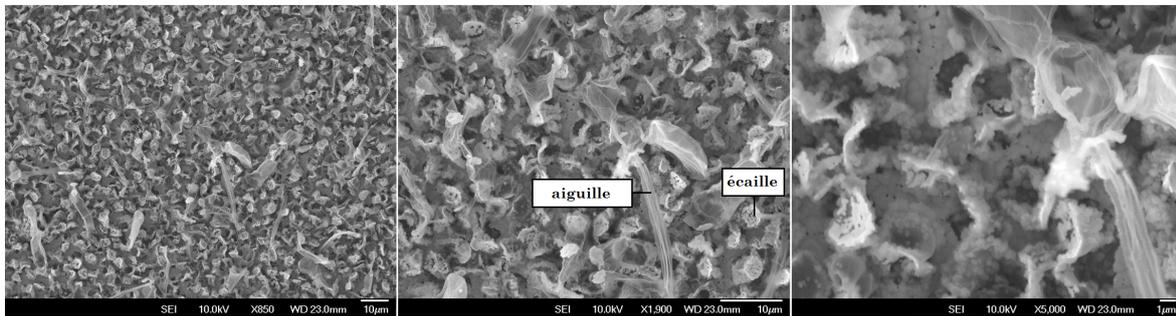


FIGURE 3.30 – Images MEB de la surface d'une microbatterie après la charge potentiostatique du protocole à différents grossissements.

Spectrométrie des électrons d'Auger et répartition élémentaire

Afin de connaître la composition chimique locale de cette morphologie particulière, la spectroscopie des électrons d'Auger a été utilisée pour analyser les écaïlles à la surface des grains (*cf.* figure 3.31). Deux mesures ont été effectuées sur ces zones à étudier. Dans le cas 1, le spectre montre une transition du cuivre (Cu_{LMM}) marquée. Au point 2, cette transition est peu visible. La présence de la transition de l'oxygène (O_{KLL}) ainsi qu'un niveau de carbone très faible (C_{KLL}) est également observé pour ces deux points. A faible énergie cinétique, la dérivée première du signal permet d'observer une autre transition sur la figure 3.31 c. La transition du lithium à 37 eV n'est pas caractéristique du Li_2O , mais de l'hydroxyde de lithium [20]. Le cuivre Cu_{MNN} apparaît en proportion variable.

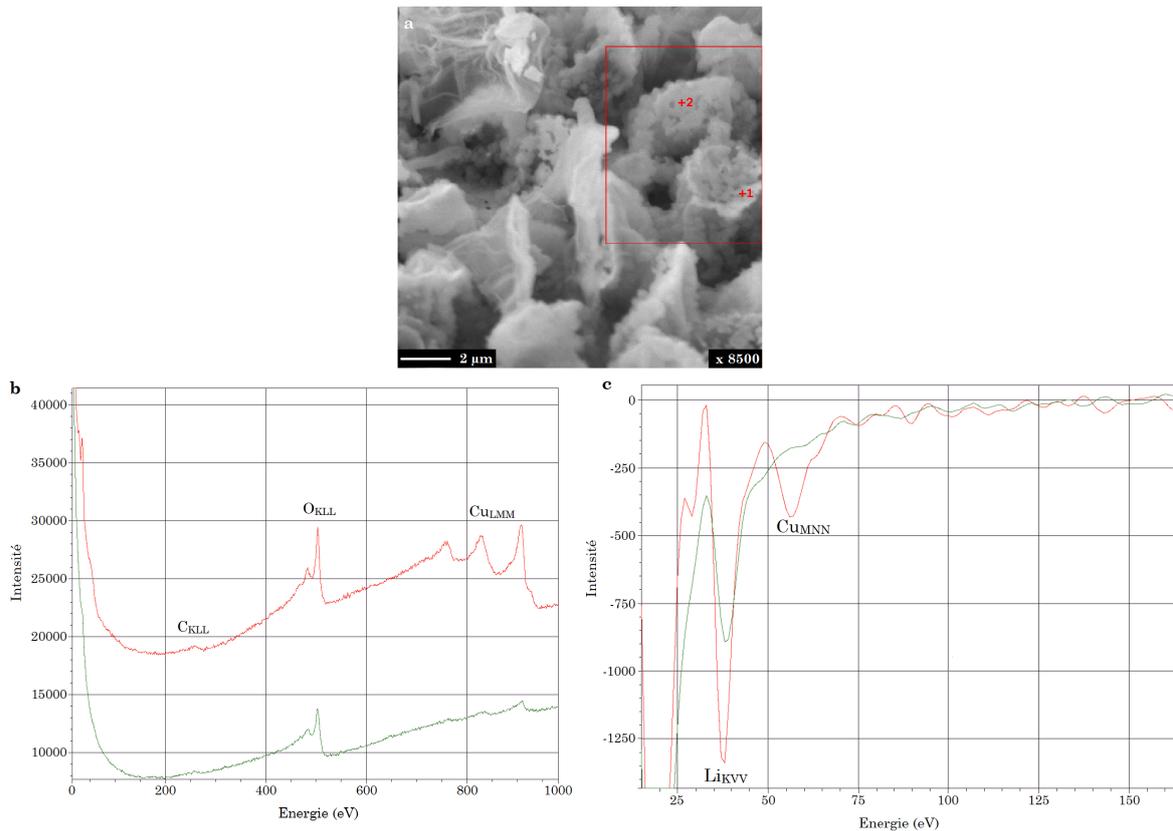
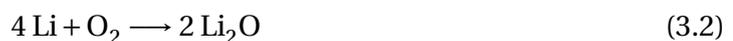


FIGURE 3.31 – Image MEB indiquant les emplacements des mesures effectuées (a). Spectre Auger des écailles à la surface du collecteur après la charge potentiostatique (b). Spectre d'Auger dérivé agrandi aux faibles énergies (c). Le spectre rouge correspond au point 1, le vert au point 2.

La cartographie effectuée par SAM en figure 3.32 montre une surface presque entièrement recouverte de lithium et d'oxygène. Ces résultats laissent voir la formation d'une couche de Li_2O et/ou de LiOH sur l'ensemble de la surface du collecteur. Par certains endroits, l'apparition de cuivre est visible sur la cartographie chimique. Toutes les données obtenues précédemment laissent entrevoir la formation d'un film mince d'oxydes de lithium à la surface du collecteur, accompagné localement de LiOH sous forme d'écailles.

Pour résumer, à cette étape, la surface du collecteur est composée d'aiguilles de Li_2CO_3 , provenant du lithium transperçant la couche de cuivre, et d'oxyde de lithium en film mince. La rupture locale du film d'oxyde de lithium laissant entrevoir le cuivre permet de supposer que cette couche est d'ordre nanométrique. La présence de Li_2O composant cette couche, est accompagnée localement de LiOH sous forme d'écailles, comme le montre les résultats AES pouvant sonder la matière sur quelques nanomètres, on peut supposer la réaction du lithium avec l'oxygène et l'humidité (même en très faible quantité) contenus dans l'air, selon les équations suivantes :



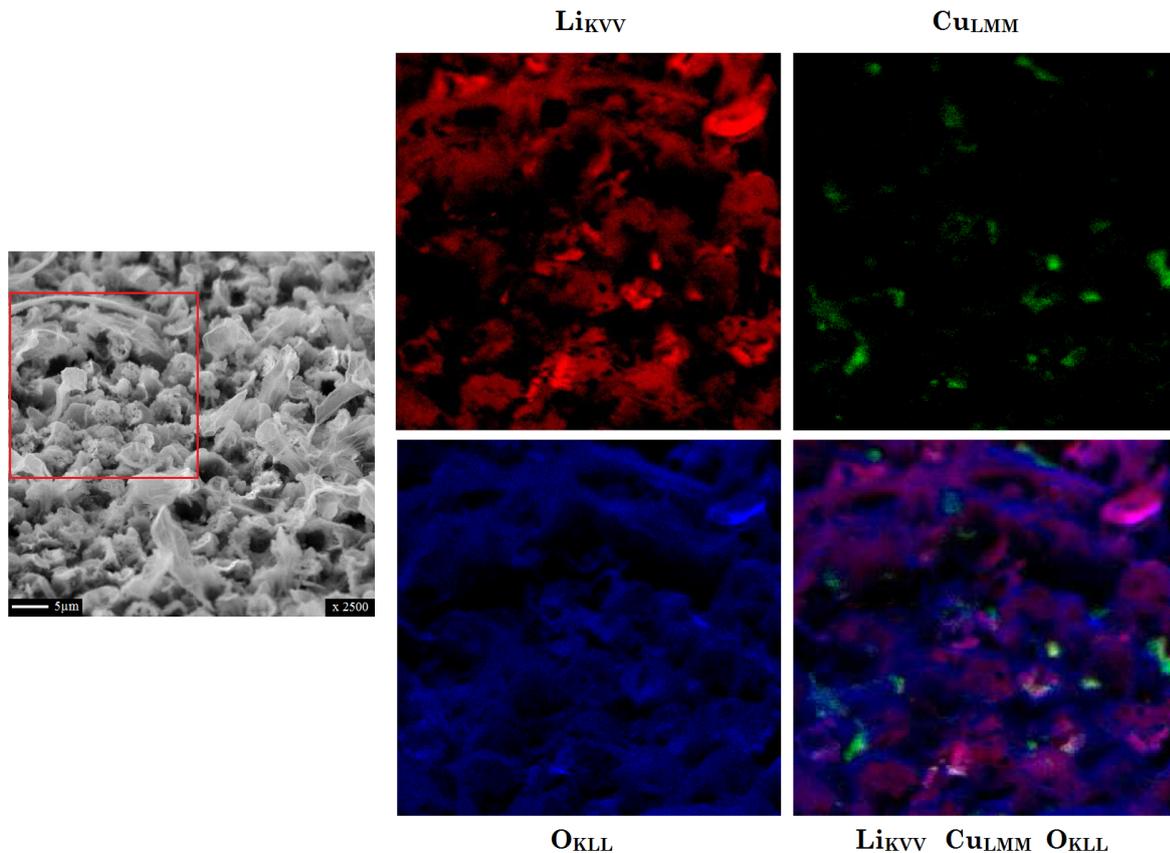


FIGURE 3.32 – Cartographie par SAM de la surface du collecteur après la charge potentiostatique. La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB. La répartition de Li_{KVV} est donnée en rouge, celle de Cu_{LMM} en vert et celle de O_{KLL} en bleu.

3.5.4 Décharge à faible courant

La dernière étape du protocole consiste à appliquer une décharge galvanostatique lente. Le but de cette décharge est de récupérer la plus grande quantité possible de lithium de la couche formée à la négative. En effet, le lithium déposé lors des charges précédentes a appauvri le LiCoO_2 . Ainsi, cette décharge a pour vocation d'augmenter la capacité de la cellule en régénérant l'électrode positive.

Etude par spectroscopie d'impédance

Après la dernière décharge du protocole, le diagramme de Nyquist présente la même allure qu'après la première décharge, à ceci près que l'impédance du spectre est bien plus importante (*cf.* figure 3.33). En effet, la décharge lente crée une importante modification aux interfaces, réduisant considérablement la surface active de l'électrolyte. Cela se traduit par une importante augmentation de l'impédance du LiPON. La couche de lithium sur le collecteur étant fortement diminuée, l'interface LiPON/Li est elle aussi impactée.

Ainsi, la contribution LiPON/Li voit sa résistance doubler comparée à la décharge précédente.

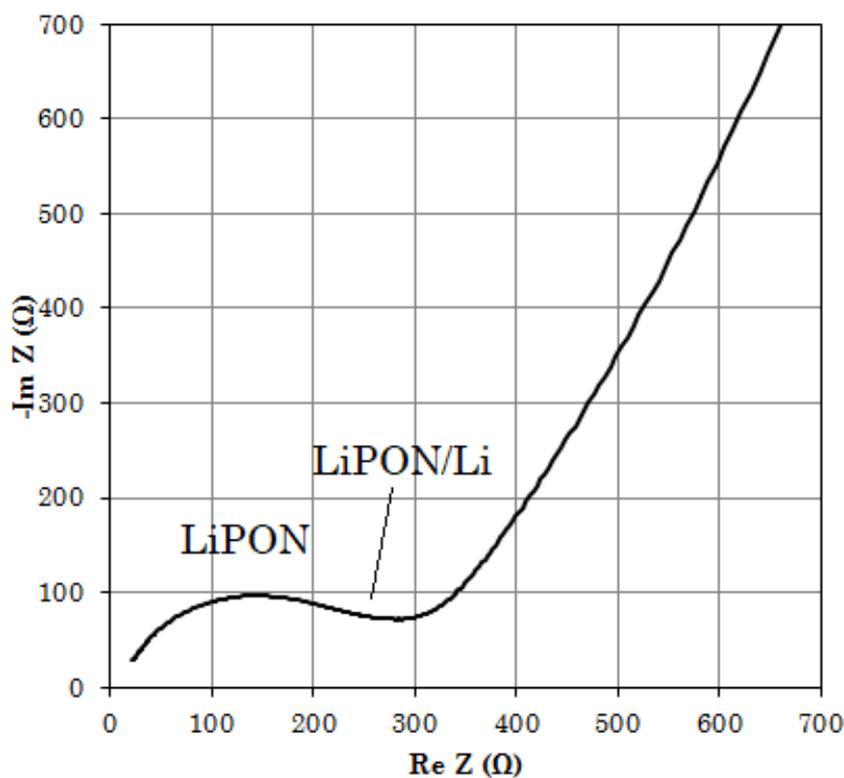


FIGURE 3.33 – Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 3V après la décharge à faible courant par GCPL du protocole de charge.

Contributions	R_{int} (Ω)	C (F)	f (Hz)
LiPON	264,20	$1,08 \cdot 10^{-8}$	55410
LiPON/Li	23,44	$2,34 \cdot 10^{-6}$	2907

TABEAU 3.12 – Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la dernière charge effectuée par GCPL à un courant de $-30\mu\text{A}$ à 30°C .

Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Les analyses XPS en figure 3.34 indiquent la présence de carbone (C 1s), d'oxygène (O 1s), de lithium (Li 1s) et de cuivre (Cu 2p) [6]. Une fois encore, le pic de carbone à 290,1 eV est caractéristique de l'énergie de liaison de la fonction carbonate. Les spectres de l'oxygène et celui du lithium appuient la présence de Li_2CO_3 , avec un pic à 532 eV pour O 1s et à 55,4 eV pour Li 1s. Les pics à 528,5 eV (O 1s) et 53,7 eV (Li 1s) sont associés à la présence d'oxyde de lithium. Un pic important à 933 eV est caractéristique du Cu^{II} . Un pic plus petit à 931 eV est quant à lui caractéristique du Cu^{I} . La présence de pics satellites permet d'affirmer la présence majoritaire d'oxyde de cuivre CuO , le Cu_2O étant minoritaire [6].

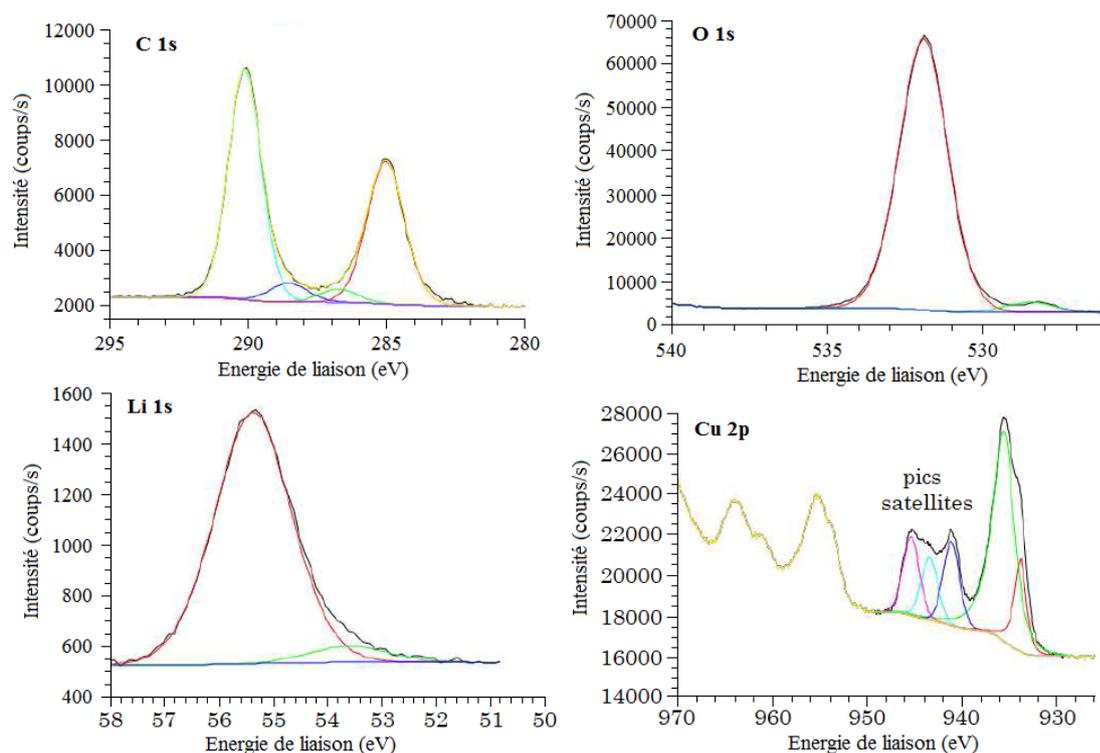


FIGURE 3.34 – Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la décharge par GCPL à faible courant du protocole.

	Energie de liaison (eV)	concentration atomique (%)
C 1s [CC CH]	285,0	8,7
C 1s [CO]	286,7	0,8
C 1s [COO]	288,5	1,1
C 1s [carbonate]	290,1	12,4
O 1s [carbonate]	532,0	37,3
O 1s [oxyde de lithium]	528,5	1,4
Li 1s [carbonate]	55,4	33,1
Li 1s [oxyde de lithium]	53,6	2,1
Cuivre	933,6 - 935,4	3,1

TABLEAU 3.13 – Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la décharge par GCPL à faible courant du protocole.

En fin de protocole, la surface est donc composée majoritairement de Li_2CO_3 , de Li_2O et de CuO , avec quelques traces de Cu_2O .

Observations microscopiques

La figure 3.35 montre le collecteur en fin de protocole. Sur l'ensemble de la surface, de nombreuses aiguilles sont observables ainsi que la présence de trous. Sur les agrandissements de cette image en figure 3.36, on retrouve la morphologie de la surface du cuivre en sortie de fabrication, accompagnée de ces défauts, qui permettent de compléter les

hypothèses émises sur les observations MEB lors des précédentes étapes du protocole. Lors de la première charge, le lithium arrivant sur le collecteur crée des contraintes sur la couche de cuivre. Généralement, la couche de cuivre se casse pour relâcher ces contraintes, permettant au lithium de former des aiguilles. Mais parfois, la quantité de lithium n'est pas assez importante pour rompre le film mince de cuivre. Le lithium est alors présent sous la couche de cuivre qu'il déforme. Lors des décharges du protocole, ce lithium est récupéré, provoquant un effondrement local de la couche au niveau des sites déformés.

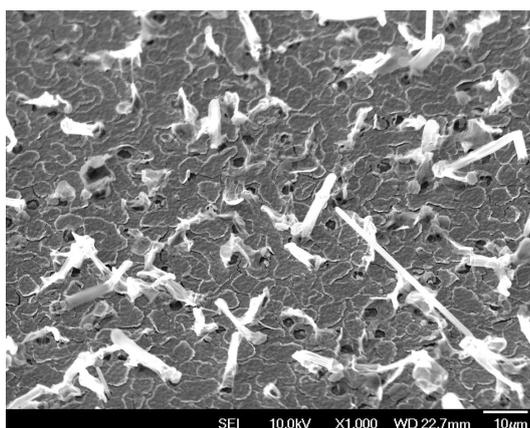


FIGURE 3.35 – Image MEB de la surface d'une microbatterie après la dernière décharge du protocole.

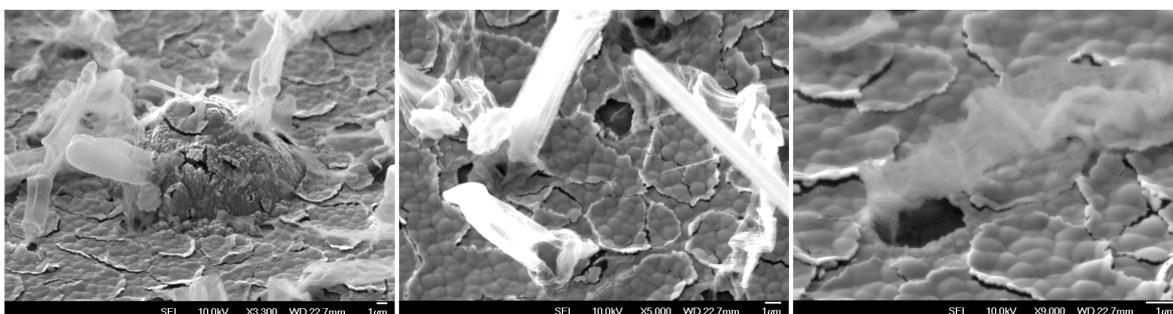


FIGURE 3.36 – Clichés MEB de la surface d'une microbatterie après la décharge lente, montrant en agrandissement les aiguilles et la surface du collecteur.

Spectrométrie des électrons d'Auger et répartition élémentaire

Après cette étape du protocole, la spectroscopie d'Auger a été utilisée pour caractériser les aiguilles, ainsi que la surface du collecteur sur les points donnés en figure 3.36. La surface du collecteur possède la même signature que le Li_2O , alors que les aiguilles possèdent un signal caractéristique du Li_2CO_3 (cf. figure 3.37).

Les cartographies élémentaires faites par SAM en figure 3.38 mettent en avant ces répartitions chimiques, où le lithium et le carbone du Li_2CO_3 sont situés sur les aiguilles

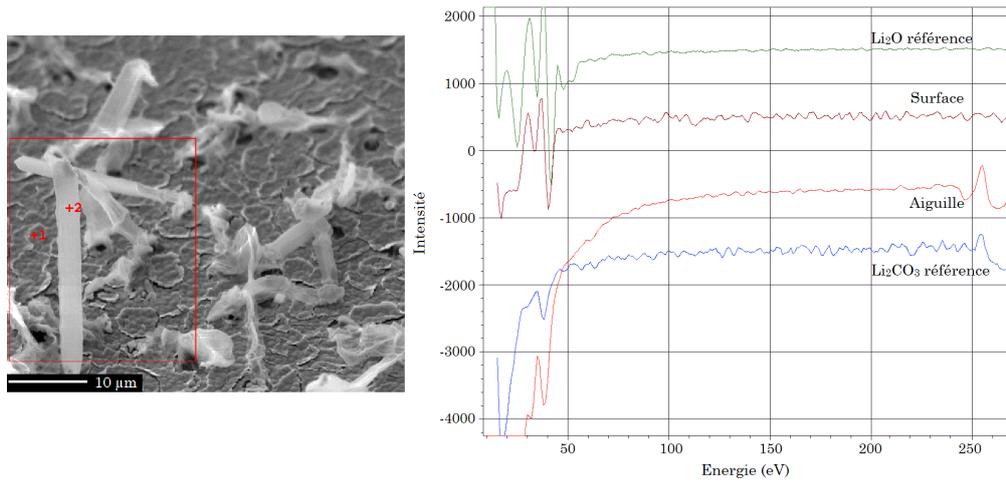


FIGURE 3.37 – Image MEB indiquant les emplacements des mesures effectuées (à gauche). Spectre Auger de la surface du collecteur en point 2 et d’une aiguille en point 2 après la dernière étape du protocole (à gauche). Le Li_2O et le Li_2CO_3 sont donnés en référence.

et le lithium du Li_2O se trouve sur la surface du collecteur.

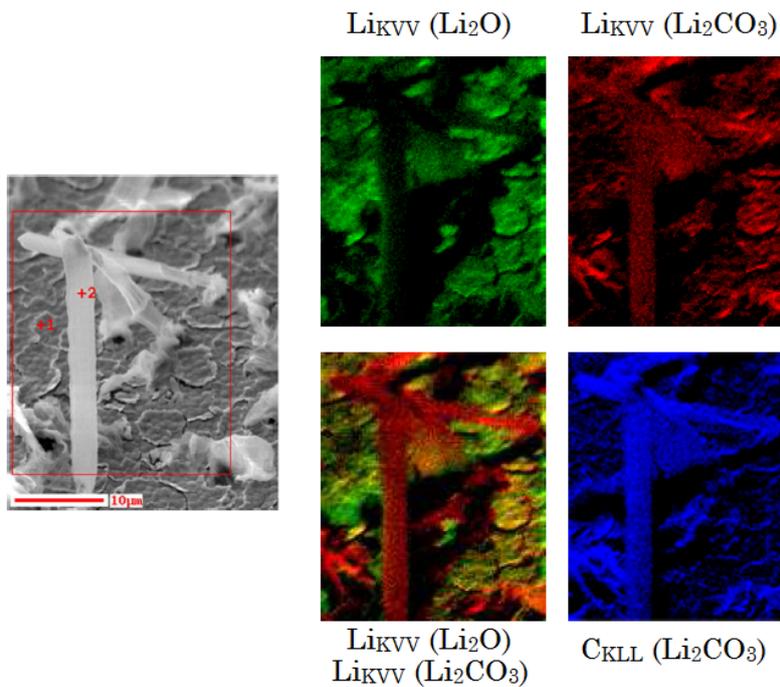
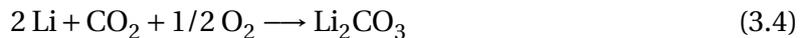


FIGURE 3.38 – Analyse SAM des aiguilles et de la surface du collecteur en fin de protocole. La zone analysée est encadrée en rouge sur l’image MEB.

3.5.5 Synthèse du protocole de charge

Le protocole de mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free se déroule en 4 étapes successives. Ces différentes étapes, ainsi que les réactions chimiques sont schématisées dans la figure 3.39. Lors de la première charge, le lithium arrive lentement et croît sous forme d'aiguilles. Généralement, le lithium transperce la couche de cuivre, qui va se rompre sous l'effet de la contrainte mécanique. Une partie du cuivre peut alors se trouver piégée dans ces aiguilles de lithium. Le lithium, quant à lui, va réagir chimiquement avec l'oxygène et le dioxyde de carbone présents et encapsulés dans le milieu pour former des carbonates de lithium :



Il arrive cependant que le lithium n'arrive pas à transpercer la couche de cuivre, qui va se déformer sous la pression de celui-ci. Cela se traduit par l'apparition d'une calotte sphérique de cuivre à la surface du collecteur. Enfin, une partie du lithium passant par les ruptures engendrées sur le collecteur arrive directement en contact avec la surface du cuivre. Ce lithium va réagir avec l'oxyde de cuivre Cu_2O présent en extrême surface pour donner du Li_2O :



La formation d'oxyde de lithium est accompagnée d'hydroxyde de lithium. En effet, même si les batteries sont produites et mises en fonctionnement en salle sèche, une faible quantité d'humidité est présente dans l'air (hygrométrie < 2%). Cette faible proportion d' H_2O encapsulée va alors réagir avec le lithium lors de la formation du Li_2O . Il se forme alors du LiOH sous forme d'écailles en surface du collecteur :



Néanmoins, de par leurs dimensions, les aiguilles de carbonate de lithium masquent la surface du collecteur à l'XPS, rendant l'observation de l'oxyde de lithium, de l'hydroxyde de lithium et de l'oxyde de cuivre indétectable.

La première décharge du protocole permet de récupérer une partie du lithium inséré. Cette étape va induire des déformations du collecteur, qui va se rompre localement. Une faible proportion des aiguilles de Li_2CO_3 vont elles aussi se rompre sous l'effet de la décharge. Ainsi, une quantité de LiOH formé à l'étape précédente et recouvrant une partie du collecteur, sera visible.

La seconde charge, faite par chronoampérométrie, dépose rapidement le lithium sur le collecteur. Le lithium traversant la couche de cuivre aux endroits où celle-ci est rompue va à nouveau réagir avec l'oxyde de cuivre et créer une couche de Li_2O sur l'ensemble de la surface. Cette réaction est une nouvelle fois accompagnée par la formation d'hydroxyde de lithium.

Enfin, durant la dernière décharge, une grande quantité de lithium est redissoute de l'électrode négative. Cette décharge entraîne l'effondrement d'une grande partie du collecteur, où les calottes sphériques sont apparues lors de la première charge. Cette resorption du lithium va donner naissance à des trous dans la couche du collecteur, laissant le cuivre partiellement visible. En présence d'oxygène dans le milieu, le cuivre va spontanément s'oxyder, majoritairement en CuO et en plus faible proportion en Cu_2O . La diminution du LiOH à cette étape laisse uniquement présent en surface l'oxyde de lithium et les aiguilles de Li_2CO_3 .

Toutes ces modifications chimiques et structurales entraînent une modification du collecteur. Plus souple, celui-ci permet un maintien mécanique de la couche, évitant la délamination de l'interface LiPON/Li dans le temps et du cuivre sur lequel se dépose le lithium.

