



HAL
open science

Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide

Séverin Larfaillou

► **To cite this version:**

Séverin Larfaillou. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. Energie électrique. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112030 . tel-01162409

HAL Id: tel-01162409

<https://theses.hal.science/tel-01162409>

Submitted on 10 Jun 2015

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.



UNIVERSITE PARIS-SUD
UNIVERSITE PARIS-SACLAY

ECOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Entreprise : STMicroelectronics Tours

THESE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Séverin LARFAILLOU

Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique
à la caractérisation et au diagnostic de
microbatteries tout solide

Date de soutenance : 03/03/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Sylvain Franger	Professeur des universités (Université Paris-Sud)
Rapporteurs :	J-P Pereira-Ramos	Directeur de recherches CNRS (ICMPE)
	Renaud Bouchet	Professeur des universités (INP Grenoble)
Examineur :	Philippe Lecoer	Professeur des universités (Université Paris-Sud)
Co-encadrants :	Delphine Guy-Bouyssou	Docteur-Ingénieur (STMicroelectronics)
	Frédéric Le Cras	Expert senior, HDR (CEA LETI)

Journal de bord du T.A.R.D.I.S, jour 1095

Si ce document est arrivé entre vos mains, cela veut dire que mes aventures à bord du T.A.R.D.I.S (Thèse d'Apparence Rébarbative d'Intérêt Scientifique) se sont soldées par un succès. Définitivement, ils avaient raison... C'est plus grand à l'intérieur qu'à l'extérieur !

Ce voyage n'aurait pas été possible sans la participation de nombreuses personnes et sans avoir croisé la route de quelques compagnons...

Je souhaite donc commencer par remercier mes différents amiraux, qu'ils soient situés dans l'espace-temps de STMicroelectronics Tours, de l'Université Paris-Saclay, ou dans des univers plus lointains. Des lieux que j'ai eu joie d'explorer avec mon T.A.R.D.I.S., afin de découvrir des personnes qui m'ont apporté énormément de connaissances.

Merci donc à Jean-Christophe Houbert, qui m'a accueilli dans feu l'équipe Advanced R&D que j'ai eu la chance de voir renaître sous la forme de la EnFilm™ R&D, nouveau consortium destiné au développement de futures microbatteries. Merci également à Delphine Guy-Bouyssou de m'avoir offert l'opportunité de travailler (et me supporter) sous son encadrement. J'ai appris grâce à eux, rigueur, efficacité et autonomie, trois qualités nécessaires pour évoluer avec aisance dans une galaxie industrielle.

Je n'oublie pas Frédéric Le Cras, qui m'a apporté une réelle expertise scientifique m'ayant permis l'établissement d'hypothèses clés.

Mes remerciements ne seront jamais suffisants pour exprimer toute la gratitude que j'ai pour Sylvain Franger, mon maitre Jedi (ou Sith, je ne l'ai toujours pas déterminé) au cours de toutes les opérations à bord du T.A.R.D.I.S. Merci pour tout le temps que tu m'as accordé durant ces trois ans, ton écoute, ton soutien et ta patience. Je suis, aujourd'hui, très heureux de te compter parmi mes amis.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury. Très loin d'être un groupe de Daleks criant « Exterminaaaaate » durant la soutenance, ceux-ci se sont avérés être des personnes très abordables avec lesquelles ce fut un plaisir d'échanger. Merci donc à mes rapporteurs, M. Renaud Bouchet et M. Jean-Pierre Pereira-Ramos, pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à lire et à agrémenter ce manuscrit de commentaires fort pertinents. Merci également à M. Philippe Lecoeur pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Mon voyage n'aurait pas été le même sans avoir croisé la route de plusieurs compagnons. J'adresse donc un grand merci à toute la R&D et plus particulièrement à l'équipe Advanced R&D, Abdel (et ses jeux de mots laids), Sophie (MUSE c'est le meilleur groupe du monde !!), Marina, Fabien et Eric (Rock is not dead !!), mais aussi Dimitri, ancien possesseur de T.A.R.D.I.S., sans qui je n'aurais certainement pas embarqué à mon tour. Merci à l'équipe WLR&DC pour leur sympathie et leur accueil dans les pauses café (Emilien, Marianne, Yoann, Laurent, Damen, Alicia...). Je n'oublie pas les autres compagnons à bord de leur propre T.A.R.D.I.S., c'est-à-dire Nathanaël à la WLR ainsi que Pierre qui a partagé le même maitre Jedi que moi. Je salue aussi

les habitants de la galaxie de Paris-Sud, notamment Jean-Marc ainsi qu'Arun qui a eu la gentillesse de me synthétiser des électrodes...

Pour terminer, comment ne pas remercier les dernières personnes ayant subies de plein fouet le contact avec le T.A.R.D.I.S. dans la galaxie tourangelle et l'espace-temps de mes amitiés ! Merci donc à Eugénie, Karine, Alexis, Audrey, Boris, Anne-Lise ainsi que les dijonnais, montpelliérains, trop nombreux pour les citer...

Ce T.A.R.D.I.S., en fait on doit plutôt dire « cette » T.A.R.D.I.S., m'a permis de voyager dans le temps, en faisant un saut de très exactement 1095 jours qui m'ont paru être quelques semaines. Aujourd'hui cette aventure se termine, et c'est grâce à vous tous que j'ai obtenu le grade de Docteur en chimie... « Trust me, I'm the Doctor ! »

C'est ici que prennent fin mes remerciements, espérant n'avoir oublié aucun compagnon de route. J'abandonne mon T.A.R.D.I.S. mais elle restera toujours attachée à mon parcours et à mes nouvelles aventures ! Sur ce...Allons-y Alonso ! (J'ai toujours voulu connaître quelqu'un qui se nomme comme ça...)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I LES MICROBATTERIES : GENERALITES ET ETAT DE L'ART	5
1. INTRODUCTION.	7
2. ETAT DE L'ART DES MICROBATTERIES.	7
2.1. MICROBATTERIE TOUT SOLIDE.	7
2.2. TYPES DE MICROBATTERIES.	8
2.2.1. Microbatterie au lithium métal.	8
2.2.2. Microbatterie lithium-ion.	9
2.3. CARACTERISTIQUES IMPORTANTES D'UNE MICROBATTERIE AU LITHIUM.	10
2.3.1. La résistance interne et la polarisation.	11
2.3.2. La tension de fonctionnement.	12
2.3.3. La capacité.	13
2.3.4. La tenue au cyclage.	13
2.4. HISTORIQUE.	14
3. CONTEXTE ET ENJEUX INDUSTRIELS.	16
3.1. CONTEXTE ECONOMIQUE.	16
3.2. LES MICROBATTERIES Li/LiPON/LiCoO ₂ ENFILM TM HiCAP EFL700A39.	17
3.3. LES APPLICATIONS.	19
3.4. LES ACTEURS DU MARCHE.	21
4. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE : TECHNIQUE D'ANALYSE ET DE DIAGNOSTIC.	24
4.1. IMPORTANCE DES PHENOMENES AUX INTERFACES.	24
4.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.	27
4.3. UN OUTIL DE DIAGNOSTIC ET DE PREVOYANCE COMPORTEMENTALE ?	29
5. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	31
5.1. MESURES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.	31
5.1.1. Paramètres optimisés	31
5.1.2. Adaptabilité des paramètres	31
5.1.3. Méthodologie d'exploitations de spectres d'impédance	32
5.2. CYCLAGE DES MICROBATTERIES.	34
5.2.1. Chronoampérométrie (CA)	34
5.2.2. Cyclage galvanostatique (GCPL).	35
5.2.3. Voltampérométrie cyclique (CV).	36

5.3. EQUIPEMENTS EXPERIMENTAUX.	37
6. CONCLUSION.	37
CHAPITRE II ETUDE ELEMENTAIRE DES COUCHES ET INTERFACES	39
1. INTRODUCTION.	43
2. LE FILM MINCE DE LiCoO_2 : ELECTRODE POSITIVE.	43
2.1. HISTORIQUE : MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES POUR MICROBATTERIES.	43
2.2. DESCRIPTION DU COMPOSE LiCoO_2 .	44
2.2.1. Données bibliographiques.	44
2.2.1.1. Structure cristalline.	45
2.2.1.2. Propriétés électrochimiques.	49
2.2.2. Dépôt en couches minces.	53
2.3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.	54
2.3.1. Détermination de la cristallinité.	54
2.3.2. Mesures de rugosité.	55
2.3.3. Mesures de résistivité de surface.	57
2.3.4. Microscopie électronique à balayage.	58
2.3.5. Mesures de porosité.	59
3. LA COUCHE DE LIPON : ELECTROLYTE.	61
3.1. HISTORIQUE : MATERIAUX D'ELECTROLYTES SOLIDES POUR MICROBATTERIES.	61
3.2. DESCRIPTION DU COMPOSE.	62
3.2.1. Données bibliographiques.	62
3.2.2. Dépôt en couches minces.	63
3.3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.	64
3.3.1. Mesures de rugosité.	64
3.3.2. Caractérisation par spectroscopie XPS.	66
3.4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.	67
3.4.1. Cellule électrochimique.	67
3.4.2. Conductivité électronique.	68
3.4.3. Impédance du LiPON.	70
3.4.4. Etude électrochimique.	72
3.4.4.1. Propriétés de transport ionique.	72
a. Méthode résistive.	72
b. Méthode fréquentielle.	76
3.4.4.2. Stabilité thermique.	79
3.4.4.3. Stabilité en potentiel.	80

3.4.4.4. Stabilité des interfaces des cellules MIM.	81
4. L'INTERFACE LIPON/LI.	84
4.1. IMPEDANCE D'UNE CELLULE PT/LIPON/LI.	84
4.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES.	85
4.3. STABILITE DE L'INTERFACE.	86
4.4. ETUDE DU TRANSFERT DE LITHIUM.	88
5. CONCLUSION	90

CHAPITRE III ETUDE D'UNE MICROBATTERIE STANDARD : L'ENFILM™
EFL700A39 **93**

1. INTRODUCTION.	97
2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.	98
3. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES.	99
3.1. L'ELECTRODE DE REFERENCE.	99
3.2. DONNEES DE CYCLAGE.	99
3.2.1. Les courbes caractéristiques.	99
3.2.2. Cyclabilité d'une microbatterie EFL700A39.	100
3.3. ETUDE DU VOLTAMOGRAMME.	102
3.4. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS LITHIUM.	103
3.4.1. Détermination par titration galvanostatique intermittente (GITT).	103
3.4.2. Détermination par voltamétrie cyclique à balayage (CV).	105
3.5. EVALUATION DE LA RUGOSITE DE L'INTERFACE $\text{LiCoO}_2/\text{LIPON}$.	108
3.5.1. La dimension fractale.	108
3.5.1.1. Mesure indirecte.	108
3.5.1.2. Mesure directe.	110
3.5.2. Interprétation et conclusion.	111
3.6. CONCLUSION.	112
4. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.	113
4.1. IMPEDANCE D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	113
4.2. ETUDE COMPORTEMENTALE D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	115
4.2.1. Identification des profils d'impédance typiques.	115
4.2.2. Impédance et câblage électrique.	116
4.2.3. Evolution de l'impédance en fonction de la tension de la cellule.	118
4.2.3.1. La technique SPEIS.	118
4.2.3.2. Résultats expérimentaux.	119
a. Cas des microbatteries de type 1.	119

b.	Cas des microbatteries de type 2.	123
c.	Détermination du coefficient de diffusion en fonction du potentiel.	128
4.2.3.3.	Conclusion.	130
4.2.4.	Evolution de l'impédance au cours du stockage.	130
4.2.4.1.	Méthodologie expérimentale.	130
4.2.4.2.	Résultats expérimentaux.	131
a.	Cas des microbatteries de type 1.	131
b.	Cas des microbatteries de type 2.	133
4.2.4.3.	Interprétation expérimentale.	135
4.2.5.	Evolution de l'impédance au cours du cyclage.	136
4.2.5.1.	Cycle de régénération après stockage.	136
4.2.5.2.	Cyclage long.	139
4.2.5.3.	Conclusion.	141
4.3.	ATTRIBUTION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS.	141
4.3.1.	Modèle électrique équivalent.	141
4.3.2.	La résistance haute fréquence.	142
4.3.3.	Le LiPON (couche massive).	142
4.3.4.	L'interface Li/LiPON.	143
4.3.5.	La morphologie de la couche LiCoO ₂ .	144
4.3.6.	Le transfert de charge, la diffusion et l'accumulation de charges.	144
4.4.	MODELISATION COMPORTEMENTALE.	145
4.4.1.	Impédance initiale.	145
4.4.2.	Impédance et taux de lithiation.	146
4.4.3.	Influence de la morphologie sur l'impédance.	148
4.4.4.	Influence du cyclage sur l'impédance du système.	149
4.4.5.	Influence du vieillissement calendaire (en température) sur l'impédance.	150
4.5.	METHODOLOGIE D'ANALYSE ET D'INTERPRETATION D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	150
4.5.1.	Microbatterie sortie de production.	151
4.5.2.	Microbatterie après utilisation.	151
5.	CONCLUSION.	153

CHAPITRE IV ETUDE PAR IMPEDANCE D'UN SYSTÈME LITHIUM-FREE	155
1. INTRODUCTION.	157
2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.	157
2.1. ARCHITECTURE.	157
2.2. IMPEDANCE « SORTIE D'USINE ».	159
3. ETUDE STATISTIQUE DES MESURES EIS.	160
4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.	161
4.1. DIFFUSION IONIQUE DANS LE LiCOO_2 .	161
4.2. COMPORTEMENT EN CYCLAGE.	162
4.2.1. Evolution de la capacité.	162
4.2.2. Suivi par impédance.	164
4.3. INFLUENCE DU COURANT DE CHARGE.	168
4.3.1. Structures de croissance.	168
4.3.2. Analyse de l'impédance.	172
5. DIAGNOSTIC ELECTROCHIMIQUE GLOBAL.	174
5.1. MESURES D'IMPEDANCE.	174
5.2. VOLTAMETRIE CYCLIQUE.	176
5.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTIVITE LITHIUM/CUIVRE.	178
5.4. DISCUSSIONS.	180
6. CONCLUSION.	183
CONCLUSION GENERALE	185
ANNEXES	191
1. ELEMENTS DE MODELISATION D'UN SPECTRE D'IMPEDANCE.	193
1.1. LA RESISTANCE OHMIQUE.	193
1.2. LE CONDENSATEUR ELECTRIQUE.	193
1.3. CONDENSATEUR EN PARALLELE D'UNE RESISTANCE.	194
1.4. CONSTANT PHASE ELEMENT.	195
1.5. IMPEDANCE DE WARBURG.	196
1.6. LE CIRCUIT DE RANDLES.	197
2. MESURE DU TRANSFERT DE CHARGE EN CELLULES 2 ELECTRODES.	199

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, les évolutions au sein de la filière microélectronique ont permis de diminuer, de façon significative, la taille des appareils technologiques informatisés. Aujourd'hui, ces avancées permettent, au plus grand nombre, de posséder de véritables ordinateurs multitâches, de plus en plus petits et de plus en plus puissants. Ordinateurs portables fins et légers, téléphones portables aux processeurs quadricoeur et aux larges écrans LCD, ou encore, les toutes nouvelles montres connectées, sont autant de représentants actuels de cette électronique de plus en plus petite, multifonctions et énergivore. Néanmoins, l'essor de telles technologies n'aurait pas été possible sans la conception et la mise au point de sources d'énergies, rechargeables, capables d'alimenter ces appareils pendant plusieurs jours. Malgré tout, dans les petits appareillages électroniques, la demande énergétique a tellement augmentée, qu'aujourd'hui, après une forte baisse d'autonomie, la tendance est à la stagnation. En effet, qui ne se souvient pas de son ancien téléphone portable pouvant tenir deux semaines sans être rechargé, tandis que le nouveau doit être branché tous les soirs. Ce geste de recharge devenant un automatisme, les industriels contiennent alors cette autonomie à 48 heures et cherchent plutôt à fournir plus de fonctionnalités, en compensant les éventuelles pertes d'autonomie engendrées par des solutions de recharges automatiques et/ou sans fils.

Ces petits appareils constituent, d'ailleurs, la nouvelle cible de nombreux grands industriels de l'électronique grand public, mais aussi dans des domaines plus confidentiels. Parmi ces systèmes, il est possible de trouver les toutes nouvelles montres connectées, relayant les informations fournies par un téléphone, des cartes bleues intelligentes, capables de communiquer avec les banques, ou encore des capteurs autonomes, pouvant relever des données techniques en tous lieux. Jusqu'ici, ces microsystèmes étaient alimentés par de simples piles boutons, non rechargeables, mais lorsque celles-ci étaient déchargées, il fallait la remplacer ou recycler l'appareil inutilisable, induisant des coûts relativement importants. Afin de les réduire, il est aujourd'hui envisagé de substituer ces piles par des micro-sources d'énergie rechargeables, moins autonomes, mais dotées d'une durée de vie pouvant aller jusqu'à dix ans.

En plein essor, ces microbatteries représentent l'un des plus grands enjeux industriels actuels. Constitués d'un empilement successif de plusieurs couches minces de matériaux actifs et passifs (collecteurs métalliques, électrodes, électrolyte, encapsulation), ces accumulateurs possèdent la particularité d'être complètement

constitués par des éléments à l'état solide. Ainsi, sans solvant, ce type de micro-sources est à l'abri des risques chimiques de fuites ou même d'inflammations de l'électrolyte provoquées par un éventuel court-circuit. En pleine phase d'industrialisation, ces microbatteries se doivent d'atteindre des critères de contrôle qualité très stricts avant de pouvoir être mises sur le marché. Classiquement, ces contrôles se composent, entre autre, de nombreux cycles, permettant à la fois, une première mise en route normalisée, ainsi qu'un contrôle de plusieurs caractéristiques, telles que la capacité délivrée, la résistance interne ou encore l'autodécharge. Toutefois, cette série de tests nécessite l'immobilisation simultanée de plusieurs milliers de microbatteries pendant de nombreux jours. Ceci entraîne des investissements importants pour stocker et analyser ces cellules avant leur mise en vente, coûts qui se reporteront sur le prix final des microbatteries. En outre, ces tests ne permettent pas de remonter, de façon fiable, aux origines pouvant expliquer une défaillance, il faut pour cela passer par une analyse plus fine, engendrant très souvent la destruction de la microbatterie.

Fort de ce constat, le développement d'une technique de caractérisation non destructive, rapide, et permettant d'adresser de façon univoque les origines d'un dysfonctionnement s'est avéré indispensable. Pour cela, la spectroscopie d'impédance électrochimique semble être l'alternative la plus prometteuse. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse. Les objectifs de ces travaux consistent en effet à étudier, comprendre et interpréter la réponse impédancemétrique in situ d'accumulateurs « tout solide » de type Li/LiPON/LiCoO₂, et plus particulièrement des microbatteries EnFilm™ EFL700A39, afin de pouvoir, à terme, remplacer les phases de tests, longues et/ou destructrices, par la spectroscopie d'impédance électrochimique, rapide et non destructrice. La synthèse de ces travaux, sera consignée dans ce manuscrit en s'articulant autour de quatre chapitres.

Au cours du premier chapitre, un descriptif général des microbatteries « tout solide » permettra de définir leur structure, leur fonctionnement général ainsi que les paramètres principaux qui les caractérisent. Après avoir établi un bref historique académique de la technologie « tout solide », le produit étudié sera présenté et un état des lieux applicatifs et concurrentiels sera dressé. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique sera également développé, afin de mettre en avant la pertinence d'un tel outil en tant que technique de diagnostic de microbatterie tout solide. Pour finir, les techniques expérimentales, utilisées de manière complémentaires, seront décrites.

Le second chapitre, consistera à présenter les caractérisations élémentaires d'une grande partie des couches et interfaces composants une microbatterie. Une connaissance approfondie de leur comportement individuel, permettra ensuite une meilleure interprétation du système complet. Ainsi, en s'appuyant, à la fois, sur les connaissances antérieures et sur de nouvelles expérimentations, la couche d'électrode positive LiCoO_2 et l'électrolyte solide LiPON seront finement caractérisés. En outre, l'étude, par spectroscopie d'impédance, des propriétés de transports de la couche de LiPON, sera présentée. Enfin, la conception de demi-cellules de type Li/LiPON/Pt permettra également la caractérisation du comportement de l'interface électrode négative/électrolyte.

C'est au cours du troisième chapitre que les microbatteries complètes Li/LiPON/LiCoO₂ seront caractérisées. Dans un premier temps, leurs propriétés électrochimiques caractéristiques seront extraites suite à de diverses expérimentations (GITT, voltamétrie cyclique, cyclage, ...). En s'appuyant sur les comportements différents de deux séries de microbatteries, l'étude par impédancemétrie qui suivra permettra de détecter, d'isoler, puis de suivre les différents phénomènes électrochimiques limitants. Ce chapitre se conclura, enfin, sur la mise en place d'un modèle comportemental ainsi que d'une méthodologie d'analyse et d'interprétation des microbatteries EFL700A39.

Le quatrième et dernier chapitre, s'accordera à appliquer les connaissances acquises à une étude comportementale de microbatteries expérimentales dites « lithium-free ». Ainsi, après avoir caractérisé les performances électrochimiques de ces nouveaux systèmes, la spectroscopie d'impédance permettra d'identifier ensuite les phénomènes présents. En s'appuyant, enfin, sur des résultats complémentaires de voltamétrie cyclique, un mécanisme, décrivant le fonctionnement de ces systèmes, sera proposé.

Pour finir, une conclusion générale permettra d'établir un bilan quant à la problématique initiale. La réponse à la question de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique en tant qu'outil de diagnostic industriel de microbatteries sera formulée, et des propositions d'utilisation seront avancées. Enfin, d'autres perspectives, issues de ces travaux, seront également présentées.

Chapitre I
LES MICROBATTERIES :
GENERALITES ET ETAT DE L'ART

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

1. INTRODUCTION.	7
2. ETAT DE L'ART DES MICROBATTERIES.	7
2.1. MICROBATTERIE TOUT SOLIDE.	7
2.2. TYPES DE MICROBATTERIES.	8
2.2.1. Microbatterie au lithium métal.	8
2.2.2. Microbatterie lithium-ion.	9
2.3. CARACTERISTIQUES IMPORTANTES D'UNE MICROBATTERIE AU LITHIUM.	10
2.3.1. La résistance interne et la polarisation.	11
2.3.2. La tension de fonctionnement.	12
2.3.3. La capacité.	13
2.3.4. La tenue au cyclage.	13
2.4. HISTORIQUE.	14
3. CONTEXTE ET ENJEUX INDUSTRIELS.	16
3.1. CONTEXTE ECONOMIQUE.	16
3.2. LES MICROBATTERIES Li/LiPON/LiCoO ₂ ENFILM TM HiCAP EFL700A39.	17
3.3. LES APPLICATIONS.	19
3.4. LES ACTEURS DU MARCHE.	21
4. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE : TECHNIQUE D'ANALYSE ET DE DIAGNOSTIC.	24
4.1. IMPORTANCE DES PHENOMENES AUX INTERFACES.	24
4.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.	27
4.3. UN OUTIL DE DIAGNOSTIC ET DE PREVOYANCE COMPORTEMENTALE ?	29
5. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	31
5.1. MESURES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.	31
5.1.1. Paramètres optimisés	31
5.1.2. Adaptabilité des paramètres	31
5.1.3. Méthodologie d'exploitations de spectres d'impédance	32
5.2. CYCLAGE DES MICROBATTERIES.	34
5.2.1. Chronoampérométrie (CA)	34
5.2.2. Cyclage galvanostatique (GCPL).	35
5.2.3. Voltampérométrie cyclique (CV).	36
5.3. EQUIPEMENTS EXPERIMENTAUX.	37
6. CONCLUSION.	37

1. Introduction.

Au travers de ce premier chapitre, un état des lieux concernant la technologie des microbatteries en couches minces sera dressé. Dans un premier temps, un Etat de l'Art académique s'attachera à définir ce qu'est une microbatterie et décrira les caractéristiques importantes à retenir pour étudier ses performances, puis un bref historique des recherches académiques sur les micro-accumulateurs sera dressé. Dans un second temps, le contexte économique et les enjeux industriels seront présentés avant de lister les différents acteurs animant le marché des micro-sources d'énergie. Enfin, avant de terminer par un court descriptif des techniques et méthodes expérimentales, les bases de ces travaux de thèse seront posées au travers d'un état des lieux sur l'utilisation de la spectroscopie d'impédance en tant que technique d'analyse et de diagnostic des microbatteries.

2. Etat de l'art des microbatteries.

2.1. Microbatterie tout solide.

Une microbatterie tout solide en film mince est un générateur électrochimique composé d'une électrode positive, d'un électrolyte, d'une électrode négative et de collecteurs de courant. C'est donc par définition un système rechargeable. Les principales spécificités d'une microbatterie par rapport à un accumulateur conventionnel sont d'une part ses dimensions et d'autre part l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique. Dans une microbatterie tout solide, les dimensions des couches actives seront de l'ordre du micron, généralement entre 1 μm et 10 μm . L'électrolyte est un matériau dense et vitreux, présentant de bonnes propriétés de transport des ions lithium, tout en offrant une excellente isolation électronique permettant de limiter fortement l'autodécharge et d'éviter les courts-circuits¹.

L'utilisation d'un électrolyte solide procure de nombreux avantages face à ses homologues liquides. D'une part, la suppression des composés liquides permet d'éviter tout risque de fuites et dispersion de solvants dans la nature, mais aussi d'obtenir une très bonne stabilité thermique (pas d'évaporation à haute température). D'autre part, grâce à sa nature solide et ses conditions de dépôt, il offre des interfaces électrodes/électrolyte particulièrement bien définies et en principe très stables du point

¹ R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, J. Ubrig, *Applied Surface Science*, **256S**, p. S54 (2009).

de vue chimique, évitant ainsi l'apparition des deux principaux problèmes de fiabilité et de vieillissement des accumulateurs au lithium ou Li-ion conventionnels^{2,3}, tels que l'apparition de dendrites lors de l'utilisation d'une électrode de lithium⁴ ou bien la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interphase) à la surface des électrodes.

2.2. Types de microbatteries.

Il est possible d'identifier deux grandes familles de micro-accumulateurs suivant le type de matériau utilisé comme électrode négative. Il s'agit d'une part des microbatteries dites « *lithium métal* » et d'autre part des microbatteries dites « *lithium-ion* ». Ces considérations sont identiques que l'on soit en électrolyte liquide ou solide.

2.2.1. Microbatterie au lithium métal.

Dans le cas des accumulateurs au lithium, l'électrode négative est composée de lithium au degré d'oxydation 0, c'est à dire à l'état métallique. L'électrode positive, quant à elle, est constituée d'un matériau hôte capable d'insérer les ions lithium et comportant des espèces susceptibles de se réduire/oxyder réversiblement (ions de métaux de transition, ions poly-sulfures,...). Dans le cas des microbatteries utilisées dans cette étude, l'électrode positive de LiCoO_2 est lithiée et dans son état réduit. Ceci est plutôt un cas particulier qui fait que le système obtenu après fabrication est à l'état déchargé et doit donc être initialement chargé. Durant la décharge (figure I-1), le lithium métallique composant l'électrode négative subit une oxydation (anode) produit ainsi un ion Li^+ et fournit un électron au système extérieur. Les ions Li^+ migrent au sein de l'électrolyte solide de LiPON. A l'électrode positive, la réduction simultanée du cobalt IV en cobalt III, permet l'intercalation des ions Li^+ dans des sites de la structure cristalline du matériau.

² J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, B. Wang, *New Trend in Electrochem. Tech.*, p. 453 (1999).

³ X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144, p. 524 (1997).

⁴ J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, C. F. Luck, *U. S. Patent 5338625* (1992).

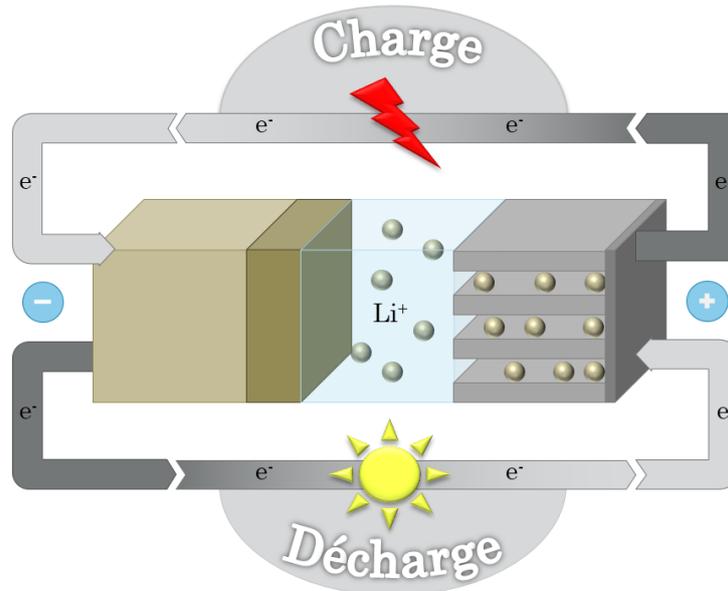
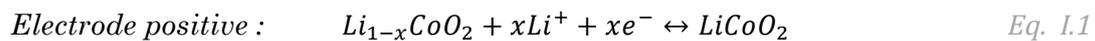


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'une microbatterie à électrode de lithium métallique. La couleur crême foncée indique le lithium fraîchement déposé lors de la charge.

Le phénomène inverse se produit lors de la charge du micro-accumulateur, l'apport en électrons permet la désintercalation des ions lithium, par l'intermédiaire de la réaction d'oxydation du cobalt III en cobalt IV, pour venir former une nouvelle couche de lithium métallique à l'électrode négative (réduction des ions Li^+ en lithium métallique). Il est possible d'écrire les équations suivantes, correspondant aux réactions ayant lieu aux électrodes d'une microbatterie EFL700A39.



Avec :

- x variant entre 0 et 0.45

2.2.2. Microbatterie lithium-ion.

La forte réactivité chimique et le bas point de fusion du lithium métallique sont susceptibles de limiter, dans certains cas, les performances des micro-accumulateurs. Les microbatteries visent à devenir un composant microélectronique à part entière en étant directement intégrées lors de la fabrication des dispositifs. Mais les procédés de brasure de ces composants nécessitent un passage à une température pouvant atteindre 260°C , qui est bien supérieur à la température de fusion du lithium (180°C). Pour pallier à ce problème, la conception de microbatteries lithium-ion est envisageable. Dans cette configuration, l'électrode négative de lithium est remplacée par un matériau capable d'insérer réversiblement les ions lithium à bas potentiel. Dans ce cas (figure I-2), le lithium n'est pas stocké sous forme purement métallique dans l'électrode négative, mais

sous forme ionique. Les études proposant le développement de matériaux d'électrode négatives à insertion ou à base d'alliage de lithium sont assez nombreuses depuis les années 70^{5,6,7,8} et concernent essentiellement les accumulateurs à électrolyte liquide. Pour ce qui est de leur utilisation dans des micro-accumulateurs, STMicroelectronics et le CEA LETI ont notamment développé des systèmes électrochimiques à base de LiTiOS et de silicium. Il faut néanmoins signaler que l'utilisation d'une électrode négative autre que le lithium métal, induit une diminution plus ou moins importante du potentiel de travail de l'accumulateur. Ce qui peut aussi parfois présenter un inconvénient pour certaines applications.

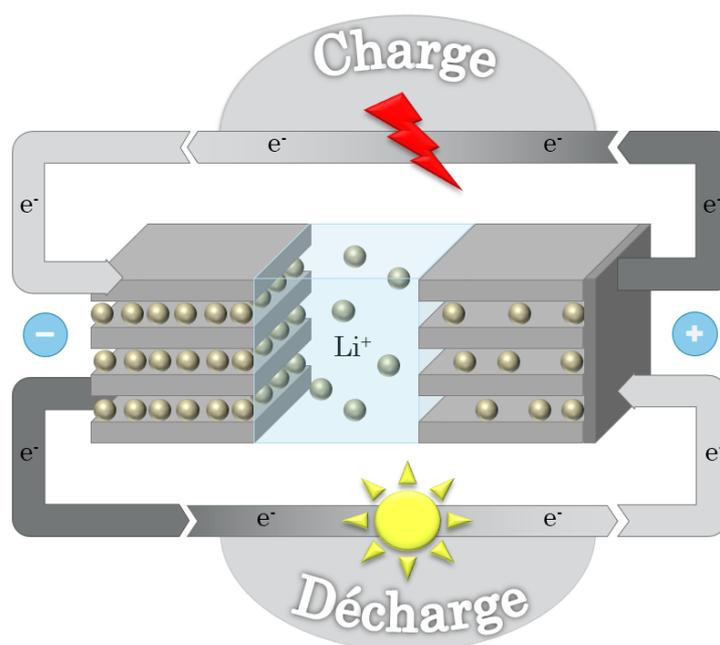


Figure I-2 : Schéma de fonctionnement d'une microbatterie Li-ion.

2.3. Caractéristiques importantes d'une microbatterie au lithium.

L'évaluation des performances d'une microbatterie va s'axer sur la connaissance de plusieurs critères. Parmi les plus importants, il est possible de retenir :

- La résistance interne.
- La tension de fonctionnement.
- La capacité.
- La tenue au cyclage.

⁵ M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, p. 315 (1976)

⁶ M. S. Whittingham, R. A. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **54**, p. 414 (1971)

⁷ M. S. Whittingham, *Science*, **1126** (1976)

⁸ M. Lazzaru, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, p. 773 (1980)

2.3.1. La résistance interne et la polarisation.

Lors de son fonctionnement, la tension aux bornes de la microbatterie va s'écarter de sa valeur d'équilibre de façon proportionnelle au courant appliqué. Cette polarisation est en réalité provoquée par plusieurs facteurs :

- La chute ohmique induite par la résistance électrique des différentes couches et interfaces (limitation ohmique).
- Les surtensions d'activation à la surface des électrodes (limitation cinétique).
- Les surtensions de concentration des espèces aux interfaces (limitation par apport de matière).

Lors de l'enregistrement de courbes galvanostatiques de charge et décharge de la microbatterie, cette polarisation devient clairement visible (figure I-3). Elle se caractérise par une différence de potentiel ΔV , entre les tensions moyennes de charge et de décharge (hystérésis).

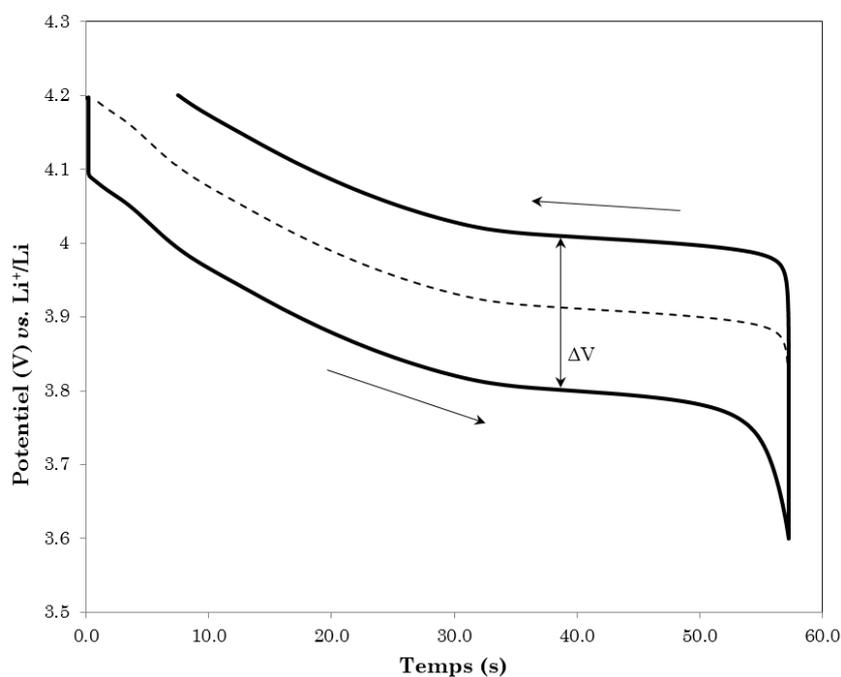


Figure I-3 : Courbe de polarisation typique à 1 mA d'une microbatterie EFL700A39. L'effet de la résistance interne, de l'ordre de 120 ohms est bien visible.

Ce paramètre va ainsi influencer de manière importante les performances d'un micro-accumulateur, d'autant plus quand ces derniers ont une résistance interne relativement importante. En effet, plus le courant appliqué aux bornes des électrodes sera important, plus ces courbes vont s'écarter de leur valeur d'équilibre (courbe en

pointillés). Les potentiels limites de fonctionnement seront donc atteints plus rapidement, affectant au final la quantité de lithium transféré, et donc, la capacité de la microbatterie. Enfin, pour normaliser l'utilisation d'un courant en fonction de la batterie sur lequel il est appliqué, il est essentiel de parler de régime de cyclage « C/n », correspondant à la valeur de courant nécessaire pour décharger une batterie en « n » heures.

Info : une EFL700 est, en 2014, garantie pour une résistance interne de 100 ohms et un régime de cyclage maximum de $5C \approx 5mA$.

2.3.2. La tension de fonctionnement.

La tension de fonctionnement d'une microbatterie dépend essentiellement du choix des matériaux d'électrode utilisés. A l'équilibre, la tension de circuit ouvert (OCV : Open Circuit Voltage) est donnée par la différence de potentiel entre les couples rédox mis en jeu à l'électrode positive et à l'électrode négative :

$$E_{OC} = \phi_c - \phi_a \quad \text{Eq. I.3}$$

En fonctionnement, cette tension est modifiée... Cependant, dans une microbatterie, il est essentiel de prendre en compte l'effet de la chute ohmique très importante, ainsi que les surtensions induites aux électrodes. Phénomène qui aura tendance à diminuer la tension réelle de fonctionnement lorsque le système sera en fonctionnement.

$$U = E_{OC} - (\eta_c^{act} + \eta_a^{act}) - (\eta_c^{conc} + \eta_a^{conc}) - RI \quad \text{Eq. I.4}$$

Avec :

- η^{act} : la surtension d'activation d'électrode.
- η^{conc} : la surtension de concentration d'électrode.
- R : la résistance interne de la batterie.
- I : le courant appliqué.

Il est ainsi possible de mesurer expérimentalement une tension aux bornes d'une microbatterie, mais celle-ci reste relative au système global. Pour pouvoir comparer les différents types d'accumulateurs, il est souvent nécessaire de rajouter une électrode de référence. Dans le domaine des accumulateurs faisant intervenir du lithium celle-ci est généralement constituée par une électrode de lithium métallique. Dans le cas des microbatteries possédants une électrode négative de lithium métallique, cette dernière servira à la fois de contre électrode et d'électrode de référence.

Note : une EFL700 fonctionne entre 3 V et 4,2 V vs. Li^+/Li .

2.3.3. La capacité.

La capacité correspond à la quantité de charges électriques fournies par le système sur toute sa gamme de potentiel de fonctionnement. Cette capacité est définie par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I. dt \quad \text{Eq. I.5}$$

Avec :

- Q : la capacité (Ah).
- t : le temps (h).
- I : le courant (A).

Mais il est aussi possible de remonter au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de matériau actif correspondant, en utilisant la relation suivante :

$$Q = \frac{F. \Delta x}{3600.M} \quad \text{Eq. I.6}$$

Avec :

- F : Constante de Faraday (96487 C/mol)
- M : masse molaire du matériau actif (g.mol⁻¹)
- Δx : nombre d'électrons insérés par mole de matériau

Généralement, cette capacité est rapportée à une unité de masse ou de volume. Cependant, dans ce manuscrit, considérant que les volumes et caractéristiques des électrodes sont fixés par l'architecture EFL700A39, la capacité de la batterie sera simplement exprimée en μAh . Une microbatterie performante sera alors capable de fournir une capacité importante lorsque son potentiel va parcourir toute sa gamme de fonctionnement.

Note : une EFL700 est garantie pour une capacité de 700 μAh entre 3 V et 4,2 V.

2.3.4. La tenue au cyclage.

Contrairement à une pile, dont le rôle est d'effectuer une unique décharge, une microbatterie devra effectuer un nombre important de cycles de charge/décharge successifs. L'évolution de la capacité extraite de ces derniers, constitue une information essentielle et se mesure au travers de la tenue en cyclage. En effet, durant chaque cycle, la microbatterie va perdre une partie de sa capacité. Ce phénomène peut être lié à différents processus :

- Modification structurale dans le matériau.
- Perte de matériau actif.
- Réactions parasites
- Dégradation d'interfaces.
- Augmentation de la résistance interne.

De plus, cette tenue est aussi fortement dépendante de la profondeur de décharge, du régime de courant ainsi que de la température de fonctionnement. A un instant donné, lorsque la capacité de la batterie n'est plus que de 80% par rapport à sa capacité initiale, il est usuellement admis de considérer la microbatterie comme usagée. En ce qui concerne les microbatteries, leurs interfaces solide/solide ainsi que l'absence d'électrolyte liquide, leur permettent d'atteindre ce seuil seulement après plus de 1 000 cycles⁹.

Note : une EFL700 est, en 2014, garantie pour une tenue de 4000 cycles à 100% de profondeur de décharge¹⁰.

2.4. Historique.

De manière générale, les premiers travaux reportés, concernant les microbatteries sont ceux réalisés par Kanehori et coll.¹¹ de la société Hitachi. Ces derniers ont réalisés un micro-accumulateur composé d'un électrolyte $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ pris en sandwich entre des électrodes de TiS_2 pour l'électrode positive, et de lithium métallique pour l'électrode négative. Les laboratoires français ont aussi activement participé à l'essor de cette technologie, avec notamment l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, France). Leurs recherches, ayant données naissance à un brevet¹², ont permis d'obtenir un prototype de microbatterie en déposant successivement par pulvérisation cathodique des couches d'oxysulfure de titane $\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{1.4}$ comme électrode positive, de verre de borophosphate de lithium $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Li}_2\text{O})_{0.31}(\text{Li}_2\text{SO}_4)_{0.31}$ comme électrolyte et de lithium métallique pour l'électrode négative¹³.

Depuis ces travaux précurseurs, les recherches n'ont pas cessées d'augmenter dans le but d'améliorer le transport ionique, les capacités embarquées, la stabilité en cyclage ou bien même les coûts de fabrication. Parmi les plus notables, peuvent être cités :

⁹ B. Neudecker, R. Zuhr, and J. Bates, *J. of Power Sources*, 81-82, p. 27 (1999)

¹⁰ Datasheet EnFilm™ EFL700A39 (2014)

¹¹ K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudi, *Solid State Ionics*, 2, p. 1445 (1983).

¹² G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *Brevet WO 9005387* (1988).

¹³ G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng. B*, 3, p. 19 (1989)

- la création d'un nouvel électrolyte vitreux, le LiPON, améliorant considérablement les propriétés de transport des ions Li^+ en présentant une conductivité ionique de l'ordre de $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ^{14,15}.
- La création d'un nouveau type d'électrode positive à insertion de LiCoO_2 , réalisée par PVD. Conférant une meilleure capacité volumique ainsi qu'une meilleure stabilité en cyclage au micro-accumulateur ^{16,17}.
- L'apparition de microbatteries sans lithium dites « *Lithium-Free* » ¹⁸, dont le principal intérêt est d'éviter la manipulation de lithium, très actif, lors de la préparation des microbatteries.
- Plus récemment, de nouveaux travaux sur la conception d'électrodes et électrolytes 3D sont apparus dans les différentes littératures ^{19,20,21}. Ce type de géométrie présente l'avantage de développer une plus grande surface active dans un volume égal à ses consœurs 2D, offrant ainsi une résistance interne plus faible et une capacité plus élevée.
- Plus innovant, l'avènement des technologies d'impressions en trois dimensions permet d'imaginer de nouveaux moyens de conception des microbatteries. C'est ainsi qu'en 2013 Ke Sun et al. ²² développent un micro-accumulateur entièrement réalisé avec ces techniques d'impressions 3D. Composé d'une électrode positive de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) et d'une anode de LiFePO_4 (LFP) interdigitées entre elles (figure I-4) et baignant dans un électrolyte liquide, cette microbatterie présente une capacité allant jusqu'à $1,6 \text{ mAh/cm}^2$ entre 1,5 V et 2,2 V. Encore à l'état de recherche fondamentale, il est facilement imaginable d'adapter ce type de synthèse pour la réalisation de microbatterie 3D tout solide. Cependant cela nécessite d'adapter de nombreux procédés de synthèses complexes pour les convertir en procédés d'impression.

¹⁴ J. B. Bates, N. J. Dudney et Al., *Solid State Ionics*, **53-56**, p. 647 (1992)

¹⁵ J. B. Bates, N. J. Dudney et Al., *J. of Power Sources*, **45**, p. 103 (1993)

¹⁶ B. Wang, J. B. Bates et Al., *J. Electrochem. Soc.*, **145**, p. 3203 (1996)

¹⁷ J. B. Bates, N. J. Dudney et Al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p. 59 (2000).

¹⁸ B. J. Neudecker, N. J. Dudney and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p. 517 (2000)

¹⁹ S. Tan, E. Perre, T. Gustafsson, D. Brandeli, *Solid State Ionics*, **225**, p. 510 (2012).

²⁰ S. Tan, E. Perre, T. Gustafsson, D. Brandeli, *Solid State Ionics*, **198**, p. 26 (2011).

²¹ D. Golodnitsky, V. Yufit et al., *J. of Power Sources*, **153**, p. 281 (2006)

²² K. Sun, T. Wei, B. Y. Ahn et al., *Advanced Material*, **25**, p. 4539 (2013)

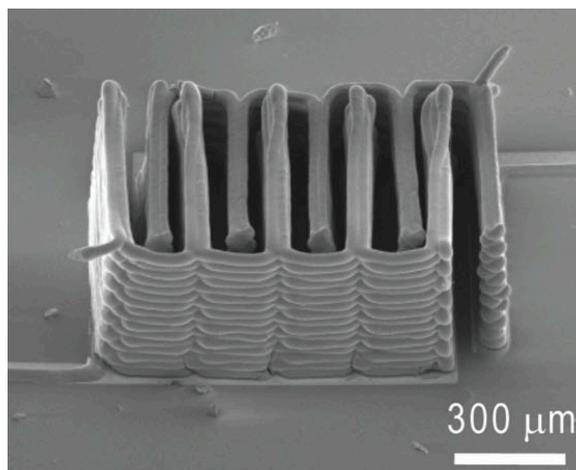


Figure I-4 : Microphotographie d'une microbatterie imprimée en 3D. Chacun des peignes correspond à une des électrodes.

3. Contexte et enjeux industriels.

3.1. Contexte économique.

De nos jours, le stockage de l'énergie électrique prend une part de plus en plus importante dans les usages de la vie quotidienne. Nécessaire aussi bien pour l'alimentation des appareils fixes (onduleurs, panneaux solaires, ...) que celle des appareils nomades (téléphones, ordinateurs portables, ...), il nécessite en particulier, la conception d'accumulateurs électrochimiques spécifiques répondants aux besoins et aux contraintes du système dans lequel ils seront embarqués. L'architecture actuellement utilisée dans ce type de batterie, présente l'avantage d'offrir une densité d'énergie importante, mais cela se fait en dépit de l'encombrement, ce qui devient une réelle problématique pour les applications émergentes. En effet, depuis les années 2010, l'actualité est ponctuée par l'annonce de mise sur le marché d'objets autonomes de plus en plus petits et aux fonctionnalités de plus en plus importantes. Montres et bracelets connectés sont ainsi des exemples frappants de cette nomadisation de l'électronique et constituent une nouvelle cible commerciale grandissante nommée « *Internet de l'Objet* » (Internet Of Things). Cette course à la miniaturisation devient alors un enjeu majeur pour les grands industriels de l'électronique (Samsung, Apple, LG, ...). Il apparaît donc évident que la réduction de la taille des appareils va motiver une diminution des dimensions de l'accumulateur embarqué et que l'augmentation de leurs fonctionnalités, impliquera une augmentation de la consommation énergétique.

Dans ce contexte, il pourrait être envisageable de mettre en place une source d'énergie de type pile afin d'alimenter l'application. Cependant, bien que cette solution

soit actuellement très courante (montres, capteurs, ...), la petite dimension des appareils, ou même leur emplacement, vont rendre leur remplacement difficile et coûteuse. D'autant plus qu'afin de diminuer leur taille, ces dispositifs tendent à ne plus être démontables, provoquant l'obsolescence du produit une fois la pile déchargée. De plus, certains systèmes embarqués étant disposés dans des endroits peu accessibles (capteurs maritimes, sondes, ...), entraînent des coûts de remplacement élevés lorsque la pile est déchargée. Enfin, les piles et accumulateurs classiques étant principalement composés d'éléments inflammables et peu écologiques, peuvent être considérés comme dangereux et ne pas répondre aux normes RoHS (**R**estriction of the use of certain **H**azardous **S**ubstances), requises pour les appareils électroniques. C'est dans le but de remplacer ces sources d'énergies non rechargeables et inadaptées à la demande actuelle, qu'un nouveau type d'accumulateur est en pleine croissance dans les différentes études scientifiques depuis plusieurs années : les « *microbatteries tout solides* ».

3.2. Les microbatteries Li/LiPON/LiCoO₂ EnFilm™ HiCap EFL700A39.

Le site de STMicroelectronics Tours est devenu l'un des grands acteurs majeurs dans le développement de ces microsources d'énergies. Fort de décennies d'expériences en matière de conception et fabrication de composants microélectroniques, l'entreprise française entreprend depuis plusieurs années, le développement et la production de masse, d'un tout nouvel accumulateur au lithium métallique. C'est à la suite d'une étroite collaboration avec la start-up américaine Front Edge Technology Inc. (FET, USA), et plus tard le CEA LETI (Grenoble, France), que la microbatterie « EnFilm™ HiCap EFL700A39 » est née (figure I-5).

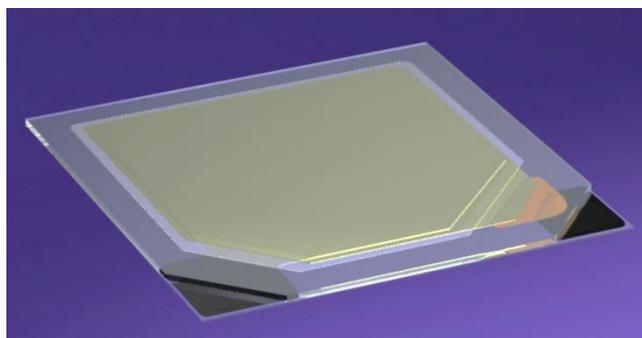


Figure I-5 : Vue virtuelle d'une microbatterie EnFilm™ HiCap EFL700A39. L'encapsulation transparente laisse entrevoir les différentes couches composant le dispositif.

La figure I-6 présente une vue éclatée de la microbatterie, dévoilant ainsi les différentes couches constituant l'empilement. Réalisées par des méthodes de dépôts physiques sous vide – pulvérisation cathodique et évaporation – sur un substrat de mica, l'architecture est la suivante :

- Collecteur de courant métallique : Platine.
- Electrode positive : oxyde cristallisé de structure lamellaire LiCoO_2 .
- Electrolyte solide : orthophosphate de lithium substitué à l'azote 'LiPON', amorphe.
- Electrode négative : Lithium métallique.
- La reprise de contact électrique entre le collecteur et l'électrode négative est assurée grâce à un pont de cuivre.

Enfin, l'encapsulation, assurant étanchéité et solidité à l'édifice est finalisée par un capot de mica scellé à l'aide d'une colle polymère. Cette technologie permet à la première génération de ce micro-accumulateur d'avoir des dimensions de l'ordre de 2,5 x 2,5 cm pour une épaisseur inférieure à 220 μm . La combinaison de l'ensemble de ces matériaux confère à la microbatterie, une capacité garantie de 700 μAh dans une gamme de tension de fonctionnement comprise entre 3,0 V et 4,2 V²³.

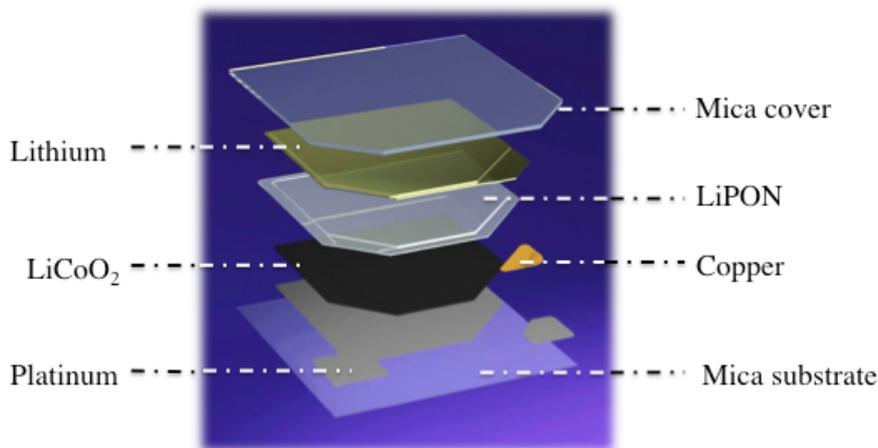


Figure I-6 : Vue éclatée d'une microbatterie EnFilm™ EFL700A39.

En 2014, au travers du projet d'avenir « Tours 2015 » et d'une collaboration avec le CEA LETI, le site de STMicroelectronics de Tours met en place une ligne pilote de recherche et développement, officialisant ainsi l'entrée en phase de pré-industrialisation

²³ http://www.st.com/web/en/catalog/sense_power/FM142/CL848/SC1107/PF250531

du produit final²⁴. A terme, cette ligne R&D pourra donner naissance à la création d'une ligne de production pouvant atteindre une capacité annuelle de plusieurs millions de microbatteries. De cette manière, STMicroelectronics sera à même de proposer une solution énergétique pour alimenter de petits appareils embarqués ayant diverses formes.

3.3. Les applications.

Afin de créer une plus-value à ces micro-accumulateurs, il est nécessaire de les associer à des applications. A titre d'exemple, les premiers marchés visés par la compagnie sont les suivants :

- Les futures cartes de crédit^{25,26}, toujours en quête de systèmes de sécurisation des transactions. Ces « SmartCards » (figure I-7) se verront équipées d'un écran LCD flexible ainsi que d'un clavier numérique. Lors d'un achat par internet, l'utilisateur renseignera son code PIN sur la carte, qui lui restituera à son tour un nouveau code exigé par l'opérateur de vente en ligne. De cette manière, tout achat à distance nécessitera la détention de la carte et sera, de plus, toujours associé à l'utilisation du code secret fourni avec la carte de crédit.



Figure I-7 : Vue d'artiste d'une "SmartCard" VISA. L'écran LCD flexible est situé en haut à gauche. Les commandes digitales sont pour leur part positionnées sur la partie basse de la carte. Le tout étant alimenté par une batterie enfouie dans la carte.

- La récupération d'énergie. L'idée est d'allier la fiabilité et la durabilité d'une source d'énergie, telle qu'une microbatterie, à un module de récupération d'énergie. Celui-ci pouvant être éolien, solaire, piézoélectrique ou à effet Seebeck. A partir de là, il est possible d'imaginer une multitude d'applications fonctionnant

²⁴ www.telecompaper.com/news/stmicroelectronics-starts-production-of-its-enfilm-batteries--1021283

²⁵ <http://www.01net.com/editorial/579701/mastercard-sort-une-carte-bancaire-avec-ecran-et-clavier-tactile/>

²⁶ <http://readwrite.com/2011/11/02/new-visa-credit-card-comes-wit>

sur ce concept, leur permettant de fonctionner en mode quasi-perpétuel. STMicroelectronics développe d'ores et déjà de tels modules et plusieurs démonstrateurs ont été présentés lors de différents salons de l'électronique grand public. Parmi ceux-ci il est possible de retrouver le module ST-Micropelt²⁷ (figure I-8) basé sur la transformation de l'énergie thermique en énergie électrique grâce à l'effet Seebeck.

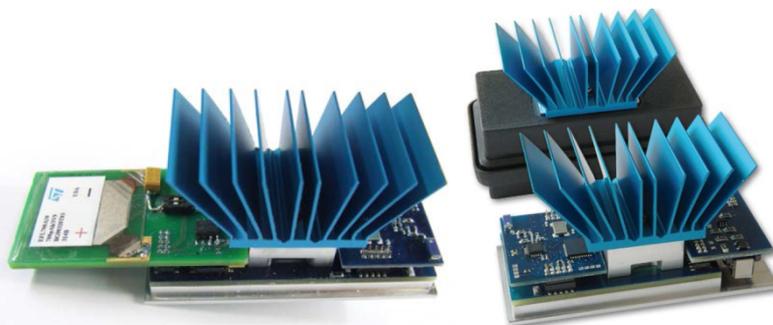


Figure I-8 : Démonstrateur de module de récupération d'énergie ST-Micropelt. Lorsque la chaleur est suffisante, l'appareil fourni du courant à la batterie, ce qui permet de la recharger. Si la température est trop faible, la batterie prend le relais.

- L'électronique portable ou le « wearable ». Ce type d'application, en pleine croissance en 2014, comporte tous les appareils qu'il est possible de porter sur soi. Cela va d'une simple montre jusqu'au téléphone portable en passant par les bracelets connectés. Suivant les applications visées, une seule microbatterie ne suffit pas à répondre à la demande. Il est alors envisagé d'empiler celles-ci en parallèle pour décupler leur capacité et ainsi fournir une autonomie suffisante. En 2014, la start-up américaine « Central Standard Timing » a conçu et mis en vente la CST-01²⁸ (figure I-9), une montre à encre électronique dont l'épaisseur ne dépasse pas 0,8 mm et qui est équipée d'une microbatterie EnFilm™.

²⁷ http://www.micropelt.com/down/pm_stmicroelectronics.pdf

²⁸ <http://centralstandardtiming.com/>



Figure I-9 : Montre CST-01 et son module de "charge/réglages". Cette montre est certifiée étanche et fournie pour une durée de vie de plus de 10 ans sans changement de batterie.

Tous ces nouveaux équipements sont pour la plupart à l'état de prototype. Mais la création de modules applicatifs constitue la meilleure vitrine pour promouvoir l'utilité et les performances des microbatteries.

3.4. Les acteurs du marché.

La demande en microsources d'énergie se faisant de plus en plus pressante, STMicroelectronics n'est pas la seule société au monde à s'intéresser ou à s'être intéressé à l'industrialisation de microbatteries. Au cours de ces dix dernières années, plusieurs compagnies ont tenté de développer, avec plus ou moins de succès, plusieurs types de micro-accumulateurs. Ce paragraphe dresse la liste des principaux acteurs du domaine en indiquant leur situation actuelle.

- **Oak Ridge micro-energy Incorporation**²⁹ (*statut : activité réduite depuis 2013*) : cette entreprise est issue des activités du Laboratoire National d'Oak Ride (ORNL) et a été créée par J.B. Bates, un grand acteur de la recherche sur les matériaux en films minces pour microbatteries. Les micro-accumulateurs qui y ont été développés étaient constitués d'une électrode positive de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou V_2O_5 , d'un électrolyte solide de type LiPON et d'une électrode négative de lithium. Les dispositifs développés avec LiCoO_2 présentaient une capacité nominale de $100 \mu\text{Ah}$ entre 3 V et 4,2 V. Ces sont les premiers à avoir tenté de proposer des microbatteries dites « lithium-free », fabriquées sans anode de lithium métallique³⁰. Mais malheureusement ses performances de cyclabilité se sont avérées trop faibles. Enfin, en 1999, ils furent parmi les premiers à développer des micro-accumulateurs Li-ion grâce à l'utilisation d'une anode de

²⁹ www.oakridgemicro.com

³⁰ B. J. Neudecker, N. J. Deudney and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 147, p. 517 (2000).

type LiSiTON³¹ pour réaliser. Cependant les performance restent plus faibles qu'avec une anode de lithium. Après avoir grandement participé au développement de ces technologies, la société semble être actuellement en phase de sommeil.

- **Infinite Power Solution** (*statut : activité visible stoppée*) : utilisant les brevets développés par J. B. Bates, cette société fut la première à commercialiser des microbatteries à grande échelle. Basées sur une architecture lithium métallique/LiCoO₂ et fonctionnant entre 3 V et 4,1 V les microbatteries appelées « Thinergy » étaient proposées sous différentes tailles et capacités. En mai 2012, la société publie un article technique³² sur la conception de batteries tout solide plus imposantes destinées à alimenter, démonstrateur à l'appui, des téléphones portables et des tablettes. Pour réussir cet exploit, les ingénieurs d'IPS ont réalisés les dépôts de couches actives sur les deux faces du substrat (figure I-10). Cette architecture permet ainsi d'atteindre une capacité de 2,5 mAh/cm². En empilant 10 de ces « sous-systèmes » (figure I-11), IPS est arrivé à concevoir une batterie tout solide en couches minces capable de fournir une capacité de 1400 mAh. Cependant, depuis 2013, l'entreprise semble avoir abandonné le marché des microbatteries et n'a plus d'activité visible dans ce secteur.