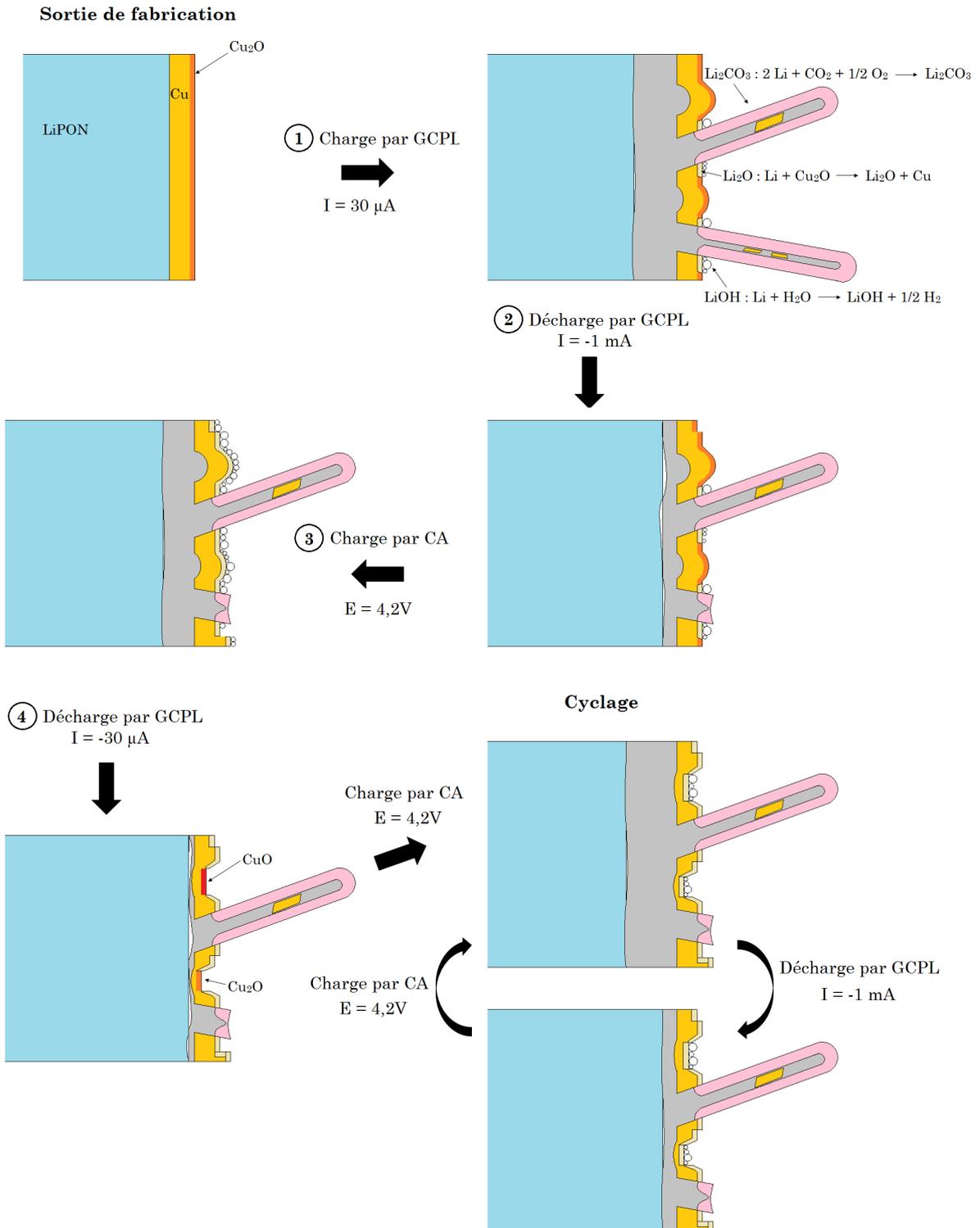


FIGURE 3.39 – Schéma de synthèse des différentes étapes du protocole de charge.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier dans le détail les microbatteries EnFilm™ Li-Free. Ainsi, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée dès la sortie de fabrication pour contrôler les cellules et éliminer les pièces défectueuses avant même leur mise en fonctionnement. Les court-circuits sont dûs à une morphologie et une composition chimique du LiPON différente entre le collecteur de cuivre à la négative et la couche de platine, créant un chemin de courant électronique et générant une défaillance. Par la suite, l'étude de cellules mises en fonctionnement a donné des informations utiles sur les microbatteries Li-Free. La voltamétrie cyclique a mis en lumière la présence de réactions électrochimiques à bas potentiel, néfastes pour la cyclabilité. La SPEIS a quant à elle donné des informations essentielles pour la compréhension du transfert de charge. Ces résultats ont permis de caractériser l'évolution des couches et interfaces des microbatteries en cyclage. Enfin, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance couplée à l'XPS sur les différentes étapes du protocole de charge, a été nécessaire pour comprendre les mécanismes à l'oeuvre au sein des Li-Free. L'ensemble des mécanismes physico-chimiques permet un maintien du collecteur qui, contraint mécaniquement, assure un bon empilement des couches au cours du cyclage en évitant la délamination. Cette compréhension acquise sur le protocole de charge va permettre, par la suite, d'améliorer la durée de vie des microbatteries Li-Free en cyclage. Ces améliorations seront investiguées et détaillées dans le chapitre suivant.

3.7 Références

- [1] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates. Lithium-Free thin-film battery with in situ plated Li anode. *J. Electrochem. Soc.*, 147(2) :517–523, 2000. [78](#), [99](#), [100](#), [XV](#)
- [2] S. Larfaillou and D. Guy-Bouyssou. Putting into service of a lithium ion battery, November 12 2015. US Patent 2015 0,325,878. [78](#)
- [3] S.I. Pyun and H.C. Shin. The kinetics of lithium transport through $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$ thin film electrode by theoretical analysis of current transient and cyclic voltammogram. *J. of Power Sources*, 97-98 :277–281, 2001. [85](#)
- [4] K.S. Tan, M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari. High-performance LiCoO_2 by molten salt (LiNO_3 : LiCl) synthesis for Li-ion batteries. *J. of Power Sources*, 147 :241–248, 2005. [85](#)
- [5] H. Porthault. *Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positives LiCoO_2 pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique*. These, Université Paris Sud, 2011. [86](#)
- [6] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Comprehensive X-Ray photoelectron spectroscopy study of the conversion reaction mechanism of CuO in lithiated thin film electrodes. *J. Phys. Chem.*, 117 :4421–4430, 2013. [86](#), [102](#), [106](#), [109](#), [113](#)
- [7] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Direct observation of important morphology and composition changes at the surface of the CuO conversion material in lithium batteries. *J. of Power Sources*, 248 :861–873, 2014.
- [8] S. Larfaillou. *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide*. These, Université Paris Sud, 2015. [86](#), [92](#), [101](#), [107](#)
- [9] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, and Z. Ogumi. Charge transfer reaction at lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. *Solid State Ionics*, 176 :2371–2376, 2005. [90](#), [96](#)
- [10] K. Okita, K.-I. Ikeda, H. Sano, Y. Iriyama, and H. Sakaebe. Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion. *J. of Power Sources*, 196 :2135–2142, 2011. [90](#)
- [11] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, and J.D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *J. Power Sources*, 43 :103–110, 1993. [92](#)

- [12] Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama. Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet. *J. of Power Sources*, 241 :583–588, 2013. [92](#), [101](#)
- [13] S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, and C. Delacourt. Charge/discharge simulation of all-solid-state thin-film battery using a one-dimensional model. *J. Electrochem. Soc.*, 159 :A104–A115, 2012. [92](#)
- [14] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, and S. Franger. Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by electrochemical impedance spectroscopy. *J. of Power Sources*, 319 :139–146, 2016. [92](#), [96](#)
- [15] <http://www.st.com/web/en/resource/technical/document/datasheet/cd00270103.pdf>. [94](#)
- [16] Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, and K. Kikuchi. Charge-transfer reaction at lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium manganese oxide thin-film interface and its stability on cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 153 :A821–A825, 2006. [96](#)
- [17] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, and J.-L. Souquet. *Electrochimie des solides*. Collection Grenoble Sciences. EDP Sciences, 1994. [96](#)
- [18] F. Sagane, K. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama. In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface. *J. of Power Sources*, 225 :245–250, 2013. [101](#)
- [19] F. Sagane, K.-I. Ikeda, K. Okita, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama. Effect of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface. *J. of Power Sources*, 233 :34–42, 2013. [101](#)
- [20] A. Uhart, J.B. Ledeuil, B. Pecquenard, F. Le Cras, M. Proust, and H. Martinez. Nanoscale chemical characterization of solid-state microbattery stacks by means of Auger spectroscopy and ion-milling cross section preparation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 :33238–33249, 2017. [110](#)

Chapitre 4

Amélioration de la durée de vie des Li-Free

Sommaire

4.1 Introduction	124
4.2 Le dimensionnement du collecteur de cuivre	124
4.2.1 Morphologie de surface	125
4.2.2 Etude de vieillissement en cyclage	128
4.2.3 Etude de rendement	131
4.2.4 Conclusion	132
4.3 Cyclage des Li-Free sous l'application d'une pression	133
4.3.1 Contexte expérimental	133
4.3.2 Résultats	133
4.3.3 Conclusion	137
4.4 L'encapsulation, élément indissociable des couches actives	137
4.4.1 Les adhésifs double face	137
4.4.2 Scellement par polychlorure de vinylidène	140
4.4.3 Conclusion	146
4.5 Effet d'une couche additionnelle de silicium	147
4.5.1 LiCoO ₂ /LiPON/Si/Cu	147
4.5.2 LiCoO ₂ /LiPON/Cu/Si	150
4.6 Influence de l'épaisseur de la couche de LiCoO₂	153
4.6.1 Résultats	153
4.6.2 Discussion	154
4.7 Conclusion	155
4.8 Références	156

4.1 Introduction

DANS le chapitre précédent, l'étude détaillée des microbatteries et du protocole de charge ont permis de comprendre comment ce dernier améliorait la tenue en cyclage des Li-Free. Cependant, malgré l'utilisation de ce protocole, la technologie Li-Free ne possède pas une durée de vie aussi importante que les microbatteries au lithium métallique. Cette partie a pour vocation d'améliorer la durée de vie des cellules Li-Free, afin qu'elles possèdent les mêmes caractéristiques que les microbatteries au lithium. Pour cela, plusieurs pistes ont été investiguées. Dans un premier temps, après une caractérisation morphologique de la surface de différentes épaisseurs du collecteur de cuivre, cette partie traitera de l'influence que possède le dimensionnement de cette couche mince sur la tenue en cyclage. Puis, des essais en pression seront effectués pour comprendre l'effet de telles contraintes sur l'impédance totale et l'évolution de la capacité en cyclage. Par la suite, l'encapsulation étant indissociable des couches actives, divers adhésifs et procédés de scellement seront testés, permettant de définir la meilleure configuration pour une tenue optimale des microaccumulateurs. L'utilisation d'une couche additionnelle de silicium, dont les propriétés seront présentées, sera étudiée pour voir l'influence sur les performances des Li-Free. Enfin, un dimensionnement plus important de l'électrode positive de LiCoO_2 sera utilisé pour augmenter la capacité des microbatteries. Tous ces résultats pourront donner des pistes d'amélioration pour la technologie Li-Free.

4.2 Le dimensionnement du collecteur de cuivre

Comme vu précédemment, lors de l'application du protocole de charge, une partie du lithium transperce le collecteur de courant pour former l'électrode négative et réagit chimiquement avec celui-ci. Ainsi, il est facile d'imaginer que l'épaisseur du collecteur de cuivre puisse avoir une influence sur la mise en fonctionnement des microbatteries et a fortiori, sur leur tenue en cyclage. Afin d'optimiser au maximum les cellules Li-Free, différentes épaisseurs de collecteur ont été étudiées. Ainsi, les travaux sur les microbatteries qui seront présentées par la suite ont été réalisées avec des épaisseurs de cuivre de 50 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm et 400 nm. La couche variant en épaisseur est indiquée dans la figure 4.1.

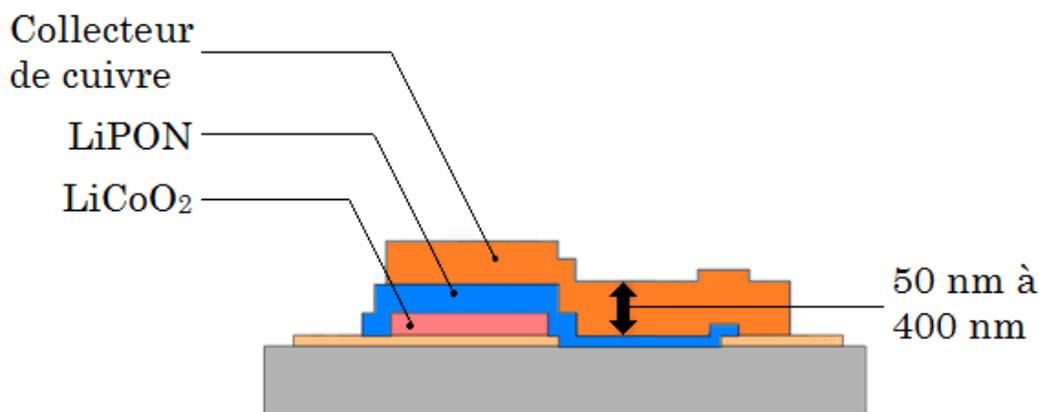


FIGURE 4.1 – Schéma représentant une coupe transversale d’une microbatterie Li-Free indiquant la couche du collecteur de cuivre variant en épaisseur.

4.2.1 Morphologie de surface

Les observations MEB de la surface des différentes épaisseurs du collecteur de cuivre d’une Li-Free sont données dans la figure 4.2. Pour l’ensemble des épaisseurs de collecteur, le cuivre présente une morphologie homogène, avec des grains striés. Cependant, à partir de 200 nm, la surface des grains apparaît de plus en plus grumeleuse en fonction de l’épaisseur du collecteur. Les structures filamenteuses blanches de même composition chimique que la surface, déjà observées dans le chapitre 2, ne sont visibles que sur les dimensionnements les plus minces du collecteur de cuivre, à savoir 50 nm et 100 nm. Ces images ont permis de déterminer les tailles moyennes d’un grain pour chaque configuration. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.1. Par ailleurs, ces résultats montrent une très faible influence de ces épaisseurs sur la taille des grains, qui sont de l’ordre de 700 à 850 nm.

Épaisseur du collecteur	Taille moyenne d’un grain
50 nm	733 nm
100 nm	751 nm
200 nm	714 nm
300 nm	779 nm
400 nm	833 nm

TABEAU 4.1 – Tableau de la taille moyenne des grains de cuivre en fonction de l’épaisseur du collecteur.

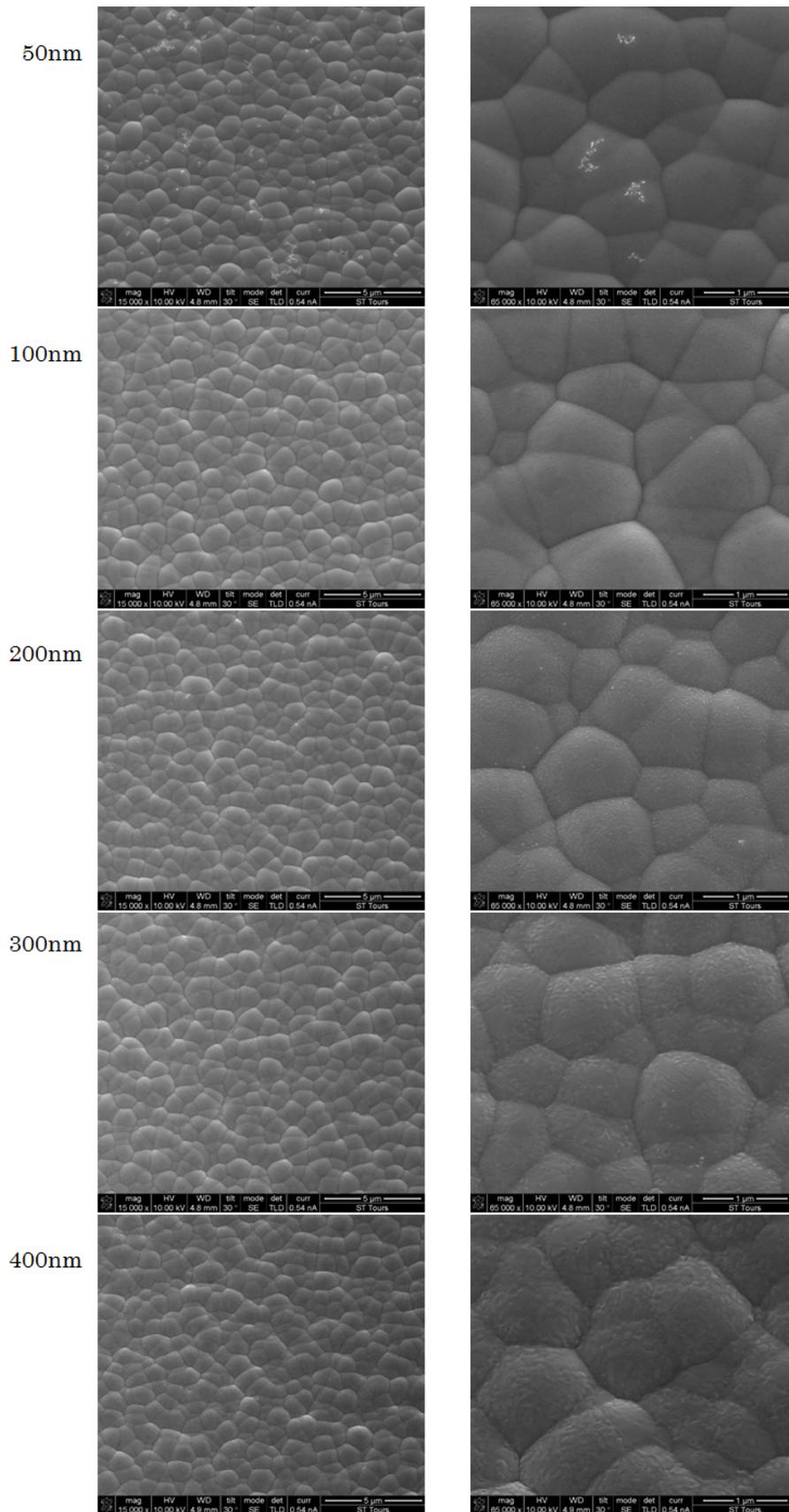


FIGURE 4.2 – Images MEB de différentes épaisseurs de la surface du collecteur de cuivre à deux grossissements. Les clichés de gauche sont agrandis 15000 fois et ceux de droite 65000 fois.

La figure 4.3 montre la topographie des différentes épaisseurs faites par AFM. Tout comme pour les tailles de grain, le dimensionnement du collecteur influence peu le relief du cuivre, qui possède des rugosités du même ordre de grandeur quelle que soit l'épaisseur de cette couche. Par ailleurs, la rugosité de surface du collecteur est assez faible, avec une amplitude inférieure à 500 nm.

Ces résultats mettent en avant la faible influence que possède le dimensionnement du collecteur sur la morphologie du cuivre. La taille des grains et la rugosité de surface restant semblables pour toutes les épaisseurs de la couche de cuivre. La seule différence notable est la disparition des filaments blancs et l'aspect grumeleux des grains à partir de 200 nm.

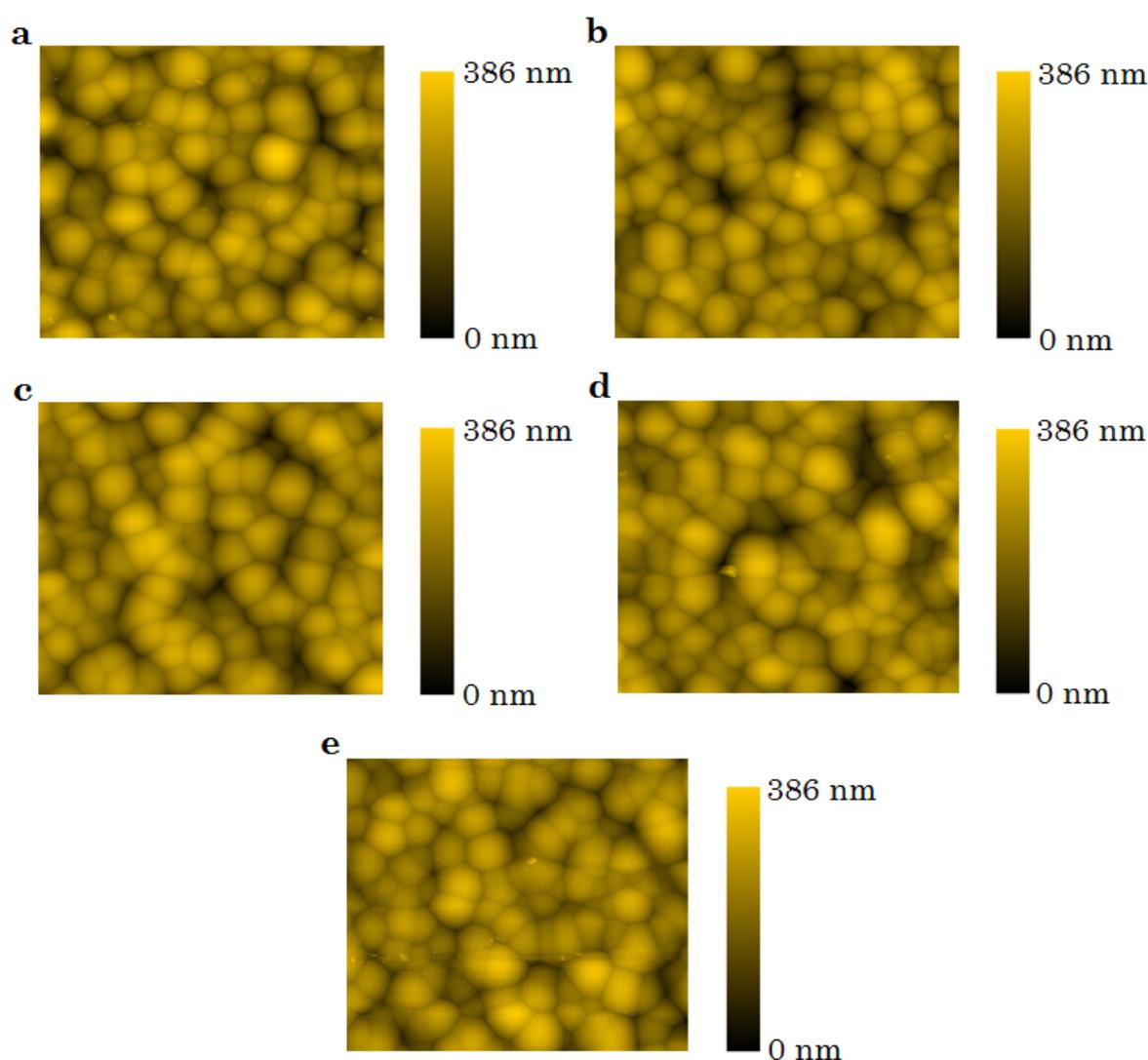


FIGURE 4.3 – Topographie faite par AFM de la surface du collecteur de cuivre de 50 nm (a), 100 nm (b), 200 nm (c), 300 nm (d) et 400 nm (e).

4.2.2 Etude de vieillissement en cyclage

Evolution de la capacité

Après la mise en fonctionnement de ces cellules à l'aide du protocole de charge, les microbatteries ont été testées durant 200 cycles en étuve à 60°C pour observer leur vieillissement. Pour chaque épaisseur, 8 batteries au minimum ont été testées afin de pouvoir établir une étude statistique. La figure 4.4 donne la capacité moyenne pour différentes épaisseurs de cuivre à 30°C avant et après le cyclage. Dans l'ensemble, toutes les épaisseurs de collecteur donnent une capacité environnant les 1000 μAh . Seules les batteries avec un collecteur de 300 nm semblent sortir du lot avec une capacité initiale supérieure à 1300 μAh . Cependant, après 200 cycles, les cinq configurations ont tendance à se ressembler avec une capacité avoisinant les 350 μAh . A cette étape, il est difficile de conclure sur un système plus performant que les autres.

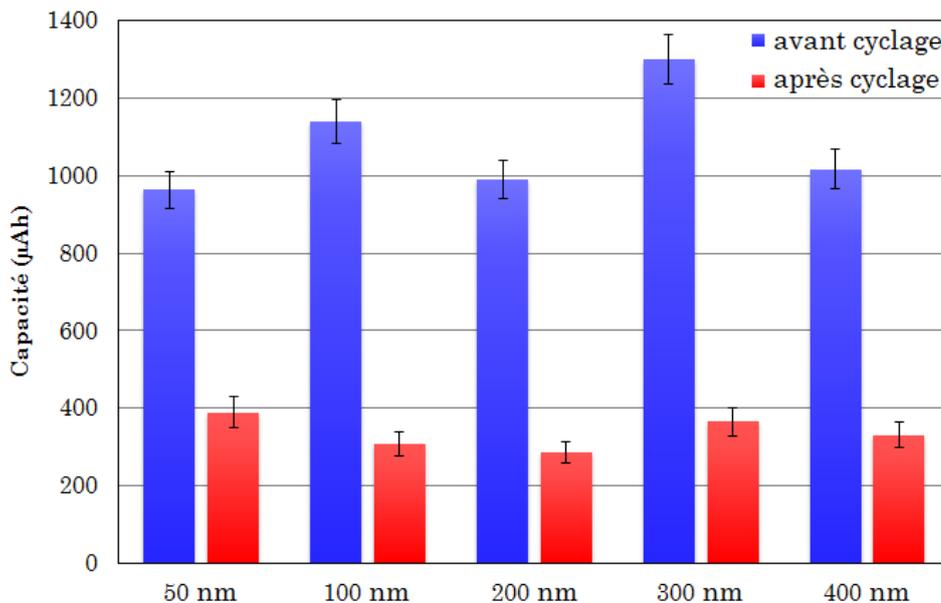


FIGURE 4.4 – Evolution de la capacité à 30°C avant et après 200 cycles à 60°C pour des Li-Free de différentes épaisseurs du collecteur de cuivre.

Afin de comprendre l'évolution de ces performances durant le cyclage, la figure 4.5 montre la capacité moyenne pour chaque épaisseur en fonction du nombre de cycles. Au 50^{ème} cycle, seules les batteries de 200 nm ont une perte de capacité plus importante. Les autres systèmes possèdent une perte de capacité d'environ 40%. Au 100^{ème} cycle, les 300 nm sortent elles aussi de la tendance générale, on observe une perte de capacité d'environ -50% pour les batteries de 50 nm, 100 nm et 400 nm. Enfin, après 200 cycles, 2 tendances distinctes sont visibles. Dans un premier cas, pour les systèmes de 50 nm et de 400 nm, les microbatteries possèdent une perte de capacité de 60% et une perte plus importante, de l'ordre de 75%, pour les cellules avec un collecteur de 100 nm, 200 nm ou

300 nm.

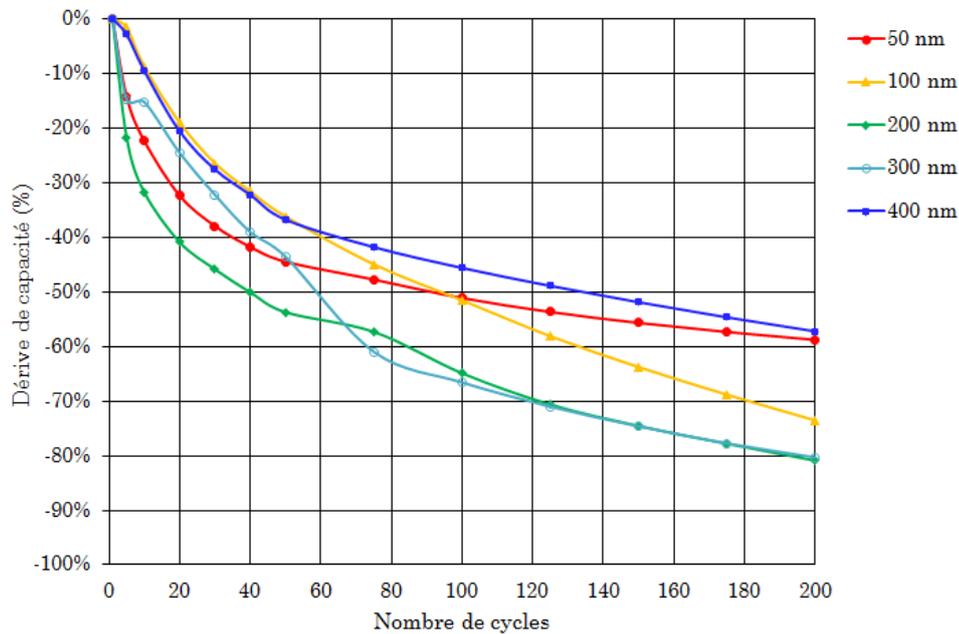


FIGURE 4.5 – Evolution de la dérive de capacité à 60°C pour chaque épaisseur de collecteur de cuivre en fonction du nombre de cycles.

De ce fait, les capacités initiales et finales, ainsi que la perte de capacité en cyclage ne permettent pas de dégager une tendance en faisant apparaître un système plus performant que les autres. Bien que l'épaisseur de 300 nm ait une capacité initiale plus importante, les épaisseurs de 50 nm et de 400 nm possèdent des pertes de capacité plus faibles. Cependant, les capacités finales sont toutes du même ordre de grandeur.