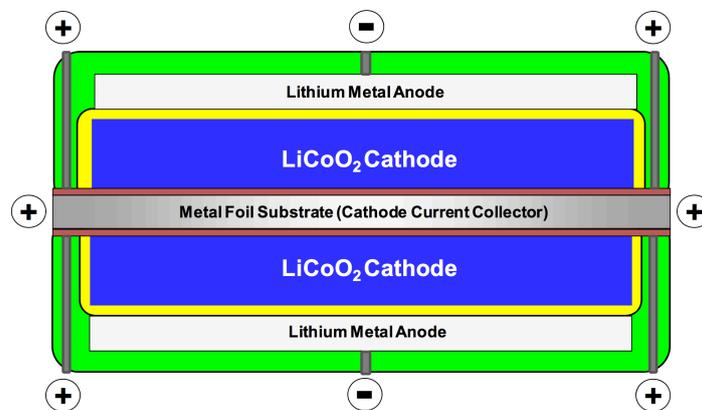


Figure I-10 : schéma d'une batterie en couches minces double face. La couche jaune représente l'électrolyte de LiPON. La couche verte est l'encapsulation propriétaire IPS.

³¹ B. J. Neudecker, R. A. Zhur and J. B. Bates, *Journal of Power Sources*, 81-82, p. 27 (1999).

³² Infinite Power Solution technical white paper, *Organic free, All Solid State Thin Film Battery for cell phones, Tablets, and future devices*, IPS (2012).

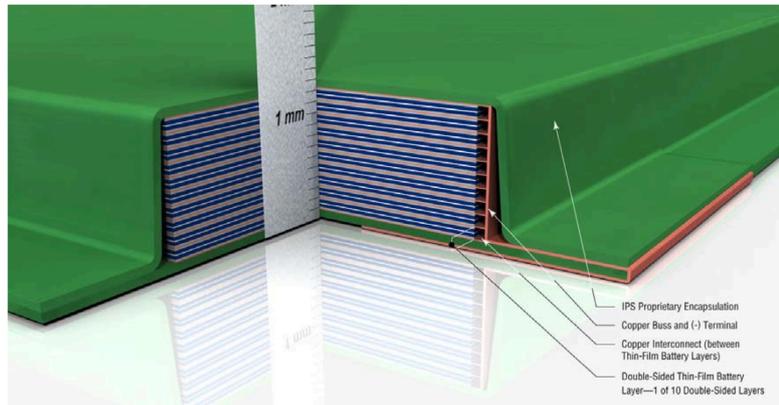


Figure I-11 : Vue de coupe d'une batterie IPS destinée à alimenter des téléphones portables et tablettes. Un empilement de 10 systèmes doubles faces permet de fournir une capacité de 1400 mAh.

- **Nuricell** (*statut : activité visible stoppée*) : cette entreprise, par l'intermédiaire de ULVAC, un équipementier de bâtis de dépôt, fut aussi un grand acteur dans la mise en place de moyens de production de microbatteries tout solide. Pendant un certain temps, la compagnie proposait une solution clé en main pour produire des microbatteries flexibles de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ de $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ de capacité, dont l'encapsulation était faite dans un matériau inorganique déposé entre des couches de polymère. Aujourd'hui, les informations concernant cette entreprise ne sont plus disponibles.
- **Cymbet Corporation**³³ (*statut : en activité*) : Il s'agit de la toute première compagnie à proposer des microbatteries pouvant être brasées sur des cartes électroniques. Peu d'informations sont disponibles sur la composition de leur produit, « EnerChip », mais il semblerait qu'il soit constitué d'une électrode positive de LiCoO_2 et d'un électrolyte LiPON. Concernant l'anode, il ne s'agit certainement pas de lithium métallique car il ne résisterait pas au procédé de soudure. Ainsi, le constructeur propose à ses clients d'acquérir les microbatteries seules ou accompagnées d'un microcontrôleur permettant une gestion intelligente de sa charge et décharge. De plus, celle-ci peut être alliée à des systèmes de récupération d'énergie grâce à des cellules photovoltaïques, également proposés à la vente.
- **Front-Edge Technology**³⁴ (**FET**) (*statut : en activité*) : créée en 1994, cette start-up a développé des microbatteries de type $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ encapsulées dans du mica souple. Avec une capacité annuelle de production annoncée à 200 000 unités, FET est devenu l'un des plus gros producteurs de microsources

³³ www.cymbet.com

³⁴ www.frontedgetechnology.com

d'énergie. En 2009, STMicroelectronics a signé un accord commercial avec la compagnie afin d'accéder à la technologie NanoEnergy. Depuis cet accord, les deux entreprises travaillent de concert pour améliorer l'accumulateur et permettre à STMicroelectronics de développer l'EnFilm™ EFL700A39. FET garde donc le contrôle sur le produit original, NanoEnergy, et profite de l'ouverture du marché initié avec la création de la première génération de l'EFL700A39.

- **I-Ten**^{35,36} (*statut : en activité*) : créée en décembre 2011, cette entreprise française annonce avoir conçue une nouvelle génération de microbatterie lithium-ion en couches minces, sans lithium métallique, protégée par huit familles de brevets et capable d'embarquer dix fois plus d'énergie que les batteries actuelles. En 2014, la compagnie obtient une première levée de fond de 3,2 millions d'euros pour financer ses recherches et prévoir l'entrée en phase de production de sa microbatterie. Les applications visées par cette micro-source seront la sauvegarde de données, les cartes à puce, les capteurs autonomes et le médical.

Depuis plusieurs années, les microbatteries suscitent donc l'intérêt des industriels. Beaucoup d'entre eux utilisent des systèmes « 4 V » (Li)/LiPON/LiCoO₂ proches de l'EFL700A39, alors que certains se dirigent vers des systèmes lithium-ion aux tensions de fonctionnement plus basses. Cependant de nombreux acteurs auparavant très prolifiques ont cessé toute activité ou n'ont plus d'activité visible dans le domaine. Il ne reste dès lors qu'une poignée d'entreprises à se lancer dans la production de microbatteries.

4. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : technique d'analyse et de diagnostic.

4.1. Importance des phénomènes aux interfaces.

Dans un accumulateur conventionnel, à électrolyte liquide, les performances sont pleinement liées aux propriétés des interfaces entre les différents matériaux actifs. Il va être possible de les trouver en grand nombre au sein de ce type d'accumulateur : cathode/électrolyte, électrolyte/anode, SEI (Solid Electrolyte Interface)/électrolyte, électrode/SEI. Chacune d'entre elle est alors un contributeur important, à la fois sur la résistance, mais aussi sur les phénomènes de transferts de charge présents au sein de

³⁵ www.i-ten.fr

³⁶ I-TEN va révolutionner le stockage d'énergie avec sa microbatterie, *Les Echos.fr* (2014)

l'accumulateur. Lors de l'étude de tels systèmes, il va être éventuellement possible d'adjoindre une troisième électrode à la cellule électrochimique pour servir de référence et pouvoir analyser indépendamment les réactions se déroulant à l'anode et la cathode. De plus, après le cyclage de tels systèmes, il sera possible de récupérer chaque électrode afin de pouvoir venir caractériser finement les évolutions, chimiques ou physiques, des interfaces grâce à l'utilisation de nombreuses techniques (SEM, DRX, XPS, ...).

Dans une microbatterie tout solide, les interfaces solide/solide se comportent, à quelques détails près, de manière assez semblable aux interfaces Solide/liquide, cependant leur étude est beaucoup moins évidente. Il est possible de définir a priori trois types de jonctions :

- Jonction collecteur/électrode à insertion et Lithium/collecteur : ici, l'interface est uniquement le siège d'un échange électronique entre les deux matériaux, le collecteur de platine ne permettant pas l'échange d'ion Li^+ dans les conditions opératoire utilisées. La résistance de l'interface est alors liée à la relation suivante :

$$R = \frac{\rho}{S} \quad \text{Eq. 1.7}$$

Avec :

- R : la résistance d'interface en Ω .
- ρ : la résistivité de l'interface en $\Omega.m$.
- S : La surface de l'interface en m^2 .

Ainsi, l'importance de la surface de contact est mise en avant. Plus la surface sera faible, plus la résistance sera élevée. Il est donc primordial d'assurer un très bon contact entre les deux matériaux. De plus, il faut aussi considérer le paramètre de résistivité d'interface, relevant de la qualité de l'interface elle-même. Celui-ci va être influencé par les différents dépôts mais aussi par la compatibilité des matériaux en contact.

- Jonction électrode à insertion/LiPON : dans le cas des EFL700, l'échange ionique est assuré par un seul porteur de charge présent dans les deux phases en contact (Li^+). A l'équilibre, la distribution des charges au sein de la zone de jonction ne correspondra pas à celle présente au cœur même des matériaux. Les surfaces des deux matériaux en contact sont caractérisées par une accumulation ou un appauvrissement de charges, ce qui résulte en une distribution de charges électriques non nulles au voisinage de l'interface. Cette double couche, pouvant être assimilée aux armatures d'un pseudo condensateur chargé, conduit à créer

un effet capacitif du fait de la polarisation du milieu. De plus, c'est au travers de celle-ci que l'échange de charge entre les deux matériaux se déroulera, donnant lieu à une résistance de transfert de charge (R_{TC}). Il est de plus important de noter que la concentration de lithium dans le matériau actif LiCoO_2 va influencer cette résistance de transfert de charge. Il est possible d'exprimer cette résistance par l'intermédiaire de ces formules :

$$R_{TC} = \frac{RT}{Fi_{0+}} \quad \text{Eq. I.8}$$

Avec :

- R : constante universelle des gaz parfaits.
- T : température.
- F : constante de Faraday.
- i_{0+} : courant d'échange à l'interface.

Et :

$$i_{0+} = F(k_{0+}^{app})(C_{+,max} - C_+)^{\alpha_{a+}}(a_{c+})^{\alpha_{c+}} \quad \text{Eq. I.9}$$

Avec :

- k_{0+}^{app} : la constante de réaction apparente pour l'électrode de LiCoO_2 .
- C_{max} : la concentration maximale en ions Li^+ dans l'électrode.
- C : la concentration réelle en ions Li^+ dans l'électrode.
- α_{a+} et α_{c+} : les coefficients de transfert de charge soumis à la condition : $\alpha_{a+} + \alpha_{c+} = 1$.
- F : la constante de Faraday.

- Jonction LiPON/Lithium métallique : ici, l'échange est également assuré par un seul porteur de charge, cependant celui-ci se recombine/dissocie avec un électron pour former du lithium sous sa forme ionique ou métallique. Dans ce cas, les concentrations de charges à la surface des matériaux restent sensiblement les mêmes, la capacité de double couche ne devrait donc pas être impactée par un déplacement d'équilibre thermodynamique. La résistance de l'interface peut être déterminée en utilisant la formule I.8 associée au courant d'échange suivant :

$$i_{0-} = F(k_{0-}^{app}) \quad \text{Eq. I.10}$$

Avec :

- k_{0-}^{app} : la constante de réaction apparente pour l'électrode de lithium.
- F : la constante de Faraday.

En plus de ces phénomènes électrochimiques, les interfaces subissent de nombreux changements morphologiques et/ou chimiques pouvant influencer leur intégrité au cours de leur fonctionnement. Le mode fabrication de la microbatterie peut lui-même induire une fluctuation des propriétés des zones de contact entre matériaux actifs (diffusion/réactions thermiquement activées, réactivité particulière des surfaces dans un plasma). Au cours de la charge et de la décharge de la microbatterie, le matériau

d'électrode de Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$) va connaître des changements de phases³⁷ mais aussi de dimensions et de microstructure³⁸, susceptible d'influencer la structure de l'interface. La dissolution et le redépôt d'une couche de lithium sur l'électrode négative participe également à l'évolution de la zone interfaciale entre le lithium et le LiPON. Enfin, il faut ajouter à tout ceci, la possibilité de réactions chimiques éventuelles qui peuvent intervenir entre les différents matériaux. Toutes ces évolutions seront très délicates à quantifier car encore une fois, dans de tels systèmes, il n'est pas possible de séparer les électrodes après leur fabrication, rendant la caractérisation des interfaces très difficile, voire impossible, sans influencer leur composition intrinsèque. Il devient alors nécessaire de développer une technique de caractérisation non destructive, capable de décrire l'évolution des interfaces et qui, alliée à d'autres procédés, permettrait d'analyser et de diagnostiquer de façon fiable, l'état d'une microbatterie après fabrication, mais aussi tout au long de son utilisation. Pour cela, la spectroscopie d'impédance électrochimique semble appropriée.

4.2. Principe de fonctionnement.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (abrégée par SIE ou EIS en anglais) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire (système à l'équilibre) pendant la mesure (figure I-12). Dans ces conditions, il est ainsi possible d'obtenir une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation³⁹.

³⁷ J.N. Reimers et J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, p. 2091 (1992)

³⁸ K. Kishida, N. Wada et al., *Acta Materialia*, **55**, p. 4713 (2007)

³⁹ J.P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella, *Cinétique électrochimique* (1996).

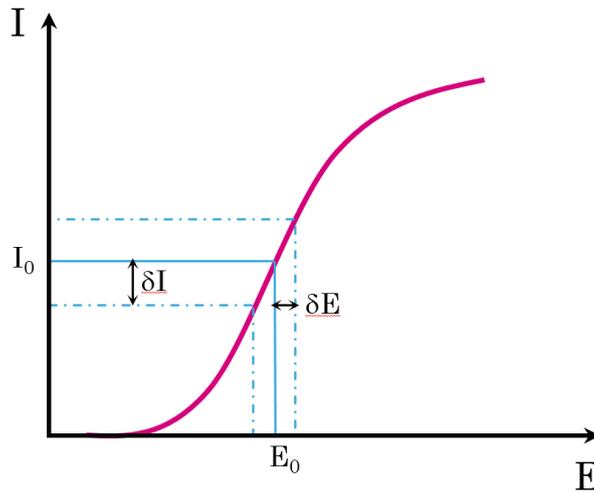


Figure I-12 : signal caractéristique d'une perturbation électrochimique aux bornes d'un accumulateur.

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel (PEIS : Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système.

Signal d'entrée : $E_{we} = E + V_a \sin(\omega t)$ Eq. I.11

Avec :

- $\omega = 2 * \pi * f$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système (figure I-13).

Signal de sortie : $I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi)$ Eq. I.12

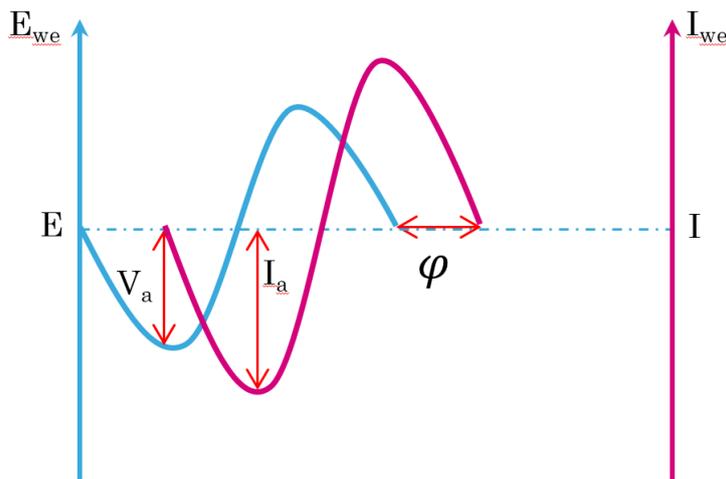


Figure I-13 : déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie.

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E + V_a \sin(\omega t)}{I + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 * \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. I.13}$$

Il est généralement de coutume de l'exprimer sous forme complexe :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 * (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad \text{Eq. I.14}$$

En reportant sur un graphique la partie imaginaire en fonction de la partie réelle il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

$$Z' = |Z| * \cos(\varphi) \quad \text{Eq. I.15}$$

$$Z'' = |Z| * \sin(\varphi) \quad \text{Eq. I.16}$$

Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le spectre/diagramme d'impédance électrochimique.

4.3. Un outil de diagnostic et de prévoyance comportementale ?

Les premières mesures par EIS remontent à la fin des années 70^{40,41,42}, avec l'utilisation d'une perturbation en courant alternatif et d'un système de type FRA (Frequency Response Analyser) basé sur l'analyse des harmoniques. Des déterminations du module d'impédance ont aussi été réalisées⁴³ par l'intermédiaire de voltmètres à moyenne quadratique (RMS), en mesurant V_{\max} et I_{\max} . Depuis ces premières expérimentations, la spectroscopie d'impédance a été largement appliquée pour étudier la cinétique de systèmes électrochimiques primaires et secondaires à électrolyte liquide. Il est donc assez fréquent de retrouver des références correspondant à l'analyse d'une électrode en particulier ou d'une batterie complète. Grâce à son aspect non destructif et sa mise en œuvre rapide et facile, il est envisagé d'appliquer cet outil afin de modéliser et diagnostiquer des batteries à l'échelle industrielle. Ces investigations tendent alors à relier les évolutions de diagrammes d'impédances avec les états de charge et les états de santé (SOH : State Of Health) en s'orientant autour de deux axes⁴⁴ :

⁴⁰ M.L Gopikanth, S. Sathyanarayana, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, p. 369 (1979).

⁴¹ S. Sathyanarayana, S. Venugopalan, M.L Gopikanth, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, p. 125 (1979).

⁴² M. Keddam, Z. Stoynov, H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, **7**, p. 539 (1977).

⁴³ D. Lahav, J. Appelbaum, *J. Power Sources*, **38**, p. 295 (1992).

⁴⁴ F. Huet, *J. Power Sources*, **70**, p. 59 (1998).

- Les relations entre les évolutions de diagramme d'impédance et les évolutions chimiques ou structurales des éléments constitutifs, telles que : la porosité d'électrode, la passivation et la concentration de l'électrolyte.
- La détermination d'un paramètre à une fréquence donnée, tel que le module de l'impédance, le déphasage ou la valeur d'une contribution caractéristique, et qui pourrait être relié à un SOC (State of Charge) ou un SOH.

En 1993, Reid⁴⁵ fait le constat que la détermination des paramètres cinétiques pour chaque électrode d'une batterie est quasi impossible du fait que les contributions EIS de la batterie sont fortement imbriquées entre elles et qu'il est alors impossible de dissocier les phénomènes interfaciaux par une analyse en système 2 électrodes. Par conséquent, les caractérisations individuelles des électrodes sur une batterie complète passe par l'ajout d'une électrode de référence (système 3 électrodes). Plus récemment, Waag et coll.⁴⁶ ont reliés les évolutions d'impédance de batteries Li-ion en fonction de son potentiel, de son vieillissement et de la température. Cependant, cela reste une évolution globale ne permettant pas de décorrélérer correctement les effets de chaque électrode.

Couramment utilisée dans les systèmes électrochimiques conventionnels, à électrolyte liquide, cette technique l'est beaucoup moins dans les systèmes tout solide. En effet, ces micro-sources d'énergies présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir leur adjoindre une électrode de référence, les diagrammes d'impédance obtenus donneront alors une image globale de la batterie, ce qui complexifie son étude. Les différents travaux disponibles sur le sujet s'attachent alors à relier les contributions visibles sur les spectres en réalisant des systèmes intermédiaires, permettant de mettre en avant le comportement d'une couche active ou d'une interface. Parmi ces travaux, il est possible de trouver ceux de l'équipe de Bates⁴⁷, qui durant le développement du LiPON, se sont énormément appuyés sur la spectroscopie d'impédance pour mesurer les propriétés de transport ionique de leur électrolyte. L'impédance a aussi été utilisée pour étudier l'effet d'un procédé de « solder reflow »⁴⁸ sur le LiPON, afin de juger de la pertinence de son intégration dans des microbatteries pouvant être soudées sur des cartes électroniques. Du côté des interfaces, Iriyama et coll.^{49,50} ont analysé des microbatteries de type Li/LiPON/LiCoO₂, très proches des EFL700 et ont pu identifier les évolutions de l'interface électrode positive/électrolyte solide et tentés de réduire la résistance

⁴⁵ M.A. Reid, *Electrochem. Acta*, **38**, p. 2037 (1993).

⁴⁶ W. Waag, S. Kabitz, D.U. Sauer, *Applied Energy*, **102**, p. 885 (2013).

⁴⁷ X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison et F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, p. 524 (1997).

⁴⁸ B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **206**, p. 72 (2012).

⁴⁹ Y. Iriyama, T. Kako, et al., *Solid State Ionics*, **176**, p. 2371 (2005).

⁵⁰ Y. Iriyama, T. Kako, et al., *J. Power Sources*, **146**, p. 745 (2005).

correspondante en s'appuyant sur des mesures d'impédance. Enfin, des travaux de modélisations numériques⁵¹ ont aussi été réalisés et ont permis de prédire assez fidèlement le comportement d'une microbatterie grâce à la détermination de ses paramètres intrinsèques, tels que la résistance de transfert de charge, ou les capacités de double couche. Il apparaît alors que jusqu'ici, les travaux concernant l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique, pour la caractérisation de microbatterie, se sont surtout axés sur la compréhension du comportement d'une couche ou d'une interface en particulier, mais contrairement à leur homologues à électrolyte liquide, très peu d'études s'intéressent à employer l'EIS comme un outil de diagnostic et/ou de prévoyance d'état de santé de microbatteries tout solide.

5. Techniques et méthodes expérimentales

5.1. Mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

5.1.1. Paramètres optimisés

Tout au long de ce manuscrit, les spectres d'impédance seront réalisés avec les paramètres caractéristiques optimisés pour ces microbatteries :

- Potentiel de perturbation : +/- 25 mV autour du potentiel d'abandon (quasi équilibre).
- Gamme fréquentielle : 1 MHz à 50 mHz.
- Echantillonnage : 50 points par décade avec 1 mesure par fréquence, soit 366 points pour un spectre.
- Température de mesure de l'impédance : 30°C.

En fonction des expérimentations, lorsque ces conditions ne seront pas respectées, les nouveaux paramètres seront précisés.

5.1.2. Adaptabilité des paramètres

Il a été montré que les mesures par impédance exploitaient la fonction $U = Z \times I$. Par conséquent, étant donné que la perturbation potentiostatique entrante est très faible, afin de ne pas faire sortir le système électrochimique de son équilibre, le courant émis en

⁵¹ S. Fabre, D. Guy-Bouyssou, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, p. 104 (2012).

réponse sera d'autant plus faible que la résistance interne de la cellule sera élevée, risquant ainsi d'atteindre les limites de détection du matériel. Ce phénomène aura pour incidence l'enregistrement d'un spectre d'impédance extrêmement bruité, et ceci particulièrement dans la zone de basses fréquences, zone où les périodes des signaux sont particulièrement longues. Le spectre d'impédance ainsi acquit est alors inexploitable (figure I-14).

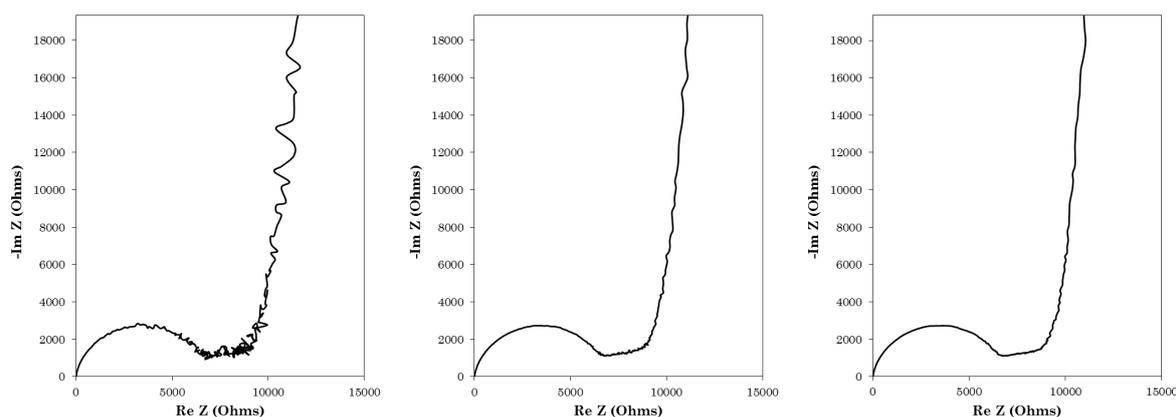


Figure I-14 : Evolution d'un spectre d'impédance en fonction du potentiel de perturbation appliqué. a) 10 mV, b) 50 mV, c) 100 mV. Plus le potentiel est élevé, plus le signal est de bonne qualité.

Pour parer à ce phénomène, il paraît judicieux d'adapter les signaux d'entrées à la résistance supposée du système, tout en les gardant assez faibles pour ne pas sortir de la zone d'équilibre thermodynamique. En fonction de l'impédance attendue, les signaux suivants seront utilisés :

- 0 Ω à 50 Ω : 10 mV.
- 50 Ω à 8 000 Ω : 25 mV.
- Supérieur à 8 000 Ω : 50 mV.

5.1.3. Méthodologie d'exploitations de spectres d'impédance

Afin d'extraire les paramètres intrinsèques des diagrammes d'impédance, le logiciel EC-Lab, édité par Bio-Logic Instruments, sera utilisé. Ce dernier dispose d'un algorithme permettant d'affiner des spectres expérimentaux et d'obtenir les caractéristiques électriques (Résistances, capacitances, ...). Pour assurer une extraction identique de chaque spectre, une méthodologie a été mise au point et sera appliquée à tous les affinements réalisés.

- La première étape consiste à choisir une modélisation électrique équivalente correspondant au système étudié. Il sera ensuite très important de valider la pertinence de ce choix en associant les composants électriques du modèle choisi à des phénomènes physico-chimiques présents dans la microbatterie. Ne pas prendre en compte certains éléments, tels que de l'inductance, peut induire une forte imprécision d'affinement.
- La seconde étape s'attache à sélectionner la zone d'affinement. Les constantes de temps de chaque phénomènes électrochimiques présents dans le micro-accumulateur peuvent être relativement proches les unes des autres. Visuellement, cela se traduit sur le spectre par une convolution des contributions. Ainsi, une contribution qui paraît unitaire peut en fait en contenir deux. Il faut donc considérer le spectre dans son ensemble. Cette zone sélectionnée pour l'affinement enveloppera toute la gamme spectrale étudiée. La seule exception à cette règle sera l'exclusion des points abérants, généralement situés au dessus de 700 kHz et en dessous de 100 mHz.
- A partir de là, l'algorithme embarqué par le logiciel sera utilisé. Celui-ci agit en cherchant à minimiser l'erreur entre la courbe expérimentale et une fonction mathématique déterminée par le circuit équivalent établi auparavant. L'écart entre les données réelles et les données affinées est alors retranscrit par une valeur χ^2 dont l'expression est la suivante :

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_{mes}(i) - Z_{fit}(f_i, \text{modèle})|^2}{|Z|} \quad \text{Eq. I.17}$$

Avec :

- $Z_{mes}(i)$: Impédance mesurée expérimentalement.
- $Z_{fit}(f_i, \text{modèle})$: Impédance déterminée par affinement, fonction du modèle équivalent.
- $|Z|$: Module de l'impédance.

Ainsi, plus une valeur tendra vers 0, plus l'affinement se rapprochera de l'expérience. Cependant pour tenir compte du nombre de points et définir une erreur moyenne, il convient d'utiliser aussi la valeur $\chi/N^{1/2}$. Calculées automatiquement lors de la procédure d'affinement, ces deux valeurs devront être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ pour considérer les valeurs extraites comme fiables.

- Enfin, comme présenté en annexe, l'utilisation d'une pseudo-capacitances (Q), dans les circuits électriques équivalents, sera nécessaire pour décrire le décentrage des demi-cercles observés sur les spectres EIS, correspondant à un circuit R//C. La valeur de la capacitance réelle (C) sera alors calculée par

l'intermédiaire de la relation A.8, disponible en annexe. Par conséquent, et ce afin de faciliter la lecture, il sera toujours fait état de la valeur de capacitance pure, après sa conversion à partir de la valeur de pseudo-capacitance.

5.2. Cyclage des microbatteries.

De manière générale, les microbatteries vont subir des charges et décharges successives avant d'effectuer les analyses par impédance. Les méthodes électrochimiques utilisées seront décrites succinctement dans ce paragraphe, les paramètres indiqués par la suite seront à considérer comme standard pour toutes ces techniques. Il sera précisé, au moment voulu, lorsque ces derniers seront modifiés pour des besoins expérimentaux. En fonction des conditions de test, ces charges et décharges pourront exploiter toute la gamme de potentiels ou bien seulement une partie. Il est alors commun de parler de profondeur de décharge (Depth of Discharge : DOD) ou d'état de charge (State of Charge : SOC) tous deux exprimés en pourcentage de telle sorte que :

$$SOC + DOD = 100\% \qquad \text{Eq. I.18}$$

5.2.1. Chronoampérométrie (CA)

Afin de charger les microbatteries, la technique de chronoampérométrie est utilisée de manière standard pour tout le développement des microbatteries EFL700A39. Ici, un potentiel constant « U », correspondant au SOC désiré et supérieur au potentiel initial, sera appliqué aux bornes de la cellule électrochimique. Le courant faradique résultant des réactions se déroulant à la surface des électrodes est alors suivi en fonction du temps (figure I-15). Il a été défini en amont de ces travaux, qu'une microbatterie est considérée comme chargée lorsque le courant résiduel atteint la valeur limite de 35 μA . Il est bien sûr possible d'appliquer un potentiel constant inférieur à l'état initial qui aura pour but de décharger la batterie. Dans ce cas, le courant limite sera fixé à -35 μA . Cependant dans ces travaux, seul le mode de charge sera utilisé. L'utilisation de cette technique pour charger les microbatteries a été adoptée afin de coller au mieux à leurs conditions de charge dans leurs applications finales.

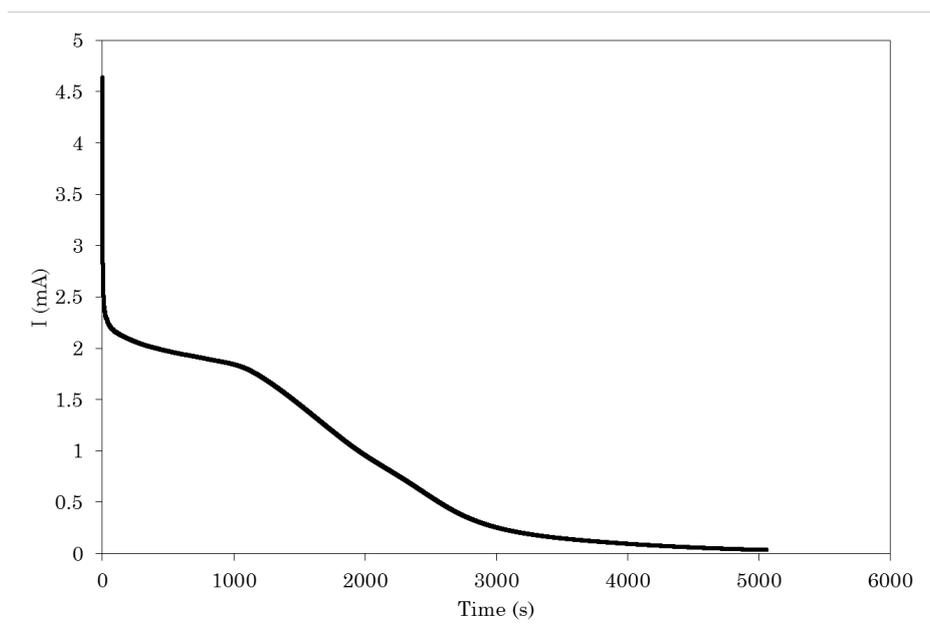


Figure I-15 : Profil typique d'une charge par chronoampérométrie. La charge s'arrête lorsque le courant atteint une valeur de $35 \mu\text{A}$.

Rappel des paramètres standard en mode charge :

- Potentiel appliqué : $4.2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$.
- Courant limite : $35 \mu\text{A}$.
- Temps limite : 2h (permet de stopper l'expérience en cas de fuite électronique).

5.2.2. Cyclage galvanostatique (GCPL).

Cette technique consiste en l'application d'un courant constant aux bornes de la microbatterie. Afin de conditionner un état de charge précis, une limitation en potentiel sera définie dans les paramètres de la technique. Dans ce cas, la donnée principalement observée sera l'évolution du potentiel en fonction du temps (figure I-16). Lorsque qu'un cyclage galvanostatique est réalisé, il convient de parler de « régime de cyclage ». Noté C/n ou nC, il correspond à l'application d'un courant dont l'intensité est égale au n^{ième} de celle qu'il faudrait fournir pour charger/décharger la cellule électrochimique, de sa capacité nominale, en une heure. A titre d'exemple, pour une microbatterie EFL700 dont la capacité garantie est de $700 \mu\text{Ah}$, appliquer un régime de 2C, 1C, C/2, C/10, correspondra respectivement à fixer un courant de $1,4 \text{ mA}$, $0,7 \text{ mA}$, $0,35 \text{ mA}$ et $0,07 \text{ mA}$. Cependant, la capacité nominale des microbatteries étudiées pouvant varier autour d'une valeur de 1 mAh , il a été décidé par convention, qu'un régime de 1C correspondrait à l'application d'un courant de 1 mA .

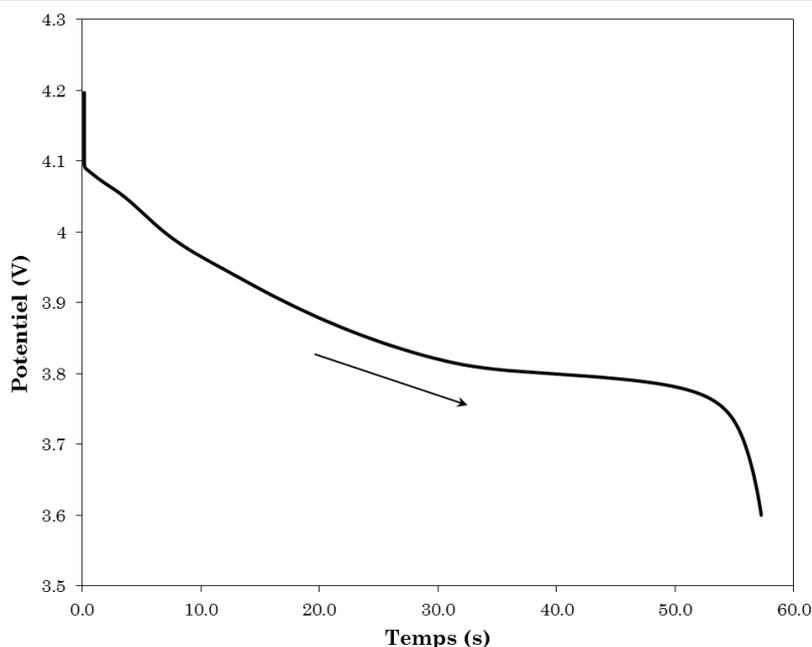


Figure I-16 : Profil typique d'une décharge galvanostatique à 1 mA d'une microbatterie EFL700.

Rappel des paramètres standard en mode décharge :

- Courant appliqué : -1 mA.
- Potentiel limite : 3,6 V vs. Li⁺/Li (sauf indication contraire).
- Temps limite : 3h (permet de stopper l'expérience en cas de fuite électronique).

5.2.3. Voltampérométrie cyclique (CV).

Cette technique est classiquement utilisée pour étudier les potentiels auxquels interviennent les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans un accumulateur électrochimique et leur réversibilité. Partant d'une valeur initiale, le potentiel sera modifié de manière linéaire afin de balayer l'ensemble d'une gamme jusqu'à une valeur limite où le sens de balayage sera inversé. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité du courant en fonction du potentiel (figure I-17). La formule de Randles-Sevcik⁵² lie l'évolution de la densité de courant de pic en fonction de la concentration d'espèce active dans le cas d'un système rapide :

$$j_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{ox}^{1/2} v^{-1/2} c_{ox}^{sol} \quad \text{Eq. I.19}$$

Avec :

- J_p : densité de courant de pic A/cm².
- N : nombre de charge.
- D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce active.
- v : vitesse de balayage.
- c_{ox} : concentration de l'espèce active.

⁵² F. Bedioui, Voltampérométrie, Théorie et mise en œuvre, *Techniques de l'ingénieur*, p. 2126 (1999)

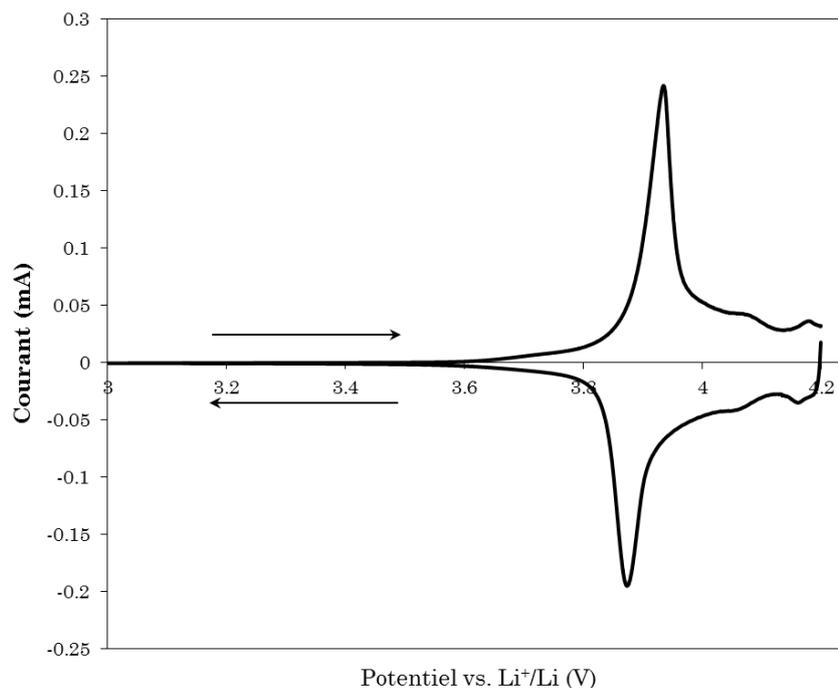


Figure I-17 : Voltamogramme typique d'une microbatterie EFL700A39 réalisé à $5 \mu\text{V/s}$. Les pics d'insertion du lithium dans l'électrode positive sont parfaitement visibles vers 3,9 V.

5.3. Equipements expérimentaux.

Les équipements de caractérisation utilisés pour ces travaux sont composés d'un potentiostat/galvanostat VMP3 de la société BioLogic Science Instruments, disposant d'une fonction de spectroscopie d'impédance électrochimique. D'autre part, l'impédance demandant une régulation stricte de la température, des enceintes climatiques de type SH-221 de la société Espec ont été utilisées. Elles présentent l'avantage de pouvoir à la fois réguler la température sur une gamme allant de -20 à 80°C tout en offrant la possibilité d'adjoindre des conditions spécifiques d'humidité relative.

6. Conclusion.

Pour conclure, au travers de ce chapitre il est possible de se faire une idée du potentiel d'applications de la technologie des micro-sources d'énergie. Profitant d'un contexte économique à leur avantage, les microbatteries se situent comme la solution idéale aux problèmes concernant l'alimentation d'objets connectés aux dimensions toujours plus réduites. Basées sur une architecture multicouches, d'apparence simple, elles s'avèrent être en réalité, un dispositif particulièrement complexe, notamment du fait de ses interfaces solide/solide peu accessibles aux moyens de caractérisations. La littérature, très prolifique lorsqu'il s'agit de cellules

électrochimiques conventionnelles, est beaucoup plus discrète concernant les systèmes tout solide. Les rares titres y faisant référence concernent d'ailleurs plus particulièrement l'élaboration des différentes couches plutôt que l'étude de la fiabilité. Cependant, les espoirs fondés sur ces microsystèmes revêtent une telle importance qu'au cours de ces 10 dernières années, de nombreux industriels ont envisagés leur mise sur le marché avec plus ou moins de succès. Ainsi, pour percer la problématique du fonctionnement des interfaces de ces micro-accumulateurs, la spectroscopie d'impédance électrochimique est envisagée. A terme, cette technique pourrait être utilisée en tant qu'outil de diagnostic de microbatteries et de support à une production de masse, mais pour cela, son développement doit d'abord passer par l'étude des couches élémentaires incluses dans une EnFilm™ EFL700A39.

Chapitre II

ÉTUDE ELEMENTAIRE DES
COUCHES ET INTERFACES

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

1. INTRODUCTION.	43
2. LE FILM MINCE DE LiCoO_2 : ELECTRODE POSITIVE.	43
2.1. HISTORIQUE : MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES POUR MICROBATTERIES.	43
2.2. DESCRIPTION DU COMPOSE LiCoO_2 .	44
2.2.1. Données bibliographiques.	44
2.2.1.1. Structure cristalline.	45
2.2.1.2. Propriétés électrochimiques.	49
2.2.2. Dépôt en couches minces.	53
2.3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.	54
2.3.1. Détermination de la cristallinité.	54
2.3.2. Mesures de rugosité.	55
2.3.3. Mesures de résistivité de surface.	57
2.3.4. Microscopie électronique à balayage.	58
2.3.5. Mesures de porosité.	59
3. LA COUCHE DE LIPON : ELECTROLYTE.	61
3.1. HISTORIQUE : MATERIAUX D'ELECTROLYTES SOLIDES POUR MICROBATTERIES.	61
3.2. DESCRIPTION DU COMPOSE.	62
3.2.1. Données bibliographiques.	62
3.2.2. Dépôt en couches minces.	63
3.3. CARACTERISATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.	64
3.3.1. Mesures de rugosité.	64
3.3.2. Caractérisation par spectroscopie XPS.	66
3.4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.	67
3.4.1. Cellule électrochimique.	67
3.4.2. Conductivité électronique.	68
3.4.3. Impédance du LiPON.	70
3.4.4. Etude électrochimique.	72
3.4.4.1. Propriétés de transport ionique.	72
a. Méthode résistive.	72
b. Méthode fréquentielle.	76
3.4.4.2. Stabilité thermique.	79
3.4.4.3. Stabilité en potentiel.	80
3.4.4.4. Stabilité des interfaces des cellules MIM.	81
4. L'INTERFACE LIPON/LI.	84
4.1. IMPEDANCE D'UNE CELLULE PT/LIPON/LI.	84

4.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET PROPRIETES ELECTRIQUES.	85
4.3. STABILITE DE L'INTERFACE.	86
4.4. ETUDE DU TRANSFERT DE LITHIUM.	88
5. CONCLUSION	90

1. Introduction.

Ce second chapitre s'attache à l'étude élémentaire des principaux composants d'une microbatterie EnFilm™. En effet, avant de chercher à comprendre le comportement global d'une micro-source d'énergie, il est impératif de connaître les propriétés individuelles des différentes couches actives mais aussi des zones d'échanges de charges quand cela est possible. Pour cela, ce chapitre s'appuie à la fois sur les connaissances bibliographiques et sur des résultats expérimentaux obtenus au cours de ces travaux de thèse. Ainsi, grâce à la réalisation de cellules électrochimiques particulières, une synthèse des différents comportements liés aux couches d'électrode positive et d'électrolyte mais aussi sur l'interface électrolyte-électrode négative sera dressée. C'est aussi au travers de ce chapitre que des premières observations électrochimiques par impédance seront réalisées, permettant alors de débiter la détermination des réponses de chaque élément actif lors d'une analyse systématique par EIS.

2. Le film mince de LiCoO_2 : électrode positive.

2.1. Historique : matériaux d'électrodes positives pour microbatteries.

Comme présenté dans le premier chapitre, le matériau d'électrode positive doit être capable d'insérer et désinsérer les ions lithium en présentant de bonnes propriétés de diffusion ionique et de conductivité électronique. Il doit, de plus, avoir un potentiel standard nettement supérieur à celui de l'anode afin d'assurer une différence de potentiel conséquente et adaptée à l'application visée. Enfin, ce composé doit présenter une bonne réversibilité vis à vis des réactions d'insertion du lithium. La littérature référence de nombreux matériaux susceptibles d'être utilisés en tant qu'électrodes positives, dans le domaine des microbatteries. Ainsi, les premières électrodes positives développées pour ces systèmes, étaient composées de TiS_2 déposé par CVD⁵³ (Chemical Vapor Deposition). Cyclée face à une anode de lithium métallique, l'électrode a été capable de fournir une capacité de $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ entre 2,5 V et 1,5 V, soit 80% de la capacité théorique. Ce matériau a ensuite évolué avec la création d'un oxysulfure de titane (TiOS) plus stable^{54,55}. Face au lithium, ce composé développe une capacité

⁵³ K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudi, *Solid State Ionics*, **2**, p. 1445 (1983).

⁵⁴ G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, *Materials Science and Engineering B*, **3**, p. 19 (1989).

surfacique approchant les $90 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ entre 1 V et 3 V. La perte de capacité, pour sa part, s'établit à 0,02 % par cycles. Afin d'augmenter la quantité de lithium participant au processus électrochimique des micro-accumulateurs, Bates et coll. ont envisagé l'utilisation d'une cathode de V_2O_5 ⁵⁶. Sous cette forme, l'électrode positive est capable d'insérer trois ions $\text{Li}^+/\text{V}_2\text{O}_5$, offrant une capacité théorique de $123 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ entre 1,5 V et 3,6 V⁵⁷. Les auteurs montrent, toutefois, que le matériau présente une faible diffusion ionique, entraînant une limitation dans les forts courants susceptibles d'être appliqués. Ainsi, le courant maximal applicable serait de l'ordre de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cependant, les tensions nominales de fonctionnement de ces électrodes restent relativement faibles pour envisager certaines applications. Pour les augmenter, des oxydes de type $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (M étant un métal de transition : Fe, Mn, Co, Ni, ...) ont été développés. Ces derniers présentent également tous l'avantage de contenir le lithium et d'être synthétisés sous leur forme réduite, rendant ainsi possible l'utilisation d'un matériau non lithié à l'électrode négative (particulièrement utile pour des microbatteries devant être connectées par brasure à refusion et subir un « solder reflow »). Parmi ceux-ci, il est possible de relever les matériaux suivants : LiMn_2O_4 avec une capacité de $69 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, ou encore LiFePO_4 délivrant jusqu'à $56 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ⁵⁸. Mais l'oxyde métallique le plus couramment utilisé dans les micro-accumulateurs commerciaux est LiCoO_2 , avec une capacité de $62 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. C'est ce dernier qui compose l'électrode positive d'une microbatterie EnFilm™.

2.2. Description du composé LiCoO_2 .

2.2.1. Données bibliographiques.

Depuis la démonstration de la réversibilité de la réaction d'intercalation du lithium en son sein⁵⁹, LiCoO_2 est devenu un composé très étudié. Ainsi, de nombreuses données bibliographiques sont disponibles sur ce matériau d'insertion. Il paraît donc indispensable de compiler les connaissances existantes sur ce composé afin d'établir une image référence servant de support de comparaison aux résultats de caractérisation qui seront discutés dans les paragraphes suivants.

⁵⁵ M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, and al., *Thin Solid Films*, **484**, p. 113 (2005).

⁵⁶ J. Bates, D. Lubben, and N. Dudney, *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, **10**, p. 30 (1995).

⁵⁷ J. Bates, N. Dudney, D. Lubben, and al., *Journal of Power Sources*, **54**, p. 58 (1995).

⁵⁸ X.J. Zhu, L.-B. Cheng, C.-G. Wang and al., *J. Phys. Chem.*, **113**, p. 14518 (2009).

⁵⁹ J.B. Goodenough and al., *Material Research Bulletin*, **15**, p. 783 (1980).

2.2.1.1. Structure cristalline.

Deux formes cristallines de LiCoO_2 sont référencées. L'obtention de l'une ou l'autre dépend essentiellement des conditions de dépôt et de recuit du matériau. Ainsi, lors d'une synthèse dite « basse température », avec un recuit entre 400 et 600°C, le composé présente une maille cubique, indexable dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ^{60,61}, selon un empilement décrivant une structure spinelle ($\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$). Cette structure peut être décrite par une alternance de plans de lithium et cobalt avec un désordre partiel des ions Li^+ et Co^{3+} , séparés par des plans d'atomes d'oxygène. La seconde structure possible pour Li_xCoO_2 , obtenue pour des synthèses à plus de 700°C (synthèse haute température), présente une maille rhomboédrique indexée dans le groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{m}$. Ici, les atomes d'oxygène forment un empilement de type ABCABC et les ions Li^+ et Co^{3+} sont positionnés alternativement sur les sites octaédriques situés entre les plans d'atomes d'oxygène. De cette manière, les ions lithium sont positionnés en feuillets formant des plans de diffusion privilégiés. Dans une configuration de lithiation totale ($x = 1$), les paramètres de maille sont : $a = 2,82 \text{ \AA}$ et $c = 14,06 \text{ \AA}$ ⁶² et sa densité théorique de $5,06 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁶³. La figure II-1 donne la représentation spatiale de ces deux structures.

⁶⁰ H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, and al., *Vibrational Spectroscopy*, **62**, p. 152 (2012).

⁶¹ E. Rosen, J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Solid State Ionics*, **62**, p. 53 (1993).

⁶² A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, *Progress in Material Science*, **63**, p. 58 (2014).

⁶³ D.G. Kellerman, *J. Chemical Review*, **79**, p. 777 (2001).

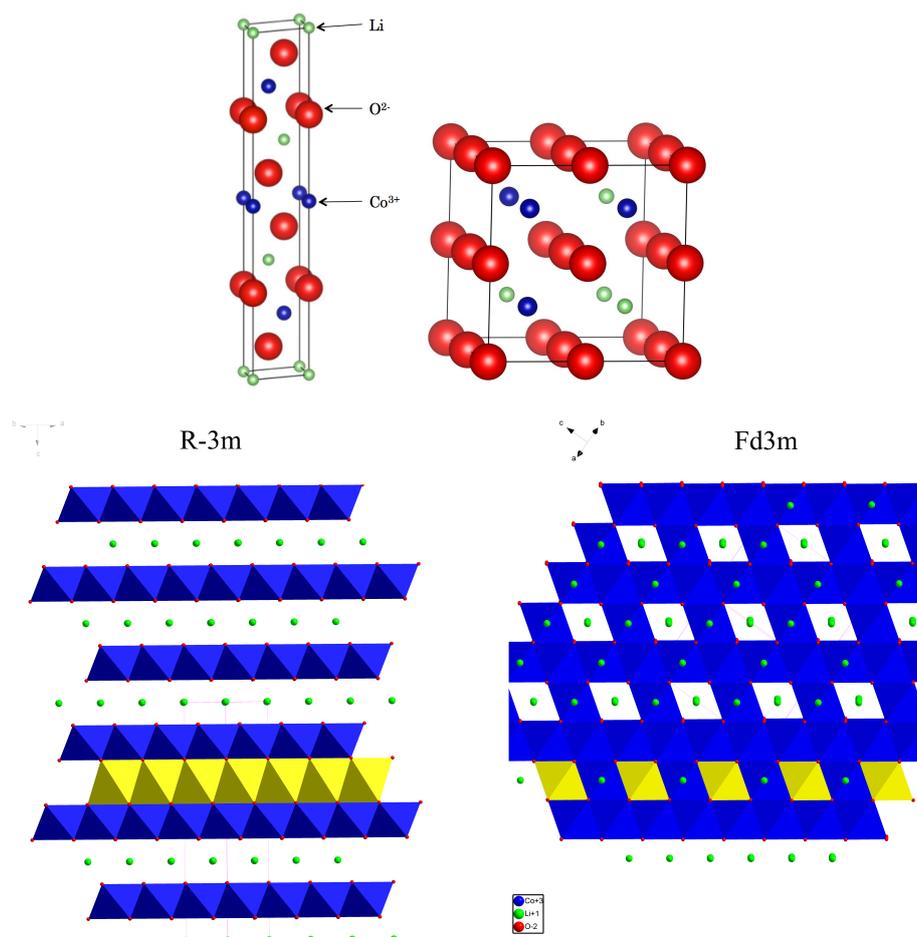


Figure II-1 : modélisation spatiale d'une maille R-3m (gauche) et Fd3m (droite).

Dans la configuration haute température, les interactions répulsives des atomes d'oxygène, chargés négativement, tendent à déstabiliser les couches, en particulier les groupements $[\text{CoO}_2]$ le long de l'axe c . La présence des ions Li^+ entre les plans $[\text{CoO}_2]$ va ainsi participer à la cohésion des différentes couches. Lors de la délithiation, l'extraction des ions Li^+ va induire une diminution des forces d'attractions des plans $[\text{CoO}_2]$. Par conséquent, le paramètre de maille c va augmenter pendant que le paramètre a va diminuer, créant une nouvelle phase hexagonale⁶⁴. Ainsi, la première phase (I) sera unique pour des $x > 0,90$. En dessous de cette valeur, une seconde phase (II), avec de nouveaux paramètres de maille, fera son apparition. Ces deux phases cohabiteront jusqu'à une valeur de $x = 0,78$, après laquelle, seule la phase II subsistera. Les paramètres de mailles continueront d'évoluer en gardant une structure hexagonale jusqu'à $x = 0,51$, où brusquement l'orientation cristalline passe à une maille monoclinique. Enfin, lorsque la concentration de lithium devient inférieure à $x = 0,45$, la phase monoclinique disparaît laissant de nouveau la place à la structure hexagonale II. En deçà de $x = 0,45$, le déplacement de $\text{Co}^{3+/4+}$ dans l'espace interfeuillet provoque une

⁶⁴ J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 148, p. A1110 (2001).

contraction de la maille suivant l'axe c et handicape de manière irréversible le fonctionnement ultérieur du matériau. Le diagramme de phase d'un tel système et les évolutions de paramètres de mailles sont donnés sur la figure II-2⁶⁵.

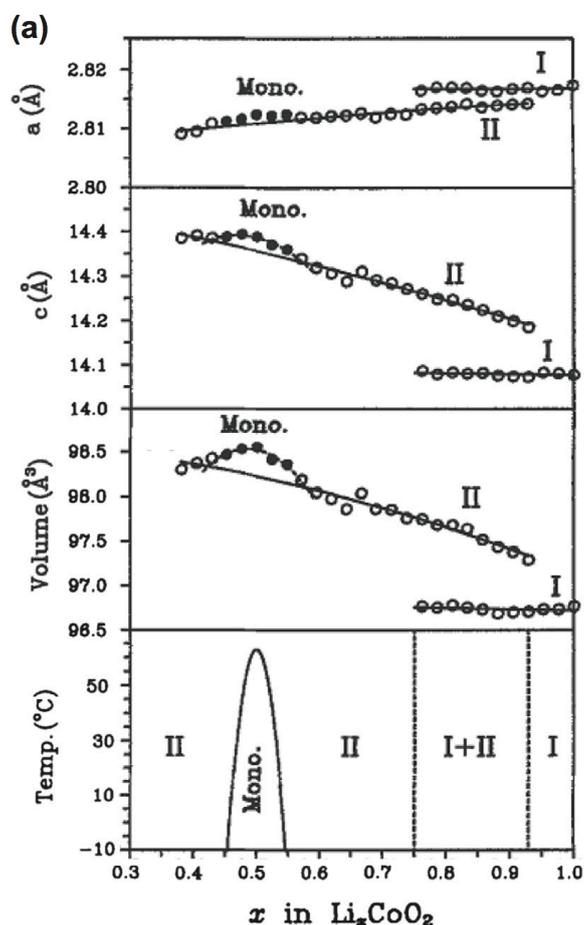


Figure II-2 : Variation des paramètres de mailles, du volume et des phases présentes en fonction du taux de lithiation de LiCoO_2 . Ces données permettent d'observer une importante augmentation du volume lors de la délithiation du composé.

Ces changements importants dans les paramètres de maille mènent à des modifications macroscopiques de la couche de LiCoO_2 . Ainsi son volume va être amené à évoluer en fonction de son niveau de lithiation. De plus, la question se pose quant à la coexistence de plusieurs phases ou structures cristallines dans le matériau. En effet, lors d'une utilisation avec des électrolytes liquides, il a été relevé que la phase haute température était irréversiblement convertie en phase basse température au fur et à mesure des insertions/désinsertions successives^{66,67}. Afin de différencier les multiples structures présentes, il est indispensable d'utiliser des techniques de caractérisations

⁶⁵ J.N. Reimers, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, p. 2091 (1992).

⁶⁶ A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, and al., *Physical Review*, **58**, p. 2975 (1998).

⁶⁷ H. Wang, Y-I. Jang, B. Huang, and al., *J. Electrochem. Soc.*, **146**, p. 473 (1999).

telles que la diffraction des rayons X ou encore la spectroscopie Raman. En effet, Garcia et coll.⁶⁸ ont montré les évolutions des diffractogrammes en fonction de la température de synthèse du LiCoO_2 (figure II-3).

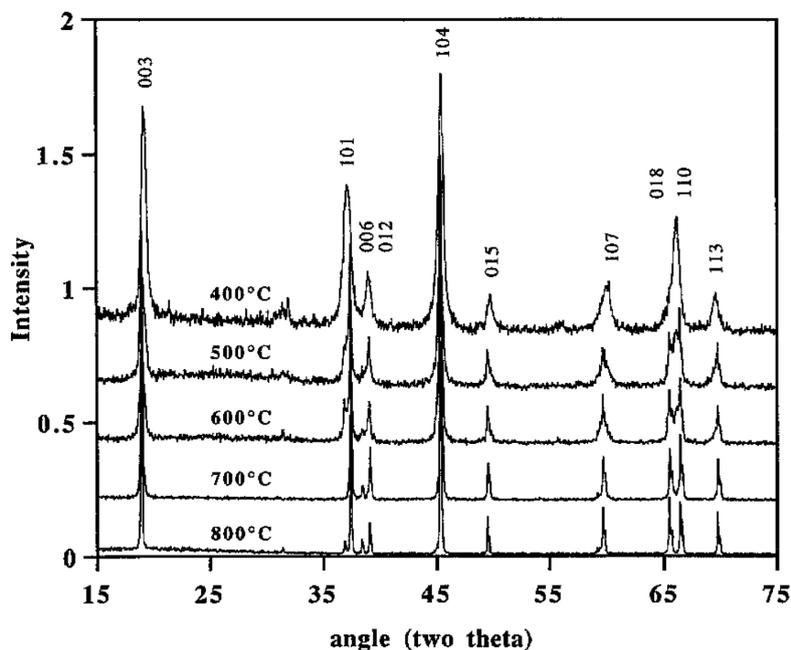


Figure II-3 : diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de LiCoO_2 en fonction de sa température de synthèse (et donc des phases présentes).

La distinction entre les phases basse température et haute température s'observe au niveau des pics de diffraction se situant aux angles 2θ de 38° et 66° . Les pics correspondants aux plans (222) et (440) de la maille cubique ($Fd\bar{3}m$) se dissocient chacun en deux pics dans la phase hexagonale, respectivement en (006), (012) et (018), (110). Cependant, en fonction de la structure même de la couche de LiCoO_2 , de ses grains ou de ses mélanges de phases, il est possible d'arriver rapidement aux limites de cette technique dans la détermination de concentration de phases. C'est pour cela que la spectroscopie Raman est aussi utilisée. Cette technique vibrationnelle permet d'obtenir une empreinte caractéristique, dépendant à la fois de la composition chimique et des structures cristallines présentes dans le matériau sondé. Ainsi, la réponse spectrale d'une maille cubique sera caractérisée par la présence de 4 pics distinctifs à 449, 484, 590 et 605 cm^{-1} . La réponse d'une maille rhomboédrique, quant à elle, sera constituée de deux uniques pics à 487 et 597 cm^{-1} . Les spectres caractéristiques sont représentés sur la figure II-4⁶⁹.

⁶⁸ B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, and al., *Solid State Ionics*, **80**, p. 111 (1995).

⁶⁹ L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, J.P. Pereira-Ramos, *Applied Surface Science*, **225**, p. 356 (2004).