Spectroscopie d'impédance

La résistance interne est une autre grandeur prépondérante dans la caractérisation électrique d'une microbatterie. La figure 4.6 donne le diagramme de Nyquist d'une batterie représentative de chaque épaisseur du collecteur de cuivre après la mise en fonctionnement. Mis à part le diagramme correspondant à 50 nm, la résistance interne des spectres d'impédance semblent évoluer avec l'épaisseur de la couche. Cette différence est principalement due à l'interface LiPON/Li formée lors du protocole, et qui est plus importante pour les fortes épaisseurs de collecteur. Dans une moindre mesure, la contribution du transfert de charge suit la même tendance. Ces résultats montrent un dépôt de lithium moins homogène, avec une surface active plus faible pour les cellules possédant un collecteur de cuivre plus épais. Il est possible d'imaginer que les aiguilles et la couche de Li_2O formées en surface du collecteur ne contraignent pas suffisamment

celui-ci quand son épaisseur est plus importante, entraînant ainsi une surface active de l'interface LiPON/Li moins importante en sortie de mise en fonctionnement.

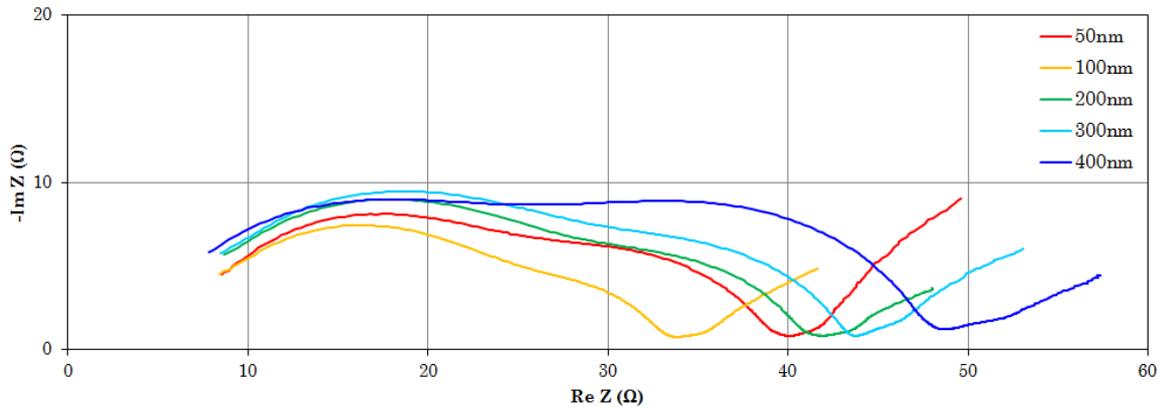


FIGURE 4.6 – Comparaison des spectres d'impédance avant cyclage de chaque épaisseur de collecteur à 30°C.

La figure 4.7 compare l'évolution de la résistance interne de chaque épaisseur. Dès le 50^{ème} cycle, on remarque que plus l'épaisseur du collecteur augmente, plus la résistance interne augmente elle aussi. Après 200 cycles, deux tendances se dégagent. Dans un premier cas, pour les faibles épaisseurs de 50 nm et 100 nm, la résistance interne évolue peu sur l'intervalle 50-200 cycles, avec une augmentation finale d'environ 70%. Quand l'épaisseur du collecteur de cuivre est plus importante (200 nm, 300 nm et 400 nm), l'évolution de la résistance interne est bien plus importante avec une valeur qui a plus que doublée. Ces trois systèmes possèdent une résistance interne qui a fortement augmenté, avec une valeur finale de près de 170%.

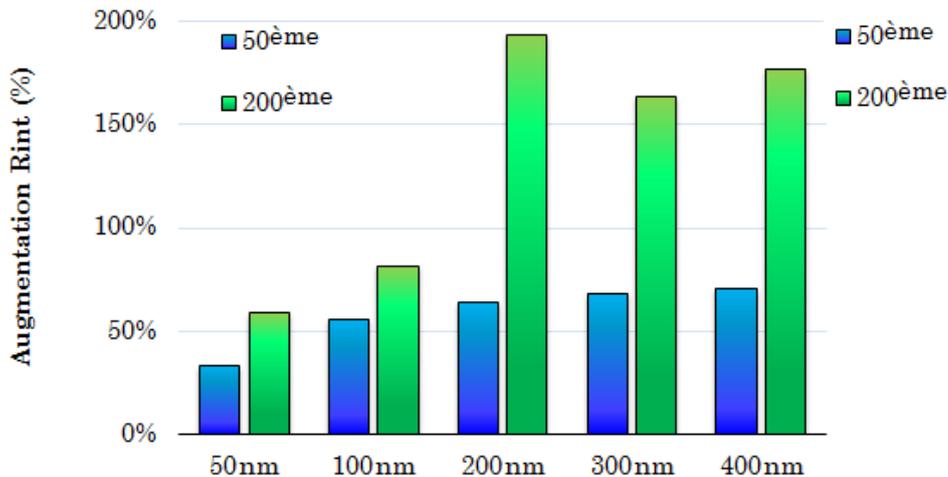


FIGURE 4.7 – Evolution de la résistance interne lors de cycles de contrôle pour chaque épaisseur à 30°C.

A titre de comparaison, la figure 4.8 montre l'évolution du spectre d'impédance typique d'une batterie possédant un collecteur de 50 nm et de 400 nm. Dans les deux cas, l'augmentation de la deuxième et de la troisième contribution, correspondant respectivement à l'interface LiPON/Li et au transfert de charge, est significatif d'une délamination provoquée par un décollement de la couche de lithium déposée et du collecteur. Dans le cas de l'épaisseur de collecteur de 400 nm, l'évolution de ces contributions est bien plus marquée. Ces résultats traduisent une tenue mécanique de moins bonne qualité pour les microbatteries possédant un collecteur de cuivre plus épais. L'épaisseur de la couche de Li_2O et des aiguilles de Li_2CO_3 n'étant pas assez importante pour contraindre et maintenir correctement l'empilement des couches au sein de ces microbatteries.

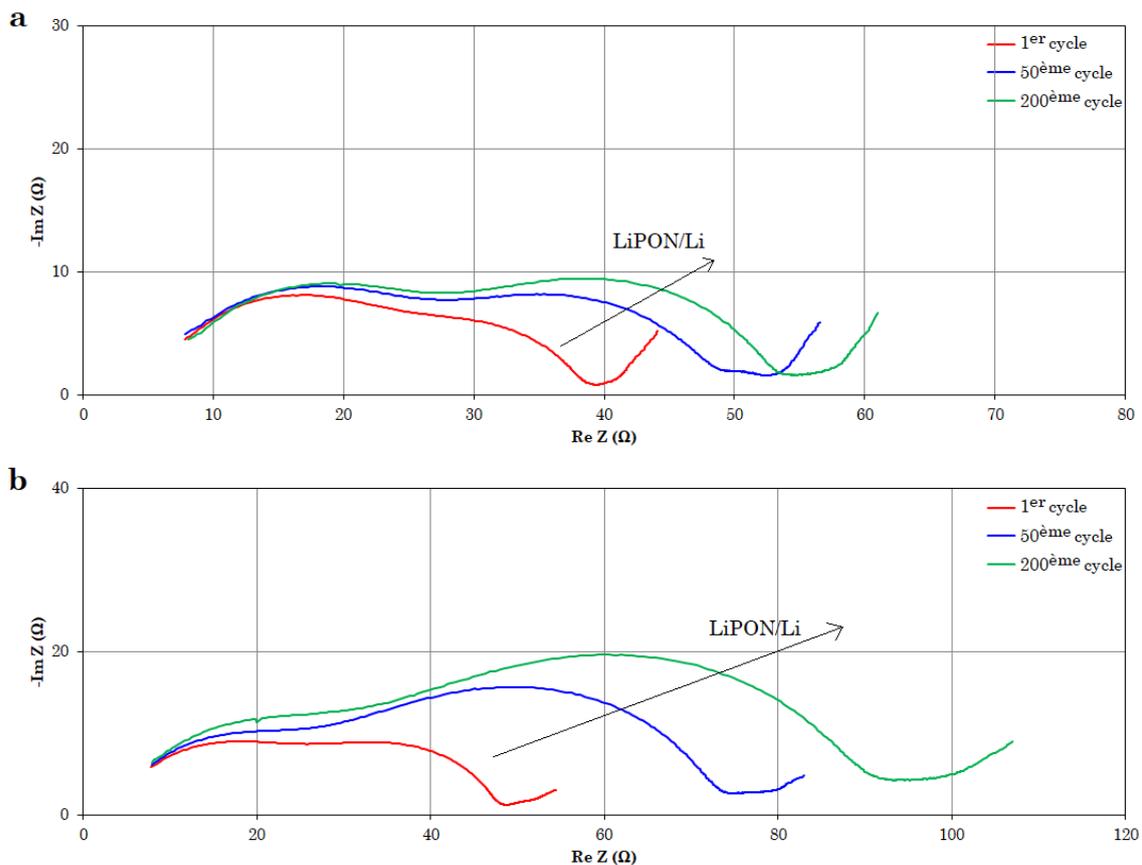


FIGURE 4.8 – Evolution du spectre d'impédance pour les épaisseurs de collecteur de 50 nm (a) et de 400 nm (b) à 30°C.

4.2.3 Etude de rendement

Cette thèse s'inscrivant dans un cadre industriel, les performances d'un microaccumulateur ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. En effet, le rendement que possède les différentes épaisseurs de collecteur d'une Li-Free à chaque étape de fonctionnement va impacter la quantité finale d'énergie délivrable. Ainsi, en sortie de fabrication, après le protocole de charge et après les 200 cycles à 60°C, des microbatteries at-

teignent leur fin de vie. Pour rappel, après le protocole de charge, seuls les Li-Free possédant une capacité de plus de 700 μAh sont considérées comme fonctionnelles. La figure 4.9 montre les rendements des différentes épaisseurs de collecteur après chaque étape. Dès la sortie de fabrication, les épaisseurs de 50 nm et 100 nm possèdent de meilleurs rendements que les autres systèmes. Il en est de même après le protocole de charge et les 200 cycles à 60°C. Cependant, à ces deux étapes, les microbatteries ayant un cuivre de 100 nm montrent un rendement supérieur d'environ 10% au cuivre 50 nm. Ces résultats mettent en évidence qu'un collecteur supérieur à 200 nm donne de mauvais rendements dès la sortie de fabrication. Cependant, une épaisseur trop faible semble entraîner une dégradation facilitée du collecteur lors du cyclage, diminuant fortement les rendements.

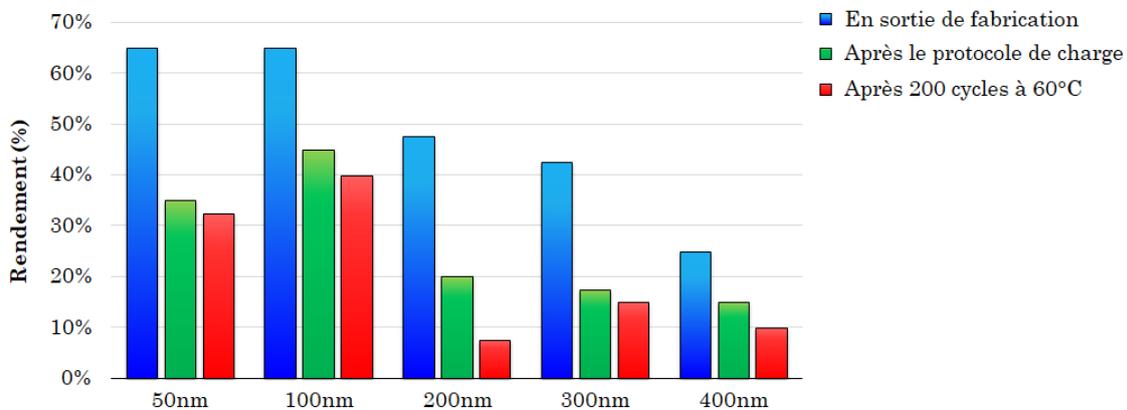


FIGURE 4.9 – Rendements de batteries fonctionnelles obtenues pour différentes épaisseurs de cuivre.

4.2.4 Conclusion

Dans l'ensemble, les épaisseurs de 50 nm et de 100 nm possèdent une bonne tenue en cyclage, avec une faible évolution de leurs résistances internes, due à une délamination peu marquée. De même, ces deux systèmes présentent de meilleurs rendements que les cellules ayant un collecteur plus épais. La formation de Li_2O et de Li_2CO_3 contraignant le collecteur durant la phase de mise en fonctionnement des microbatteries par le protocole de charge, permet d'assurer ultérieurement une bonne durée de vie de ces cellules. Cependant, quand l'épaisseur du collecteur devient trop importante, cette couche ne suffit plus à maintenir l'empilement. La couche de cuivre métallique étant trop importante pour être maintenue par les aiguilles de carbonate de lithium et le film mince d'oxyde de lithium. Il est donc important que la couche du collecteur soit suffisamment fine pour permettre un bon maintien mécanique.

4.3 Cyclage des Li-Free sous l'application d'une pression

4.3.1 Contexte expérimental

Comme vu dans le chapitre précédent, le protocole de charge améliore la tenue en cyclage en contraignant le collecteur de cuivre, évitant ainsi la délamination. Dans la littérature, des études ont montré qu'il est possible d'éviter la délamination sur des batteries tout solide en appliquant une pression sur celles-ci [1; 2]. Cette pression a pour effet de limiter l'augmentation de la résistance interne en comprimant l'empilement et en maintenant le contact entre les couches et les composants actifs de la batteries. De cette façon, la durée de vie des batteries est améliorée et leurs propriétés relatives maintenues. Afin d'étudier l'influence de la pression sur la durée de vie des cellules Li-Free, des microbatteries possédant un collecteur de 100 nm ont été mises en cyclage sous l'application d'une contrainte mécanique. Pour cela, un module de test permettant d'appliquer une pression homogène sur l'ensemble de la surface d'une micobatterie a été nécessaire. Pour comparer ces résultats aux essais sans pression, les mesures ont été faites durant 200 cycles à 60°C avec des pressions de 0,15 bar, 0,45 bar, 0,75 bar et 1,05 bar. Les microbatteries ont été testées sur 4 pièces au minimum, ayant préalablement vu le protocole de charge sans pression appliquée. Ces résultats sont issus des travaux de stage de Mégane Maignan s'inscrivant dans le cadre de cette thèse [3].

4.3.2 Résultats

Evolution de la capacité

La figure 4.10 montre l'évolution de la perte de capacité après 200 cycles à 60°C. Dans un premier temps, les batteries testées sous pression donnent toutes une perte de capacité plus faible que celles cyclées sans pression. Par ailleurs, les batteries cyclées sous une contrainte de 0,15 bar et 1,05 bar sont celles qui présentent les meilleurs résultats. Cependant, même si la pression semble améliorer la tenue en cyclage des Li-Free, l'étude effectuée sur l'évolution de la capacité ne permet pas de définir laquelle est la plus adaptée pour optimiser les performances des cellules. En effet, une étude statistique composée d'un nombre plus important d'échantillons serait nécessaire pour apporter des informations robustes.

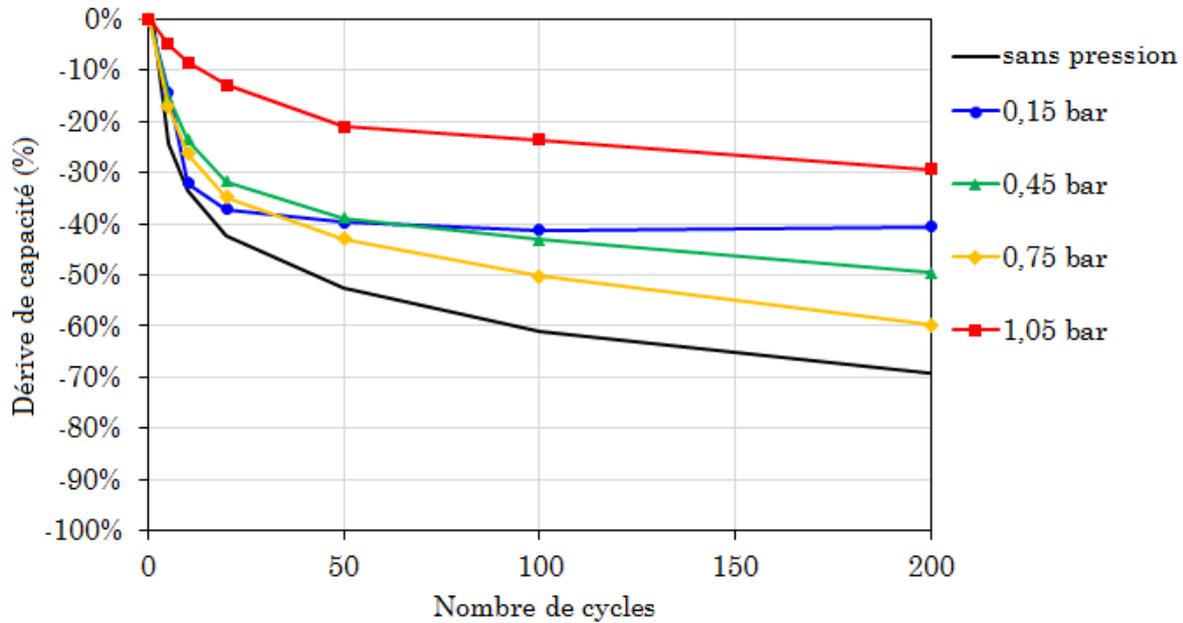


FIGURE 4.10 – Evolution de la dérive de capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes pressions appliquées.

Etude de l'impédance

En plus de l'évolution de capacité, la résistance interne a elle aussi été étudiée après cyclage. La figure 4.11 donne la dérive de résistance interne moyenne pour chaque pression appliquée au 50^{ème} et 200^{ème} cycles. Pour l'ensemble des résultats, la pression semble diminuer la dérive de résistance interne des cellules après 50 cycles, contrairement aux batteries cyclées sans contrainte. Par ailleurs, les pressions les plus faibles (0,15 bar et 0,45 bar) sont celles qui présentent les meilleurs résultats avec une dérive de capacité inférieure à 100%. Après 200 cycles, le constat reste le même malgré une augmentation importante pour une pression de 1,05 bar. Pour conclure, l'augmentation de la résistance interne semble être ralentie durant le cyclage avec l'application d'une contrainte sur les cellules. Cependant, après 200 cycles, ce ralentissement ne s'applique pas lorsqu'il s'agit d'une forte pression, probablement dû à la dégradation du collecteur engendré par une contrainte appliquée trop importante pour les cellules.

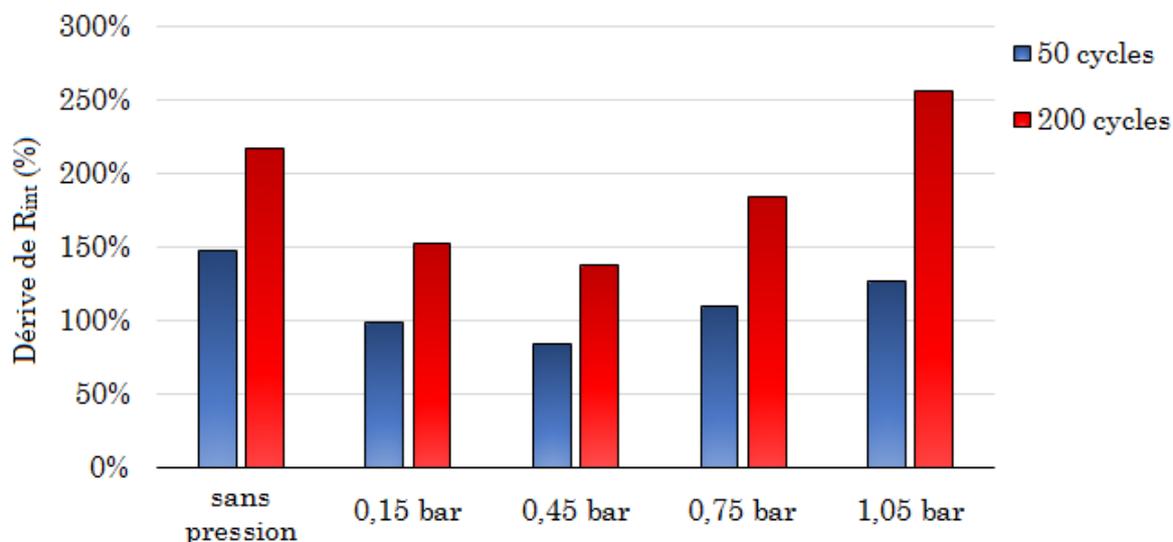


FIGURE 4.11 – Augmentation de la résistance interne à 50 cycles et 200 cycles en fonction des pressions appliquées durant le cyclage.

L'étude des spectres d'impédance a pour objectif de donner des informations pour la compréhension des résultats obtenus précédemment. Sur la figure 4.12, les diagrammes de Nyquist présentent tous une faible augmentation de la première contribution relative au LiPON après l'application de la pression. Cependant, cette évolution reste identique entre le 50^{ème} et le 200^{ème} cycle, montrant la stabilité de l'électrolyte malgré les contraintes mécaniques. Le deuxième demi-cercle, correspondant à l'interface LiPON/Li a une évolution plus marquée. Pour les pressions de 0,15 bar et 0,45 bar, l'augmentation se fait principalement lors des 50 premiers cycles. Au-delà, l'interface LiPON/Li se dégrade faiblement. Enfin, le dernier demi-cercle décrivant le transfert de charge limité par l'interface LiCoO₂/LiPON est convolué avec la contribution de l'interface LiPON/Li. Néanmoins, pour 1,05 bar, cette contribution augmente plus que pour les autres pressions, mettant en évidence une dégradation de l'interface LiCoO₂/LiPON. Bien que la pression permette d'éviter la délamination, une contrainte trop importante dégrade les interfaces des batteries.

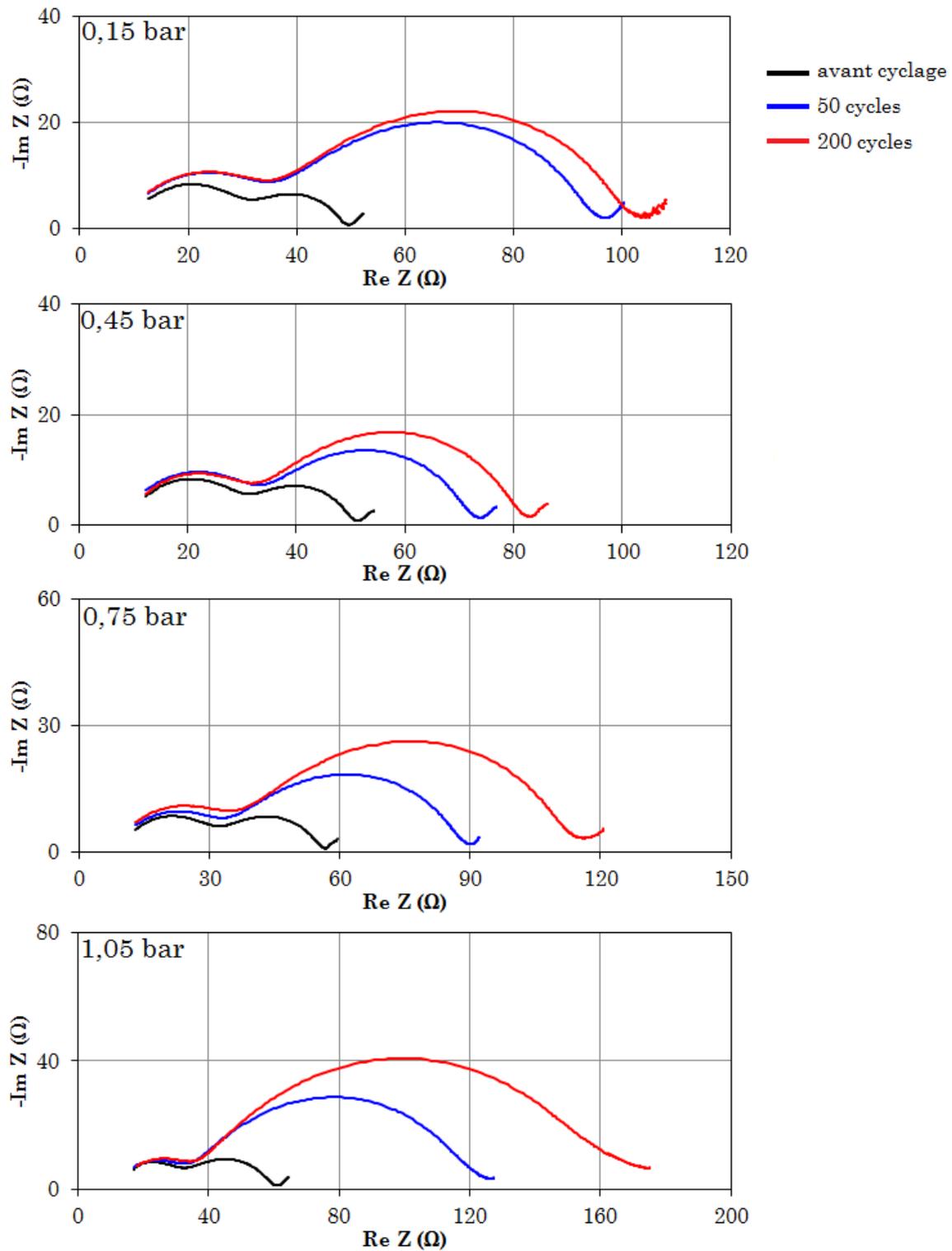


FIGURE 4.12 – Spectres d'impédance avant cyclage, après 50 cycles et après 200 cycles de micro-batteries cyclées sous pression à 60°C .

4.3.3 Conclusion

Bien qu'un nombre plus important d'échantillons serait sans doute nécessaire pour obtenir une étude statistique complète, l'application d'une pression sur les microbatteries semble avoir un effet bénéfique sur l'évolution de la résistance interne. En effet, les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique montre l'effet positif limitant la délamination. Le décollement des couches étant moins prononcé, la tenue en cyclage des microbatteries est améliorée et les cellules délivrent après cyclage une meilleure capacité que celles sans pression appliquée. Cependant, l'utilisation d'une pression trop importante semble, à long terme, dégrader l'empilement des couches.

4.4 L'encapsulation, élément indissociable des couches actives

Même si l'encapsulation ne fait pas partie de l'empilement actif d'une microbatterie, l'adhésif et le capot utilisés ont une importance majeure pour la durée de vie d'une cellule Li-Free. Bien que le rôle principal soit d'empêcher les couches de réagir avec le milieu extérieur, l'encapsulation va aussi avoir une rôle de maintien des couches au cours du cyclage. Pour améliorer la durée de vie des microbatteries Li-Free, plusieurs types d'encapsulation avec des adhésifs et des procédés de scellement différents ont été mis en oeuvre.

4.4.1 Les adhésifs double face

Dans un premier temps, l'utilisation d'adhésifs double face a été étudiée pour le scellement des Li-Free. Deux adhésifs ont été expérimentés, le premier provenant de chez Micel, possède une base matricielle polymère en polyisobutylène (PIB). Le second provient lui de l'entreprise Tesa et a une matrice copolymérique en styréno-butadiène (SBR), ainsi qu'une matrice organique à base d'huile aliphatique, d'antioxydant type «phénol bloqué» et de solvant (acétone). Cet adhésif présente également des éléments inorganiques à base de zinc (majoritairement), d'aluminium et de calcium. Dans les deux cas, le scellement des batteries se fait par lamination de l'adhésif et du capot en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)/aluminium.

Mise en fonctionnement des cellules encapsulées

Pour commencer, l'observation de la capacité au cours des différentes étapes permet d'obtenir des informations sur la formation de l'électrode négative des Li-Free (*cf.* figure 4.13). Dans le cas de l'adhésif Micel, bien que les cellules en sortie de fabrication soient fonctionnelles comme le montre la première charge, les cellules ne délivrent aucune capacité dès la première décharge du protocole. De plus, le potentiel reste à 4,2 V malgré la décharge. De ce fait, les batteries sont totalement inutilisables par la suite, dû à une

interaction entre l'adhésif et les cellules. L'adhésif Tesa présente quant à lui un protocole de charge typique aux cellules Li-Free, avec une capacité moyenne finale supérieure à 1000 μ Ah.

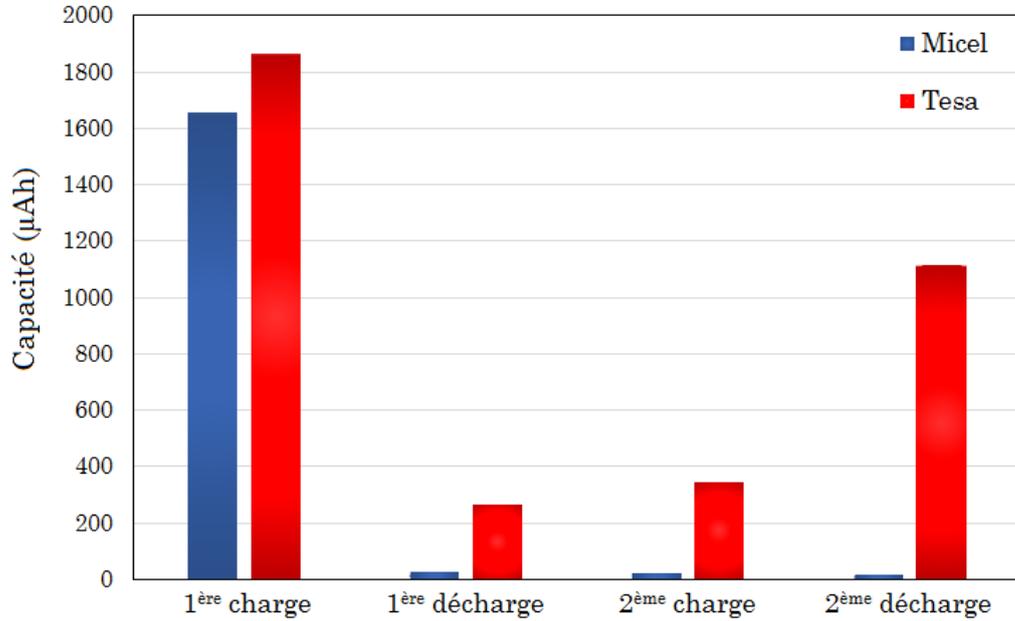


FIGURE 4.13 – Capacité de microbatteries Li-Free encapsulées avec les adhésifs de chez Micel et Tesa au cours du protocole de charge.