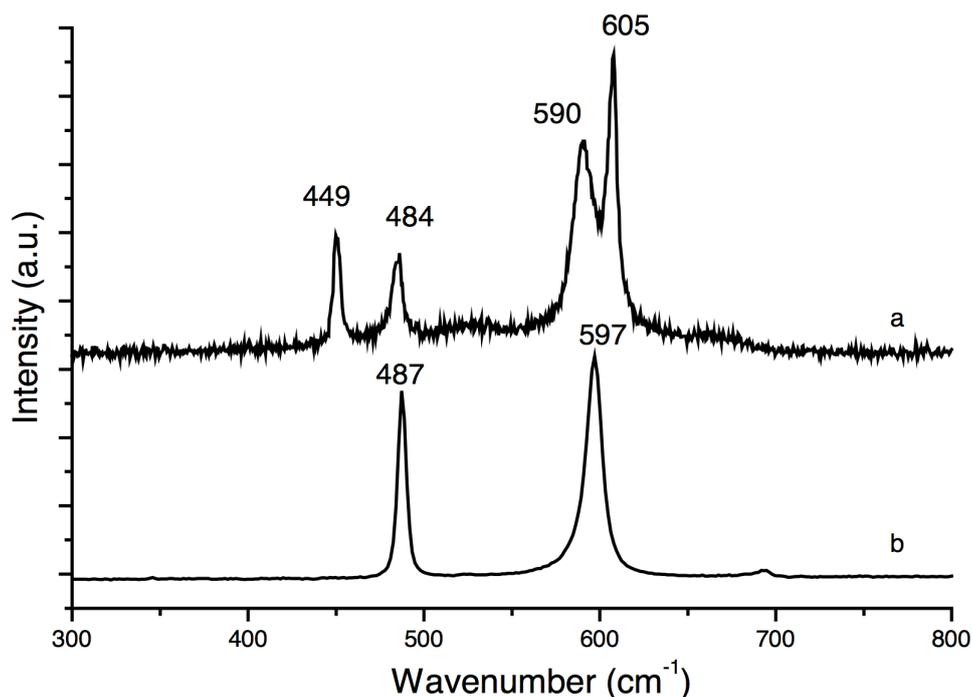


Figure II-4 : spectre Raman caractéristique d'un film LiCoO₂ Fd3m (a) et d'un film LiCoO₂ R-3m (b). Lors d'un mélange de phase, une déconvolution du spectre sera indispensable pour déterminer la contribution des composés cubique et rhomboédrique.

2.2.1.2. Propriétés électrochimiques.

Bien que les deux types de phases de LiCoO₂ puissent coexister au sein du même matériau d'électrode, leurs propriétés électrochimiques sont très nettement différentes. De nombreux auteurs ont déjà mis en avant ces comportements. La figure II-5, tirée des travaux de Garcia⁷⁰, montre bien, au travers de voltamogrammes, l'effet des structures cristalline sur l'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau hôte. Ici, LiCoO₂ basse température est caractérisé par une forte polarisation : les pics cathodique et anodique sont séparés par plus de 200 mV. Ces derniers sont situés respectivement à 3,45 V et 3,75 V. La phase haute température, pour sa part, affiche des potentiels de pics très proches (3,95 V), ainsi qu'un courant de pic plus important, démontrant la meilleure activité électrochimique d'une phase R-3m face à une phase Fd3m.

⁷⁰ B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, *J. Electrochem. Soc.*, 144, p. 1179 (1997).

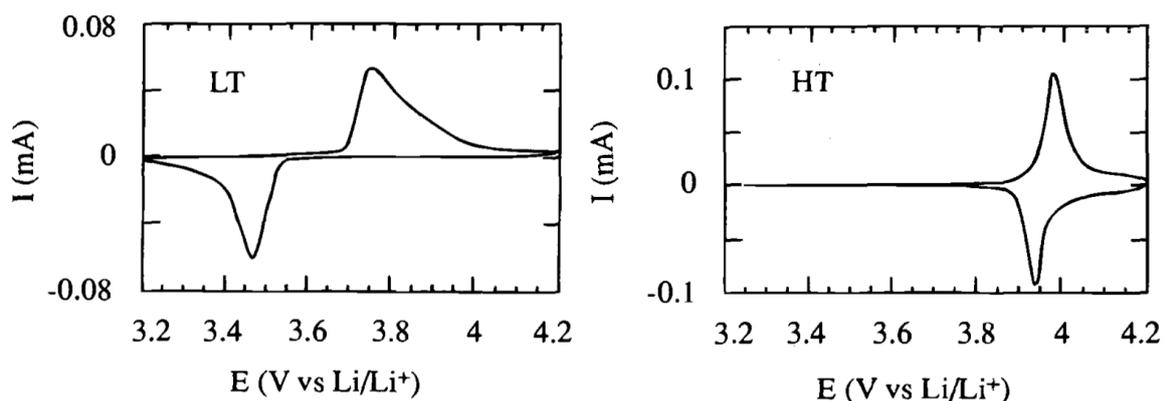


Figure II-5 : voltamogrammes caractéristique d'une électrode de LiCoO_2 composée d'une phase $Fd3m$ (LT) et $R-3m$ (HT).

Concernant l'utilisation du LiCoO_2 en couche mince, les études menées par Porthault et coll.⁷¹ résument d'ailleurs de manière très précise les évolutions en fonction du mélange de phase présent. En effet, c'est en combinant l'utilisation de la voltampérométrie cyclique et des analyses par Raman, que les auteurs ont attribués aux phases présentes les pics observés sur les voltamogrammes. En réalisant des électrodes à insertion à différentes températures, il est possible d'influer sur la proportion de phases cubiques et rhomboédriques dans la couche. Ils montrent (figure II-6) que l'accroissement de la part de structure $R-3m$ engendre une atténuation des pics correspondant à la phase cubique tout en affinant ceux appartenant à la phase hexagonale, démontrant une meilleure cristallinité du réseau mais aussi une meilleure réversibilité de l'insertion/désinsertion des ions lithium dans la matrice.

⁷¹ H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, et al., *Vibrational Spectroscopy*, **62**, p. 152 (2012).

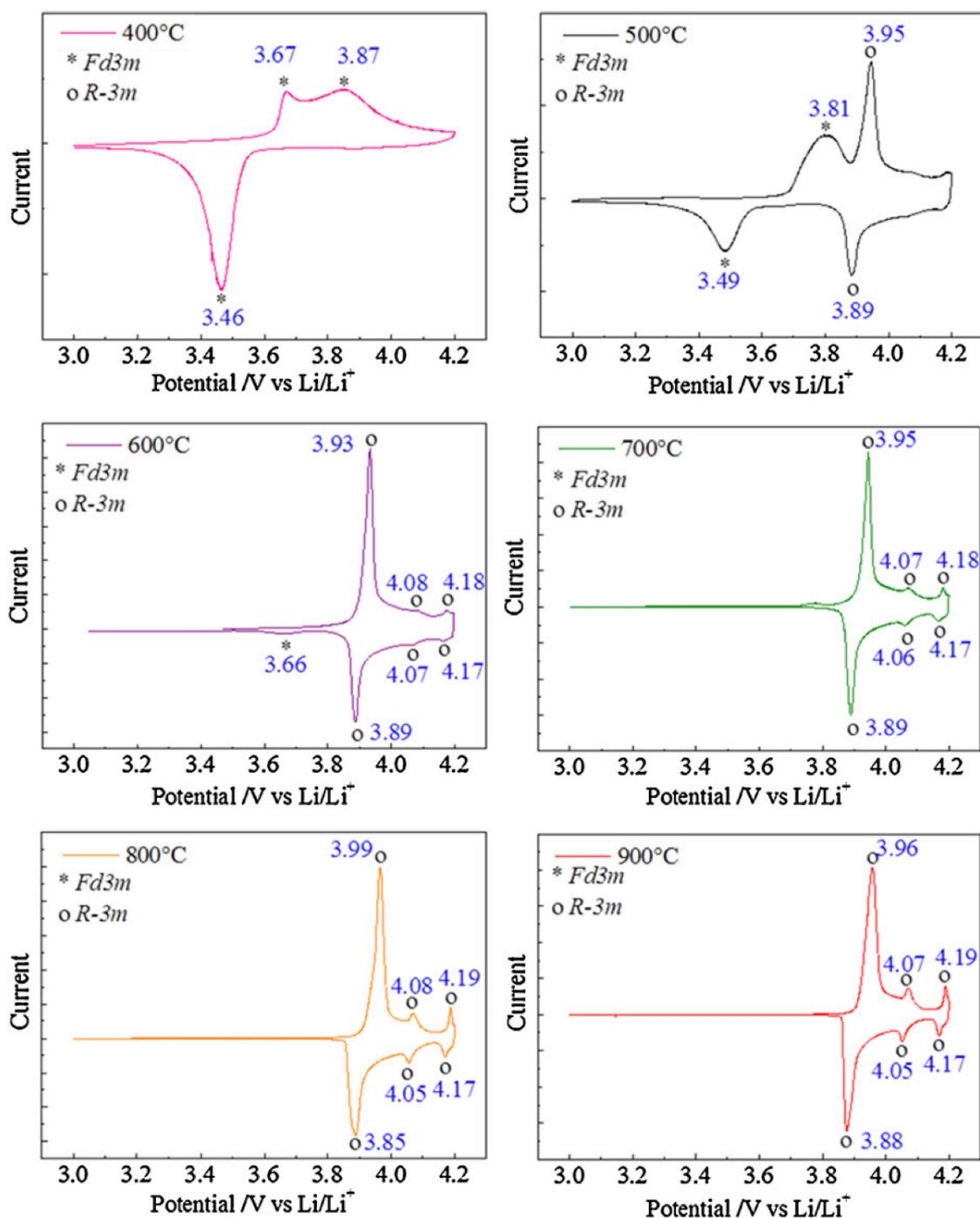


Figure II-6 : voltamogramme d'électrode de LiCoO_2 synthétisées à différentes températures. La part de phase R-3m augmente avec la température.

Dans la pratique, ce phénomène peut être en partie expliqué par l'architecture de la maille. En effet, il est facile d'imaginer que le désordre présent dans le LiCoO_2 spinelle apporte un effet négatif en créant des obstacles sur les chemins de diffusion du lithium. La structure cristalline d'une maille hexagonale de LiCoO_2 favorise naturellement l'intercalation des ions lithium par l'existence de larges plans de diffusion. L'interrogation qui découle de ce constat se porte alors sur l'impact de leur orientation préférentielle sur la diffusion ionique globale au sein de LiCoO_2 . Pour y répondre,

certain auteurs^{72,73} ont identifié quatre orientations préférentielles (figure II-7), puis sont parvenus à les obtenir de manière contrôlée en jouant sur les conditions de dépôt. D'après leurs résultats, une orientation en selon le plan (003) montrerait de meilleures performances en cyclage comparativement à une orientation selon (104). L'évolution des coefficients de diffusion a été déterminée par l'équipe de Xie par l'utilisation de GITT, PITT, EIS et CV. Ainsi, lors de la lecture du tableau II-1, référant l'ensemble de leurs résultats, il est possible d'observer qu'une orientation préférentielle selon (104) permet une meilleure diffusion du lithium qu'une orientation (003), et ceci pour toutes les techniques utilisées. La lecture de ces deux constatations peut alors paraître contradictoire. En effet, d'une part l'orientation (104) offre les meilleures propriétés de diffusion, mais d'autre part la cyclabilité obtenue avec cette orientation est moins bonne. Xia et coll. mais aussi Bates et coll⁷⁴, proposent une explication à ce phénomène : dans une orientation (003), les plans de lithium sont perpendiculaires au sens de la diffusion, par conséquent, celle-ci ne se ferait non plus au sein des grains de la couche, mais par l'intermédiaire des joints de grains. Les variations volumiques se déroulant essentiellement selon l'axe *c*, et donc perpendiculairement au substrat, auraient de plus faibles conséquences sur la cohésion de la couche, maintenant ainsi une meilleure réversibilité de l'insertion/extraction des ions lithium.

L'ensemble de ces données, permet ainsi d'établir un comportement électrochimique typique de LiCoO₂. Allié à la connaissance de la structure de la couche composant une EFL700A39, cela permettra de soutenir de manière forte les hypothèses comportementales qui seront émises dans ce manuscrit.

⁷² Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, *J. Power Sources*, **226**, p. 186 (2013).

⁷³ H. Xia, L. Lu, *Electrochimica Acta*, **52**, p. 7014 (2007).

⁷⁴ J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, and al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, p. 59 (2000).

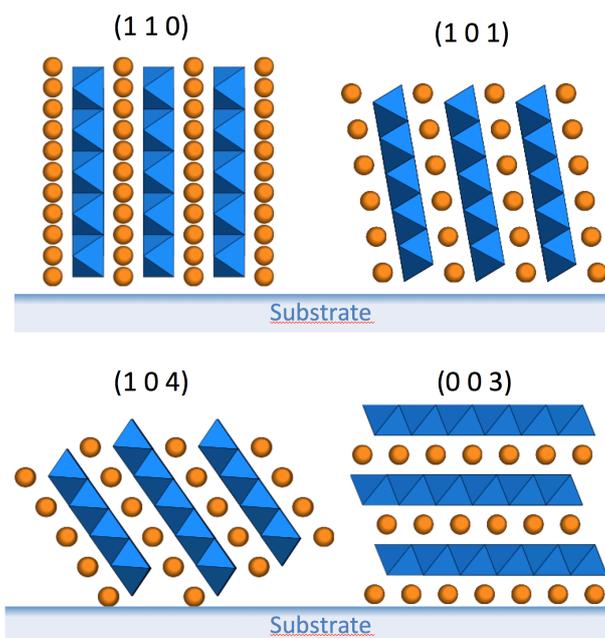


Figure II-7 : chemins de diffusion et d'intercalation des ions lithium dans une couche mince de LiCoO_2 en fonction de l'orientation de plans cristallins.

Tableau II-1 : Coefficient de diffusion en fonction de l'orientation préférentielle du LiCoO_2 ⁷⁵.

Pic DRX principal	D_{Li} par GITT ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)			D_{Li} par PITT ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
	(003)	(003/104)	(104)	(003)	(003/104)	(104)
$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$	$6,2 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_2$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
$\text{Li}_{0,8}\text{CoO}_2$	$6,4 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$6,8 \cdot 10^{-11}$
Pic DRX principal	D_{Li} par EIS ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)			D_{Li} par CV ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
	(003)	(003/104)	(104)	(003)	(003/104)	(104)
$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{Li}_{0,6}\text{CoO}_2$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$			
$\text{Li}_{0,7}\text{CoO}_2$	$7,4 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$			
$\text{Li}_{0,8}\text{CoO}_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$			

2.2.2. Dépôt en couches minces.

LiCoO_2 peut être synthétisé par diverses méthodes et sous différentes formes. Dans la majeure partie des accumulateurs Li-ion conventionnels utilisant ce matériau, celui-ci est présent sous forme de poudre et est synthétisé par l'intermédiaire de techniques sol-gel ou hydrothermale. Dans le cas des microbatteries EnFilm™, LiCoO_2 se présente sous forme de films minces réalisés par dépôts physiques sous vide (PVD). La pulvérisation cathodique à partir d'une cible de LiCoO_2 est certainement la technique la plus utilisée

⁷⁵ J. Xie, N. Imanishi, and al., *Solid State Ionics*, 179, p. 362 (2008).

pour élaborer ces couches minces. Cependant, la cristallinité de la couche est très dépendante des conditions de dépôts. Il a été démontré à maintes reprises^{76,77,78} qu'après une synthèse à température ambiante, la couche de LiCoO_2 se trouvait majoritairement amorphe ou sous sa forme $\text{Fd}3\text{m}$, ce qui est défavorable pour de bonnes performances ultérieures. Un recuit après dépôt est alors nécessaire pour ordonner la structure et obtenir la phase $\text{R-}3\text{m}$ électrochimiquement active. Les effets d'un tel procédé sont d'ailleurs visibles sur la figure II-6. Une autre méthode consiste à déposer le LiCoO_2 sur un substrat chauffé^{79,80} à haute température, permettant d'obtenir directement une phase relativement bien cristallisée. Actuellement, les dépôts d'électrodes positives des microbatteries EFL700A39 allient une combinaison de ces deux méthodes. Les conditions de dépôts précises sont confidentielles.

2.3. Caractérisations physiques et chimiques.

De multiples caractérisations ont été réalisées pour déterminer les caractéristiques physico-chimique de la couche de LiCoO_2 composant les microbatteries EnFilm™, et les comparer aux données relative au matériau de référence. Les résultats obtenus par différentes techniques sont discutés dans les paragraphes suivants.

2.3.1. Détermination de la cristallinité.

Comme décrit au paragraphe 2.2.1.1, la détermination des phases cristallines présentes dans la couche d'électrode positive peut être réalisée par l'intermédiaire de deux méthodes, chacune ayant leurs avantages et leurs limitations. La première est la diffraction des rayons X et la seconde la spectroscopie RAMAN, explicitées dans les paragraphes précédents. Les mesures ont été réalisées sur des couches déposées sur un substrat mica et d'épaisseur comprise entre 5 μm et 7 μm . Dans les deux cas, les résultats présentés en figures II-8 et II-9 confirment ceux obtenus dans la littérature et montrent bien l'effet d'un recuit sur la phase cristalline. En effet, l'échantillon de LiCoO_2 recuit présente majoritairement une phase $\text{R-}3\text{m}$, orienté préférentiellement selon le plan (003), alors que l'échantillon non recuit possède un mélange de phases $\text{R-}3\text{m}$ et $\text{Fd}3\text{m}$. Le spectre RAMAN d'une couche de LiCoO_2 recuite, quant à lui, possède bien les deux pics caractéristiques de la phase $\text{R-}3\text{m}$ à 500 et 600 cm^{-1} .

⁷⁶ C.L. Liao, K. Z. Fung, *J. Power Sources*, **182**, p. 263 (2009).

⁷⁷ W.S. Kim, *J. Power Sources*, **134**, p. 103 (2004).

⁷⁸ H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, et al., *Vibrational Spectroscopy*, **62**, p. 152 (2012).

⁷⁹ J.F. Whitacre, W.C. West, E. Brandon, B.V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, p. A1078 (2001).

⁸⁰ J. Pracharova, J. Pridal, J. Bludská, and al., *J. Power Sources*, **108**, p. 204 (2002).

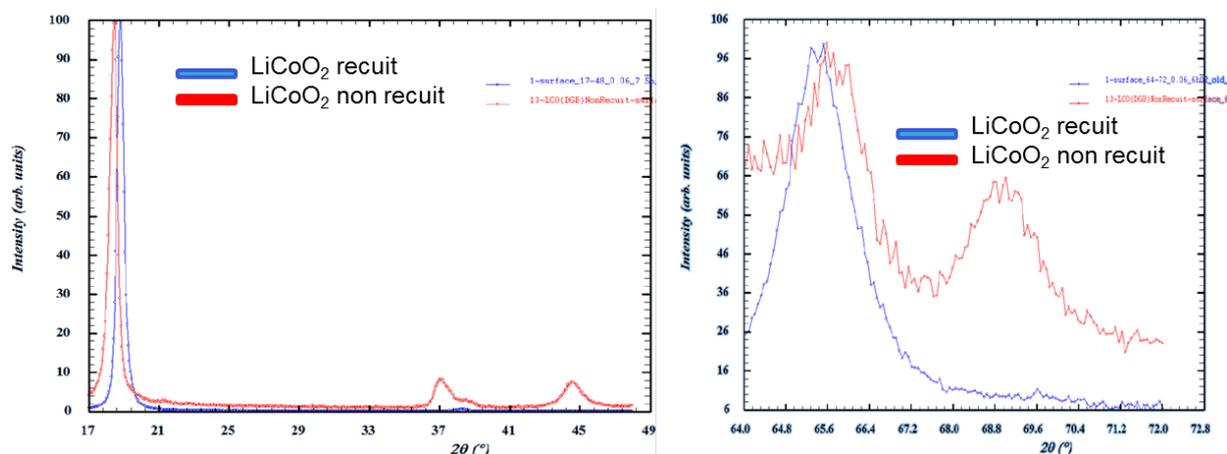


Figure II-8 : diagramme de diffraction de couches de LiCoO_2 recuite (bleu) et non recuite (rouge). L'échantillon non recuit présente des pics correspondant à une phase $Fd3m$. Ces pics disparaissent avec le recuit.

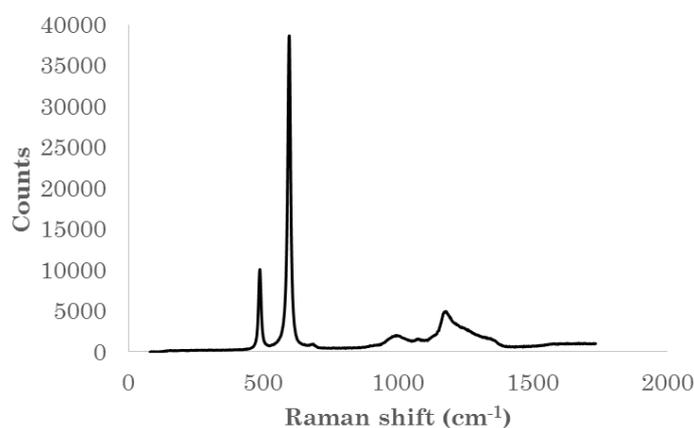


Figure II-9 : spectre RAMAN d'une couche de LiCoO_2 recuite cristallisée selon le groupe $R-3m$.

2.3.2. Mesures de rugosité.

La géométrie de la surface de la couche de LiCoO_2 doit être compatible avec le dépôt ultérieur de la couche d'électrolyte solide. Une rugosité trop importante pourrait ainsi induire un défaut de conformité du dépôt de l'électrolyte. De plus, les phénomènes capacitifs se déroulant dans cette zone d'interphase sont également susceptibles d'être modifiés. Pour estimer qualitativement l'état de surface des couches d'électrodes positives, des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées sur différentes couches de LiCoO_2 .

Dans le but d'obtenir des résultats comparables à ce qui pourrait être mesurable directement sur une microbatterie complète (s'il était possible de séparer les couches), les mesures AFM ne seront pas réalisées sur une couche de LiCoO_2 déposée sur un substrat orienté (type silicium), mais sur une couche déposée sur l'ensemble des matériaux qui la précèderaient dans une microbatterie complète. En effet, il est prévisible que la réalisation successive de dépôts a un effet notable sur la rugosité de

surface finale du matériau (effet planarisant de la surface, reprise de structure, croissance de défauts, ...). Ainsi, les mesures seront effectuées sur une structure mica/platine/LiCoO₂. Pour exploiter ces résultats, le logiciel libre Gwyddion⁸¹ a été utilisé. Outre le fait de pouvoir réaliser une reconstitution d'une surface en trois dimensions, à partir des données brutes issues de la mesure AFM, ce logiciel est capable de calculer la valeur de nombreux paramètres tels que la rugosité arithmétique, la rugosité quadratique et la surface développée qui seront utilisées et décrites dans la suite de ce travail.

La reconstitution 3D de la surface d'une couche d'oxyde de cobalt lithié après recuit et synthétisée sous des conditions standard de dépôts est présentée sur la figure II-10. Cette dernière, ainsi que le profil topographique (figure II-11), révèle une surface très escarpée avec une forte concentration de pics. L'extraction des données de rugosités, synthétisées dans le tableau II-2, montre bel et bien de fortes amplitudes d'altitude entre les pics et les vallées. En effet, ces derniers peuvent atteindre 445 nm, ce qui pour une couche de 6 μm , représente environ 8% de l'épaisseur totale. Les principales conséquences de ces variations d'amplitudes seront d'une part, une forte incertitude dans l'épaisseur de la couche, et d'autre part, une valeur de surface développée beaucoup plus importante que celle de la surface projetée. Ici, celle-ci est environ 3 fois plus grande que la surface sur laquelle la mesure a été effectuée. Ce qui signifie au final, que la surface d'échange entre l'électrode positive et l'électrolyte sera potentiellement multipliée par un facteur 3.

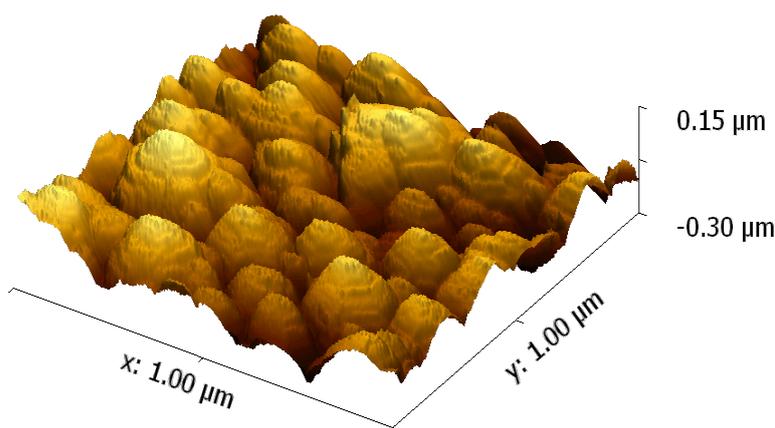


Figure II-10 : Profil AFM de la surface d'une couche de LiCoO₂ d'épaisseur 6 μm .

⁸¹ <http://Gwyddion.net>, logiciel modulaire pour mesures analyse SPM (Scanning Probe Microscopy).

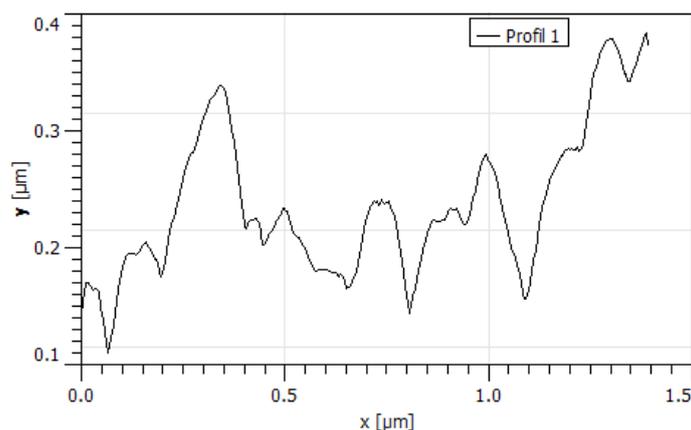


Figure II-11 : évolution topographique de la surface d'une couche de LiCoO_2 . (Extraction depuis le profil AFM).

Tableau II-2 : données statistiques de la surface d'une couche de LiCoO_2 . (Extraction depuis le profil AFM).

Rugosité moyenne	56,2 nm
Rugosité RMS	68,5 nm
Amplitude Max	445 nm
Amplitude moyenne	238 nm
Surface développée	2,83 μm^2
Surface réelle	1 μm^2

2.3.3. Mesures de résistivité de surface.

Parallèlement aux études topographiques par microscopie à force atomique, des mesures de résistivité de surface ont été réalisées grâce à un AFM à pointe conductrice. Ici, en plus de mesurer les variations d'altitude, la pointe va enregistrer la résistivité de surface du matériau étudié. Les résultats obtenus sur les deux échantillons étudiés sont sensiblement différents. En effet, ces mesures ont été effectuées d'une part sur une couche de LiCoO_2 utilisée dans une EFL700A39, recuite à haute température, et d'autre part, sur une couche de LiCoO_2 contenant une part importante de phase cubique, après un recuit à basse température. L'échantillon 2 présente une résistivité de surface bien plus homogène que l'échantillon 1, dans lequel les joints de grains ressortent sous forme de zones plus blanches, moins conductrice. La présence de joints de grains plus nombreux et plus épais, est mise en évidence sur le film recuit et mieux cristallisé. Les images correspondantes à ces expériences sont rassemblées sur la figure II-12. Dans les deux cas, les joints de grains se caractérisent par une résistance plus importante, ce qui pourrait éventuellement créer des barrières physiques à la diffusion du lithium.

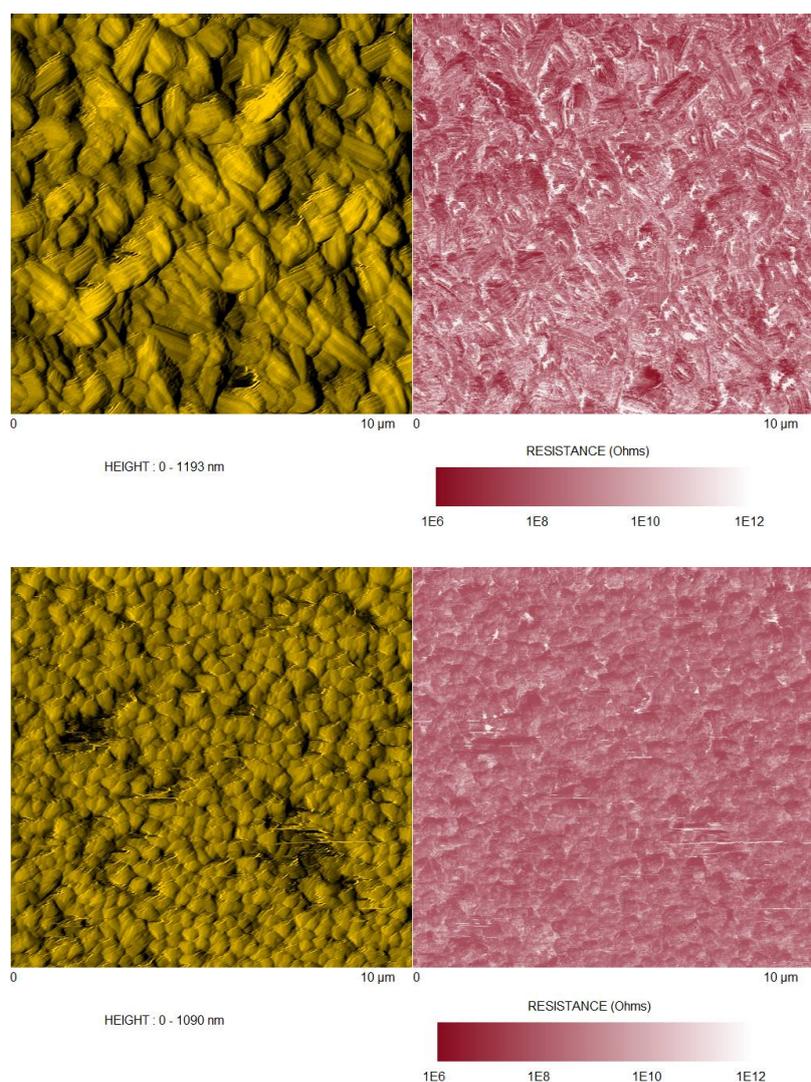


Figure II-12 : Imagerie AFM contact (gauche) et AFM conducteur (droite) d'une couche de LiCoO_2 standard (a) et d'une couche contenant une grande part de phase cubique (b).

2.3.4. Microscopie électronique à balayage.

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une meilleure connaissance de la structure interne d'une couche de LiCoO_2 . Les images obtenues pour une microbatterie sortie de fabrication et une batterie cyclée sont présentées sur la figure II-13. Celles-ci sont similaires, cependant une couche plus contrastée semble être présente à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, et devient encore plus apparente après cyclage de la microbatterie. La croissance colonnaire de LiCoO_2 est parfaitement visible ainsi que la présence de cavités au sein même de la couche. La mise en parallèle de ces observations avec les résultats obtenus par AFM conducteur permet de confirmer la présence de ces joints de grains entre les colonnes et d'une zone électroniquement plus résistive à ce niveau. La nature de cette couche interfaciale et son processus de formation sont plus difficiles à déterminer. Cette couche peut provenir

d'interactions chimiques entre le LiCoO_2 et le LiPON dégradant l'interface, ou encore d'une zone plus ou moins riche en lithium. Des analyses de composition chimique seraient plus adaptées afin de bien appréhender cette interface, telles que des analyses SIMS ou XPS, permettant d'obtenir des profils de compositions en fonction de l'épaisseur de la couche. La structure de la batterie ainsi que les contraintes atmosphériques n'ont, jusqu'ici, malheureusement pas permis la mise en œuvre de tels procédés. En effet, la présence de lithium métallique dans la cellule impose des analyses sous atmosphère contrôlée car la cellule ne peut pas être mise à l'air entre une coupe et l'appareil d'analyse chimique, sous peine de fortement modifier la structure chimique des couches.

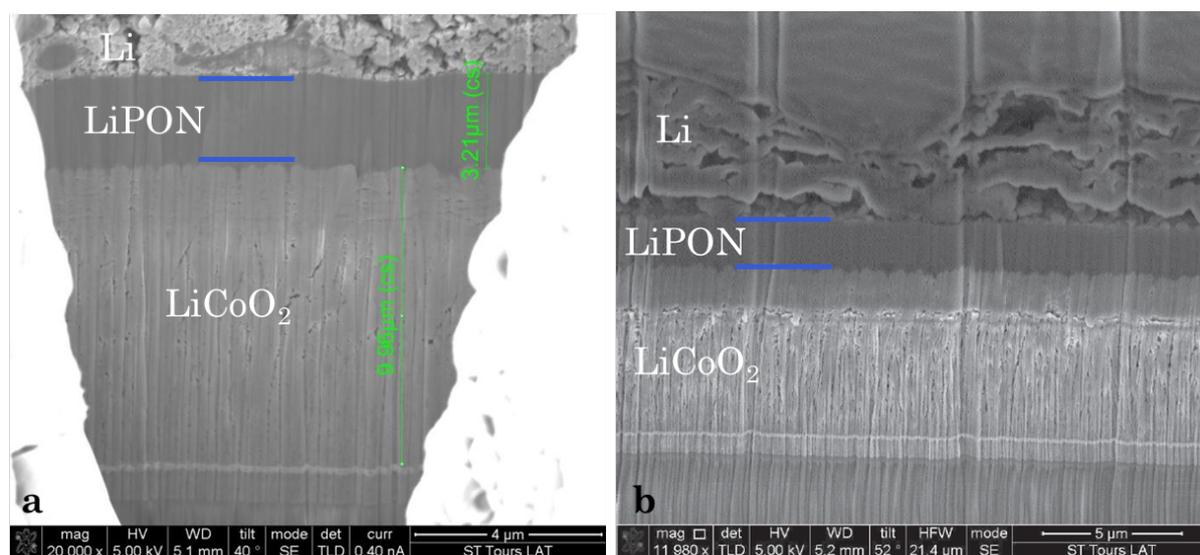


Figure II-13 : microphotographie d'une coupe d'une microbatterie sortie de fabrication (a) et cyclée (b). Dans les deux cas, la couche de LiCoO_2 semble contenir deux couches avec des contrastes différents.

2.3.5. Mesures de porosité.

La porosité ouverte des couches de LiCoO_2 est évaluée grâce à une mesure par adsorption physique BET. Par l'intermédiaire de l'utilisation d'un gaz léger (azote), cette technique permet de déterminer la surface spécifique d'un échantillon ainsi que le volume et la distribution de la porosité ouverte. Pour ce faire, les échantillons sont placés dans un tube plongé dans un vide primaire. Le gaz est ensuite injecté et la variation de pression, correspondant à l'adsorption du gaz dans les pores, est mesurée. Les mêmes mesures sont réalisées lors de la désorption du gaz. Cependant, dans ce cas, une hystérésis apparaît et permettra notamment de déterminer la distribution de taille de pores.

Ainsi, la figure II-14 présente les diagrammes BET d'une couche de LiCoO_2 standard (R-3m), et une couche majoritairement composée de phase Fd3m. Sur ces diagrammes, la droite noire correspond au cas « idéal » où la couche analysée ne serait pas poreuse. La

courbe rouge est quant à elle le résultat de l'adsorption d'une monocouche d'atomes d'azotes sur la couche analysée. Ainsi, l'écart entre les deux courbes permet de remonter au volume poreux de la couche par l'intermédiaire de l'équation BET.

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{p_0}{p}\right)-1\right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{v_m c'} \quad \text{Eq. II.1}$$

Avec :

- p : pression d'équilibre.
- p_0 : pression de saturation.
- v : volume de gaz adsorbé.
- v_m : volume de la monocouche adsorbé.
- c : constante BET.

Les résultats montrent que les tailles de pores ouvertes sont sensiblement les mêmes et se situent aux alentours de 8 nm. Cependant, cette technique montre ses limitations dans le fait que la mesure se fait sur une couche mince, avec peu de matière et donc peu de surface disponible. La précision de la mesure s'en trouve alors affectée.

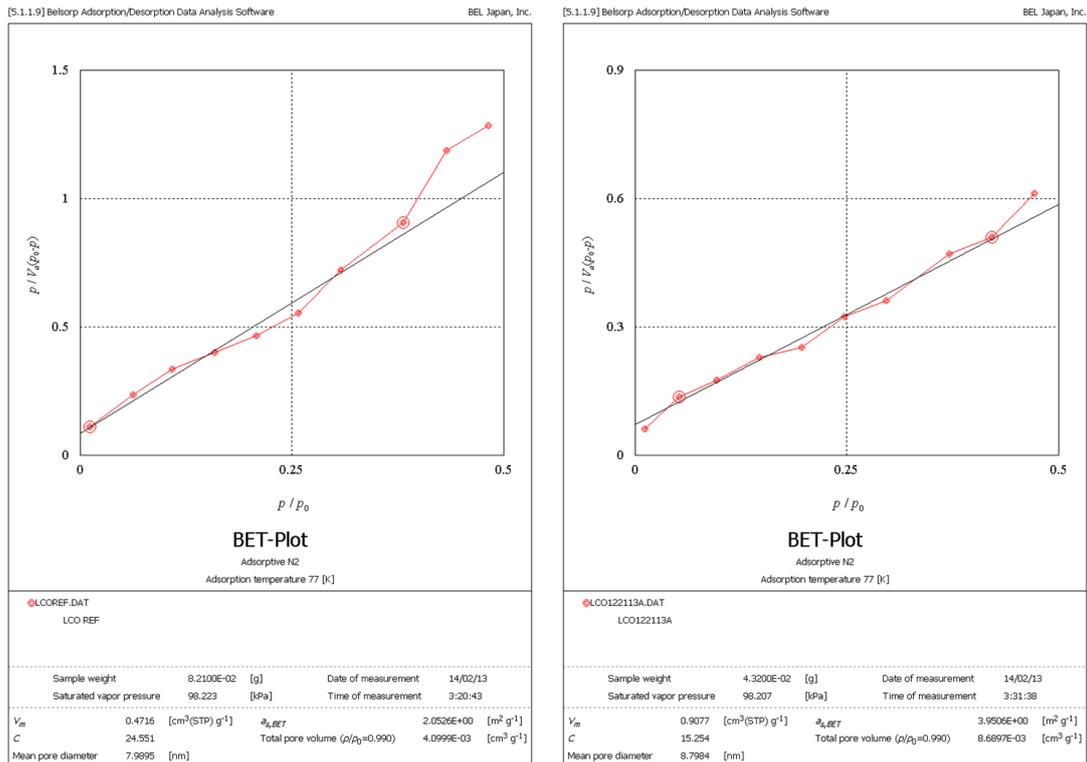


Figure II-14 : diagramme d'adsorption BET d'une couche de LiCoO₂ orienté selon le groupe R-3m (gauche) et Fd3m (droite).

3. La couche de LiPON : électrolyte.

3.1. Historique : Matériaux d'électrolytes solides pour microbatteries.

Dans un accumulateur, le rôle de l'électrolyte, qu'il soit liquide ou solide, est d'assurer le transport des ions lithium d'une électrode à l'autre. Pour cela, il doit posséder une excellente conductivité ionique, pour favoriser la migration du lithium, tout en minimisant sa conductivité électronique, pour éviter le passage des électrons et donc éviter les phénomènes d'autodécharge. Il doit, de plus, avoir une fenêtre de stabilité électrochimique compatible avec les potentiels de fonctionnement de l'accumulateur et ne pas être altéré par son fonctionnement. La principale particularité des microbatteries EnFilm™ repose dans le fait que cet électrolyte n'est pas liquide mais constitué d'une couche mince solide. Avec l'essor du développement de ce type de micro-sources, les recherches sur la conception d'un électrolyte solide performant ont aussi clairement été accrues. Parmi celles-ci, il est possible de noter l'émergence des verres conducteurs ioniques. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être déposés sous forme de films minces par des techniques de PVD tout en offrant une très bonne compatibilité mécanique et chimique avec les matériaux d'électrodes. Dans l'ensemble, ces électrolytes sont composés d'une molécule formatrice de réseau telle que des oxydes ou des sulfures (SiO_2 , B_2O_3 , SiS_2 , P_2O_5 , ...), couplée à des modificateurs de réseau (Li_2S , Li_2O , ...), un sel dopant peut être aussi ajouté à la matrice (LiI , Li_2SO_4)⁸². En utilisant la pulvérisation cathodique pour la réalisation des couches minces d'électrolyte solide, l'obtention d'un matériau amorphe est généralement observée. La nature désordonnée de ce type de structure, ainsi que l'absence de joints de grains, vont induire une isotropie de la diffusion ionique dans toute la couche. Cependant, le fait d'être cloisonné dans un domaine vitreux, donc peu mobile, va limiter la quantité d'ions lithium pouvant participer à cette diffusion. Ainsi, de manière générale, la conductivité ionique de ces matériaux va dépendre à la fois de leur concentration globale en ions lithium mobiles et de leur mobilité dans le réseau vitreux.

C'est dans les années 1980 que les premiers électrolytes solides $0.6[0.6\text{B}_2\text{O}_3 \ 0.4\text{Li}_2\text{O}].0.4\text{Li}_2\text{SO}_4$ firent leur apparition dans des microbatteries TiS_2/Li . Cette composition permet d'obtenir une conductivité ionique de $2.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. En augmentant la teneur en lithium de ce type d'électrolyte (LiBSO), il a été possible

⁸² A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, and al., *Techniques de l'ingénieur*, D3-342v2 (2009).

d'améliorer sa conductivité ionique jusqu'à des valeurs proches de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ⁸³. Depuis, les études portant sur le développement de couches minces d'électrolytes se sont multipliées et ont données naissance à cinq grandes familles aux performances assez proches. Le tableau II-3 résume brièvement leurs propriétés.

Tableau II-3 : propriétés des grandes familles d'électrolytes solides

Famille d'électrolyte	σ à 25°C (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)
LiSiPON ⁸⁴	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,48
LiSON ⁸⁵	$2 \cdot 10^{-5}$	0,47
LiPO ⁸⁶	$0,07 \cdot 10^{-6}$	0,84
LiPON ⁸⁷	$3 \cdot 10^{-6}$	0,54

3.2. Description du composé.

3.2.1. Données bibliographiques.

Parmi ces grandes familles d'électrolytes, le plus communément utilisé dans le cadre des microbatteries est le LiPON. Les premières recherches portant sur ce matériau sont attribuées à Bates et son équipe. Au début des années 1990, ces derniers ont en effet observés que l'ajout d'atomes d'azote en substitution de l'oxygène dans le réseau vitreux permettait une amélioration des performances d'un facteur 30 à 50 des électrolytes de type LiPO. Depuis, les études portant sur cet électrolyte se sont multipliées. La littérature montre l'existence d'une multitude de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, avec des gammes de composition comprises entre 2,6 et 3,5 pour x, 1,9 et 3,8 pour y et de 0,1 à 1,3 pour z^{88,89,90,91}. De manière générale, ces publications mettent en avant l'augmentation de la conductivité ionique avec la proportion d'azote dans le réseau. Fleutot et ses collaborateurs⁹² ont d'ailleurs attribués ces propriétés à la formation de deux types de liaisons phosphore-azote en lieu et place de certaines liaisons phosphore-oxygène. Ainsi, les atomes d'hydrogène se substituent à des atomes d'oxygène pontants (–O–) et d'autres

⁸³ K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, and al., *Solid State Ionics*, **160**, p. 51 (2003).

⁸⁴ S.J. Lee, J.H. Sohn, H.W. Lee, and al., *J. Power Sources*, **123**, p. 61 (2003).

⁸⁵ K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, and al., *Electrochemical and Solid State Letter*, **7**, p. A256 (2004).

⁸⁶ J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and al., *Solid States Ionics*, **53**, p. 647 (1992).

⁸⁷ X. Yu, J.B. Bates, J.G.E. Jellison, and al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, p. 524 (1997).

⁸⁸ J.B. Bates, N.J. Neudecker, G.R. Gruzalski, and al., *J. Power Sources*, **43**, p. 103 (1993).

⁸⁹ N.S. Roh, S.D. Lee, H.S. Kwon, *Ser. Mater.*, **42**, p. 43 (1999).

⁹⁰ C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, and al., *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, p. A14 (2002).

⁹¹ H. Park, S. Nam, Y. Lim, K. Choi, and al., *J. Electroceram.*, **17**, p. 1023 (2006).

⁹² B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **206**, p. 72 (2012).

non pontants (=O) (figure II-15). Ce phénomène induit une formation de liaisons pontantes entre l'oxygène et le lithium, réduisant le nombre d'ions lithium mobiles, mais la diminution des chaînes phosphatées, provoquée par les substitutions azote/oxygène, permet une meilleure mobilité de ces ions.

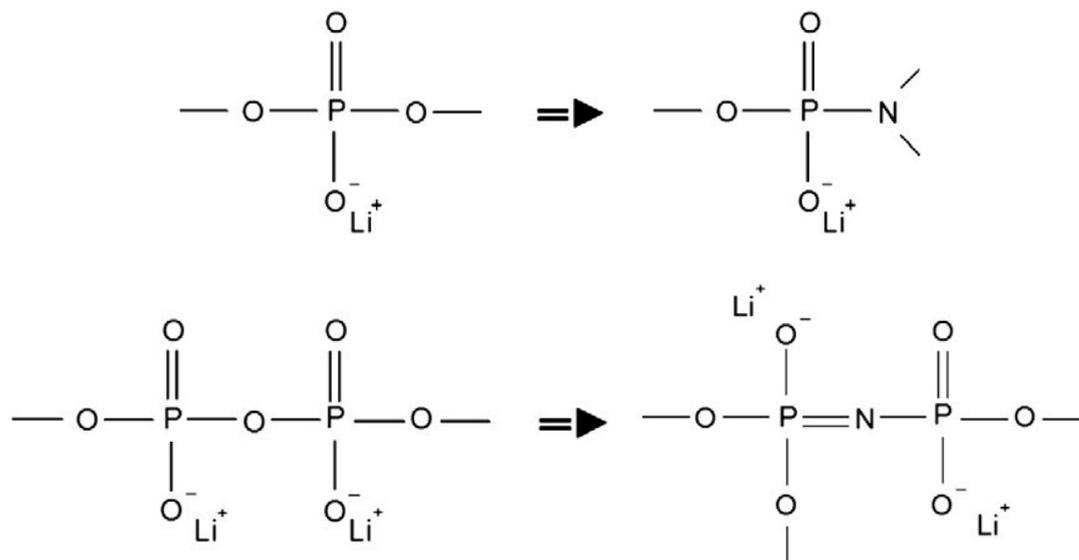


Figure II-15 : Structure du LiPON avant et après les substitution oxygène / azote⁹³.

En plus de ses très bonnes propriétés de mobilité ionique, ce matériau présente une gamme de stabilité en potentiel comprise entre 0 et 5,5 V ainsi qu'une résistivité électronique supérieure à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces caractéristiques offrent alors une bonne compatibilité de ce composé avec les potentiels de fonctionnement des microbatteries EnFilm™ et induisent aussi une autodécharge très faible, inférieure à 5% par an. Enfin, bien que ne contenant pas de lithium à l'état métallique, le LiPON dispose d'une certaine réactivité chimique avec l'humidité présente dans l'air ambiant. L'équipe de Nimisha⁹⁴ a en effet démontré que dans ces conditions, la conductivité ionique diminuait drastiquement. Parallèlement à ceci, une formation de nodules contenant du LiOH, Li₂O et Li₂CO₃ se produit avec une augmentation de la porosité de la couche d'électrolyte. Ceci impose donc un contrôle de l'atmosphère dès les premières phases de fabrication, ainsi qu'une encapsulation quasi immédiate.

3.2.2. Dépôt en couches minces.

Pour la réalisation de couches minces de LiPON, de nombreuses publications font références à des dépôts assistés par faisceau d'ions IBAD⁹⁵ (Ion Beam Assisted

⁹³ B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, and al., *Solid State Ionics*, **186**, p. 29 (2011).

⁹⁴ C.S. Nimisha, G. Mohan Rao, N. Munichandraiah, and al., *Solid State Ionics*, **185**, p. 47 (2011).

⁹⁵ F. Vereda, R.B. Goldner, T.E. Haas, P. Zerigian, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, p. A239 (2002).

Deposition), des dépôts par laser pulsé PLD⁹⁶ (Pulsed Laser Deposition) ou par évaporation à faisceau d'électrons⁹⁷. Cependant, tout comme les autres couches actives de la microbatterie, le LiPON est déposé sous vide par pulvérisation cathodique radiofréquence. En effet, cette technique est préférée aux autres procédés de PVD pour sa bonne répétabilité dans le dépôt des matériaux multicomposants, ainsi que ses capacités à former des couches denses et adhérentes. Le film mince est réalisé à partir d'une cible obtenue par frittage d'une poudre de Li₃PO₄. Le composé LiPON est obtenu en ajoutant un gaz réactif d'azote durant le dépôt. Il sera alors possible de contrôler la concentration d'azote ajoutée dans le réseau vitreux en faisant évoluer sa pression partielle dans l'enceinte. Cette technique permet d'obtenir un film totalement amorphe et homogène en composition.

3.3. Caractérisations physiques et chimiques.

3.3.1. Mesures de rugosité.

Tout comme la couche de LiCoO₂, la rugosité de surface du LiPON dépend des couches sous-jacentes. Dans une microbatterie, le dépôt de LiPON s'effectue sur l'empilement : LiCoO₂, platine, mica. Dans ce cas, la surface du LiPON va jouer un rôle très important quant à la qualité de l'interface électrolyte/électrode négative. Par conséquent, toujours dans le but d'observer une surface de couche semblable à ce qui pourrait être visible dans une microbatterie EnFilmTM, les mesures de rugosités ont été réalisées par AFM sur des cellules possédant une architecture de type mica/platine/LiCoO₂/LiPON.

Les résultats obtenus sont ainsi consignés sur les figures II-16 et II-17, affichants respectivement une reconstitution en trois dimensions de la surface du LiPON, et un profil topographique d'une ligne transversale. De prime abord, ces résultats traduisent la présence d'une surface très vallonnée. Cependant, l'analyse des données topographiques montre que les différences d'altitudes entre les points hauts et les points bas ne sont que de 100 nm au maximum et que la rugosité moyenne de seulement 18,3 nm. Dans le cas analysé, la couche mesure environ 4 µm, par conséquent l'amplitude des pics ne représente que 2,5% de l'épaisseur totale, laissant entrevoir une surface développée très proche de la surface initiale de mesure. L'ensemble de ces données statistiques est rassemblé sur le tableau II-4. Enfin, la comparaison des données concernant les couches de LiCoO₂ et de LiPON, met en avant une diminution significative de la rugosité de cette

⁹⁶ S. Zhao, Z. Fu, Q. Qin, *Thin Solid Films*, 415, p. 108 (2002).

⁹⁷ W.Y. Liu, Z.W. Fu, C.L. Li, Q.Z. Qin, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, p. J36 (2004).

dernière par rapport à celle de la couche de LiCoO_2 sous-jacente et donc l'effet planarisant du dépôt de l'électrolyte solide. En effet, la nature amorphe de l'électrolyte permet d'éviter une croissance selon des orientations préférentielles. Par conséquent, le dépôt suit la surface de la couche qui la précède en amplifiant ses défauts, ces derniers vont à terme fusionner entre eux et laisser place à une surface d'aspect vallonné mais beaucoup plus lisse que la couche précédente.

Tableau II-4 : données statistiques de la surface d'une couche de LiPON.

Rugosité moyenne	18,3 nm
Rugosité RMS	22,4 nm
Amplitude Max	103 nm
Amplitude moyenne	55 nm
Surface développée	25,2 μm^2
Surface réelle	25 μm^2

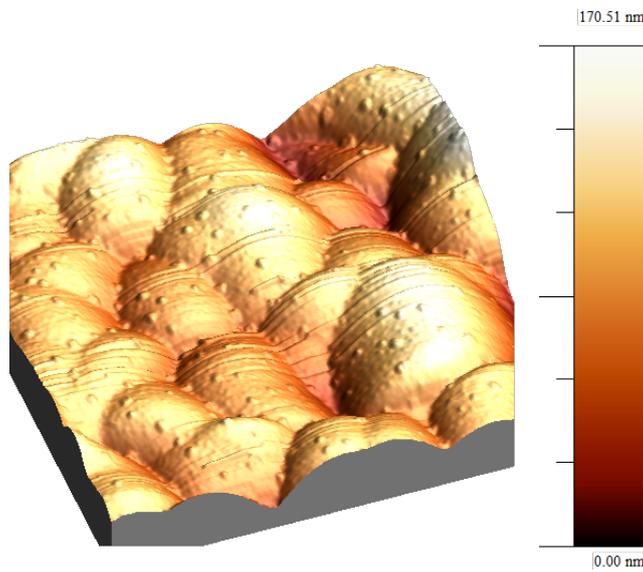


Figure II-16 : reconstitution 3D de la surface d'une couche de LiPON. La mesure est réalisée sur un carré de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

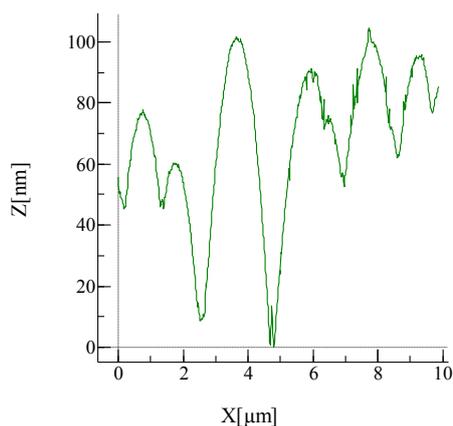


Figure II-17 : évolution topographique de la surface d'une couche de LiPON.

3.3.2. Caractérisation par spectroscopie XPS.

La structure du LiPON a été examinée par spectroscopie XPS sur une base d'empilement mica/platine/LiCoO₂/LiPON. Cette technique permet en effet d'obtenir des informations sur le type de liaisons présentes mais aussi sur la concentration de chaque élément en extrême surface du matériau. Ainsi, les pics de cœur N1s, O1s, P2p (figure II-18), montrent que les atomes d'azote sont majoritairement dans des environnements de type $-N<$ et $-N=$, bi- ou tri-coordinnés, les atomes d'oxygène sont présent pour leur part dans trois types d'environnements: $P=O$, $P-O-P$ et $Li^+ \dots O-P$, enfin les atomes de phosphore donnent lieu à un seul pic correspondant aux environnements $P-O-P$ et PO_4^{3-} . De plus, l'analyse élémentaire (tableau II-5) permet de déduire une estimation de la formule chimique de l'électrolyte : $Li_{2,06}PO_{3,05}N_{0,53}$. Il est enfin à noter que l'ensemble des résultats obtenus est en accord avec les références bibliographiques décrites précédemment.

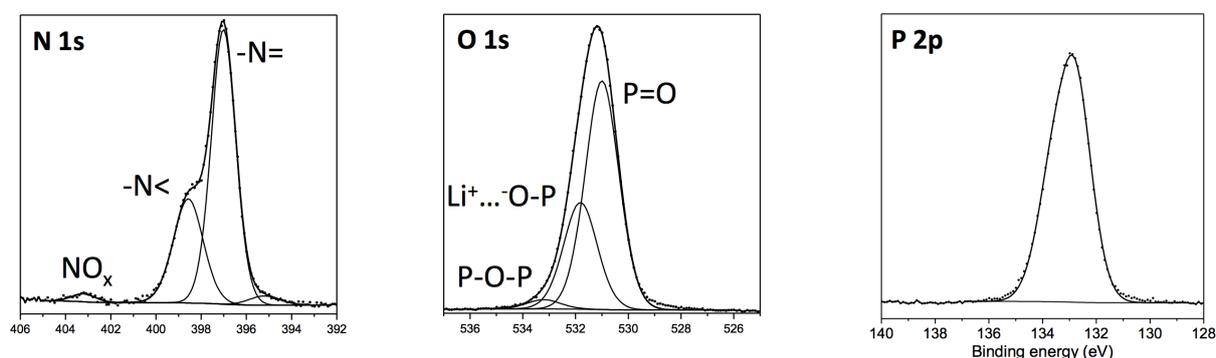


Figure II-18 : pics de coeur d'une analyse XPS d'une couche de LiPON (analyse IPREM de Pau pour Tours 2015).

Tableau II-5 : Tableau de quantification élémentaires du LiPON (analyse IPREM de Pau pour Tours 2015).

Nom	Position	% Conc.	% Tot.	Rapport conc.
C 1s	285,0	8,2	14,3	
C 1s	288,9	3,6		
C 1s	289,9	2,5		
Li 1s	55,3	26,7	26,7	$Li/P = 2,06$
P 2p _{3/2}	132,8	8,6	12,9	$P = 1$
P 2p _{1/2}	133,7	4,3		
O 1s	531,0	26,1	39,4	$O/P = 3,05$
O 1s	531,8	12,2		
O 1s	533,2	1,1		
N 1s	395,2	0,2	6,9	$N/P = 0,53$
N 1s	397,0	4,5		
N 1s	398,6	2,1		
N 1s	403,2	0,1		

3.4. Caractérisations électriques.

3.4.1. Cellule électrochimique.

Dans le but de comprendre le comportement global d'une microbatterie, il est indispensable de connaître les caractéristiques électriques de l'électrolyte utilisé. Dans cette optique, il s'avère que la couche unitaire d'oxynitride de phosphore lithiée (LiPON) est très certainement l'une des plus faciles à caractériser avec précision. Pour ce faire, des cellules de type Métal-Isolant-Métal (MIM) sont réalisées. De manière générale, le métal utilisé devra être exempt de toute réactivité électrochimique afin de ne pas perturber la mesure. C'est pourquoi le platine a été adopté pour la conception de toutes les MIM testées dans cette étude. L'isolant (électronique), pour sa part, représente l'électrolyte solide à caractériser. Ainsi, les cellules électrochimiques complètes auront l'architecture présentée sur la figure II-19. Dans ce cas, la structure est dite à électrodes bloquantes car les deux électrodes de la cellule n'offrent aucune possibilité de réactions électrochimiques lors de l'application d'une charge en courant ou en potentiel. Seule une migration des ions lithium avec une accumulation de charges plus ou moins importante au niveau des interfaces métal/électrolyte pourra être observée.

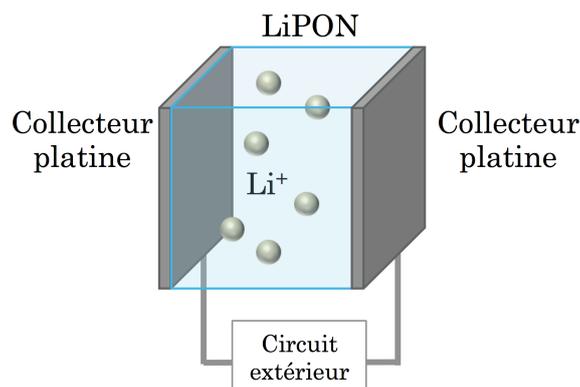


Figure II-19 : architecture d'une cellule MIM utilisée pour la caractérisation électrochimique du LiPON.

3.4.2. Conductivité électronique.

Comme précisé dans le paragraphe 3.1, le LiPON doit être un très bon isolant électronique. La détermination de cette conductivité extrêmement faible est obtenue par une mesure potentiostatique : une différence de potentielle est maintenue jusqu'à une stabilisation du courant résiduel. En régime stationnaire, seul les électrons contribuent à ce courant. La conductivité électronique est donc calculée avec l'équation suivante :

$$\sigma_e = \frac{e \times I}{S \times dE} \quad \text{Eq. II.2}$$

Avec :

- e : l'épaisseur d'électrolyte.
- S : la surface de l'électrolyte.
- I : L'intensité mesurée à t infini.
- dE : la différence de potentiel appliquée.

En pratique, un potentiel fixe de 4,2 V est appliqué aux bornes de la MIM. Le courant est ensuite mesuré sur une longue période jusqu'à stabilisation de ce dernier. La valeur de courant résiduel est alors assimilée au débit d'électrons dans le matériau isolant et considérée comme I à t infini. La réponse typique à une telle sollicitation est présentée sur la figure II-20.