Par ailleurs, les images MEB d'une batterie encapsulée avec l'adhésif Micel après le protocole de charge en figure 4.14 montre la présence de nodules dans la matrice de PIB. Il semblerait que ces structures soient des amas de lithium se retrouvant piégés dans l'adhésif après la première charge du protocole de mise en fonctionnement. Le lithium alors indisponible empêche ensuite le fonctionnement normal des Li-Free.

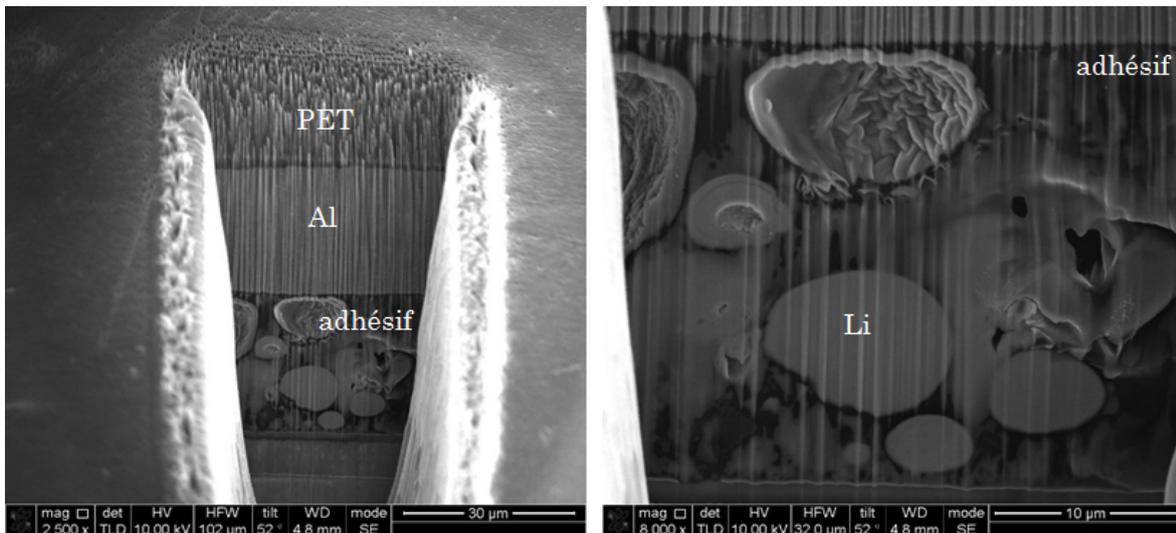


FIGURE 4.14 – Clichés MEB d'une coupe de microbatteries Li-Free encapsulée par l'adhésif de chez Micel et Tesa après le protocole de charge.

Discussion sur l'adhésif Micel

Les résultats obtenus laissent supposer une interaction entre le lithium et l'adhésif Micel lors de la première charge. Cependant, la composition chimique du polyisobutylène indique une structure exclusivement constituée de carbone. De ce fait, ce polyoléfine, inerte vis-à-vis du lithium, n'est pas censé réagir chimiquement avec celui-ci. Néanmoins, le film mince de PIB possède une structure souple. Il est possible d'imaginer que lors de la première charge, le lithium transperçant le collecteur de cuivre s'insère dans la matrice polymérique de l'adhésif, n'ayant pas de contrainte mécanique pour l'empêcher de pénétrer le matériau. Le lithium s'organise alors sous forme d'amas dans l'adhésif, le rendant indisponible lors de la décharge. Par ailleurs, la structure PIB/lithium en contact avec le collecteur de cuivre ferait apparaître le potentiel des cellules à l'état chargé, indiquant une valeur de 4,2V même après décharge. Par la suite, la faible quantité de lithium disponible dans l'électrode de LiCoO_2 ne serait pas suffisante pour alimenter correctement les microbatteries. Ainsi, la capacité des Li-Free lors des charges suivantes serait fortement limitée.

Il est important de souligner que les propriétés d'imperméabilité aux gaz de cet adhésif sont remarquables [4], en offrant une excellente barrière pour protéger les batteries de l'environnement extérieur. L'utilisation de couches barrières empêchant le lithium de pénétrer dans la matrice de PIB pourrait être une alternative à la problématique rencontrée avec cet adhésif. Par la suite, des essais à l'aide d'une couche de nitrure de silicium de 300 nm d'épaisseur ont été testées. Les expérimentations ont montré les mêmes résultats que pour l'adhésif Micel seul sauf pour une batterie qui était fonctionnelle en fin de protocole. Il est possible que l'épaisseur de SiN ne soit pas suffisante pour empêcher le lithium d'atteindre l'adhésif. La batterie fonctionnelle peut néanmoins laisser supposer qu'une couche barrière de SiN pourrait être efficace à condition que son épaisseur soit assez importante pour ne pas se rompre localement et empêcher le lithium de s'insérer dans l'adhésif.

Cyclage des Li-Free encapsulées avec l'adhésif Tesa

Les batteries encapsulées avec l'adhésif Tesa présentent une perte totale de capacité après les 50 premiers cycles (cf. 4.15). De même, l'augmentation de la résistance interne évolue considérablement et atteint près de 1000% après 50 cycles. Cette forte augmentation de la résistance interne traduit une délamination des couches, augmentant l'impédance totale des cellules Li-Free. Ainsi, le décollement des couches produit une perte de capacité des microbatteries. Tout comme l'adhésif Micel, l'adhésif Tesa possède une structure trop souple, ne permettant pas suffisamment de contraindre l'empilement des Li-Free au cours des cycles. De ce fait, la délamination rend non fonctionnelle

les cellules encapsulées à l'aide de ces adhésifs. L'utilisation d'un adhésif plus rigide, empêchant le décollement des couches en les contraignant mécaniquement pourrait alors augmenter considérablement la durée de vie des Li-Free.

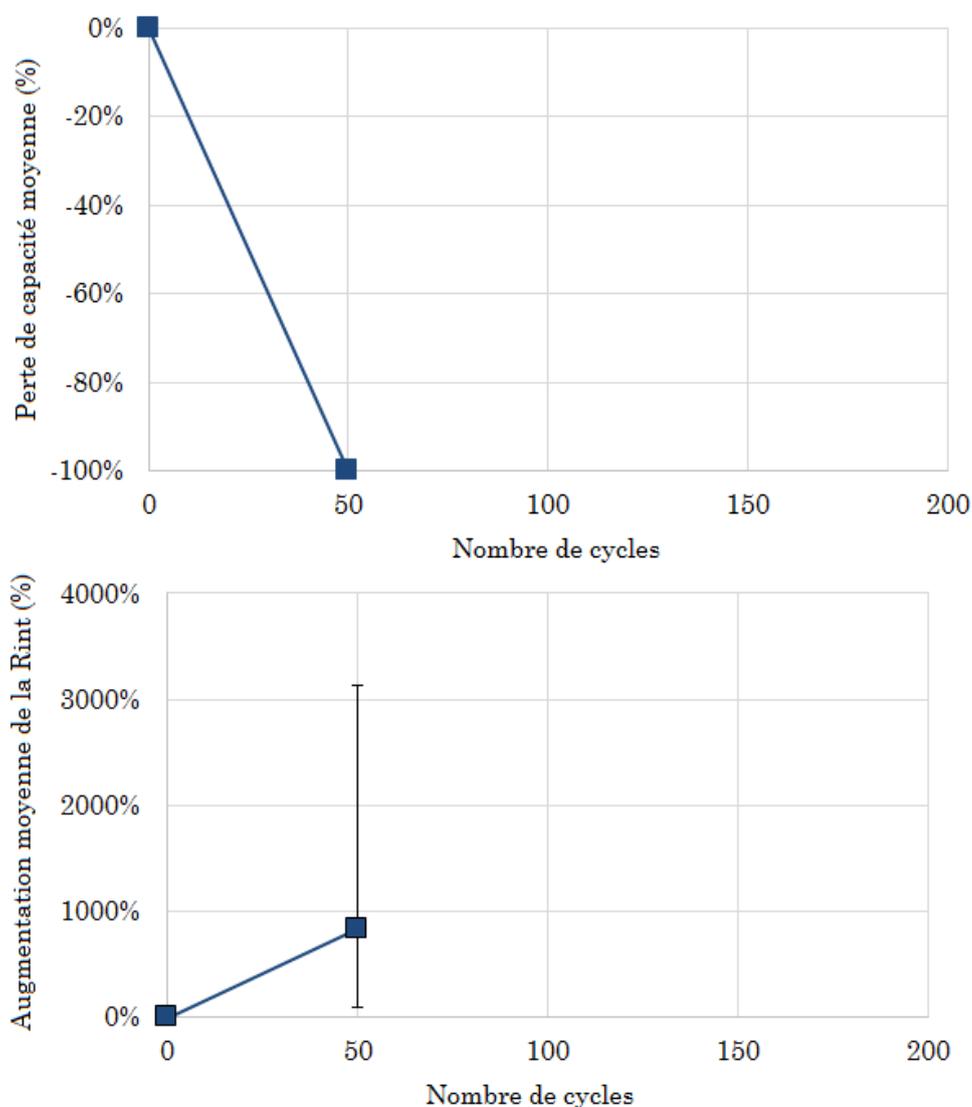


FIGURE 4.15 – Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycle de microbatteries encapsulées avec l'adhésif Tesa.

4.4.2 Scellement par polychlorure de vinylidène

Le polychlorure de vinylidène (PVDC) est un copolymère à base de chlorure de vinylidène associé au chlorure de vinyle. Ce polymère, insoluble à froid, présente l'avantage d'avoir une forte imperméabilité aux gaz [4]. Afin de pouvoir l'utiliser, celui-ci est solubilisé dans un solvant, le méthyléthylcétone (MEK). Cette solution, composé de 20% en masse de PVDC et de 80% en masse de MEK, permet d'utiliser le PVDC comme colle, qui

se solidifie après évaporation du solvant. Ce polymère, contrairement aux adhésifs laminés, présente l'avantage d'être très dur après séchage. Afin d'encapsuler les batteries à l'aide du PVDC, plusieurs techniques ont été utilisées.

PVDC déposé sur un capot de mica

Initialement, cette technique était utilisée par STMicroelectronics pour encapsuler les microbatteries au lithium. Dans un premier temps, la solution de PVDC/MEK est déposée en spray sur les capots en mica. Les capots sont ensuite placés en étuvage 10 heures à 70°C afin d'évaporer le solvant, laissant place à une couche de PVDC de 20 µm d'épaisseur. Puis, ces capots sont positionnés sur les microbatteries. Le tout est chauffé à 140°C pendant 4 minutes sous une pression de 195 MPa, afin de sceller l'ensemble.

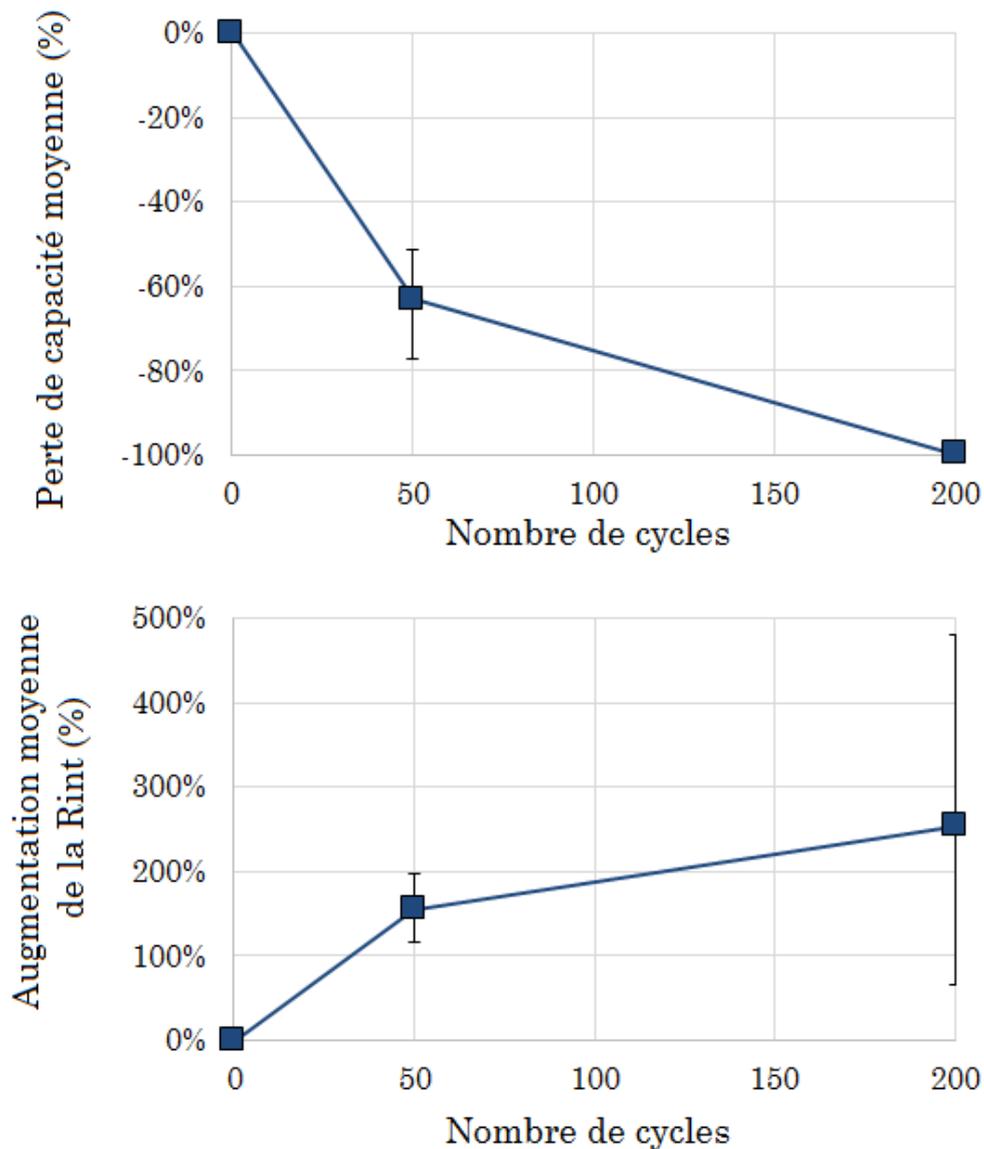


FIGURE 4.16 – Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles à 60°C de microbatteries encapsulées par PVDC/Mica.

Les résultats en cyclage de ce type d'encapsulation sont donnés dans la figure 4.16. Dans un premier temps, la perte de capacité moyenne à 50 cycles montre une meilleure tenue en cyclage que les batteries encapsulées avec l'adhésif Tesa. Cependant, la perte de capacité de plus de 60% à 50 cycles reste importante. Les cellules présentent par ailleurs une perte de capacité totale après 200 cycles. De même que pour l'adhésif Tesa, la résistance interne est marquée par une forte augmentation. Cette augmentation provient également d'une délamination des couches et d'une perte de surface active.

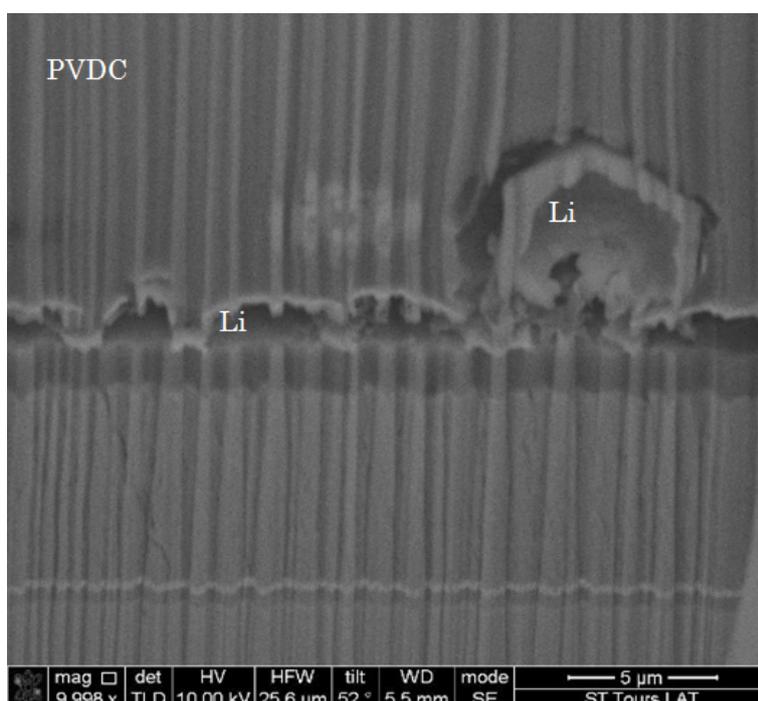


FIGURE 4.17 – Coupe FIB observée par MEB d'une microbatterie encapsulée par PVDC/mica.

Comme le montre le cliché MEB d'une coupe FIB en figure 4.17, le PVDC est assez rigide pour empêcher le lithium de pénétrer dans la colle. Cependant, ce mode de scellement ne permet pas de contraindre les couches entre elles afin d'éviter la délamination. Par ailleurs, même si le lithium ne pénètre pas dans le PVDC, il arrive à le modifier localement et forme des piliers dans la colle lors du protocole de charge. Ces observations laissent néanmoins présager qu'il est possible d'utiliser le PVDC pour le scellement des microbatteries, afin de garantir leurs performances. En effet, les aiguilles se formant lors de la première charge du protocole et s'incrétant dans la colle sans pour autant pénétrer en son sein, un mode de dépôt approprié permettrait de garantir une faible perte de contact des couches entre elles au cours du cyclage.

Trempe des microbatteries dans le PVDC

Pour ce mode de scellement, les microbatteries sont entièrement plongées dans la solution de PVDC/MEK, puis sont laissées à température ambiante pour permettre au MEK de s'évaporer. Par la suite, les batteries sont laminées à l'aide de l'adhésif Micel et d'un capot PET/aluminium, l'idée étant de faire une couche barrière entre les couches actives et l'adhésif. Cependant, les batteries étant entièrement recouvertes de PVDC, celles-ci nécessitent un nettoyage des prises de contact à l'aide de MEK pour pouvoir ensuite charger et décharger les cellules.

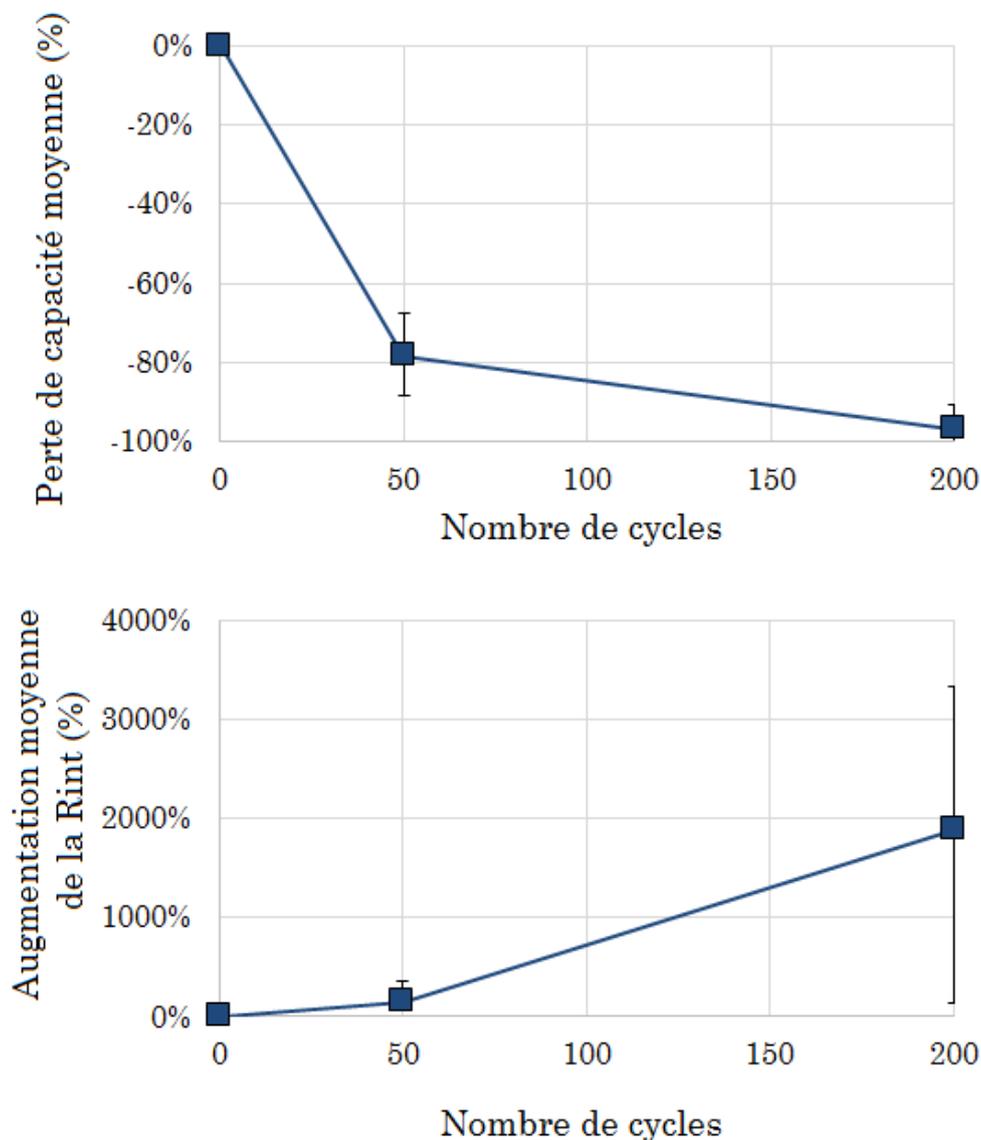


FIGURE 4.18 – Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles à 60°C de microbatteries trempées dans le PVDC.

Les résultats obtenus donnent une mauvaise cyclabilité des microbatteries (*cf.* figure 4.18). En effet, après 50 cycles, les batteries ont déjà perdu 80% de leur capacité et ont une augmentation de résistance interne de près de 150%. Après 200 cycles, les cellules

ne sont plus fonctionnelles. De plus, le fait de plonger complètement les microbatteries dans la solution de PVDC/MEK les fragilise après séchage et les rend cassantes durant la manipulation. Le PVDC devient rigide et engendre des contraintes mécaniques sur les cellules, celles-ci ont alors tendance à se briser facilement. Qui plus est, de par le mode de dépôt utilisé, l'uniformité ainsi que l'épaisseur de PVDC ne sont ni homogènes, ni répétables. En plus de présenter des résultats peu convaincants, cette technique semble compliquée à mettre en place du point de vue industriel.

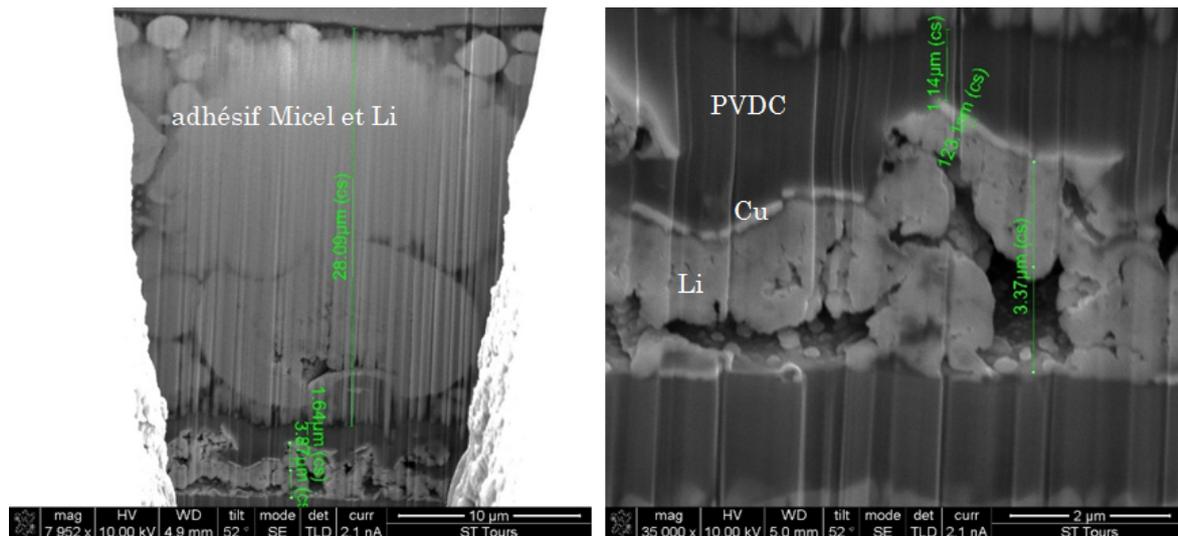


FIGURE 4.19 – Observations MEB de coupe FIB d'une microbatterie encapsulée par trempe dans une solution de PVDC/MEK.

Par ailleurs, les observations microscopiques après cyclage des batteries encapsulées par cette technique donnent plusieurs informations (*cf.* figure 4.19). Dans un premier temps, le collecteur de cuivre est fortement dégradé par les dépôts successifs de lithium. La couche de PVDC, inhomogène et généralement comprise entre 1 μm et 10 μm d'épaisseur, ne permet pas de contraindre efficacement le collecteur, qui se retrouve fortement détérioré. Aux épaisseurs les plus fines, le lithium a la possibilité de traverser et de former des amas dans l'adhésif Micel, engendrant une forte perte de capacité. Ces résultats montrent alors l'inefficacité de la couche de PVDC si son épaisseur et son homogénéité ne sont pas contrôlées, car il ne joue plus son rôle de barrière.

PVDC déposé en spray

Ce mode de dépôt est similaire à celui effectué sur les capots en mica, à la particularité près que le spray est effectué directement sur les batteries pour créer une couche barrière, et non sur le capot. Une épaisseur théorique de 25 μm est déposée durant cette étape. Puis, afin d'accélérer l'évaporation du MEK, les microbatteries sont placées en étuve à 70°C pendant 10h. Pour finir, les adhésifs Micel et les capots en PET/Al sont laminés sur la surface des microbatteries. Tout comme pour les cellules encapsulées par trempe dans

la solution de PVDC, ce mode de dépôt nécessite un nettoyage des prises de contact au MEK afin de retirer le PVDC déposé à cet endroit.

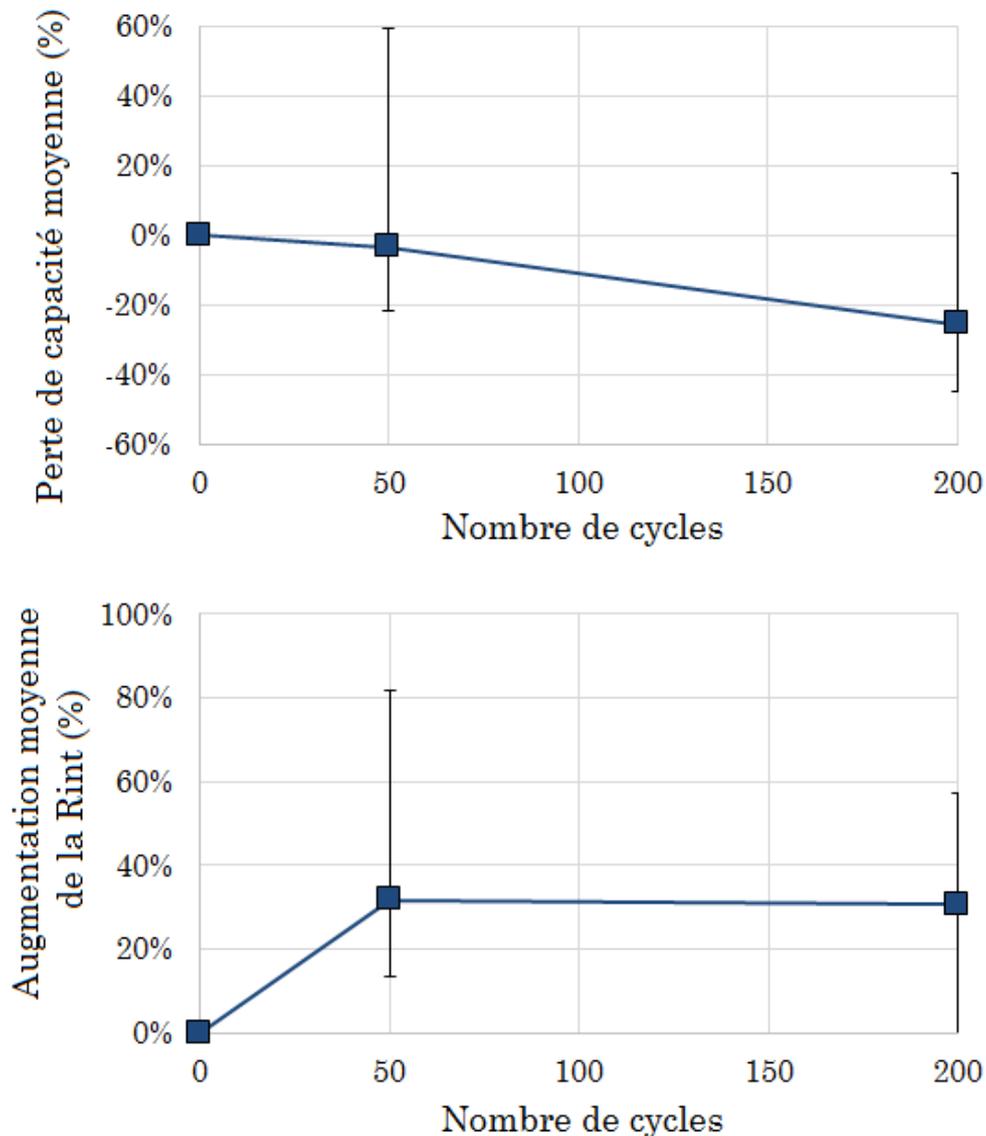


FIGURE 4.20 – Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycle à 60°C de microbatteries encapsulées par spray PVDC.