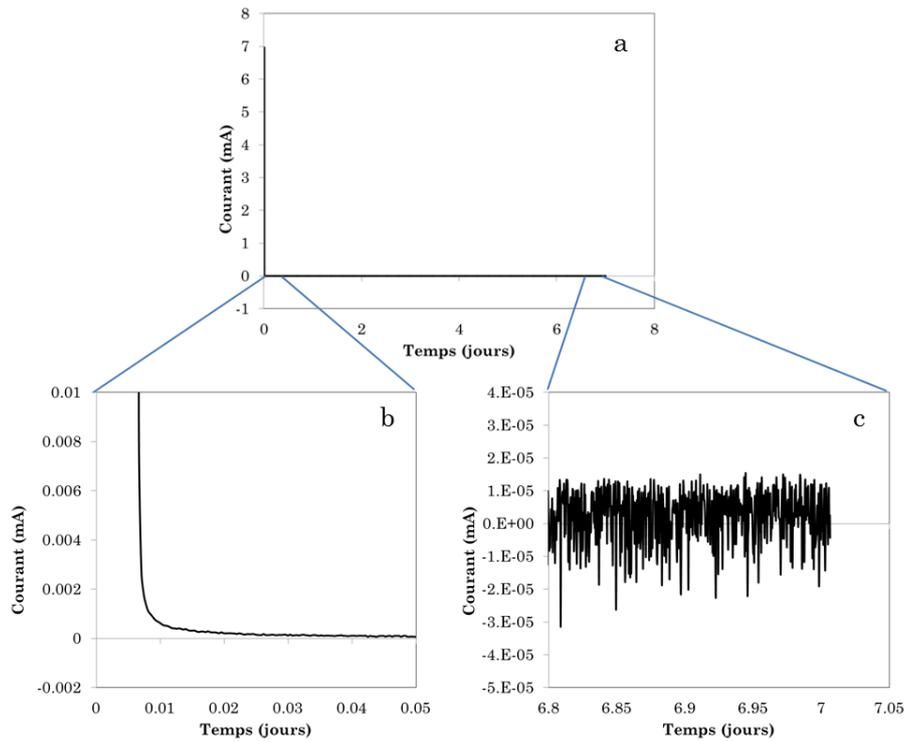


Figure II-20 : mesure de conductivité électronique d'une MIM. (a) présente le signal global, (b) et (c) sont des zooms sur les portions de démarrage et d'arrêt.

Il est alors possible d'observer deux comportements dans le signal global (II-20). La première partie (II-20b) comporte à la fois la chute ohmique, provoquée par la résistance électrique du LiPON, et les phénomènes de déplacements des charges mobiles (électrons et ions Li^+). Au fur et à mesure, le mouvement des ions s'atténue et le courant issu du déplacement électronique devient majoritaire pour atteindre un niveau stable (II-20b). Cependant, cette technique de mesure souffre du manque de précision de l'appareillage utilisé. En effet, le VMP3 est certifié pour des mesures de gammes de courant comprises entre $10 \mu\text{A}$ et 400 mA . Or, dans le cas de ce type d'expérience, l'intensité atteint des valeurs de l'ordre du nano ampère, bien en deçà de la précision de l'appareillage. Il existe tout de même une option « low current » disponible chez le fournisseur, l'acquisition de données avec un tel système a permis une meilleure précision à faible courant. En effet après 168 heures d'analyse, le courant a été stabilisé à 8 nA , pour le seul échantillon étudié. Connaissant les limites d'utilisation de cette technique, il est tout de même possible d'estimer une valeur haute de la conductivité électronique du LiPON. Pour se faire, une première solution consiste à mesurer la pente moyenne sur le dernier tiers de l'expérience et d'en déduire la valeur « estimée » de I à la fin de l'expérience. Une régression linéaire permet d'obtenir l'équation $y = ax + b$ suivante :

$$y = -3.10^{-7}x + 4.10^{-6} \quad \text{Eq. II.3}$$

En extrapolant cette équation pour $x = 7$ jours, il est possible de déterminer un courant final de 2.10^{-6} mA. Cependant, le coefficient de corrélation associé est particulièrement mauvais, démontrant la forte incertitude associée à la valeur. La seconde solution possible vis à vis du « bruit » présent dans la mesure, se base sur le calcul d'une moyenne glissante. Pour cela, la moyenne des valeurs obtenues sur 12 heures est calculée et est répétée pour chaque point mesuré. Ceci aura pour effet de lisser la courbe et de la rendre plus facilement interprétable. Pour déterminer le courant final il est alors possible de le lire directement sur la courbe ou bien de réaliser une nouvelle régression linéaire, donnant un résultat identique à la méthode précédente. Les valeurs alors obtenues restent, toutes deux, proches de celle acquise avec une voie « low current », validant les deux méthodes d'estimations précédemment décrites. Enfin en injectant la valeur I_f de plusieurs MIM dans l'équation II-2, une conductivité électronique moyenne de 6.10^{-14} S.cm⁻¹ est trouvée. Il faut cependant noter qu'après 7 jours, le courant suit toujours une pente négative, la conductivité électronique alors calculée est surestimée vis à vis de la valeur réelle.

3.4.3. Impédance du LiPON.

Lors de l'application d'une perturbation potentio/galvanostatique au sein des bornes de l'électrolyte, les charges mobiles vont se déplacer et s'accumuler au niveau des interfaces avec les électrodes. Ainsi, composée de deux armatures conductrices séparées par un matériau isolant, la MIM est dotée d'un comportement pouvant être assimilé à un celui d'un condensateur électrique. Connaissant ces éléments, il est possible de donner une modélisation électrique équivalente correspondant à la réponse d'une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique. Présentée sur la figure II-21, elle se compose d'une résistance R_e en parallèle d'une pseudo-capacitance Q_e , représentant les phénomènes de transports ioniques dans toute l'épaisseur de la couche de LiPON. Ce couple est ensuite suivi par une capacitance C_{acc} afin de modéliser le caractère bloquant des électrodes, c'est à dire l'accumulation de charges à leurs surfaces.

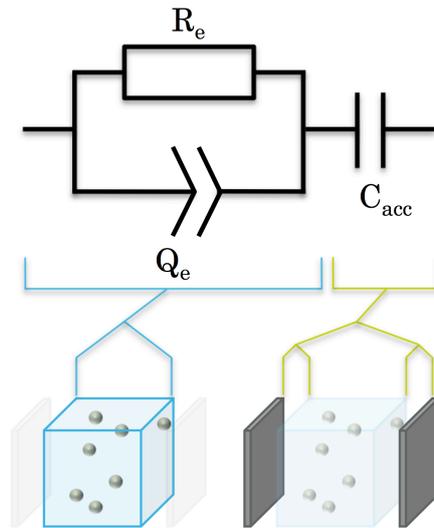


Figure II-21 : Modélisation électrique équivalente d'une MIM Pt/LiPON/Pt.

Le diagramme d'impédance typique obtenu suite à l'analyse d'une MIM est consigné sur la figure II-22. Conformément à la modélisation électrique équivalente établie, le spectre est composé d'une contribution sous forme de demi-cercle dont le diamètre donne une information sur la résistance de l'électrolyte, R_e . Pour connaître plus précisément ces valeurs, un affinement du diagramme avec le circuit équivalent de la figure II-21 et selon les règles établies dans le premier chapitre sera indispensable.

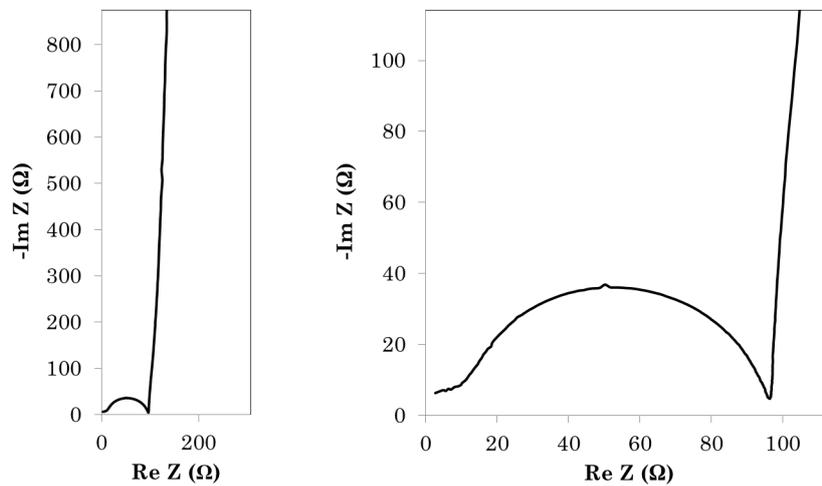


Figure II-22 : Diagramme d'impédance typique d'une MIM Pt/LiPON/Pt.

3.4.4. Etude électrochimique.

3.4.4.1. Propriétés de transport ionique.

A partir des diagrammes d'impédance des MIM, il est possible de déduire de nombreuses informations sur les phénomènes de transport ionique au sein du LiPON. Pour les déterminer, il est possible d'utiliser deux méthodes complémentaires. La méthode dite résistive, donnant très rapidement accès à la conductivité ionique et à la constante diélectrique du matériau, et la seconde, plus poussée, s'appuie sur une analyse fréquentielle des spectres et permet de déterminer, entre autres, le coefficient de diffusion du lithium dans le LiPON. Pour exploiter ces deux approches, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une gamme étendue de température (figure II-23). L'ensemble des spectres sera exploité via les deux méthodes décrites dans les paragraphes suivants.

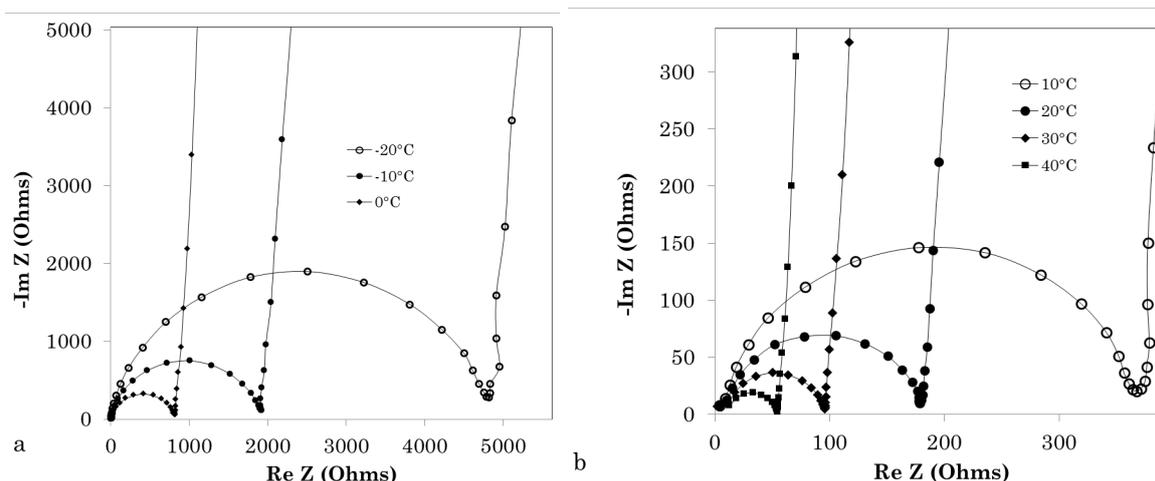


Figure II-23 : Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température d'analyse.

a. Méthode résistive.

La première étape de cette méthode consiste à extraire les paramètres « bruts » par affinement des spectres d'impédance. Ainsi, les valeurs de résistance et de capacitance du LiPON seront connues, il en va de même pour la capacitance d'accumulation de charges aux électrodes. A partir de là, considérant que la conductivité électronique σ_e du LiPON (estimée auparavant) est négligeable et en injectant la valeur de résistance R_e dans l'équation II-4, il est possible de calculer la conductivité ionique σ_i pour une température donnée.

$$R_e = \frac{e}{\sigma S} \quad \text{Eq. II.4}$$

D'où :

$$\sigma_i = \frac{1}{R_e} \times \frac{e}{S} \quad \text{Eq. II.5}$$

Avec :

- σ : Conductivité ionique de l'électrolyte.
- R_e : Résistance de l'électrolyte.
- e : Epaisseur de l'électrolyte.
- S : Surface active de l'électrolyte.

L'exploitation de la capacitance par l'intermédiaire de l'équation 5, permet de déterminer la permittivité diélectrique relative de l'électrolyte. Cette valeur traduit les propriétés isolantes du matériau.

$$C_e = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{Eq. II.6}$$

D'où

$$\varepsilon_r = \frac{C_e}{\varepsilon_0} \times \frac{e}{S} \quad \text{Eq. II.7}$$

Avec :

- ε_r : La permittivité relative de l'électrolyte.
- ε_0 : La permittivité du vide ($8,84.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).
- e : Epaisseur de l'électrolyte.
- S : Surface active de l'électrolyte.

Une autre valeur intéressante à suivre sur des systèmes tels que les MIM est l'énergie d'activation de la conductivité ionique du LiPON. Connaître cette énergie permet, dans un premier temps, d'imager la facilité d'amorçage du processus de diffusion ionique au sein de l'électrolyte solide. De plus, la résistance interne étant fortement dépendante de la température, l'énergie d'activation va permettre de remonter facilement aux variations des paramètres intrinsèques du LiPON en fonction de la température d'utilisation. Cette énergie vérifie une loi d'Arrhenius du type :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad \text{Eq. II.8}$$

Avec :

- σ : la conductivité ionique de l'électrolyte.
- σ_0 : Un terme pré-exponentiel.
- E_a : Energie d'activation.
- k : La constante de Boltzmann
- T : la température.

C'est en déterminant des valeurs moyennes typiques de la capacitance, de la permittivité, de la fréquence caractéristique et de l'énergie d'activation qu'il va être possible d'effectuer un suivi fiable de la qualité de l'électrolyte. Pour cela, les mesures

d'impédance ont été effectuées sur une population de 16 échantillons. L'ensemble des valeurs obtenues est consigné dans le tableau suivant :

Tableau II-6 : Résultat expérimentaux issus d'une population de 16 MIM.

Echantillon	R (Ω)	C (F)	σ_i (S.cm-1)	ϵ	Fréq. (Hz)	Ea (eV)
1	355,6	1,70.10 ⁻⁸	3,63.10 ⁻⁷	24,79	26327,49	0,57
2	73,35	1,72.10 ⁻⁸	1,72.10 ⁻⁶	21,69	126519	0,55
3	152,2	2,47.10 ⁻⁸	4,53.10 ⁻⁷	23,19	42318,74	0,55
4	79,16	1,52.10 ⁻⁸	1,31.10 ⁻⁶	23,3	132359,9	0,55
5	93,82	1,35.10 ⁻⁸	1,57.10 ⁻⁶	25,37	125472,3	0,56
6	73,77	1,69.10 ⁻⁸	1,62.10 ⁻⁶	21,43	127886,7	0,55
7	137,6	2,53.10 ⁻⁸	5,01.10 ⁻⁷	22,56	45789,76	0,55
8	80,52	1,53.10 ⁻⁸	1,28.10 ⁻⁶	21,2	129020,2	0,55
9	101,8	1,28.10 ⁻⁸	1,63.10 ⁻⁶	19,61	121855,7	0,56
10	87,8	1,96.10 ⁻⁸	1,22.10 ⁻⁶	19,86	92484,63	0,55
11	58,5	2,08.10 ⁻⁸	1,18.10 ⁻⁶	15,25	130797,9	0,55
12	88,57	1,43.10 ⁻⁸	1,17.10 ⁻⁶	16,23	125836,1	0,55
13	162,3	1,44.10 ⁻⁸	9,58.10 ⁻⁷	16,4	68004,3	0,55
14	92,76	1,99.10 ⁻⁸	1,16.10 ⁻⁶	15,73	86306,4	0,55
15	88,52	2,09.10 ⁻⁸	7,79.10 ⁻⁷	15,57	85862,21	0,55
16	84,78	1,45.10 ⁻⁸	1,22.10 ⁻⁶	15,75	129466,9	0,55
<i>Moyenne</i>	<i>113,19</i>	<i>1,76.10⁻⁸</i>	<i>1,13.10⁻⁶</i>	<i>19,87</i>	<i>99769,27</i>	<i>0,55</i>
<i>StDev</i>	<i>68,57</i>	<i>3,73.10⁻⁹</i>	<i>4,11.10⁻⁷</i>	<i>3,45</i>	<i>35480,06</i>	<i>0,005</i>

Les résultats présentés dans ce tableau montrent une forte dispersion des valeurs obtenues lors des mesures. Celle-ci peut être responsable d'erreurs quant à la détermination de paramètres moyens typiques du LiPON. Afin de contourner ce problème, il est possible de réaliser une distribution statistique de ces données sous la forme d'une droite d'Henri. En effet, cette méthode permet d'identifier aisément la présence de groupes présentant un comportement hors norme vis à vis de l'ensemble d'une population. Cependant, pour réaliser ce tri, il est nécessaire de s'appuyer sur des

données indépendantes de certains facteurs difficiles à connaître avec précision (épaisseur réelle, surface active, ...). La distribution a donc été réalisée sur les valeurs de fréquence de relaxation du LiPON, indépendante de l'épaisseur et de la surface des échantillons analysés. Ainsi, l'analyse de la droite de Henri, tracée sur la figure II-24, met en évidence l'existence de deux populations distinctes. L'ensemble des pièces entourées en noir possède une forte dispersion par rapport à la valeur moyenne de fréquence caractéristique.

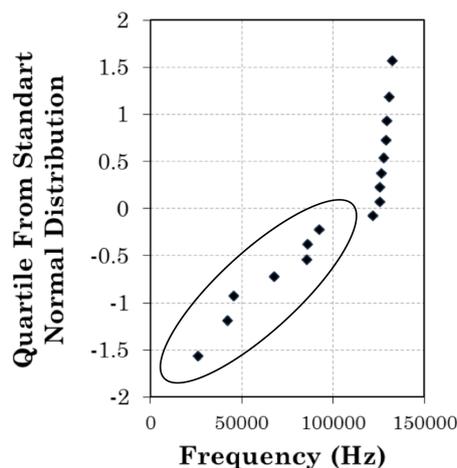


Figure II-24 : Distribution statistique de la fréquence de relaxation d'une population de MIM. Les points entourés correspondent à des MIM présentant des comportements extrinsèques.

De ce fait, en considérant que ces MIM contiennent selon toute vraisemblance des défauts ponctuels générés au cours de la fabrication (délaminations, sous/sur-stœchiométrie du Li dans le LiPON...), il est choisi de les exclure de l'analyse. Les distributions statistiques des cellules ne présentant pas de défauts sont, de plus, réalisées pour chaque paramètre afin de valider la méthode utilisée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-25 et affichent des coefficients de corrélation acceptables, validant cette méthode de tri. Ainsi, en ne gardant que les MIM issues d'une seule et même population, la moyenne des valeurs caractéristiques intrinsèques du LiPON peut être déterminée. Le tableau II-7 résume l'ensemble des paramètres de référence mesurés au cours de cette étude. Il est cependant important de noter que la majorité de ces données est fortement dépendante de la température de mesure mais aussi du couple surface et épaisseur de LiPON. Cela dit, ces paramètres n'ayant pas évolués au cours de ces travaux, ces données peuvent être utilisées en tant que référence.

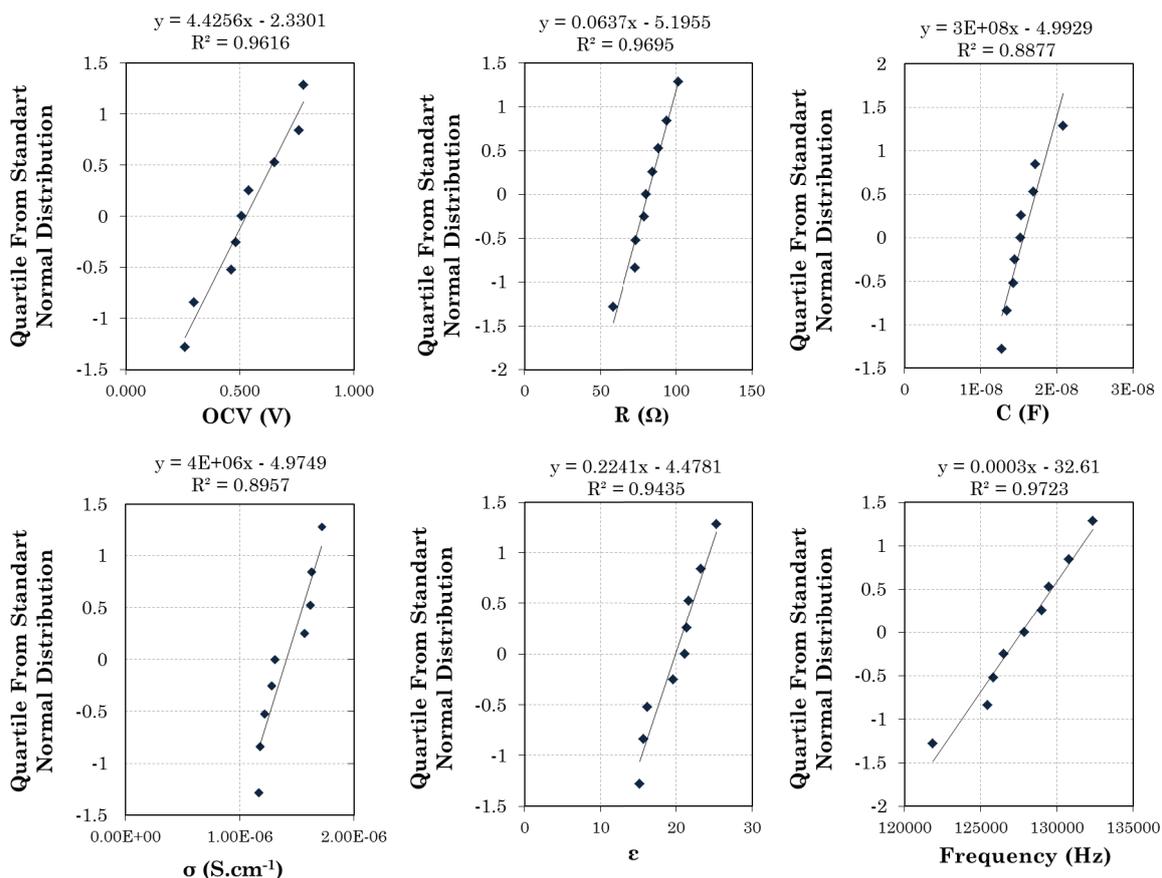


Figure II-25 : Distribution statistique des paramètres des cellules MIM ne présentant pas de défauts.

Tableau II-7 : Caractéristiques intrinsèques moyennes du LiPON à 30°C.

	R (Ohms)	C (F)	σ (S.cm ⁻¹)	ϵ	Ea (eV)	Fréquence (Hz)
Moyenne	81,59	$1,56 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	19,98	0,56	127690,53
Stdev	12,68	$2,41 \cdot 10^{-9}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	3,55	0,00	3166,20
Err max	20,21	$5,19 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-7}$	5,39	0,01	4669,41
Err min	23,09	$2,81 \cdot 10^{-9}$	$2,43 \cdot 10^{-7}$	4,73	0,01	5834,87

Enfin, via les données de capacitance obtenues grâce aux ajustements, la constante diélectrique du LiPON peut être calculée pour toutes les températures. En effet, l'observation du tableau II-6 montre que cette valeur est indépendante de la température. En utilisant l'équation II.6, la permittivité relative moyenne calculée est de 20.

b. Méthode fréquentielle.

Tout comme la précédente, cette technique se base sur les mesures d'impédances présentées dans le paragraphe 3.4.4.1. Cependant, pour les exploiter, il est nécessaire de

réaliser quelques opérations de conversion afin d'obtenir les diagrammes de conductivité ionique complexe, de constante diélectrique complexe ainsi que de perte diélectrique. Pour se faire, les expressions suivantes ont été appliquées à partir des données d'admittance complexe.

$$\sigma^* = \frac{e}{S} \times [Y'(\omega) + iY''(\omega)] = \sigma'(\omega) + \sigma''(\omega) \quad \text{Eq. II.9}$$

Avec :

- e : épaisseur de l'électrolyte.
- S : surface active de l'électrolyte.
- Y : inductance ($1/Z$).

$$\varepsilon^* = \frac{\sigma^*}{i\omega\varepsilon_0} = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) \quad \text{Eq. II.10}$$

Avec :

- ε_0 : permittivité du vide.
- ε' : constante diélectrique.
- ε'' : perte diélectrique.

Ces deux équations peuvent donc être exprimées sous la forme de la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Ainsi, en extrayant les parties réelles de la conductivité ionique complexe et de la permittivité complexe, il est possible de tracer leur évolution en fonction de la fréquence et de la température (figure II-26). Les zones de hautes fréquences sont gouvernées par le mouvement des ions lithium dans la couche de LiPON alors que les basses fréquences sont gouvernées par les effets de polarisation aux électrodes^{98,99,100}. En effet, lors d'une perturbation basse fréquence, les ions lithium tendent à s'accumuler à la surface des électrodes bloquantes, menant alors à une zone de déplétion de charges positives à l'interface de l'électrode opposée. Ceci mène alors à une chute drastique de la conductivité ionique ainsi qu'à une polarisation importante de la cellule. Dans la zone des moyennes fréquences, la conductivité est constante et correspond à la valeur calculée via la méthode résistive. Les courbes de permittivité suivent une pente stable jusqu'à atteindre une valeur limite où la permittivité augmente de façon importante. Ce seuil de rupture correspond à la constante diélectrique, ou permittivité relative, de la couche de LiPON. Enfin, en haute fréquence, la conductivité augmente très rapidement avec la fréquence alors que la permittivité atteint une valeur limite stable correspondant à un système relaxé sans champ électrique. Ici, les ions auraient tendance à se déplacer de manière non aléatoire en entraînant leurs proches voisins, à la façon d'un matériau gélifié.

⁹⁸ J.C. Dyre, P. Maas, B. Roling, D.L. Sidebottom, *Condensed Matter*, **72**, (2009).

⁹⁹ C.R. Mariappan, G. Govindaraj, *Solid State Ionic*, **176**, p. 1311 (2005).

¹⁰⁰ J.R. Dygas, *Solid State Ionics*, **176**, p. 2065 (2005).

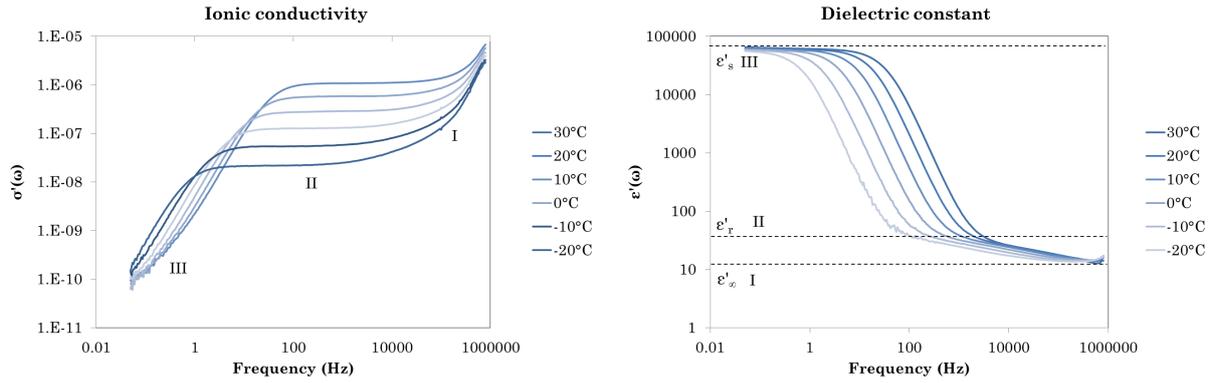


Figure II-26 : Courbes de conductivité complexe et de permittivité complexe.

L'ensemble de ces courbes permet donc de confirmer les valeurs de conductivité ionique à 30°C ainsi que celle de permittivité diélectrique trouvée avec la méthode résistive. Ces deux valeurs sont respectivement de $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et de 20. Cependant, la seconde méthode offre l'avantage de pouvoir réaliser une analyse directe sur des spectres d'impédance, sans avoir à réaliser au préalable des affinements logiciels pour déterminer les valeurs de résistance.

Enfin, les équations suivantes ont été utilisées pour calculer tour à tour la longueur de diffusion, la densité d'ions mobile, la mobilité ionique et le coefficient de diffusion ionique du lithium dans la couche de LiPON. Ces données sont résumées dans le tableau II-8.

$$\frac{\epsilon'_s}{\epsilon'_r} = \frac{e}{L_D} = \frac{C_{acc}}{C_{LiPON}} \quad \text{Eq. II.11}$$

Avec :

- ϵ'_s : permittivité statique (courbe de permittivité complexe).
- ϵ'_r : permittivité relative (courbe de permittivité complexe).
- e : épaisseur de la couche de LiPON.
- C_{acc} : capacitance d'accumulation de charges (affinement EIS).
- C_{LiPON} : capacitance du LiPON.
- L_D : Longueur de diffusion.

La longueur de Debye (L_D) correspond à la distance de saut lors du déplacement de site à site des ions lithium dans l'électrolyte solide. Celle-ci peut être déterminée par deux méthodes. La première consiste à extraire la permittivité statique et la permittivité relative du diagramme de permittivité complexe. La seconde s'appuie sur les paramètres de capacitance LiPON et accumulation de charges issues des diagrammes d'impédance des MIM. Ces deux techniques donnent des résultats relativement voisins (tableau II-8).

$$p_0 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{L_D^2 q^2} \quad \text{Eq. II.12}$$

Avec :

- p_0 : densité d'ion mobile.
- ϵ_0 : permittivité du vide.
- ϵ_r : permittivité relative (courbe de permittivité complexe).
- k : constante de Boltzmann.
- T : température de mesure.
- L_D : Longueur de diffusion.
- q : charge élémentaire.

Dans le LiPON, les seuls porteurs de charges sont les ions lithium. Cependant seule une partie d'entre eux participe au transport en étant mobile. L'autre partie est directement liée à la matrice vitreuse. La connaissance de la longueur de Debye permet d'accéder à la concentration d'ions Li⁺ mobiles.

$$\sigma_0 = p_0 q \mu \quad \text{Eq. II.13}$$

Avec :

- σ_0 : conductivité ionique.
- p_0 : densité d'ions mobiles.
- μ : mobilité ionique.
- q : charge élémentaire.

$$D_{Li} = \frac{\mu kT}{q} \quad \text{Eq. II.14}$$

Avec :

- D_{Li} : coefficient de diffusion du lithium dans le LiPON.
- μ : mobilité ionique.
- k : constante de Boltzmann.
- T : température de mesure.
- q : charge élémentaire.

Tableau II-8 : autre propriétés de transports ionique du LiPON.

Longueur de Debye L_D (méthode fréq.)	6 Å
Longueur de Debye L_D (EIS)	5,63 Å
Densité ions mobiles p_0	1,13.10 ⁶ Li ⁺ /m ³
Mobilité ionique μ	6,75.10 ⁻² m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Coefficient de diffusion D_{Li}	1,76.10 ⁻⁹ cm ² /s

3.4.4.2. Stabilité thermique.

La première étape pour étudier la stabilité thermique du LiPON doit passer par la normalisation des données de la figure II-26 en fonction des paramètres dépendant de la température. En effet, la figure II-27 présente d'une part, les données de conductivité ionique normalisées σ/σ_0 en fonction de f/f_0 (f_0 et σ_0 étant respectivement la fréquence de

relaxation et la conductivité ionique pour une température donnée), et d'autre part, les données de permittivité en fonction de f/f_0 . Il se trouve alors que toutes les courbes sont superposées suite à la normalisation. Ceci signifie donc que les phénomènes de transports ioniques à l'œuvre dans le LiPON n'évoluent pas en fonction de la température d'exploitation, seule la vitesse du déplacement ionique est impactée. Le LiPON montre donc une excellente stabilité thermique dans la gamme $-20^\circ\text{C}/30^\circ\text{C}$ et ne présente pas de dégradation visible lorsque le système est à l'équilibre.