Contrairement aux encapsulations étudiées précédemment, les microbatteries encapsulées par spray PVDC montrent une bonne tenue au cyclage (*cf.* figure 4.20). Après 50 cycles, la perte de capacité est inférieure à 10% et n'est que de 25% après 200 cycles à 60°C. De même, la résistance interne évolue peu puisqu'elle n'augmente que d'environ 30% après 200 cycles. Ces essais démontrent la bonne tenue mécanique des couches actives, maintenues entre elles grâce à l'encapsulation de PVDC et empêchant leur délamination. De plus, ils montrent l'efficacité du rôle de barrière que joue le PVDC entre les couches actives et l'adhésif Micel.

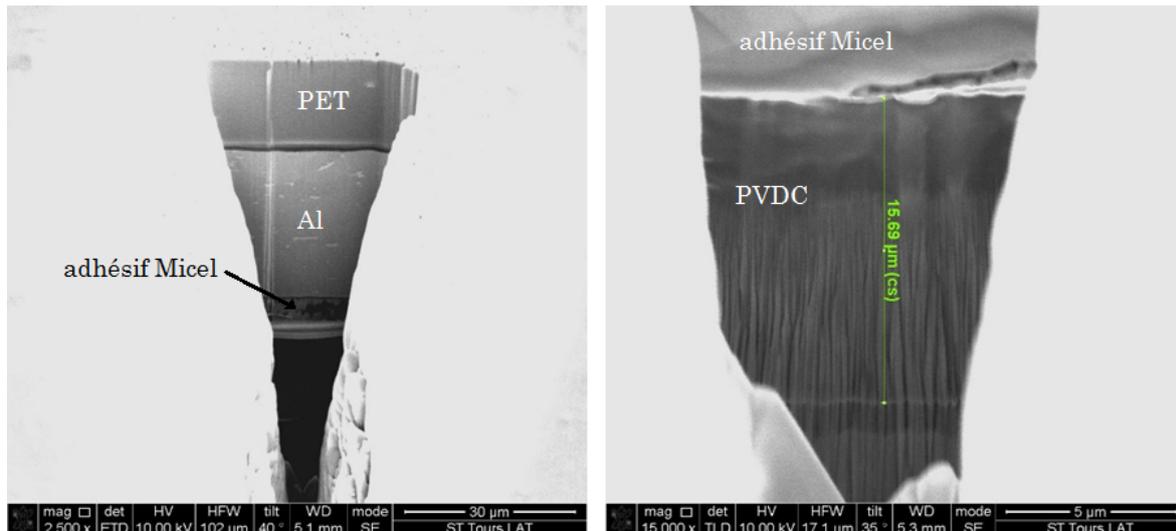


FIGURE 4.21 – Observations MEB et mesure d'épaisseur du PVDC d'une coupe FIB de microbatteries encapsulées par spray PVDC/adhésif Micel/PET/aluminium en sortie de fabrication.

Afin de déterminer l'épaisseur de PVDC réellement déposée après évaporation du MEK, des coupes FIB ont été réalisées sur des batteries encapsulées en sortie de fabrication. Ainsi, la figure 4.21 montre une de ces coupes à l'endroit où le PVDC est le moins épais ($\approx 16 \mu\text{m}$). Sur les batteries observées, les épaisseurs de PVDC sont comprises entre $16 \mu\text{m}$ et $43 \mu\text{m}$. Ces résultats, comparés à ceux de l'encapsulation par trempé dans le PVDC, montrent qu'une couche de l'ordre de la dizaine de micromètre est nécessaire pour empêcher l'interaction du lithium avec l'adhésif laminé (demande de brevet déposée FR1756493).

4.4.3 Conclusion

Les différents mode d'encapsulation testés montrent que la nature du matériau, devant être inerte vis à vis du lithium, mais aussi sa rigidité pour éviter l'insertion dans l'adhésif, est primordial pour permettre une bonne tenue en cyclage des cellules. Le PVDC présente ces avantages, ne réagissant pas avec le lithium, étant rigide et formant une barrière mécanique. Toutefois, le mode de dépôt utilisé possède aussi une grande importance car il permet d'appliquer une épaisseur de couche sans laquelle le lithium arrive à traverser et à rompre localement le film de PVDC. Une couche d'une dizaine de micromètre est nécessaire pour assurer une contrainte mécanique assez forte sur les microbatteries. De plus, le dépôt permet également de former une encapsulation épousant les formes des couches sous-jacentes qui en se solidifiant, va contraindre les espaces disponibles à la délamination lors du cyclage.

4.5 Effet d'une couche additionnelle de silicium

Le silicium utilisé comme électrode négative présente de nombreux avantages. En effet, ce matériau peut former un alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ayant une capacité massique et volumique élevées à température ambiante ($834 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$), proche de la capacité du lithium métallique [5; 6]. De plus, sa capacité de dopage permet d'améliorer la conductivité électronique. Ce matériau, bien connu dans la littérature, fait l'objet de nombreuses études [7–10].

4.5.1 $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$

Dans le but de limiter la quantité de lithium formant des aiguilles, sans pour autant supprimer celles-ci, une couche de silicium de 10 nm a été déposée par PVD sur le LiPON avant le cuivre *cf.* figure 4.22. Le but est d'obtenir une capacité initiale plus importante en fin de protocole et ainsi d'améliorer les cellules Li-Free.

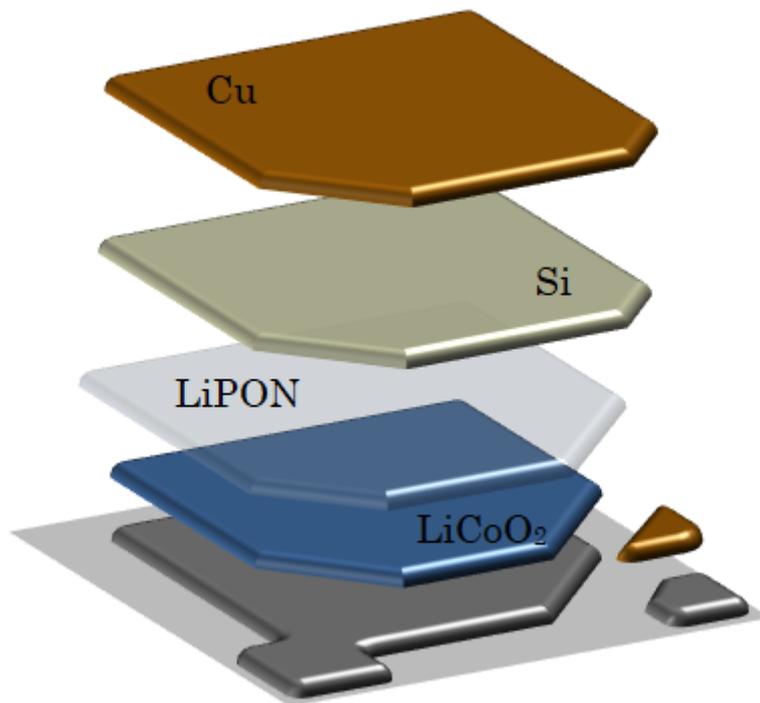


FIGURE 4.22 – Empilement d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$.

Résultats

La figure 4.23 montre la capacité moyenne, ainsi que la résistance interne moyenne que possèdent les microbatteries Si/Cu et Cu après leur mise en fonctionnement par le protocole de charge. Les cellules Si/Cu montrent une faible capacité initiale de $392 \mu\text{Ah}$, bien en dessous des $700 \mu\text{Ah}$ [11]. Cependant, la résistance interne moyenne des cellules Si/Cu présente une valeur légèrement plus élevée que celle des Li-Free Cu, mais reste du

même ordre de grandeur.

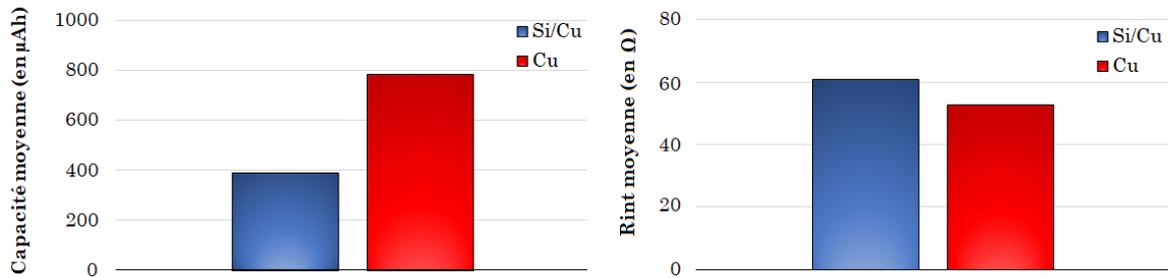


FIGURE 4.23 – Capacité moyenne (à gauche) et résistance interne moyenne (à droite) des microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$ comparées aux Li-Free sans silicium.

Par ailleurs, le diagramme de Nyquist d'une microbatterie Si/Cu chargée après sa mise en fonctionnement montre des contributions plus marquées (cf. figure 4.24). Notamment la deuxième contribution, correspondant à l'interface LiPON/Li, présente un demi-cercle plus important que les cellules Cu. La formation de l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a une influence sur l'interface LiPON/Li des microbatteries.

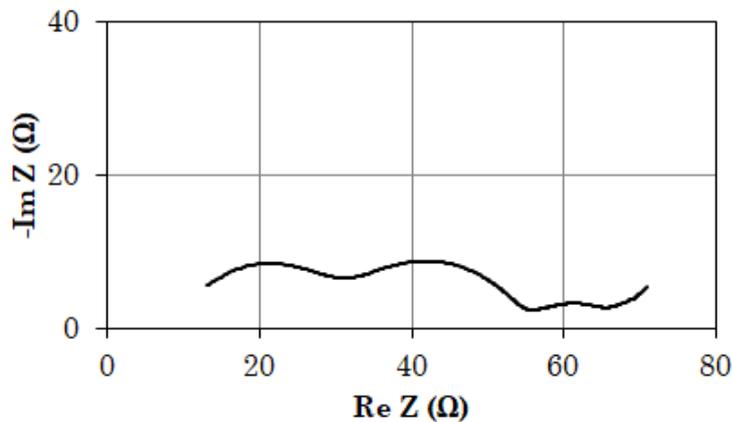


FIGURE 4.24 – Spectre d'impédance d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$.

Même si les cellules Si/Cu ne présentent pas une capacité suffisante imposée par ST-Microelectronics, celles-ci ont malgré tout été cyclées. La figure 4.25 montre l'évolution de la capacité et de la résistance interne des microbatteries à 60°C . Après 50 cycles, ces deux paramètres ont tendance à se stabiliser, si bien qu'après 200 cycles, la perte de capacité est de 29% et l'augmentation de la résistance interne de 19%. Ces résultats montrent une bonne tenue en cyclage des cellules Si/Cu qui, malgré une faible capacité initiale, possède une durée de vie intéressante.

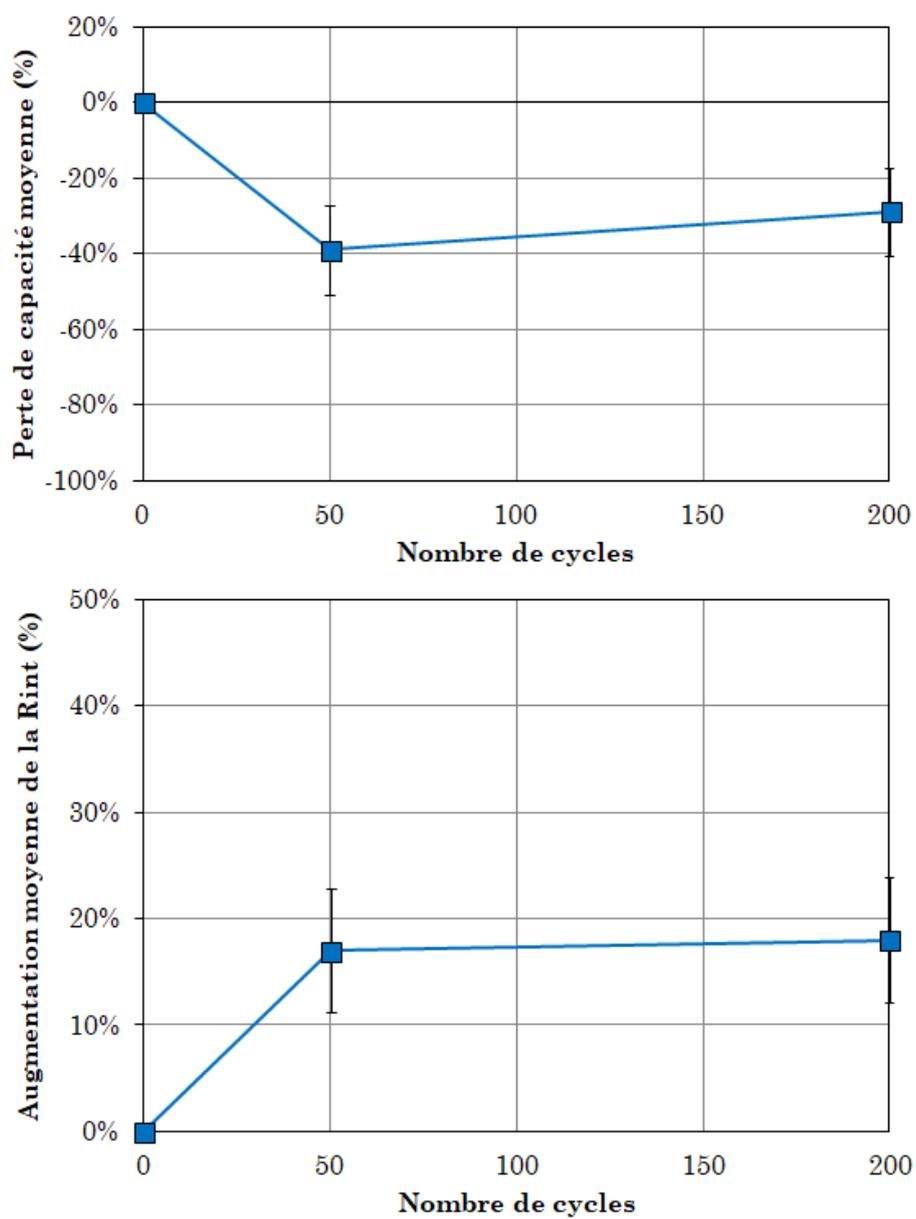


FIGURE 4.25 – Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles de microbatteries Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$.

Discussion

Les microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$ possèdent une capacité initiale bien inférieure aux Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$. Cette capacité diminuée peut être due à l'expansion de la couche de silicium lorsqu'elle s'allie avec le lithium. En effet, l'équipe d'Obrovac a déterminé une expansion volumique de l'alliage de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ de 281% [8]. Il est possible que la formation d'un tel alliage engendre alors une perte de contact à l'interface avec l'électrolyte LiPON. Par ailleurs, le spectre d'impédance ayant des contributions bien définies laisse présager une démarcation nette des interfaces. Ce manque de surface active entre le LiPON et l'électrode négative expliquerait alors la faible capacité obtenue en fin de protocole, à cause d'une quantité de lithium effective limitée. Cependant, ce type de cellules montre une bonne tenue dans le temps, avec une faible perte de capacité, et une augmentation de la résistance interne inférieure à 20%. Ces résultats expriment la faible délamination que possèdent ces microbatteries et l'intérêt que pourrait avoir le silicium dans l'amélioration de la durée de vie des Li-Free.

4.5.2 $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$

Cette fois-ci, la couche de silicium de 10 nm est déposée par PVD sur le collecteur de cuivre. Les microbatteries possèdent un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ comme le montre la figure 4.26.

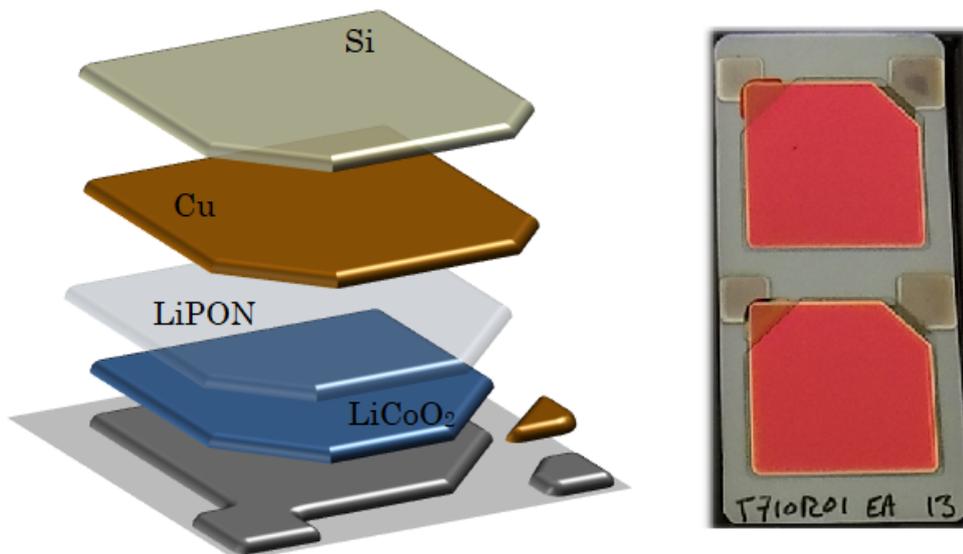


FIGURE 4.26 – Empilement d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ (à gauche) et sa vue de dessus sans encapsulation (à droite).

Résultats

En sortie de fabrication, les microbatteries Cu/Si possèdent une meilleure capacité initiale que les Li-Free sans silicium (cf. figure 4.27). De plus, la capacité de ces cellules est similaire à celle des microbatteries au lithium métallique. La résistance interne des cellules Cu/Si, plus faible que celle des autres microbatteries, montre une bonne formation des interfaces et l'intégrité de l'électrolyte après application du protocole de mise en fonctionnement. L'ajout d'une couche de silicium permet ainsi d'obtenir des caractéristiques similaires aux microbatteries au lithium métallique.

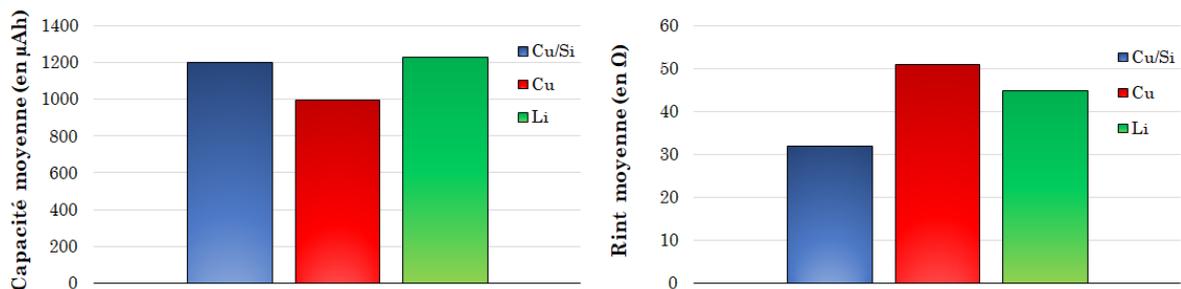


FIGURE 4.27 – Capacité initiale et résistance interne des cellules LiCoO₂/LiPON/Cu/Si comparées aux microbatteries Li-Free et au lithium métallique.

La figure 4.28 donne la perte de capacité des microbatteries Si/Cu. Dans un premier temps, ces cellules voient leur capacité augmenter pendant une dizaine de cycles. Puis, les cellules perdent en capacité, cette perte est de 6% à 50 cycles et de 20% à 200 cycles. Comparées aux Li-Free sans silicium, la perte de capacité des cellules Cu/Si est environ divisée par deux. Ces microbatteries présentent donc une excellente durée de vie, puisqu'elles possèdent une cyclabilité similaire aux microbatteries au lithium à 50 cycles, et une perte de capacité moins importante après 200 cycles.

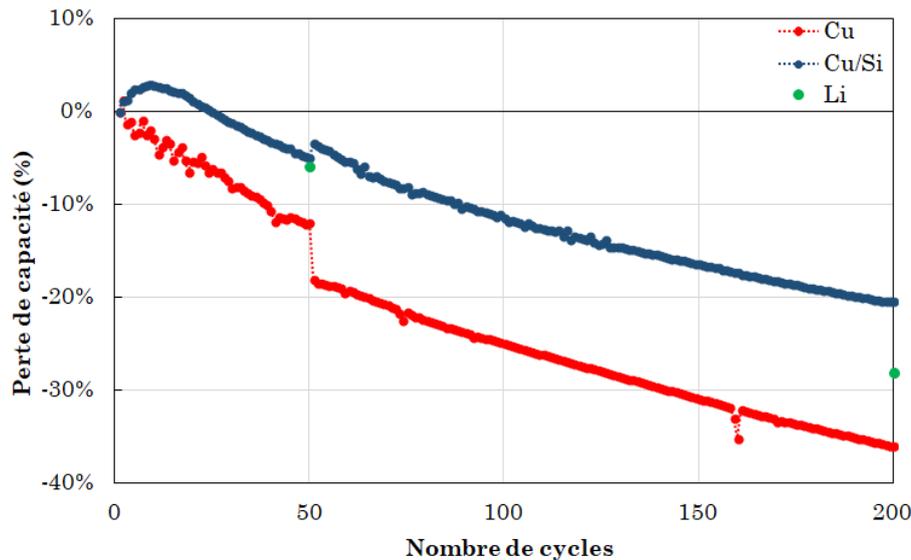


FIGURE 4.28 – Perte de la capacité moyenne en fonction du nombre de cycles des microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ comparées aux Li-Free sans silicium et aux microbatteries au lithium métallique.

Le spectre d'impédance d'une microbatterie Cu/Si possède de faibles contributions relatives aux interfaces LiPON/Li et au transfert de charge (*cf.* figure 4.29). Ces résultats traduisent une interface LiPON/Li peu rugueuse, présentant une grande surface active avec l'électrolyte, ainsi qu'une interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ peu impactée par les charges et décharges de l'électrode positive. Après 200 cycles, l'augmentation de la résistance interne est de 30%. Cette augmentation est engendrée par une délamination des couches. Néanmoins, cette délamination reste plus limitée, montrant une bonne tenue des couches au fil des cycles de charge/décharge.

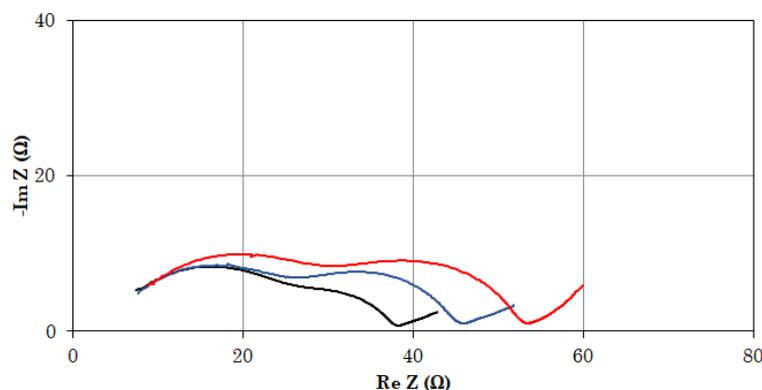


FIGURE 4.29 – Diagramme de Nyquist d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ au 1^{er} cycle en noir, au 50^{ème} cycle en bleu et au 200^{ème} cycle en rouge.

Discussion

L'ajout d'une couche de silicium sur le cuivre permet d'augmenter la capacité des microbatteries Li-Free, mais également d'améliorer la tenue en cyclage. Lors de la première charge, il est possible qu'une partie du lithium transperçant la couche de cuivre s'allie avec le silicium. L'interaction du lithium avec le silicium limiterait ainsi la formation des aiguilles de Li_2CO_3 , laissant plus de lithium disponible lors des charges et décharges du protocole de mise en fonctionnement, offrant alors une meilleure capacité des cellules avant cyclage. De plus, l'expansion volumique de cet alliage de près de 280% [8] engendrerait des contraintes entre les couches actives des microbatteries et l'encapsulation, contraignant l'empilement des couches. Ces contraintes amélioreraient la durée de vie des microbatteries qui seraient de fait moins soumises à la délamination (demande de brevet déposée FR1850929).

4.6 Influence de l'épaisseur de la couche de LiCoO_2

Dans le but d'augmenter la capacité des microbatteries Li-Free, des cellules possédant une épaisseur de LiCoO_2 plus importante ont été étudiées. La partie suivante présente les résultats pour des microbatteries ayant des épaisseurs de LiCoO_2 de 25 μm et 35 μm . Pour rappel, comme présenté dans le chapitre 2, l'épaisseur de la couche de LiCoO_2 va influencer la rugosité et augmenter la taille des grains. Ces augmentations de taille et de rugosité peut avoir des conséquences sur les interfaces et l'intégrité des couches des microbatteries.

4.6.1 Résultats

Dans le cadre de cette étude, les microbatteries ont effectué un cycle de charge/décharge après leurs mises en fonctionnement par le protocole. La capacité de décharge de ce cycle est donnée dans la figure 4.30 pour différentes épaisseurs d'électrode positive. Les épaisseurs de 25 μm et 35 μm possèdent des caractéristiques similaires avec une capacité de 2000 μAh . Les microbatteries ayant une épaisseur de LiCoO_2 plus importante possèdent donc une capacité doublée par rapport aux microbatteries de 8 μm . Ces résultats montrent qu'il est possible de concevoir des cellules ayant une capacité augmentée sans pour autant faire varier leur dimensionnement 2D. Cependant, la capacité des microbatteries semble limitée malgré l'augmentation de l'épaisseur. Il serait intéressant de déterminer l'épaisseur limite de l'électrode de LiCoO_2 pour optimiser l'architecture des Li-Free EnFilmTM.

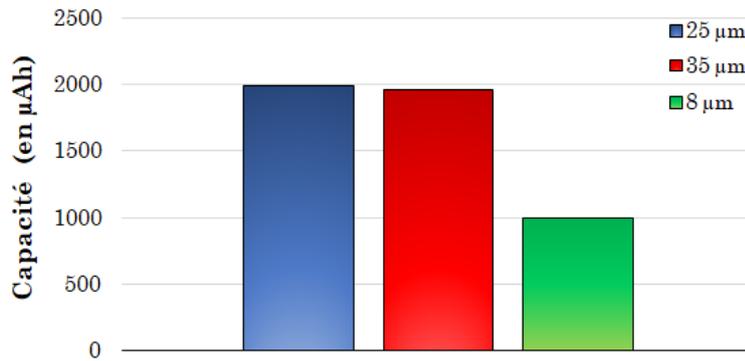


FIGURE 4.30 – Capacité de microbatteries Li-Free ayant une électrode de LiCoO_2 de 8 μm , 25 μm et 35 μm d'épaisseur.

Les spectres d'impédance en figure 4.31 sont données à 20°C. Ces spectres montrent une forte impédance des cellules de 25 μm et de 35 μm , avec une augmentation de chaque contribution par rapport aux microbatteries ayant une électrode de LiCoO_2 de 8 μm . La rugosité étant plus importante lorsque les électrodes positives sont plus épaisses, la surface active de l'électrolyte est diminuée, engendrant une première contribution plus résistive dès la sortie de fabrication. De même, l'importante quantité de lithium quittant le LiCoO_2 et se déposant sur le collecteur de cuivre engendre des modifications importantes des interfaces, devenant elles aussi plus rugueuses. L'augmentation des contributions de l'interface LiPON/Li et du transfert de charge par rapport à une électrode de 8 μm , traduisent ces phénomènes.

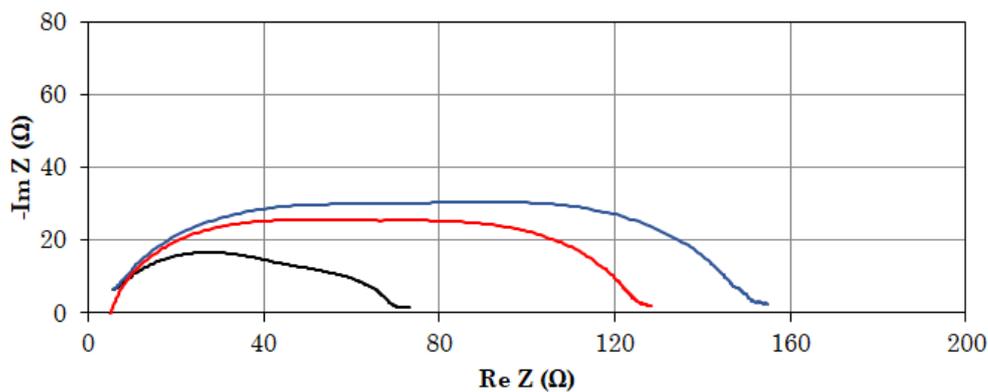


FIGURE 4.31 – Diagrammes de Nyquist de microbatteries Li-Free possédant une électrode de LiCoO_2 de 8 μm (en noir), 25 μm (en rouge) et 35 μm (en bleu) d'épaisseur.

4.6.2 Discussion

Même si aucune expérience de cyclage n'a été effectuée sur des microbatteries ayant une électrode de LiCoO_2 de 25 μm ou 35 μm , les résultats préliminaires obtenus montrent des caractéristiques initiales intéressantes. En effet, l'importante capacité que possèdent

les cellules testées démontre la possibilité d'augmenter instablement la capacité initiale des microbatteries Li-Free EnFilmTM. Les spectres d'impédance décrivent cependant une résistance interne élevée pour les microbatteries avec une couche de LiCoO_2 plus épaisse. La rugosité des couches étant plus importante pour ces épaisseurs d'électrode, leur maîtrise permettrait de diminuer la résistance interne des cellules et potentiellement d'assurer une bonne intégrité des interfaces en cyclage .

4.7 Conclusion

Ce chapitre a pour vocation d'améliorer les propriétés caractéristiques des microbatteries. Pour cela plusieurs pistes ont été étudiées. Au travers des différentes expériences menées, il semble que la pression peut-etre utilisée pour améliorer la durée de vie des Li-Free, en limitant la délamination. De même, l'encapsulation a un rôle dans la tenue en cyclage. L'utilisation d'un matériau inerte vis-à-vis du lithium et assez rigide pour empêcher le lithium de s'y insérer peut, lui aussi, éviter la délamination. Cependant, le mode de dépôt utilisé pour ce matériau à une importance cruciale, puisqu'il permet de maîtriser l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée à la surface des microbatteries. Le dimensionnement du collecteur de cuivre semble avoir une influence sur la formation des interfaces durant le protocole de charge. Une couche trop épaisse empêche la formation des aiguilles durant cette étape, mais une couche trop fine se dégrade rapidement sous l'effet du cyclage. Pour finir, il semble possible d'améliorer la capacité des microbatteries en augmentant l'épaisseur de l'électrode positive de LiCoO_2 . Toutes ces analyses montrent qu'il est encore possible d'améliorer les microbatteries Li-Free, malgré des propriétés d'ores et déjà proches des microbatteries au lithium métallique.

4.8 Références

- [1] J. Cannarella and C.B. Arnold. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. *J. of Power Sources*, 245 :745–751, 2014. 133
- [2] J. Cannarella and C.B. Arnold. State of measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress. *J. of Power Sources*, 245 :7–14, 2014. 133
- [3] M. Maignan. *Caractérisation électrochimique et amélioration du comportement en cyclage de microbatteries Li-Free sous atmosphère contrôlée*. Rapport de stage, STMicroelectronics, 2017. 133
- [4] G. Wypych. *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing. ChemTec Publishing, 2016. 139, 140
- [5] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.C. Jumas, and J.M. Tarascon. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 17 :3759–3772, 2007. 147
- [6] M.N. Obrovac and L. Christensen. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 :A93–A96, 2004. 147
- [7] S. Lai. Solid lithium silicon electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 123 :1196, 1976. 147
- [8] M.N. Obrovac and L.J. Krause. Reversible cycling of crystalline silicon powder. *J. Electrochem. Soc.*, 154 :A103–A108, 2007. 150, 153
- [9] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.M. Tarascon, and C.P. Grey. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 131 :9239–9249, 2009.
- [10] V.P. Phan. *Étude et développement de couches minces de type Si_xGe_x pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion*. These, Université de Bordeaux 1, 2010. 147
- [11] <http://www.st.com/web/en/resource/technical/document/datasheet/cd00270103.pdf>. 147

Chapitre 5

Réduction de la durée du protocole de charge

Sommaire

5.1 Introduction	158
5.2 Influence du courant durant la première charge	158
5.2.1 Impact du courant sur le temps de charge et la capacité	158
5.2.2 Observations microscopiques	159
5.2.3 Tenue en cyclage	162
5.3 Première charge effectuée par CCCV	162
5.3.1 Influence de la CCCV sur le temps de charge et la capacité	163
5.3.2 Observations microscopiques	164
5.3.3 Tenue en cyclage	166
5.4 Discussions	167
5.5 Conclusion	168
5.6 Références	169

5.1 Introduction

DANS les parties précédentes, le but était de comprendre le fonctionnement des microbatteries Li-Free afin de pouvoir proposer des solutions permettant d'améliorer leurs caractéristiques. Ce chapitre a pour vocation de réduire le temps du protocole de mise en fonctionnement des cellules, d'une durée actuelle de 4 à 5 jours. En effet, ce travail prend racine dans un cadre industriel, le temps de conception est un facteur prépondérant pour le coût d'une microbatterie. Il serait alors intéressant de pouvoir proposer des solutions réduisant le protocole de charge afin de diminuer ces coûts. Pour cela, plusieurs pistes ont été étudiées et seront développées dans la partie suivante.

5.2 Influence du courant durant la première charge

La première charge est l'étape la plus longue du protocole de mise en fonctionnement, puisqu'elle dure généralement de 60 à 80 heures. Cependant, cette étape est nécessaire à la bonne formation des aiguilles de carbonate de lithium, permettant la tenue mécanique de la structure. L'application d'un courant plus élevé durant cette charge pourrait permettre de former les plots de Li_2CO_3 , tout en réduisant le temps de cette étape. Pour cela, plusieurs courants de charge ont été investigués et comparés à la charge faite habituellement à $30\mu\text{A}$:

- Un courant appliqué de $100\mu\text{A}$, correspondant à un régime de charge de $C/10$,
- Un courant appliqué de $350\mu\text{A}$, correspondant à un régime de charge de $C/3$,
- Un courant appliqué de $500\mu\text{A}$, correspondant à un régime de charge de $C/2$.

5.2.1 Impact du courant sur le temps de charge et la capacité

Le tableau 5.1 rassemble les différents temps obtenus lors de la première charge en fonction du courant appliqué. Ces mesures ont été effectuées sur 3 batteries pour chaque courant de charge. Ainsi, avec un courant de seulement $100\mu\text{A}$ au lieu de $30\mu\text{A}$, il serait possible de réduire le temps de charge à moins de 20h, contre plus de 70h actuellement. Les courants plus intenses pourraient même réduire la première charge du protocole à seulement quelques heures. Ces résultats montrent l'intérêt que pourrait avoir l'application de tels courants, si tant est que la réduction du temps de charge permet la formation des aiguilles de Li_2CO_3 .

La figure 5.1 donne la capacité des cellules à la fin du protocole de mise en fonctionnement, pour les différents courants de première charge utilisés. Bien que pour toutes les conditions, les batteries possèdent une capacité supérieure au $700\mu\text{Ah}$ requis par le cahier des charges [1], l'application d'un courant d'intensité plus élevé semble

Courant de charge	Temps moyen de charge
30 μ A	71h50
100 μ A	19h17
350 μ A	5h12
500 μ A	3h34

TABLEAU 5.1 – Tableau des temps moyens de la première charge en fonction du courant de charge appliqué.

diminuer la capacité des cellules. Cependant, une étude statistique plus conséquente serait nécessaire pour déterminer l'impact de l'intensité du courant lors de la première charge sur la capacité initiale.

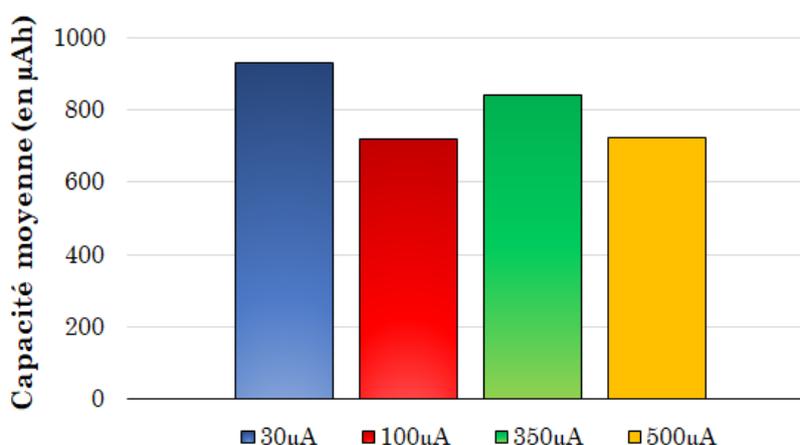
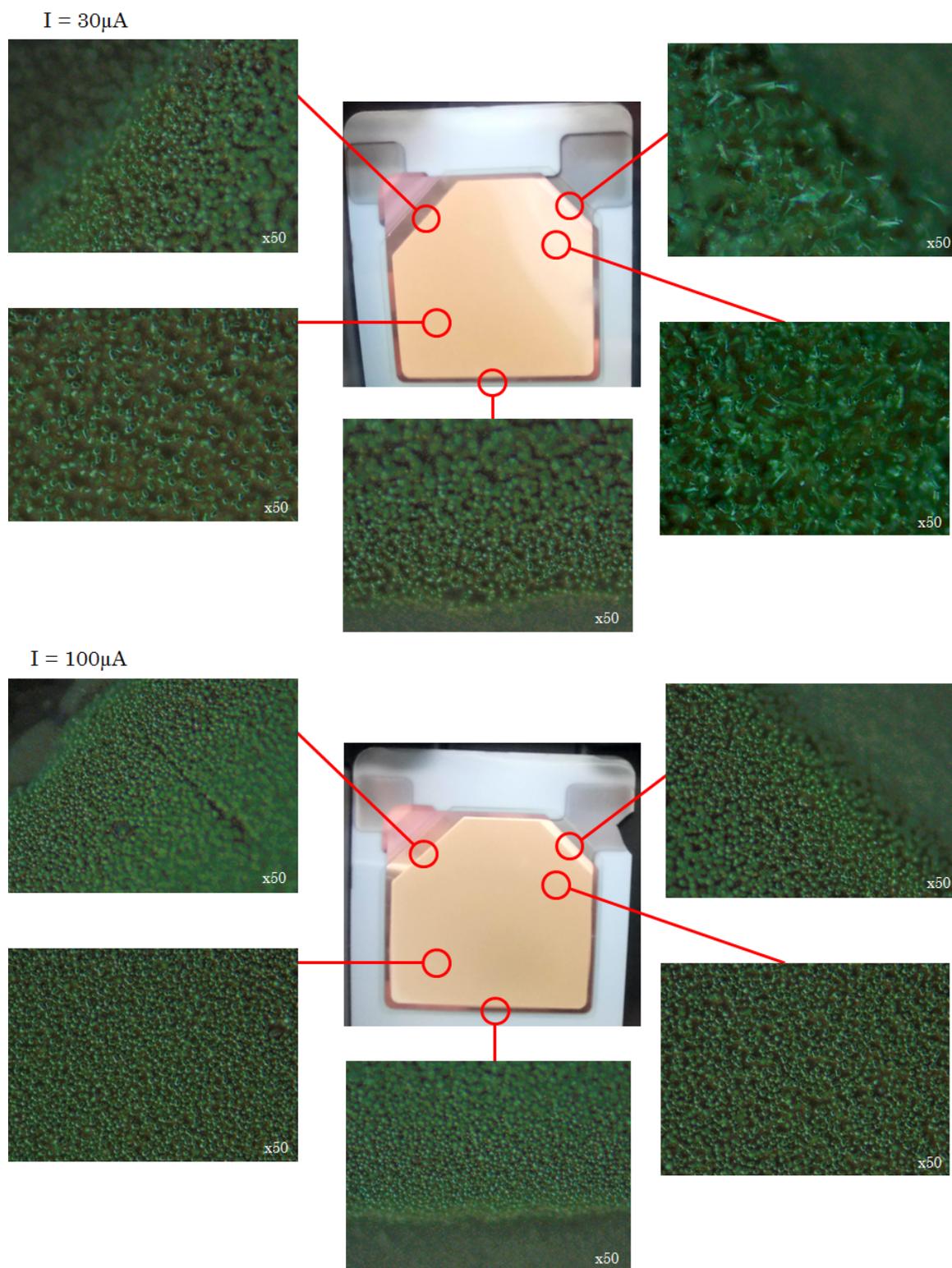


FIGURE 5.1 – Capacité initiale des Li-Free après leur mise en fonctionnement à différents courants lors de la première charge du protocole.

5.2.2 Observations microscopiques

Dans la littérature, de nombreux exemples de dépôt électrochimique de lithium sur un collecteur métallique font état d'une morphologie sous forme de nodules dépendantes de l'intensité du régime de charge [2–5]. Par ailleurs, la figure 5.2 montre les résultats obtenus en boîte à gants pour différents courants de charge, on y observe la surface du collecteur de batteries non encapsulées. Ces observations laissent également entrevoir la formation de nodules. Cependant, l'intensité de courant influe sur la forme de ces nodules. Ainsi, plus le courant appliqué est élevé, plus la proportion des nodules augmente, mais leurs tailles diminuent. Ces nodules se présentent sous forme d'aiguilles uniquement pour un courant de 30 μ A. A des courants plus élevés de 350 μ A et 500 μ A, il est possible de voir apparaître des points noirs, probablement dûs à la formation de Li_3N provenant de la réaction du lithium avec l'azote présent en boîte à gants.



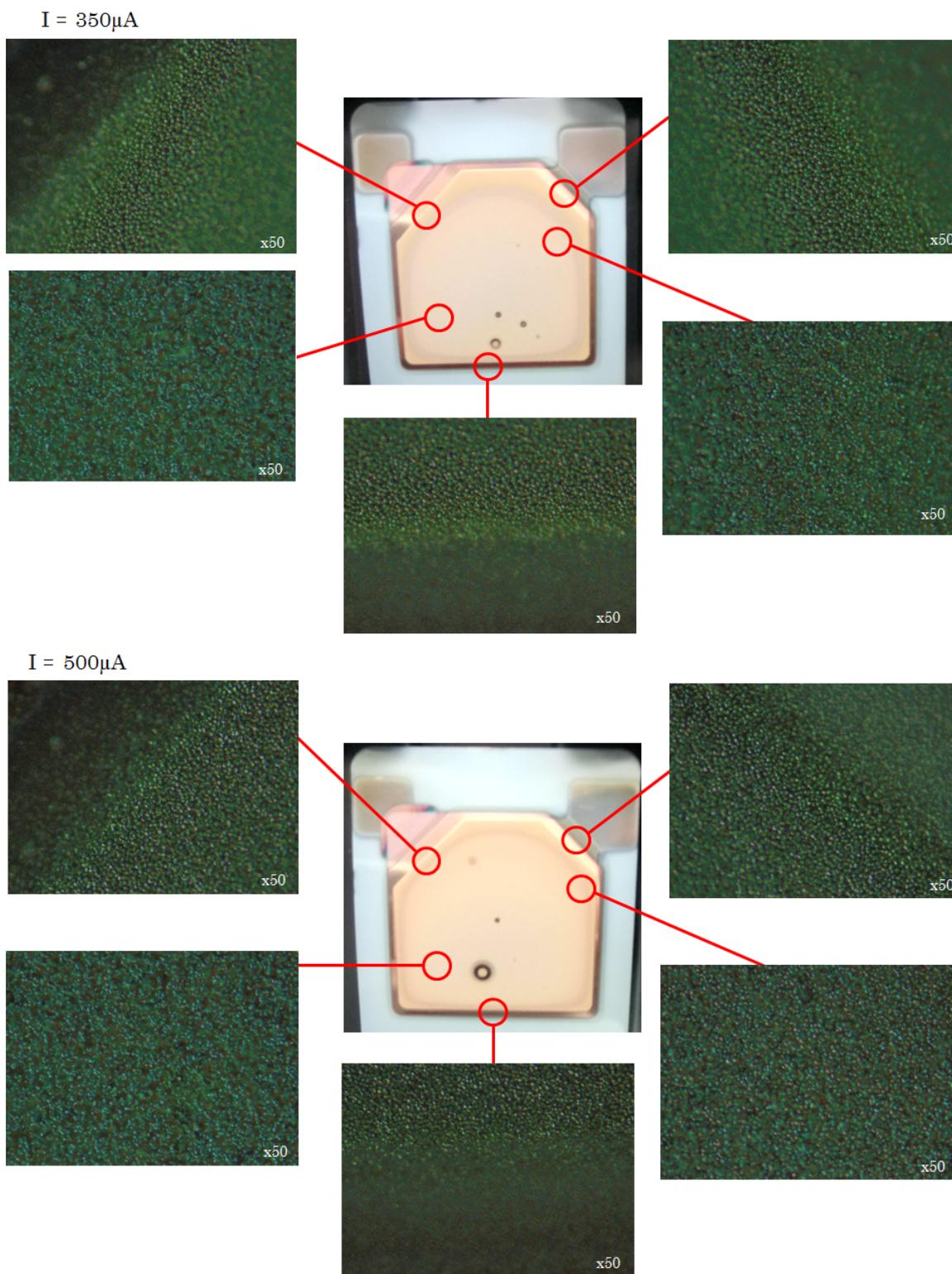


FIGURE 5.2 – Observations au microscope optique sur différentes zones après la première charge du protocole en fonction des courants appliqués. La surface du collecteur est agrandie 50 fois.

5.2.3 Tenue en cyclage

Les résultats de tenue en cyclage rassemblés dans la figure 5.3 montrent une très mauvaise cyclabilité. Cependant, il en est de même pour le protocole utilisé conventionnellement avec une première charge à un courant de $30\mu\text{A}$. Cette mauvaise cyclabilité proviendrait de la réaction de l'azote avec le lithium formant du Li_3N . En effet, les batteries étant non encapsulées et testées directement en boîte à gants, l'azote présent forme facilement du nitrure de lithium entraînant une forte perte de capacité des cellules dès les premiers cycles.

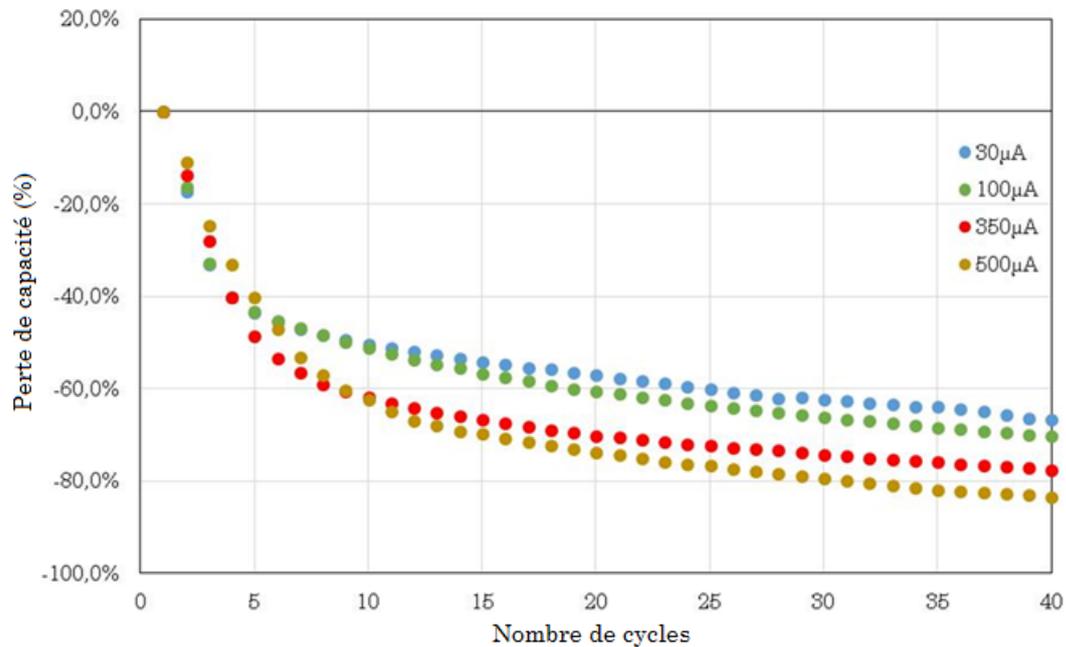


FIGURE 5.3 – Perte de capacité en fonction du nombre de cycles pour les différents courants de la première charge du protocole à 20°C .

Il serait nécessaire de faire du cyclage sur des cellules encapsulées afin d'éviter toute réaction parasite avec l'azote, et ainsi pouvoir juger de la tenue en cyclage des Li-Free mises en fonctionnement à l'aide d'une intensité de charge plus importante.

5.3 Première charge effectuée par CCCV

Une autre solution proposée pour réduire la durée du protocole serait de faire une première charge par CCCV (Constant Current Constant Voltage). Cette technique consiste à effectuer, dans un premier temps, une charge galvanostatique limitée en temps pour finir la charge par chronoampérométrie jusqu'à $4,2\text{V}$. Cette méthode, fréquemment utilisée pour charger les batteries Li-ion [6–8], permet de réduire la durée du temps de charge. Dans notre cas, l'utilisation de la CCCV, lors de la première charge, permettrait d'initier les nodules de carbonate de lithium tout en réduisant le temps de la première charge.

Deux conditions expérimentales ont été testées où la charge galvanostatique de $30\mu\text{A}$ à été limitée à 4h et à 10h.

5.3.1 Influence de la CCCV sur le temps de charge et la capacité

Les mesures données dans le tableau 5.2 ont été effectuées sur 3 batteries pour chaque condition étudiée. Les résultats montrent le gain de temps que possède la CCCV comme technique de charge, puisqu'elle permet de réduire ce temps à seulement quelques heures. Ainsi, la chronoampérométrie suivant la GCPL limitée en temps ne dure approximativement qu'une heure.

Première charge	Temps moyen de charge
GCPL $30\mu\text{A}$	71h50
CCCV $30\mu\text{A}$ limitée à 4h	5h54
CCCV $30\mu\text{A}$ limitée à 10h	10h56

TABLEAU 5.2 – Tableau des temps moyens de la première charge par CCCV limitée en temps. Le temps de la première charge par GCPL est donnée pour rappel.

Sur la figure 5.4, la capacité des Li-Free à la fin de ce protocole est donnée. A la fin du protocole de charge, l'ensemble des conditions expérimentales testées présentent des résultats similaires, avec une capacité initiale de l'ordre de $930\mu\text{Ah}$. Ces résultats montrent que la charge par CCCV peut substituer la première charge par GCPL, sans pour autant altérer la capacité des cellules à leur sortie de mise en fonctionnement.

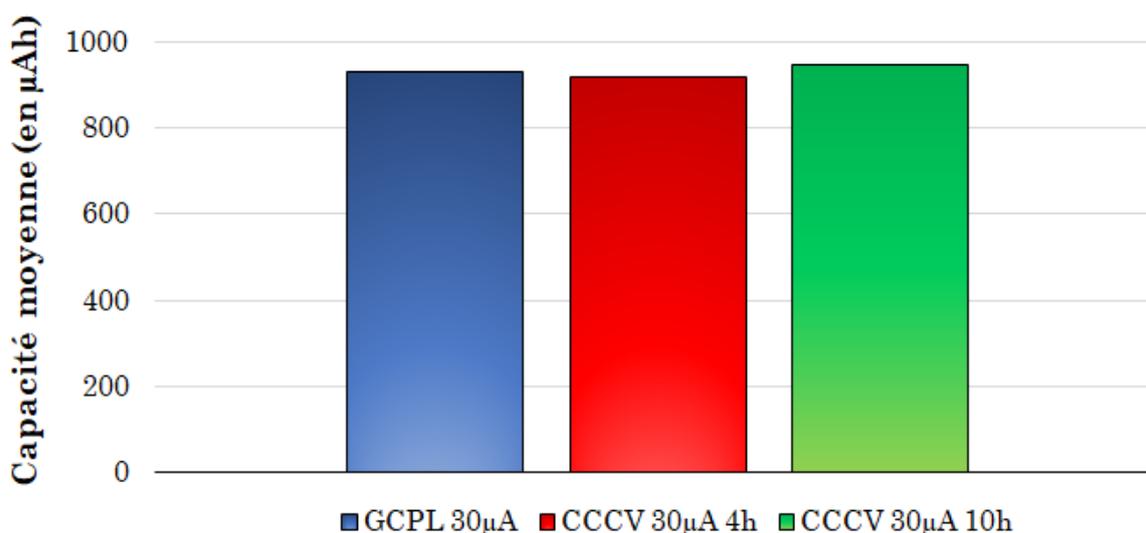


FIGURE 5.4 – Capacité initiale après la mise en fonctionnement des cellules Li-Free lors de la première charge par CCCV.

5.3.2 Observations microscopiques

Dans le cas présent, l'initiation des plots va être limitée par la durée de la charge galvanostatique. Ainsi, la figure 5.5 montre la surface du collecteur après la charge par CCCV où la charge galvanostatique a été limitée à 4h et 10h. Sur les images, la cellule chargée à 30 μ A pendant 4h montre une quantité de nodules plus faible que celle chargée à 30 μ A pendant 10h. Cette quantité de nodules plus importante est bien visible sur la figure 5.6 où le collecteur est observé à un grossissement $\times 100$. Il est alors possible de former ces nodules même en limitant le temps de charge. Ce temps a une influence sur la quantité de nodules présents. Par ailleurs, ces essais ayant été effectués en boîte à gants présentent des points noirs sur la batterie chargée à 30 μ A pendant 10h. Une fois de plus, la présence de ces points noirs est probablement dûe à la formation de Li_3N .

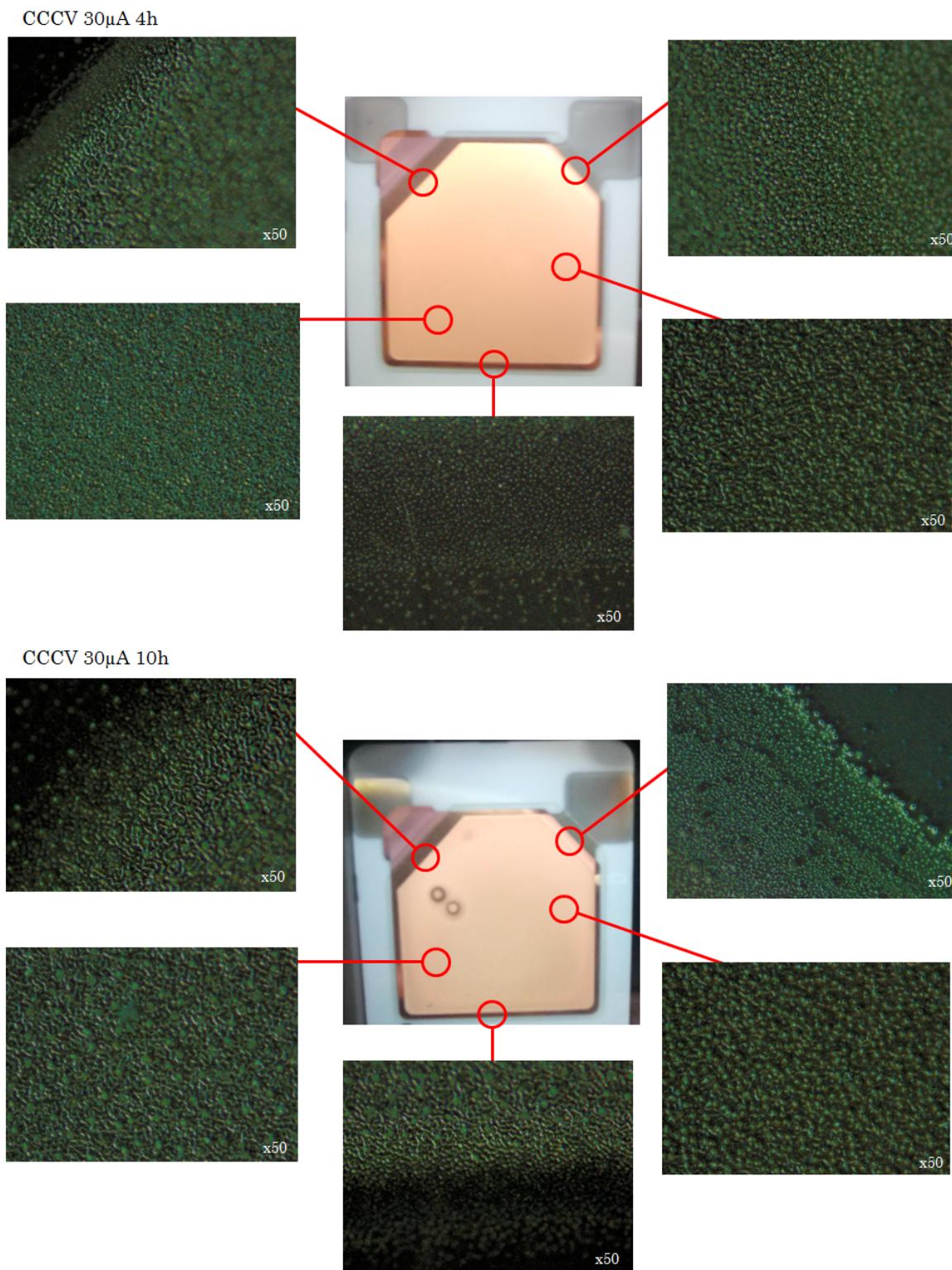


FIGURE 5.5 – Observations au microscope optique au grossissement $\times 50$ sur différentes zones après la première par CCCV.

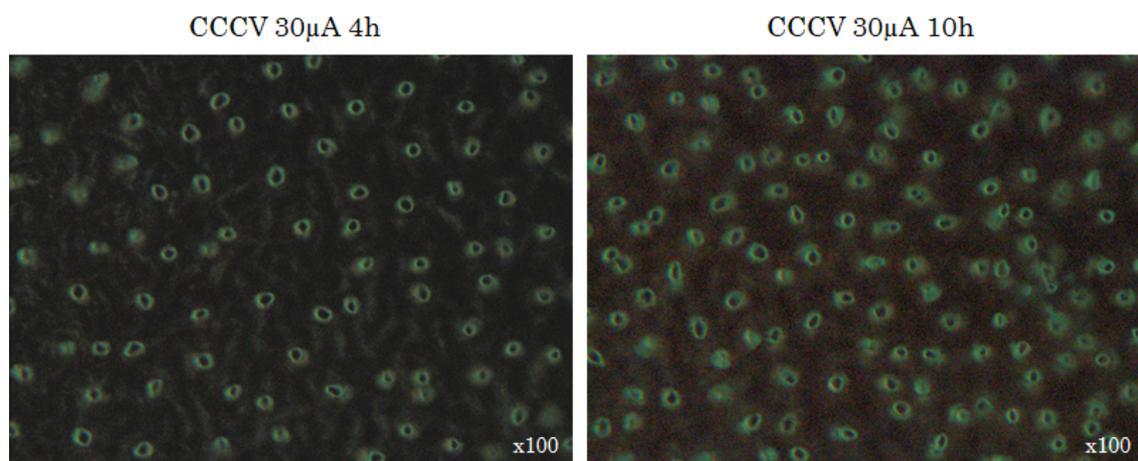


FIGURE 5.6 – Observations par microscope optique de la surface du collecteur après la charge par CCCV agrandie 100 fois.

5.3.3 Tenue en cyclage

Tout comme les essais précédents à différents courants de charge, les résultats obtenus pour les batteries chargées en CCCV montrent une mauvaise cyclabilité (*cf.* figure 5.7). Une fois encore, la perte importante de capacité est probablement due à la formation de nitrure de lithium entre le lithium déposé et l'azote présent en boîte à gants. Cependant, les batteries chargées par CCCV montrent une meilleure tenue que celles chargées à un courant constant de $30\mu\text{A}$, notamment celles où la charge galvanostatique était limitée à 10h. Il serait intéressant d'effectuer le cyclage sur des cellules encapsulées pour voir si cette amélioration en cyclage est toujours présente. Dans ce cas, la charge par CCCV serait une alternative intéressante, aussi bien en termes de temps gagné lors du protocole de charge, que de cyclabilité pour les cellules Li-Free.

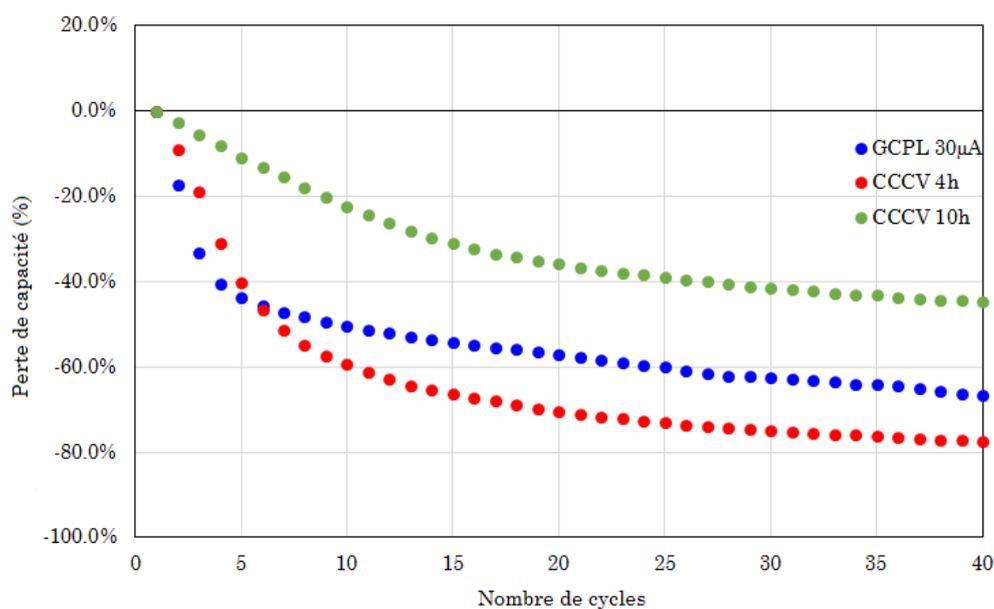


FIGURE 5.7 – Perte de capacité en fonction du nombre de cycles des Li-Free chargées par CCCV à 20°C .

5.4 Discussions

Bien que cette étude ne permette pas de donner des solutions de façon catégorique pour réduire le temps du protocole, elles laissent envisager plusieurs possibilités capables de diminuer la durée de mise en fonctionnement des Li-Free. Dans un premier temps, une charge galvanostatique à courant plus fort pourrait être utilisée à condition que la tenue en cyclage des batteries encapsulées présentent des caractéristiques intéressantes. L'utilisation d'un courant d'intensité plus importante permettrait alors de porter la première charge à seulement quelques heures contre plusieurs jours actuellement.

L'autre piste envisagée serait de faire la première charge par CCCV. Les résultats obtenus ont montré la formation de nodules à la surface du collecteur, primordiale pour contraindre la couche de cuivre et permettre une tenue mécanique évitant la délamination en cyclage. Une fois encore, l'application d'un tel procédé sur des batteries encapsulées doit être testée en cyclage pour affirmer la fonctionnalité de la mise en forme des Li-Free par CCCV. En plus de permettre un gain de temps conséquent, une telle technique pourrait potentiellement permettre de supprimer la décharge et la charge rapide effectuées au milieu du protocole. Même si la suppression de ce cycle décharge/charge n'a une durée que de 3h en moyenne, elle fournirait toujours un gain de temps intéressant du point de vue industriel.

Bien que n'ayant pas été étudiée dans le cadre de ce travail, la réduction de la dernière décharge du protocole serait également intéressante pour diminuer la durée de celui-ci. En effet, cette décharge galvanostatique dure en moyenne une trentaine d'heures et représente l'autre phase chronophage du processus de formation de l'électrode négative. Cependant, cette décharge possède une utilité essentielle puisqu'elle permet de récupérer une grande quantité de lithium dans l'électrode de LiCoO_2 et ainsi fournir une capacité initiale plus importante. L'augmentation du courant de décharge utilisé pourrait s'avérer utile à condition qu'il diminue peu la capacité initiale des microbatteries Li-Free.

Ces expériences laissent donc entrevoir de multiples possibilités afin de réduire la durée du protocole de mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free, et ainsi limiter leur coût. Une étude plus approfondie reste cependant nécessaire pour assurer aux cellules Li-Free d'être mises en fonctionnement avec un protocole d'une durée de seulement quelques heures au lieu des 4 à 5 jours actuels.

5.5 Conclusion

A travers ce chapitre, quelques pistes ont été étudiées afin de réduire la durée du protocole de charge. D'autres voies ont aussi été proposées pour permettre de diminuer la durée de la mise en fonctionnement des cellules Li-Free. Bien qu'aucune solution ne puisse être mise en place actuellement, cette partie a su offrir des pistes pour permettre la réduction du coût de mise en fonctionnement des microbatteries. L'utilisation d'un courant de charge de plus forte intensité, ou l'utilisation de la CCCV lors de la première charge restent des méthodes envisageables, sous condition que les microbatteries possèdent une durée de vie acceptable en cyclabilité. L'utilisation d'un courant de décharge plus important pour la dernière charge pourrait lui aussi permettre de réduire la durée du protocole, sous réserve que la capacité initiale des cellules ne soit pas trop impactée et respecte le cahier des charges.

5.6 Références

- [1] <http://www.st.com/web/en/resource/technical/document/datasheet/cd00270103.pdf>. 158
- [2] Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama. Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet. *J. of Power Sources*, 241 :583–588, 2013. 159
- [3] F. Sagane, K. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama. In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface. *J. of Power Sources*, 225 :245–250, 2013.
- [4] F. Sagane, K.-I. Ikeda, K. Okita, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama. Effect of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface. *J. of Power Sources*, 233 :34–42, 2013.
- [5] S. Larfaillou. *Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide*. These, Université Paris Sud, 2015. 159
- [6] M.J. Muhlbauer, O. Dolotko, M. Hofmann, H. Ehrenberg, and A. Senyshyn. Effect of fatigue/ageing on on the lithium distribution in cylinder-type Li-ion batteries. *J. of Power Sources*, 348 :145–149, 2017. 162
- [7] F. Hall, J. Touzri, S. Wussler, H. Buga, and W.G. Bessler. Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell. *Journal of Energy Storage*, 17 :109–117, 2018.
- [8] J. Yang, B. Xia, W. Huang, Y. Fu, and C. Mi. Online state-of-health estimation for lithium-ion batteries using constant voltage charging current analysis. *Applied Energy*, 212 :1589–1600, 2018. 162

Conclusion

DEPUIS plusieurs décennies, la miniaturisation des systèmes électriques nomades a permis le développement de microbatteries tout solide remplaçant les accumulateurs conventionnels à électrolyte liquide. Bien que l'industrialisation à grande échelle de ces systèmes reste encore peu démocratisée, STMicroelectronics propose des microbatteries au lithium capables de répondre aux besoins du marché. Cependant, ces microbatteries ne sont pas intégrables par les procédés de solder reflow utilisés traditionnellement dans la microélectronique. C'est pourquoi le développement de la technologie Li-Free, pouvant palier à cette problématique, représente un enjeu majeur. Toutefois, ce type de microbatteries reste encore peu connu, et la technologie de ce fait, mal maîtrisée.

C'est dans ce contexte que cette thèse se place, où la nécessité de comprendre le fonctionnement de la technologie Li-Free est essentielle afin d'optimiser ces microbatteries. Les objectifs principaux de ce travail étant, dans un premier temps, de caractériser finement une cellule Li-Free en sortie de fabrication, puis, d'étudier en détail le protocole de mise en fonctionnement de ces microbatteries pour en comprendre les mécanismes, pour enfin, à partir des résultats obtenus, proposer des solutions pouvant améliorer la tenue en cyclage des microbatteries Li-Free.

Dans un premier temps, les différentes couches composant une microbatterie Li-Free ont été caractérisées. L'électrode positive de LiCoO_2 déposée par PVD montre une orientation cristalline préférentielle selon le plan (003). Bien que cette orientation ne présente pas les meilleures propriétés de transport ionique, elle permet tout de même une bonne diffusion des ions lithium dans l'électrode à insertion. La taille des grains a une influence sur la diffusion puisqu'elle est favorisée pour des grains de petite taille. Par ailleurs, il existe une relation entre la taille des grains et l'épaisseur de la couche de LiCoO_2 , les grains devenant plus gros quand la couche déposée est plus importante. La rugosité de la surface de cette couche est elle aussi dépendante de l'épaisseur déposée, puisque la rugosité est plus forte pour les plus grandes épaisseurs. Il apparaît également que les joints de grain possèdent un potentiel de surface inférieur aux grains, induisant la formation des barrières de diffusion pour les ions lithium. Enfin, les résultats obtenus par SAM donnent une répartition chimique du lithium préférentiellement localisée à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, engendrée par une interaction entre l'électrode positive et l'électrolyte.

L'électrolyte LiPON possède quant à lui une composition chimique homogène sur l'ensemble de sa couche. La caractérisation électrique faite par MIM Pt/LIPON/Pt à l'aide de spectroscopie d'impédance a permis de déterminer un modèle électrique équivalent, décrivant les phénomènes électrochimiques présents. L'extraction des paramètres intrinsèques de la couche de LiPON font état d'une conductivité ionique de $1,5 \cdot 10^{-6}$

S.cm⁻¹ à 30°C. Le collecteur de cuivre à lui aussi été finement caractérisé. Il possède une composition chimique en cuivre métallique, sauf en extrême surface où une couche d'ordre nanométrique de Cu₂O est présente. Cette couche possède une morphologie homogène, avec une taille de grain d'environ 700nm et une rugosité de surface assez faible.

L'étude individuelle de ces couches à été utile pour la compréhension des microbatteries Li-Free dès leur sortie de fabrication. L'identification des cellules défectueuses à cette étape est par ailleurs facilement réalisable à l'aide de la spectroscopie d'impédance. L'étude de microbatteries chargées par SPEIS, à également permis d'identifier à 4,2V les contributions du LiPON, de l'interface LiPON/Li et du transfert de charge, caractéristiques d'une microbatterie Li-Free.

L'application d'un protocole de charge dédié, utilisé pour donner une bonne tenue en cyclage aux microbatteries Li-Free, a lui aussi été caractérisé. Ainsi, lors de la première charge, le lithium déposé électrochimiquement sur le collecteur de cuivre le transperce localement pour former des aiguilles. Ce lithium réagit avec l'oxygène et le dioxyde de carbone, piégés durant l'encapsulation des cellules, pour former du carbonate de lithium. Parallèlement, une partie du lithium arrivant sur la surface du collecteur réagit avec l'oxyde de cuivre natif pour donner de l'oxyde de lithium. Cette réaction est accompagnée de la formation d'hydroxyde de lithium sur la surface du Li₂O, provenant d'une réaction avec l'humidité, également piégée en faible quantité durant la phase d'encapsulation. A cette étape, le spectre d'impédance possède une grande partie résistive liée au transfert de charge, dûe à une rugosité importante à l'interface LiCoO₂/LiPON engendrée par la délithiation importante de l'électrode positive durant cette charge à faible courant. Lors de la première décharge, une partie de ces aiguilles se cassent, laissant visible une partie de la surface par XPS, permettant d'affirmer la formation de Li₂O et de LiOH. Le retour du lithium dans l'électrode positive entraîne également des ruptures locales du collecteur de cuivre. Par la suite, lors de la seconde charge, le lithium va pouvoir passer par ces fractures pour réagir avec l'ensemble de la surface. Le collecteur de cuivre est alors recouvert d'une couche d'oxyde de lithium accompagnée de LiOH. La dernière décharge, faite à un régime de courant faible, entraîne la réduction de l'hydroxyde de lithium et permet de récupérer une quantité de lithium non négligeable, servant à augmenter la capacité initiale de la cellule. Après cette étape, le collecteur de cuivre est contraint mécaniquement par les aiguilles de Li₂CO₃ et la couche de Li₂O formées à sa surface, ce qui empêche la délamination des microbatteries durant le cyclage et améliore leur durée de vie.

La compréhension du fonctionnement du protocole de charge a par ailleurs été utile pour proposer des solutions visant à améliorer la cyclabilité. L'application d'une pression

sur les cellules durant le cyclage a montré une amélioration de la tenue au cours des cycles, même si une pression trop élevée peut dégrader les microbatteries. La couche de cuivre doit quant à elle posséder une épaisseur suffisamment fine pour permettre au lithium de traverser et former les aiguilles de carbonate de lithium. Une couche de 100 nm semble être l'épaisseur la plus favorable à une bonne tenue mécanique du collecteur. Le scellement et son mode de dépôt ont eux aussi une importance primordiale. Il semblerait que l'utilisation de PVDC déposé par spray pour atteindre une épaisseur de 20 μm soit la méthode la plus appropriée pour ces microbatteries Li-Free. Enfin, l'ajout d'une couche supplémentaire de silicium en surface du collecteur permet de contraindre encore plus l'empilement actif grâce à l'expansion volumique lors de la première charge par formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. L'ensemble de ces solutions, appuyées par le protocole de mise en fonctionnement des microbatteries a ainsi permis aux cellules Li-Free de montrer une capacité initiale et une cyclabilité équivalentes aux microbatteries au lithium métallique produites jusqu'ici par STMicroelectronics.

Pour finir, la réduction du temps dédié au protocole de charge représente un enjeu majeur dans la base du coût lié à la production des microbatteries Li-Free. L'utilisation d'un courant de plus forte intensité ou d'une charge par CCCV pourraient permettre un gain de temps en se substituant à la première charge, tout en gardant son effet bénéfique. Cependant, cette étude n'est, à présent, qu'à son commencement. Ainsi, le développement d'un protocole réduit permettant de conserver les propriétés physico-chimiques obtenues à l'aide du protocole actuel, est nécessaire au développement commercial de cette technologie. Par ailleurs, l'étude d'un courant de plus forte intensité utilisé pour la seconde décharge pourrait lui aussi réduire la durée du protocole, sous condition que la capacité initiale des cellules soit maintenue. De même, l'approfondissement des études portant sur les matériaux et les méthodes d'encapsulation, ou d'ajout de couches supplémentaires, pourraient améliorer encore la capacité initiale et la tenue en cyclage des Li-Free.

Annexe A

Modélisation électrique d'un spectre d'impédance

A.1 Les différents composants d'un spectre d'impédance

Pour interpréter les spectres d'impédance électrochimique, on utilise un circuit électrique équivalent qui traduit le comportement du système étudié. Ces circuits sont composés d'éléments électriques qui modélisent la représentation spectrale de l'impédance.

A.1.1 La résistance ohmique (R)

La résistance ohmique ne comporte pas de source d'énergie, c'est pourquoi on parle d'élément dipolaire passif. Branchées en série, les impédances de composants s'additionnent. Associées en parallèle, l'admittance ($1/Z$) est égale à la somme des admittances des éléments associés. La figure A.1 montre l'impédance d'une résistance ohmique dans le diagramme de Nyquist. L'impédance de cet élément est indépendante de la pulsation, telle que :

$$Z = R \quad (\text{A.1})$$

$$\varphi = 0 \quad (\text{A.2})$$

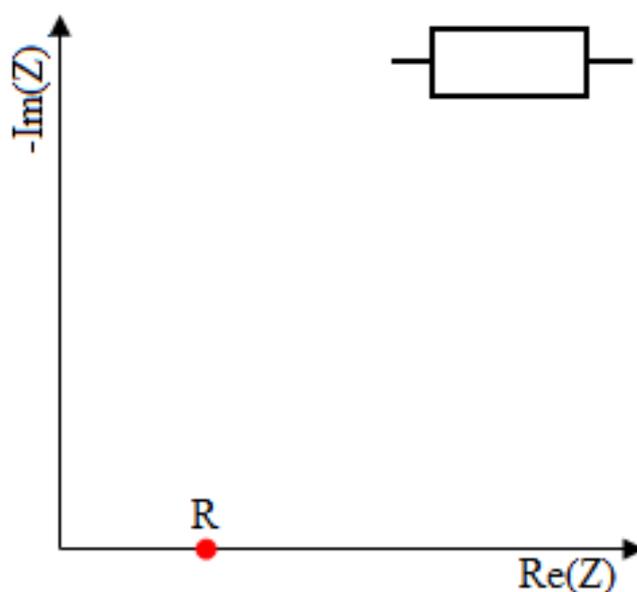


FIGURE A.1 – Impédance d'une résistance.

A.1.2 Le condensateur électrique (C)

Le condensateur est un composant électronique constitué de deux armatures conductrices séparées par un isolant polarisable appelé diélectrique. Les charges électriques sont stockées sur ces armatures et sont restituées à volonté. Dans le cas des microbatteries, il correspond à l'accumulation de charges opposées autour d'une interface. L'im-

l'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation suivante :

$$Z = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (\text{A.3})$$

Avec $Z_0 = \frac{1}{\omega C}$ et un déphasage constant tel que $\varphi = -\frac{\pi}{2}$.

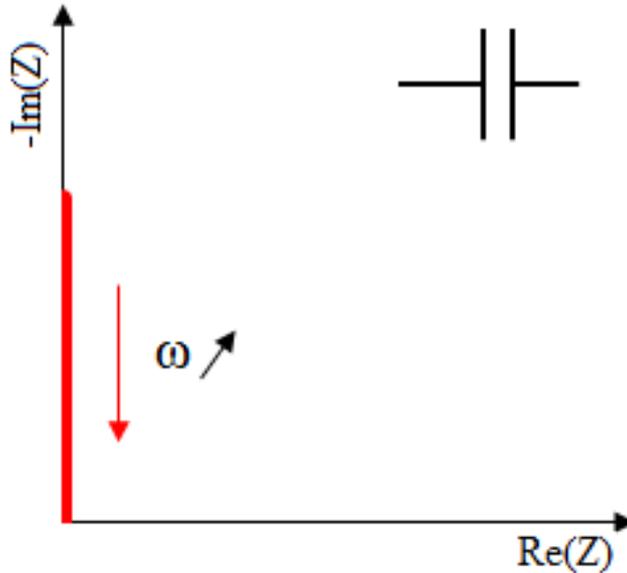


FIGURE A.2 – Impédance d'un condensateur électrique.

A.1.3 Le circuit résistance/condensateur en parallèle (R/C)

Un résistance en parallèle d'un condensateur traduit la présence d'une réaction électrochimique à une interface ou bien la migration ionique au sein d'une couche. La résistance d'un tel circuit correspond donc au transfert de charge dans le cas d'une réaction à l'interface ou au transfert ionique dans le cas d'une couche. L'impédance de ce système est définie par l'équation suivante :

$$Z = \left(\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right)^{-1} \quad (\text{A.4})$$

Avec pour Z_0 et un déphasage φ de :

$$Z_0 = \left(\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2 \right)^{-1/2} \quad (\text{A.5})$$

$$\varphi = \tan^{-1}(-R\omega C) \quad (\text{A.6})$$

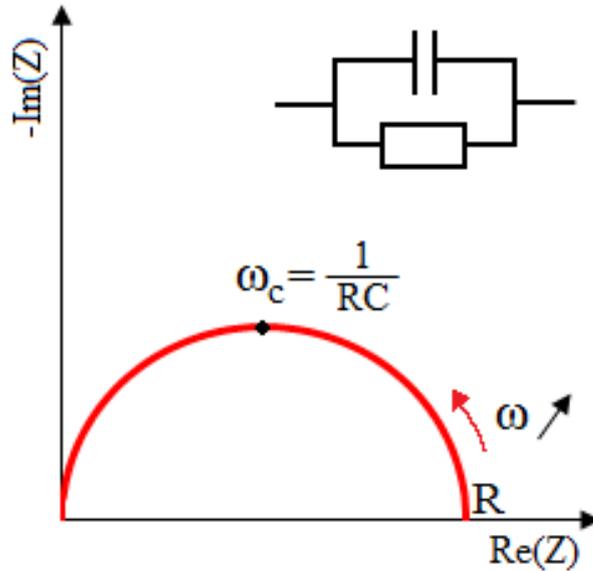


FIGURE A.3 – Impédance d'une résistance en parallèle d'un condensateur.

A.1.4 Le Constant Phase Element (CPE)

La résistance en parallèle d'un condensateur correspond au cas parfait d'un système idéal. In situ, la rugosité des différentes couches et les défauts que celles-ci présentent, engendrent une légère fuite électronique. Ce phénomène modifiant les propriétés du condensateur se traduit par un demi-cercle aplati. On utilise alors un élément à phase constante afin d'exprimer au mieux les réactions électrochimiques présentes aux interfaces ou au sein d'une couche. L'impédance de ce système est donnée par l'équation suivante :

$$Z = \left(\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right)^{-\alpha} \quad (\text{A.7})$$

Avec $Z_0 = \left(\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2 \right)^{-\alpha/2}$ et $0 < \alpha < 1$.

Il est cependant nécessaire de convertir un circuit RQ en circuit RC, les valeurs de α pouvant varier considérablement d'un système à l'autre. Pour se faire, il faut déterminer le coefficient α et la pseudo-capacité en affinant la courbe du système étudié, puis calculer la capacité en utilisant la relation ci-dessous :

$$\frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}} = \frac{1}{RC} \quad (\text{A.8})$$

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} R^{\frac{1}{\alpha} - 1} \quad (\text{A.9})$$

A.1.5 Le Warburg (W)

Si les électrodes d'une batterie sont composées d'un matériau d'insertion du lithium, comme pour les microbatteries Li-Free, l'impédance n'est pas uniquement limitée par

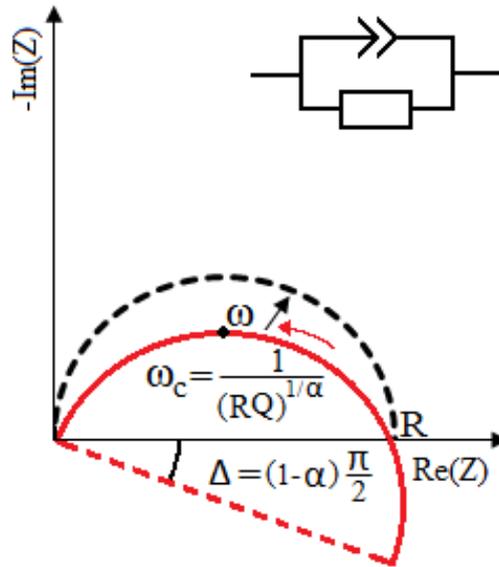


FIGURE A.4 – Impédance d'un circuit R/CPE ou circuit R/Q.

l'accumulation de charge. Dans ce cas, il est important de considérer le transport de matière induit par la diffusion des ions Li^+ dans une phase volumique semi-infinie. Cette diffusion, modélisée par l'impédance de Warburg a pour expression :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{A.10})$$

Dans le plan de Nyquist, l'impédance de Warburg se représente sous la forme d'une droite de pente 1.

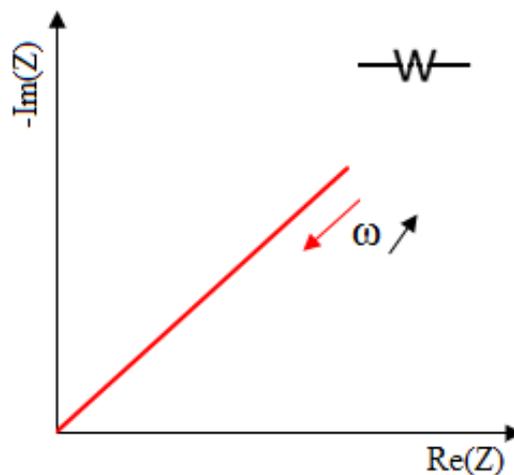


FIGURE A.5 – Impédance d'un Warburg.

A.1.6 Le circuit de Randles

Le circuit de Randles traduit le comportement dynamique de la réaction d'oxydoréduction pour une demi-pile possédant une électrode composée d'un matériau d'inser-

tion du lithium. Il comprend un condensateur en parallèle d'une résistance et d'une impédance de diffusion de Warburg branchées en série. Le circuit électrique équivalent ainsi que la représentation dans le plan de Nyquist d'un tel montage sont représentés dans la figure A.6. Le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist donne un demi-cercle de diamètre R suivi d'une droite de pente 1. La forme cartésienne de l'impédance du circuit de Randles est donnée par l'expression suivante :

$$Z(\omega) = \frac{R + \sigma\omega^{-1/2} - j \left[\omega C (R + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (1 + C\sigma\omega^{1/2}) \right]}{(1 + C\sigma\omega^{1/2})^2 + (\omega C)^2 (R + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (\text{A.11})$$

Ainsi, quand les fréquences tendent vers zéro, il est possible de déterminer les valeurs limites du spectre d'impédance, ce qui traduit la droite de pente 1 dans le plan de Nyquist car :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R + \sigma\omega^{-1/2} \quad (\text{A.12})$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} -\text{Im}(Z) = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C \quad (\text{A.13})$$

L'extrapolation à basse fréquence de cette droite coupant l'axe des réels donne la valeur de R telle que :

$$R_{\text{Im}=0} = R - 2\sigma^2 C \quad (\text{A.14})$$

Cette valeur est égale à R si C est suffisamment faible. Si C a une valeur élevée, il est difficile de mesurer R en utilisant l'arc du demi-cercle. C'est pourquoi il est nécessaire de faire des points de mesure aux très basses fréquences pour pouvoir résoudre par extrapolation de la droite la valeur de R .

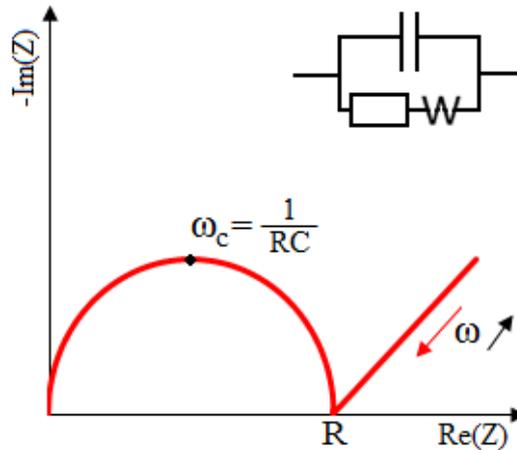


FIGURE A.6 – Impédance d'un circuit de Randles.

Annexe B

Affinement d'une cellule Li-Free

B.1 Spectre d'impédance affiné d'une cellule Li-Free

La figure suivante donne le spectre d'impédance type d'une microbatterie Li-Free chargée après sa mise en fonctionnement. Ce spectre mesuré est accompagné de son spectre affiné établi par le circuit électrique équivalent donné dans ce manuscrit en chapitre 3. Cette figure montre la pertinence du circuit électrique équivalent proposé, permettant une bonne superposition du spectre affiné sur le spectre mesuré.

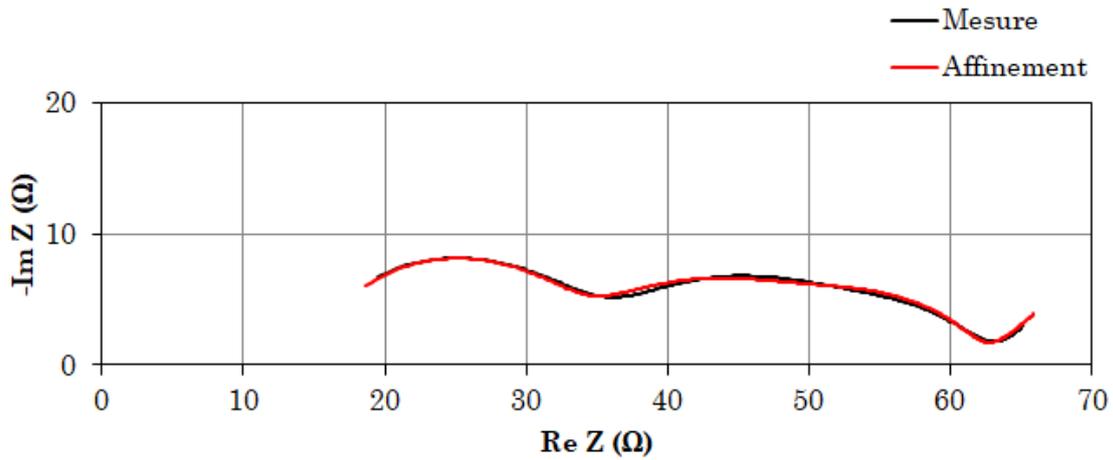


FIGURE B.1 – Spectre d'impédance (en noir) d'une batterie chargée et son affinement associé (en rouge) à l'aide du circuit électrique équivalent proposé en chapitre 3.

Annexe C

Charge-décharge d'une cellule Li-Free

C.1 Evolution des charges-décharges d'une microbatterie Li-Free

La figure C.1 montre les charges effectuées par chronoampérométrie d'une batteries Li-Free dans sa configuration optimale, après sa mise en fonctionnement. La cellules possède donc une couche de Si sur son collecteur de cuivre, ainsi qu'une couche de PVDC déposée par spray et une encapsulation en PIB/PET-Al. La figure C.2 montre quand à elle l'évolution des décharges faites par GCPL au 1^{er}, 50^{ème} et 200^{ème} cycle.

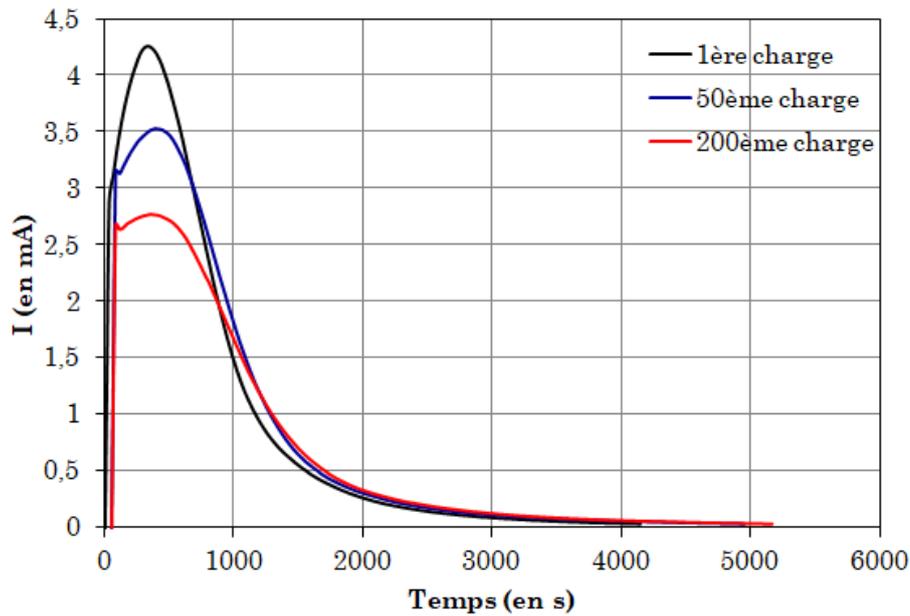


FIGURE C.1 – Charge par CA d'une cellule Li-Free avec Si après 1, 50 et 200 cycles à 30°C.

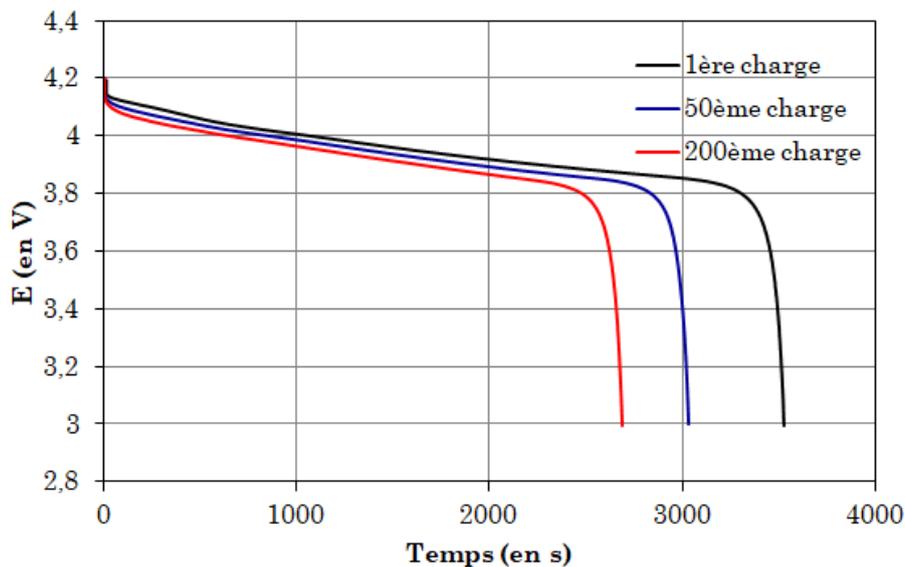


FIGURE C.2 – Décharge par GCPL d'une cellule Li-Free avec Si après 1, 50 et 200 cycles à 30°C.

Liste des figures

1.1	Potentiel d'oxydo-réduction de différents matériaux d'insertion du lithium vs. Li^+/Li	9
1.2	Représentation schématique du fonctionnement d'une microbatterie au lithium métallique en décharge.	10
1.3	Représentation schématique du fonctionnement d'une microbatterie au Lithium-Ion durant la charge.	11
1.4	Légende courte pour la figure	11
1.5	Photographie d'une microbatterie tout solide EnFilm™ HiCap EFL700AF39.	15
1.6	Vue éclatée d'une microbatterie Li-Free EnFilm™ HiCap EFL700AF39.	15
1.7	Photographie d'une partie de la gamme de microbatteries tout solide EnFilm™ proposée par STMicroelectronics.	16
1.8	Prototype de «Smart Card» intégrant une microbatterie EnFilm™ EFL700AF39.	17
1.9	Photographie d'un prototype de lentille de contact intégrant un système d'autofocus et un capteur de glycémie, alimenté par une microbatterie.	17
1.10	La montre CST-01 intégrant une microbatterie EnFilm™. Elle est présentée sur cette photographie avec son module de charge.	18
1.11	Module de récupération d'énergie ST-Micropelt.	18
1.12	Graphique du signal caractéristique d'une perturbation électrochimique autour d'un point de fonctionnement supposé quasi-stationnaire.	23
1.13	Graphique montrant le déphasage entre la perturbation électrique en potentiel E_{we} (signal d'entrée, en bleu) et le signal de sortie en courant I_{we} (en rouge).	24
1.14	Profil type d'un voltammogramme d'une microbatterie Li-Free réalisé à $10\mu\text{V/s}$	27
1.15	Profil type d'une charge et d'une décharge galvanostatique à $30\mu\text{A}$ en charge (courbe rouge) et $-30\mu\text{A}$ en décharge (courbe bleue).	28
1.16	Profil type d'une charge par chronoampérométrie s'arrêtant quand un courant limite de $35\mu\text{A}$ est atteint.	29

2.1	Modélisation de la structure cristalline du LiCoO_2 selon le groupe d'espace [8]. A gauche, le LT- LiCoO_2 (Fd3m) et à droite, le HT- LiCoO_2 ($\overline{\text{R3m}}$).	37
2.2	Variation des paramètres de maille a (a) et c (b), du volume (c) et des phases présentes (d) du HT- Li_xCoO_2 en fonction du taux de lithiation [6].	38
2.3	Diagramme de diffraction des rayons X de LiCoO_2 de structure $\overline{\text{R3m}}$ (a) et Fd3m (b) [13].	39
2.4	Spectre Raman caractéristique d'un film de LT- LiCoO_2 Fd3m (a) et de HT- LiCoO_2 $\overline{\text{R3m}}$ (b) [14].	40
2.5	Légende courte pour la figure	41
2.6	Voltammogrammes d'électrodes de LiCoO_2 synthétisées entre 400°C et 900°C à 5 $\mu\text{V/s}$ [16].	42
2.7	Illustration de la diffusion des ions de lithium en fonction de l'orientation cristalline des grains de LiCoO_2 . Les traits en pointillé représentent la surface du collecteur de courant et la flèche la direction du courant appliquée au microaccumulateur [23].	43
2.8	Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique radio-fréquence [25].	44
2.9	Diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode de LiCoO_2 de 8 μm d'épaisseur.	45
2.10	Spectre Raman de la couche de LiCoO_2 d'une microbatterie Li-Free sortie de fabrication. Les mesures sont effectuées sur la tranche au niveau de l'électrode positive tout les 1,5 μm	46
2.11	cartographie par AFM en mode contact de la surface d'une électrode de LiCoO_2 à des épaisseurs de 0,6 μm (a), 2 μm (b), 4 μm (c), 8 μm (d) et 20 μm (e).	47
2.12	Topographie par AFM en mode contact d'une électrode de LiCoO_2 de 8 μm d'épaisseur.	48
2.13	Cartographie par HD-KFM de la surface d'une électrode de LiCoO_2 de 8 μm d'épaisseur.	49
2.14	Cartographie par HD-KFM de la surface d'une électrode de LiCoO_2 à des épaisseurs de 0,6 μm (a), 2 μm (b), 4 μm (c) et 20 μm (d).	49
2.15	Images MEB des couches d'une coupe de microbatterie Li-Free sortie de fabrication (a) et d'un agrandissement de la zone où le LiCoO_2 présentant une différence de phase à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ (b).	50
2.16	Analyse SAM de la couche de LiCoO_2 d'une coupe de microbatterie EnFilm TM Li-Free (e). La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB (a). La répartition de Li_{KV} est donnée en rouge (b), de Co_{LMM} en vert (c) et de O_{KLL} en bleu (d).	51
2.17	Représentation semi-développée des deux formes de substitution de l'oxygène par l'azote dans la structure d'un électrolyte LiPON [42].	54

2.18 Profil de profondeur montrant la concentration en pourcentage atomiques des éléments présents dans la couche de LiPON en fonction du temps de décapage.	55
2.19 Représentation schématique d'une cellule MIM en Pt/LiPON/Pt pour la caractérisation électrochimique de l'électrolyte solide.	56
2.20 Diagramme de Nyquist d'une cellule MIM Pt/LiPON/Pt à 30°C.	56
2.21 Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour les MIM Pt/LiPON/Pt.	57
2.22 Diagramme de Nyquist des MIM Pt/LiPON/Pt de -20°C à 40°C affiné par le circuit électrique équivalent établi.	57
2.23 Images MEB de la surface du cuivre faisant 100nm d'épaisseur d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free.	61
2.24 Image de la surface du cuivre de 100nm d'épaisseur observé au microscope optique (a) et sa topographie par AFM tapping (b).	61
2.25 Spectre de survol de la surface du cuivre d'une microbatterie Li-Free.	62
2.26 Spectre de coeur du cuivre et de l'oxygène de la surface du collecteur obtenu par XPS.	62
2.27 Spectre Auger de la transition de Cu_{LMM} fait sur la surface du cuivre d'une microbatterie, obtenu par AES.	63
2.28 Analyse SAM de la couche de la surface du cuivre (d). La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB (a). La répartition de O_{KLL} est donnée en bleu (b), celle de Cu_{LMM} en rouge (c).	64
2.29 Profil de profondeur montrant la concentration en pourcentage atomique des éléments présents dans la couche de cuivre et à l'interface LiPON/Cu en fonction du temps de décapage.	64
2.30 Spectre Auger de la transition de Cu_{LMM} après un cycle de décapage de 30 secondes, obtenu par AES.	65
2.31 Diagramme de Nyquist d'une demi-pile Cu/LiPON/Li à 30°C.	66
2.32 Représentation schématique du dépôt électrochimique de lithium sur le collecteur de cuivre d'une demi-pile Cu/LiPON/Li.	66
2.33 Voltammogramme d'une demi-pile Cu/LiPON/Li à une vitesse de balayage de 5 μ V/s.	67
2.34 Diagramme de Nyquist d'une demi-pile Cu/LiPON/Li à 30°C après dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur de cuivre par voltammétrie cyclique.	68
2.35 Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour les demi-piles Cu/LiPON/Li après dépôt électrochimique du lithium sur le collecteur de cuivre.	69
3.1 Représentation schématique d'une microbatterie Lithium-Free en sortie de fabrication.	79

3.2 Photographie d'une microbatterie Li-Free non encapsulée. La zone encadrée en pointillé montre la surface du collecteur de cuivre où se dépose le lithium lors de la charge.	79
3.3 Diagramme de Nyquist d'une microbatterie Lithium-Free en sortie de fabrication.	80
3.4 Schéma du circuit électrique équivalent pour une Li-Free en sortie de fabrication.	80
3.5 Répartition statistique de la tension de circuit ouvert, de la résistance, de la capacitance et de la fréquence pour un lot de microbatteries Li-Free en sortie de fabrication.	81
3.6 Spectre d'impédance d'une microbatterie présentant un court-circuit. . . .	82
3.7 Observations optiques d'une microbatterie Li-Free en court-circuit. Thermogramme d'une batterie chargée à un courant de 7mA (a). Image après décapage de l'encapsulation au niveau de la zone d'émission de chaleur (b). Images de la zone d'émission de chaleur à différents grossissements (c) et (d).	83
3.8 Image MEB d'une coupe transversale au niveau de la zone en court-circuit.	84
3.9 Voltamogramme d'une microbatterie Li-Free à une vitesse de balayage de 10 μ V/s.	85
3.10 Voltamogramme des pics d'oxydoréduction entre 0V et 3,6V d'une microbatterie Li-Free à une vitesse de balayage de 10 μ V/s. Les voltammétries cycliques ont été faites au premier (a), deuxième (b), troisième (c) et quatrième (d) cycle.	87
3.11 Voltamogramme entre 3V et 4,2V d'une microbatterie Li-Free comparée aux EFL700AF39 au lithium métallique, à différentes épaisseurs d'électrode négative de lithium (3 μ m et 8 μ m). Les mesures ont été faites à une vitesse de balayage de 10 μ V/s.	88
3.12 Schéma du principe de fonctionnement de la SPEIS.	90
3.13 Evolution des spectres d'impédance d'une microbatterie Li-Free en fonction du potentiel. Le diagramme de Nyquist (a) présente les spectres impédances de 0V à 3V avec un pas de 0,2V et la figure (b), les spectres de 3V à 4,2V avec un pas de 0,1V.	91
3.14 Schéma du circuit électrique équivalent d'une microbatterie Li-Free à l'état chargé.	92
3.15 Valeurs intrinsèques des spectres d'impédance affinés d'une microbatterie en fonction de son potentiel. Les mesures sont faites par pas de 0,1V.	93
3.16 Protocole de charge utilisé pour la mise en fonctionnement des microbatteries Li-Free.	94
3.17 Schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour l'interprétation d'une microbatterie Li-Free après sa mise en fonctionnement. Le spectre d'impédance est donné à 4,2V à une fréquence de 1 MHz à 10 mHz.	95

3.18 Spectre d'impédance d'une microbatterie chargée après le protocole de mise en fonctionnement.	97
3.19 Evolution du spectre d'impédance d'une microbatterie au cours du cyclage à 30°C.	98
3.20 Graphiques montrant la dérive de capacité (en haut) et la dérive de résistance interne (en bas) des Li-Free en fonction du nombre de cycles.	99
3.21 Evolution de la capacité d'une cellule Li-Free LiCoO ₂ (1µm)/LiPON (0.1-1µm)/Cu (100nm-500nm), en fonction du nombre de cycle, proposée par l'équipe de Neudecker [1].	100
3.22 Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 4,2V après la première charge par GCPL du protocole.	102
3.23 Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la première charge du protocole.	103
3.24 Clichés MEB de la surface d'une microbatterie après la première charge du protocole.	104
3.25 Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 3V après la décharge rapide du protocole.	105
3.26 Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la première décharge du protocole.	106
3.27 Images MEB de la surface d'une microbatterie après la première décharge du protocole.	107
3.28 Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 4,2V après la première charge du protocole.	108
3.29 Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la charge par chronoampérométrie du protocole.	109
3.30 Images MEB de la surface d'une microbatterie après la charge potentiostatique du protocole à différents grossissements.	110
3.31 Image MEB indiquant les emplacements des mesures effectuées (a). Spectre Auger des écailles à la surface du collecteur après la charge potentiostatique (b). Spectre d'Auger dérivé agrandi aux faibles énergies (c). Le spectre rouge correspond au point 1, le vert au point 2.	111
3.32 Cartographie par SAM de la surface du collecteur après la charge potentiostatique. La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB. La répartition de Li _{KVV} est donnée en rouge, celle de Cu _{LMM} en vert et celle de O _{KLL} en bleu.	112
3.33 Diagramme de Nyquist d'une Li-Free à 3V après la décharge à faible courant par GCPL du protocole de charge.	113
3.34 Analyse XPS des pics de coeur de la surface d'une microbatterie après la décharge par GCPL à faible courant du protocole.	114

3.35	Image MEB de la surface d'une microbatterie après la dernière décharge du protocole.	115
3.36	Clichés MEB de la surface d'une microbatterie après la décharge lente, montrant en agrandissement les aiguilles et la surface du collecteur.	115
3.37	Image MEB indiquant les emplacements des mesures effectuées (à gauche). Spectre Auger de la surface du collecteur en point 2 et d'une aiguille en point 2 après la dernière étape du protocole (à gauche). Le Li_2O et le Li_2CO_3 sont donnés en référence.	116
3.38	Analyse SAM des aiguilles et de la surface du collecteur en fin de protocole. La zone analysée est encadrée en rouge sur l'image MEB.	116
3.39	Schéma de synthèse des différentes étapes du protocole de charge.	119
4.1	Schéma représentant une coupe transversale d'une microbatterie Li-Free indiquant la couche du collecteur de cuivre variant en épaisseur.	125
4.2	Images MEB de différentes épaisseurs de la surface du collecteur de cuivre à deux grossissements. Les clichés de gauche sont agrandis 15000 fois et ceux de droite 65000 fois.	126
4.3	Topographie faite par AFM de la surface du collecteur de cuivre de 50 nm (a), 100 nm (b), 200 nm (c), 300 nm (d) et 400 nm (e).	127
4.4	Evolution de la capacité à 30°C avant et après 200 cycles à 60°C pour des Li-Free de différentes épaisseurs du collecteur de cuivre.	128
4.5	Evolution de la dérive de capacité à 60°C pour chaque épaisseur de collecteur de cuivre en fonction du nombre de cycles.	129
4.6	Comparaison des spectres d'impédance avant cyclage de chaque épaisseur de collecteur à 30°C.	130
4.7	Evolution de la résistance interne lors de cycles de contrôle pour chaque épaisseur à 30°C.	130
4.8	Evolution du spectre d'impédance pour les épaisseurs de collecteur de 50 nm (a) et de 400 nm (b) à 30°C.	131
4.9	Rendements de batteries fonctionnelles obtenues pour différentes épaisseurs de cuivre.	132
4.10	Evolution de la dérive de capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes pressions appliquées.	134
4.11	Augmentation de la résistance interne à 50 cycles et 200 cycles en fonction des pressions appliquées durant le cyclage.	135
4.12	Spectres d'impédance avant cyclage, après 50 cycles et après 200 cycles de microbatteries cyclées sous pression à 60°C.	136
4.13	Capacité de microbatteries Li-Free encapsulées avec les adhésifs de chez Micel et Tesa au cours du protocole de charge.	138

4.14 Clichés MEB d'une coupe de microbatteries Li-Free encapsulée par l'adhésif de chez Micel et Tesa après le protocole de charge.	138
4.15 Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycle de microbatteries encapsulées avec l'adhésif Tesa.	140
4.16 Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles à 60°C de microbatteries encapsulées par PVDC/Mica.	141
4.17 Coupe FIB observée par MEB d'une microbatterie encapsulée par PVDC/mica.	142
4.18 Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles à 60°C de microbatteries trempées dans le PVDC.	143
4.19 Observations MEB de coupe FIB d'une microbatterie encapsulée par trempe dans une solution de PVDC/MEK.	144
4.20 Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycle à 60°C de microbatteries encapsulées par spray PVDC.	145
4.21 Observations MEB et mesure d'épaisseur du PVDC d'une coupe FIB de microbatteries encapsulées par spray PVDC/adhésif Micel/PET/aluminium en sortie de fabrication.	146
4.22 Empilement d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$	147
4.23 Capacité moyenne (à gauche) et résistance interne moyenne (à droite) des microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$ comparées aux Li-Free sans silicium.	148
4.24 Spectre d'impédance d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$	148
4.25 Perte de la capacité moyenne (en haut) et augmentation moyenne de la résistance interne (en bas) en fonction du nombre de cycles de microbatteries Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si}/\text{Cu}$	149
4.26 Empilement d'une microbatterie Li-Free $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ (à gauche) et sa vue de dessus sans encapsulation (à droite).	150
4.27 Capacité initiale et résistance interne des cellules $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ comparées aux microbatteries Li-Free et au lithium métallique.	151
4.28 Perte de la capacité moyenne en fonction du nombre de cycles des microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ comparées aux Li-Free sans silicium et aux microbatteries au lithium métallique.	152
4.29 Diagramme de Nyquist d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}/\text{Si}$ au 1 ^{er} cycle en noir, au 50 ^{ème} cycle en bleu et au 200 ^{ème} cycle en rouge.	152
4.30 Capacité de microbatteries Li-Free ayant une électrode de LiCoO_2 de 8 μm , 25 μm et 35 μm d'épaisseur.	154

4.31 Diagrammes de Nyquist de microbatteries Li-Free possédant une électrode de LiCoO_2 de $8\mu\text{m}$ (en noir), $25\mu\text{m}$ (en rouge) et $35\mu\text{m}$ (en bleu) d'épaisseur.	154
5.1 Capacité initiale des Li-Free après leur mise en fonctionnement à différents courants lors de la première charge du protocole.	159
5.2 Observations au microscope optique sur différentes zones après la première charge du protocole en fonction des courants appliqués. La surface du collecteur est agrandie 50 fois.	161
5.3 Perte de capacité en fonction du nombre de cycles pour les différents courants de la première charge du protocole à 20°C	162
5.4 Capacité initiale après la mise en fonctionnement des cellules Li-Free lors de la première charge par CCCV.	163
5.5 Observations au microscope optique au grossissement $\times 50$ sur différentes zones après la première par CCCV.	165
5.6 Observations par microscope optique de la surface du collecteur après la charge par CCCV agrandie 100 fois.	166
5.7 Perte de capacité en fonction du nombre de cycles des Li-Free chargées par CCCV à 20°C	166
A.1 Impédance d'une résistance.	II
A.2 Impédance d'un condensateur électrique.	III
A.3 Impédance d'une résistance en parallèle d'un condensateur.	IV
A.4 Impédance d'un circuit R/CPE ou circuit R/Q.	V
A.5 Impédance d'un Warburg.	V
A.6 Impédance d'un circuit de Randles.	VI
B.1 Spectre d'impédance (en noir) d'une batterie chargée et son affinement associé (en rouge) à l'aide du circuit électrique équivalent proposé en chapitre 3.	VIII
C.1 Charge par CA d'une cellule Li-Free avec Si après 1, 50 et 200 cycles à 30°C	X
C.2 Décharge par GCPL d'une cellule Li-Free avec Si après 1, 50 et 200 cycles à 30°C	X

Liste des tableaux

2.1	Tableau récapitulatif des potentiels de transitions de phases du HT-Li _x CoO ₂ relié au taux de lithiation [6].	39
2.2	Paramètres caractéristiques de différentes épaisseurs d'électrode de LiCoO ₂	47
2.3	Propriétés de quelques électrolytes solides. La conductivité ionique est donnée pour 25°C.	53
2.4	Paramètres intrinsèques du LiPON extrait des MIM à 30°C.	59
2.5	Composition atomique de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free.	63
2.6	Paramètres intrinsèques des contributions présentent dans une demi-pile après dépôt électrochimique du lithium sur le cuivre par voltammétrie cyclique à 30°C.	69
3.1	Comparaison des paramètres intrinsèques de la contribution du LiPON à 30°C obtenu par l'étude MIM Pt/LiPON/Pt et de cellules Li-Free sorties de fabrication.	82
3.2	Tableaux comparatifs des quantités de lithium désinsérées et insérées dans le LiCoO ₂ de microbatteries Li-Free et Li métallique durant la charge et la décharge.	89
3.3	Paramètres intrinsèques d'une microbatterie à l'état chargée.	97
3.4	Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie en fonction du nombre de cycles. Les affinements sont effectués sur les spectres à 30°C après le cyclage à 60°C.	98
3.5	Valeurs caractéristiques moyennes des microbatteries après vieillissement par cyclage. Ces mesures ont été faites à 30°C après le cyclage à 60°C.	99
3.6	Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la première charge effectuée par GCPL à un courant de 30μA à 30°C.	102
3.7	Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la première charge du protocole.	103
3.8	Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la première décharge du protocole, effectuée par GCPL à un courant de -1mA à 30°C.	105

3.9	Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la première décharge du protocole.	106
3.10	Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la charge potentiostatique à 30°C.	108
3.11	Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la charge par chronoampérométrie du protocole.	109
3.12	Paramètres intrinsèques des contributions d'une microbatterie après la dernière charge effectuée par GCPL à un courant de -30µA à 30°C.	113
3.13	Tableau de quantification élémentaire de la surface du collecteur de cuivre d'une microbatterie EnFilm™ Li-Free après la décharge par GCPL à faible courant du protocole.	114
4.1	Tableau de la taille moyenne des grains de cuivre en fonction de l'épaisseur du collecteur.	125
5.1	Tableau des temps moyens de la première charge en fonction du courant de charge appliqué.	159
5.2	Tableau des temps moyens de la première charge par CCCV limitée en temps. Le temps de la première charge par GCPL est donnée pour rappel. . .	163

Titre : Caractérisation électrochimique de microbatteries Li-Free

Mots clés : Microbatterie tout-solide, Li-Free, EIS, Couches minces, LiCoO_2 , LiPON

Résumé :

Pour répondre aux besoins de la miniaturisation des systèmes électroniques nomades, le monde du stockage de l'énergie a dû se réinventer et proposer des solutions innovantes permettant de répondre à ces problématiques. Parmi ces solutions, les microbatteries tout-solide lithium-free offrent de nombreux avantages (intégration facilitée, aspect sécuritaire, conception simplifiée), malgré une cyclabilité encore limitée. L'objectif de cette thèse consiste à étudier ces microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$, notamment par caractérisation électrochimique, pour en comprendre les mécanismes et proposer des solutions permettant d'en améliorer les performances.

L'étude des couches unitaires de ce système a permis d'identifier les propriétés principales de chaque film mince

et de connaître la composition chimique et structurale de ces couches. Puis, la mise en place d'un protocole de charge servant à améliorer considérablement la tenue en cyclage a été décryptée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de l'XPS. Ce travail a permis la compréhension fine des mécanismes physico-chimiques présents à chaque étape et de décrire un scénario quant au fonctionnement de ce protocole.

Par ailleurs, la compréhension de ces phénomènes a été utile pour proposer des solutions permettant d'augmenter encore la tenue en cyclage des microbatteries Li-Free, pour que celles-ci puissent atteindre une capacité initiale et une cyclabilité équivalente aux microbatteries au lithium métallique, utilisées conventionnellement en microélectronique.

Title : Electrochemical characterization of Li-Free microbattery

Keywords : All-solid-state microbattery, Li-Free, EIS, Thin film, LiCoO_2 , LiPON

Abstract :

To meet the needs of the miniaturization of mobile electronic systems, the world of energy storage has had to reinvent itself and propose innovative solutions to meet these problems. Among these solutions, all-solid lithium-free microbatteries offer many advantages (easy integration, safety aspect, simplified design), despite their still limited cyclability. The objective of this thesis is to study these $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ microbatteries, in particular by electrochemical characterization, in order to understand their mechanisms and propose solutions to improve their performances.

The study of the unit layers of this system made it possible to identify the main properties of each thin film

and to know the chemical and structural composition of these layers. Then, the implementation of a charging protocol to significantly improve cycling performance was decoded using electrochemical impedance spectroscopy and XPS. This work allowed the detailed understanding of the physico-chemical mechanisms present at each stage and to describe a scenario as for the operation of this protocol.

In addition, understanding these phenomena has been useful in proposing solutions to further increase the cycling resistance of Li-Free microbatteries, so that it can reach an initial capacity and cyclability equivalent to lithium metal microbatteries, used conventionally in microelectronics.