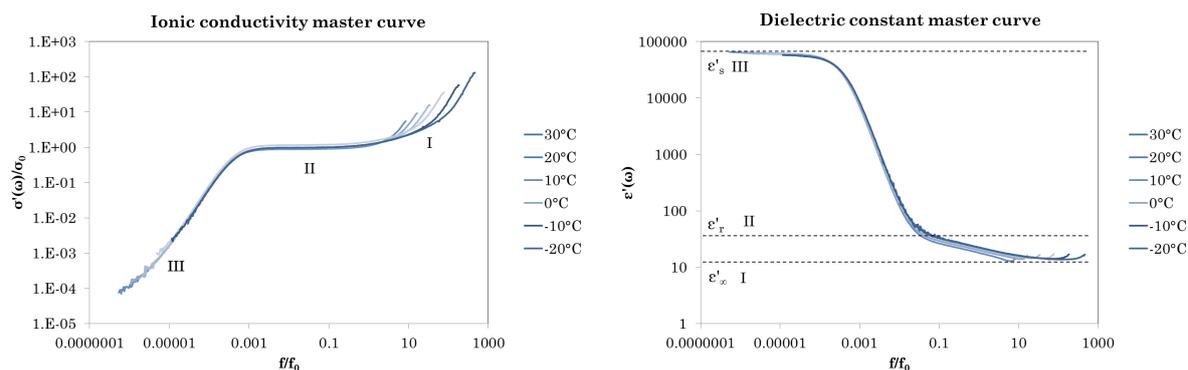


Figure II-27 : Courbe normalisées (master curve) de la conductivité ionique complexe et de la permittivité complexe du LiPON. Le comportement de l'électrolyte solide est le même pour toute les températures de mesure.

3.4.4.3. Stabilité en potentiel.

Afin d'étudier la gamme de potentiel d'utilisation de l'électrolyte solide LiPON, il faut déterminer la tension de claquage de l'électrolyte. C'est à dire la tension pour laquelle celui-ci passe de l'état isolant à l'état conducteur. De manière générale ce phénomène est irréversible et entraîne la destruction du LiPON. Pour évaluer cette gamme, les MIM sont soumises à une rampe de tension croissante. Le courant résiduel est alors mesuré, et le caractère isolant est considéré dépassé lorsque le courant augmente de manière significative. Ainsi, d'après la courbe présentée en figure II-28, il est possible d'affirmer que la gamme d'utilisation du LiPON se situe entre 0,5 V et 5,5 V. Ces données correspondent bien aux valeurs généralement annoncées dans la littérature¹⁰¹.

¹⁰¹ J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, and al., *Solid States Ionics*, 53, p. 647 (1992).

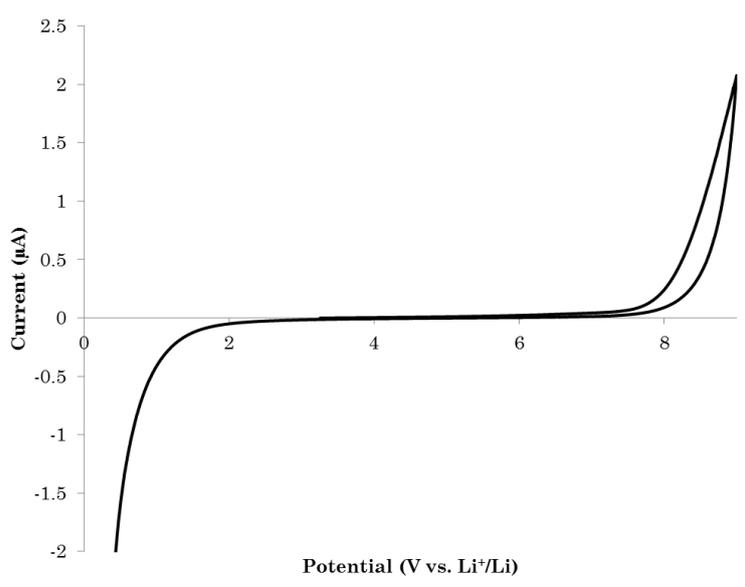


Figure II-28 : courbe de stabilité en potentiel d'une MIM à électrolyte LiPON. La zone de potentiel utile (3 V - 4,2 V) se situe parfaitement dans la gamme de tension où l'électrolyte est isolant.

3.4.4.4. Stabilité des interfaces des cellules MIM.

Les cellules MIM ont été réalisées avec deux types d'électrodes supérieures. L'ensemble des données extraites présentées jusqu'ici est issu d'une architecture Pt/LiPON/Pt, cependant des MIM de type Pt/LiPON/Cu ont aussi été élaborées pour étudier l'influence éventuelle du collecteur de courant. Afin d'étudier la stabilité des interfaces sous un champ électrique, les MIM sont placées dans une étuve à 80°C sous une tension constante de 4,2 V durant une très longue durée. De cette façon, un gradient de concentration des ions lithium est généré dans la couche de LiPON avec une accumulation sur le collecteur supérieur (platine ou cuivre), polarisé négativement. En appliquant les modèles d'analyses par impédance utilisés précédemment, la dégradation des propriétés de transport du LiPON sera observable dans la zone de haute fréquence pendant que la dégradation des interfaces le sera dans la zone basse fréquence. L'évolution des spectres d'impédance de tels systèmes, est observable sur les figures II-29 et II-30. Dans le cas d'une interface LiPON/platine, les évolutions restent très faibles. Pour s'en apercevoir, il est important d'extraire les paramètres électriques des courbes. En effet, l'affinement des diagrammes montre que malgré une augmentation visuelle, les paramètres du couple R//C évoluent très peu (tableau II-9).

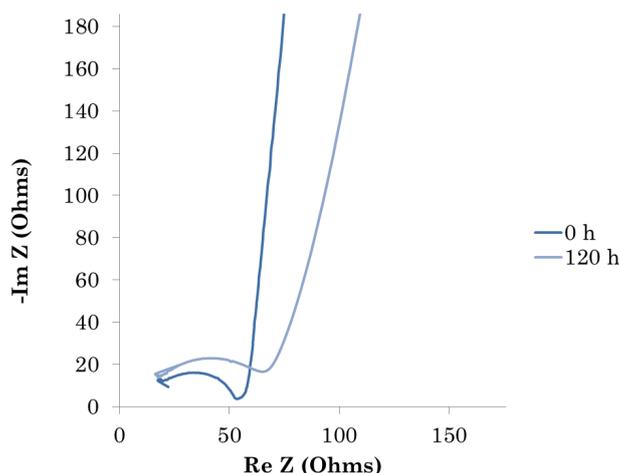


Figure II-29 : Evolution de l'impédance d'une MIM Pt/LiPON/Pt sous un potentiel fixe de 4,2 V et à 80°C.

Tableau II-9 : Paramètre électriques d'une MIM Pt/LiPON/Pt.

Temps	C_{LiPON} (F)	R_{LiPON} (Ω)	f_{LiPON} (Hz)	C_{acc} (F)
0 h	$16,40 \cdot 10^{-9}$	49,01	198052	$7,94 \cdot 10^{-5}$
120 h	$16,38 \cdot 10^{-9}$	51,24	189625	$3,34 \cdot 10^{-6}$

Dans le cas des cellules Pt/LiPON/Cu, la situation est toute autre. Ici, une importante contribution résistive apparaît et augmente avec le temps. Encore une fois, il est possible d'observer une augmentation visuelle de la contribution correspondant au LiPON, mais l'affinement des diagrammes (figure II-31) démontre sa stabilité dans le temps. Les paramètres électriques de la seconde contribution présentent une forte augmentation de la résistance alors que la capacitance diminue. Ceci correspond très clairement à la formation d'une barrière isolante au niveau de l'interface LiPON/cuivre. Cette barrière peut être représentée par une altération de l'interface et/ou une couche d'oxyde dont l'épaisseur augmenterait avec le temps, ou alors il pourrait s'agir d'une conversion ou oxydation du collecteur de cuivre. A la vue des photographies de la surface de ces MIM après expérience (figure II-32), l'hypothèse de l'oxydation semble plus probable. L'encapsulation ne joue plus son rôle protecteur à haute température (probable perméabilité à l'eau et à l'air).

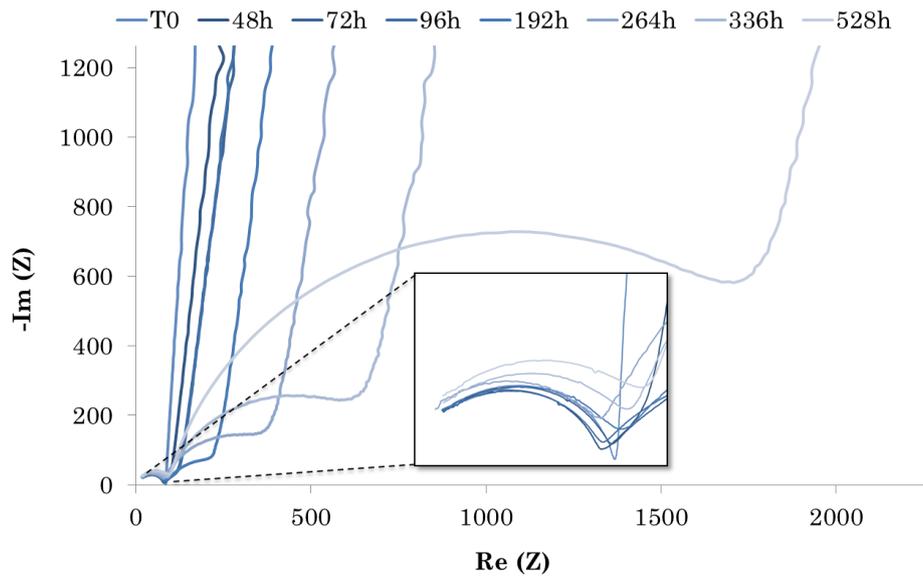


Figure II-30 : Evolution de l'impédance d'une MIM Pt/LiPON/Cu sous un potentiel fixe de 4,2 V et à 80°C.

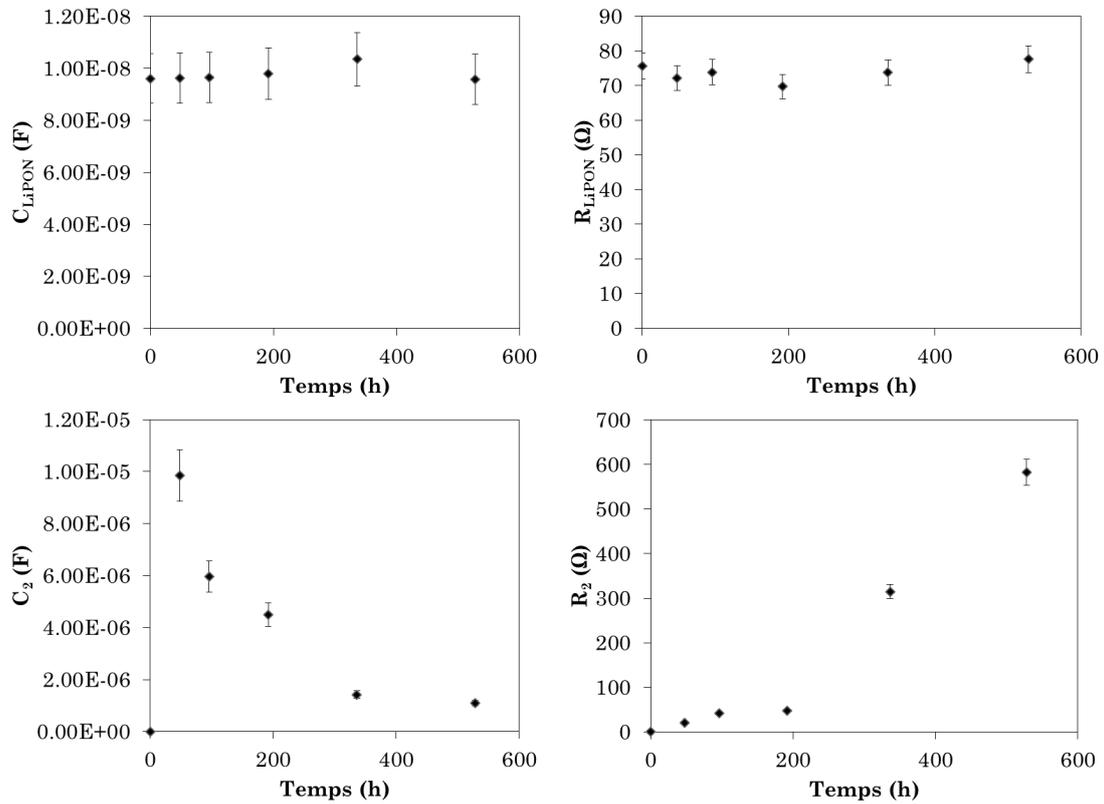


Figure II-31 : Evolution des paramètres électriques d'une MIM Pt/LiPON/Cu sous un potentiel fixe de 4,2 V à 80°C. Les deux contributions détectées sont consignées. Seule la contribution 2 évolue avec le temps.

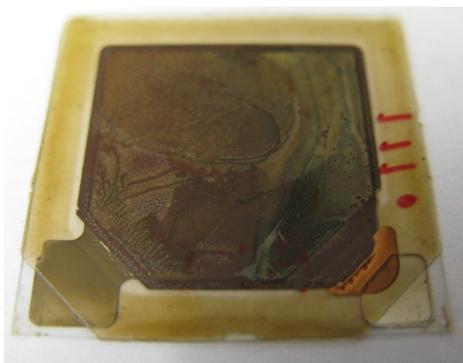


Figure II-32 : photographie d'une MIM Pt/LiPON/Cu après stockage à 80°C.

4. L'interface LiPON/Li.

4.1. Impédance d'une cellule Pt/LiPON/Li.

Le diagramme d'impédance typique d'une demi-pile au lithium est présenté sur la figure II-33. Tout comme une MIM, ce diagramme est composé d'un demi-cercle et d'une droite à basses fréquences, caractéristique de l'accumulation des charges. Pour affiner les spectres et ainsi déterminer les paramètres de la cellule, il faut considérer chaque élément présent pour réaliser un modèle électrique équivalent (figure II-34). La cellule est alors décomposée en deux circuits R//Q représentant respectivement la couche de LiPON et l'interface non bloquante avec le lithium métallique. De plus, une capacitance est également ajoutée pour prendre à compte les phénomènes d'accumulation de charges sur les collecteurs métalliques.

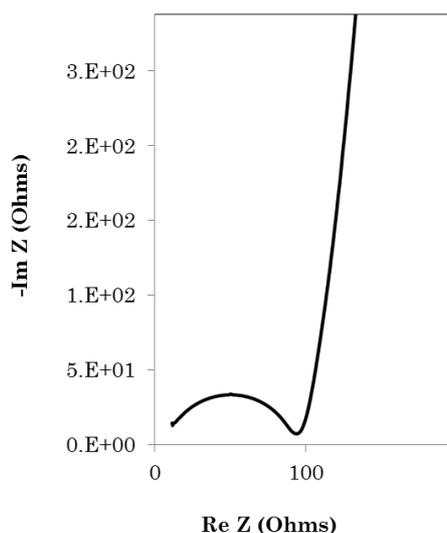


Figure II-33 : diagramme d'impédance typique d'une cellule Pt/LiPON/Li.

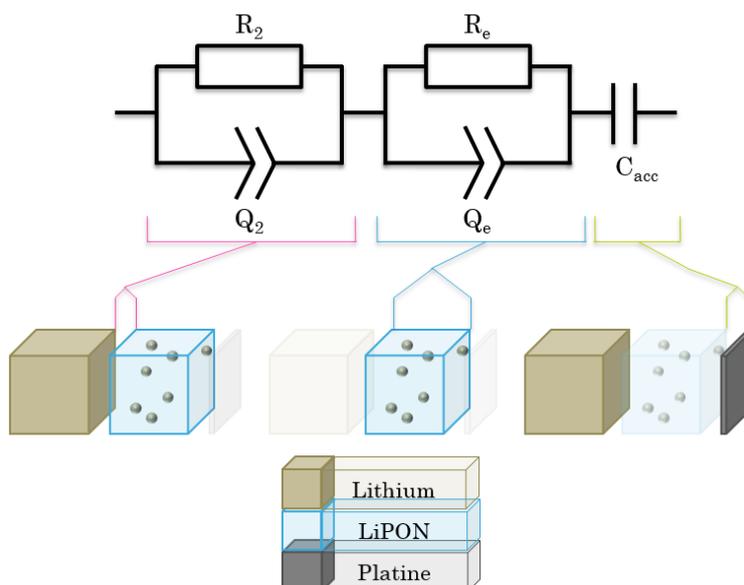


Figure II-34 : Modélisation électrique équivalente utilisée pour l'affinement des diagrammes d'impédance d'une cellule Li/LiPON/Pt.

4.2. Influence de la température et propriétés électriques.

De par sa structure métal/isolant/métal, les cellules Pt/LiPON/Li constituent une bonne alternative pour l'étude de la couche de LiPON. Il devient alors possible d'appliquer la méthodologie utilisée dans le paragraphe 3.4.4 pour déterminer les propriétés de transport ionique de ces demi-piles. De la même manière, les analyses d'impédance sont réalisées à différentes températures et les valeurs caractéristiques moyennes sont extraites. L'observation des diagrammes normalisés de la conductivité ionique et de la constante diélectrique (figure II-35) démontre que les caractéristiques de transport ionique sont très semblables entre les cellules Pt/LiPON/Pt et Pt/LiPON/Li. Une déviation apparaît cependant dans les basses fréquences, provoquée par l'effet non bloquant de l'électrode de lithium.

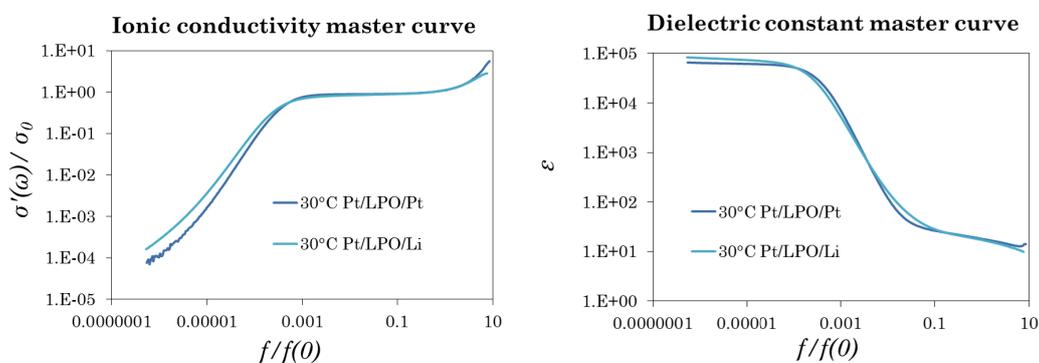


Figure II-35 : comparatif de cellules Pt/LiPON/Pt et Pt/LiPON/Li. Le comportement du transport électrochimique est très semblable.

Les propriétés intrinsèques du LiPON, calculées à partir des diagrammes d'impédance des cellules Pt/LiPON/Li, sont comparées à celles obtenues sur des cellules à électrodes bloquantes. Ainsi, les tableaux II-10 et II-11 montrent que les phénomènes de transports ioniques dans l'électrolyte solide sont relativement indépendants des interfaces et des électrodes présentes. Ceci met, de plus, en avant la bonne compatibilité chimique entre le LiPON et le lithium métallique.

Tableau II-10 : comparatif des propriétés intrinsèques issues de cellules Pt/LiPON/Pt et Pt/LiPON/Li.

	R (Ohms)	C (F)	σ (S.cm ⁻¹)	ϵ	Ea (eV)	Fréquence (Hz)
Pt/LiPON/Pt	81,59	1,56.10 ⁻⁸	1,41.10 ⁻⁶	19,98	0,56	127690
Pt/LiPON/Li	80,72	1,90.10 ⁻⁹	1,30.10 ⁻⁶	22,54	0,56	103827

Tableau II-11 : comparatif des propriétés de transport ionique de cellules Pt/LiPON/Pt et Pt/LiPON/Li.

	Pt/LiPON/Pt	Pt/LiPON/Li
Longueur de Debye L_D (EIS)	5,63 Å	5,46 Å
Densité ions mobiles p_0	1,13.10 ⁶ Li ⁺ /m ³	1,09.10 ⁶ Li ⁺ /m ³
Mobilité ionique μ	6,75.10 ⁻² m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	7,43.10 ⁻² m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Coefficient de diffusion D_{Li}	1,76.10 ⁻⁹ cm ² .s ⁻¹	1,94.10 ⁻⁹ cm ² .s ⁻¹

4.3. Stabilité de l'interface.

De la même manière que dans le paragraphe 3.4.4.4, la stabilité de l'interface LiPON/lithium a été étudiée en appliquant un champ électrique aux bornes d'une cellule Pt/LiPON/Li placée à 80°C. Les diagrammes d'impédance ainsi obtenus sont représentés sur la figure II-36. Contrairement à une structure MIM, une cellule Pt/LiPON/Li possède une électrode non bloquante (couche de lithium), par conséquent, il faut tenir compte de l'interface LiPON/lithium dans la modélisation électrique équivalente.

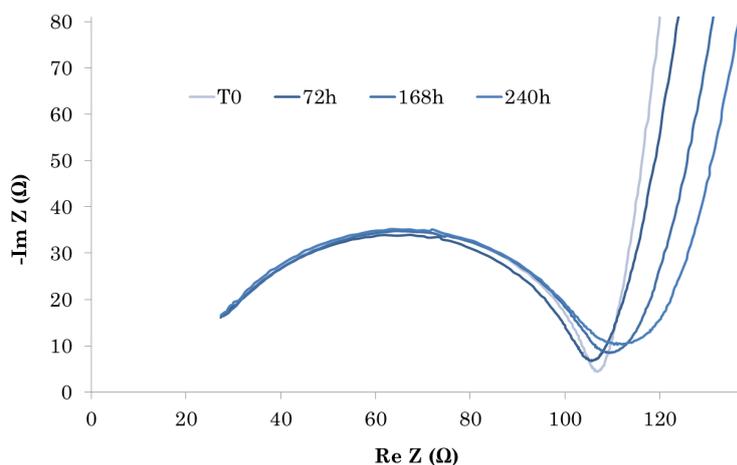


Figure II-36 : Evolution de l'impédance d'une cellule Li/LiPON/Pt sous une perturbation potentiostatique de 4,2 V et placée à 80°C.

L'interprétation des spectres met en avant le bon comportement de la cellule sous une charge potentiostatique. Celle-ci est confirmée par les résultats des affinements (figure II-37) qui démontrent la conservation de la surface active (pas de délamination) et la stabilité électrochimique de l'électrolyte solide. Seules les propriétés de la deuxième contribution sont en évolution. La diminution de la capacitance, associée à l'augmentation de la résistance d'interface, est une conséquence de l'accumulation d'ions lithium au sein de l'interface LiPON/lithium et de la formation du gradient de charges dans l'électrolyte. Cette interface présente donc une très bonne compatibilité chimique et électrique vis à vis des conditions d'utilisation d'une microbatterie complète.

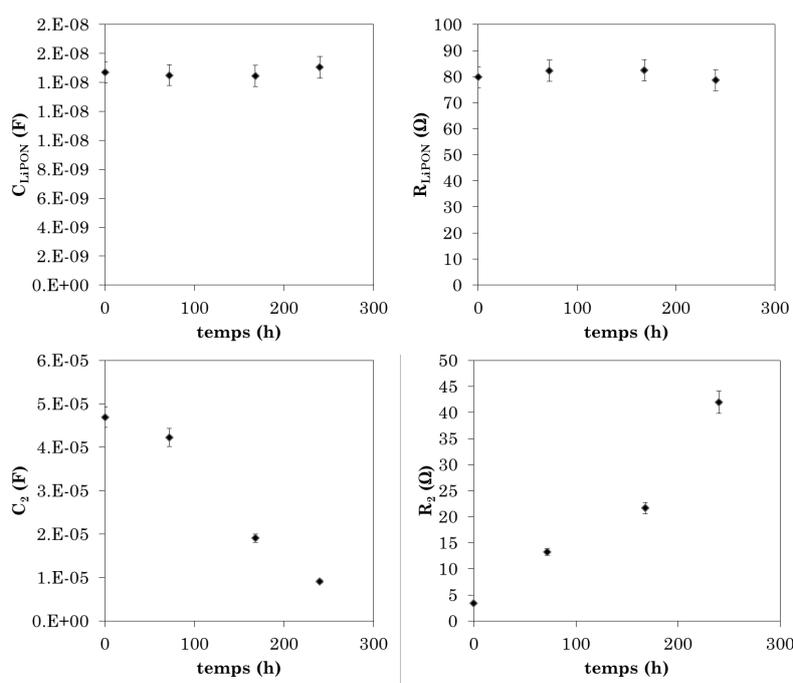


Figure II-37 : Paramètres électrique d'une cellule Li/LiPON/Pt sous 4,2 V et 80°C.

4.4. Etude du transfert de lithium.

Ce type de cellule électrochimique disposant d'une structure de demi-pile, il est donc possible de faire transiter le lithium de l'électrode négative à l'électrode positive. De cette manière une cellule Li/LiPON/Li sera obtenue, ce qui est impossible avec des méthodes classiques de dépôts. Cependant, lors des décharges galvanostatiques, les systèmes ont tous présentés des défaillances en basculant en court-circuit, et ceci quel que soit le régime galvanostatique appliqué (figure II-38). Le relevé des paramètres de temps, de capacité et d'épaisseur théorique de dépôt au point de rupture des cellules est résumé sur le tableau II-12. Celui-ci révèle que, malgré des quantités de lithium transférées relativement différentes, le temps de passage en court-circuit, lui, reste très restreint et se situe entre 18 et 26 minutes. Cette constatation laisse alors penser à une réaction chimique entre le lithium fraîchement déposé et le platine à l'interface électrolyte/platine.

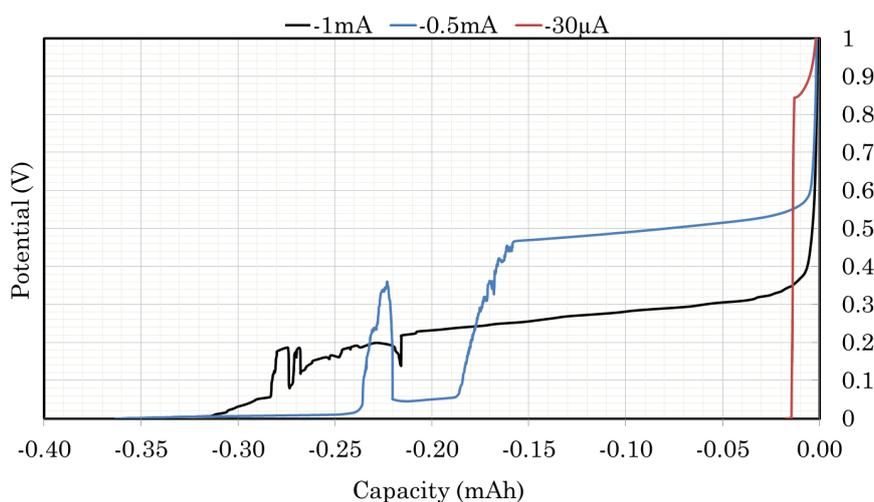


Figure II-38 : Courbes galvanostatique du transfert de lithium à différent régimes dans une cellule Li/LiPON/Pt.

Tableau II-12 : paramètres au point de rupture des cellules Pt/LiPON/Li.

Courant (mA)	Capacité (µAh)	Temps (min)	Epaisseur (µm)
-1	311,5	18	0,52
-0,5	186,8	22	0,31
-0,03	13,4	26	0,02

Cependant, une dégradation de l'interface platine/LiPON par l'intermédiaire d'une réaction avec le lithium n'explique pas, à elle seule, la présence du court circuit. Afin de visualiser la localisation de ce court-circuit, des thermographies infrarouges ont été

réalisées. Cette technique consiste à appliquer un courant dans la cellule en situation de court-circuit et à mesurer les différences de températures à la surface de celle-ci avec une caméra thermique. Le court-circuit crée un point chaud au sein de la cellule et devient alors visible sur la camera. Une fois détecté, une observation au microscope électronique de la zone responsable est effectuée. Ainsi, la figure II-39 montre le résultat d'une thermographie de deux cellules, et les figures II-40 et II-41, les microphotographies de leur coupe.

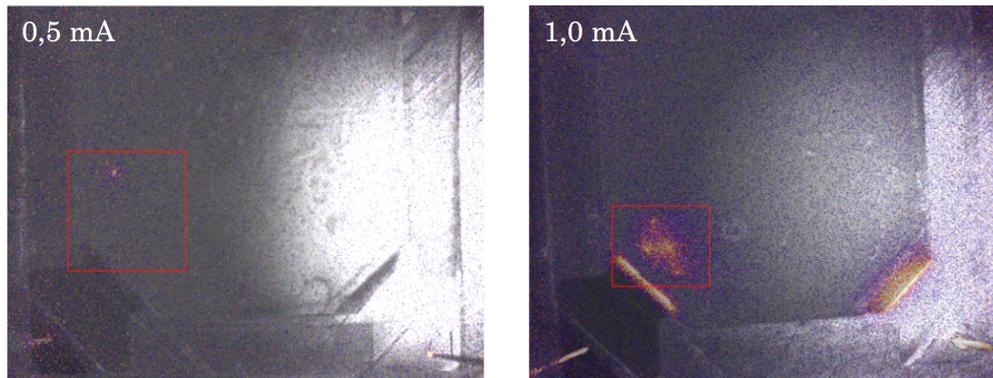


Figure II-39 : Thermographie de cellules Li/LiPON/Pt en court-circuit après une charge galvanostatique à différent régime : 0,5 mA et 1 mA. Les zones rouges correspondent aux points d'échauffements, les courts-circuits détectés sont encadrés en rouge.

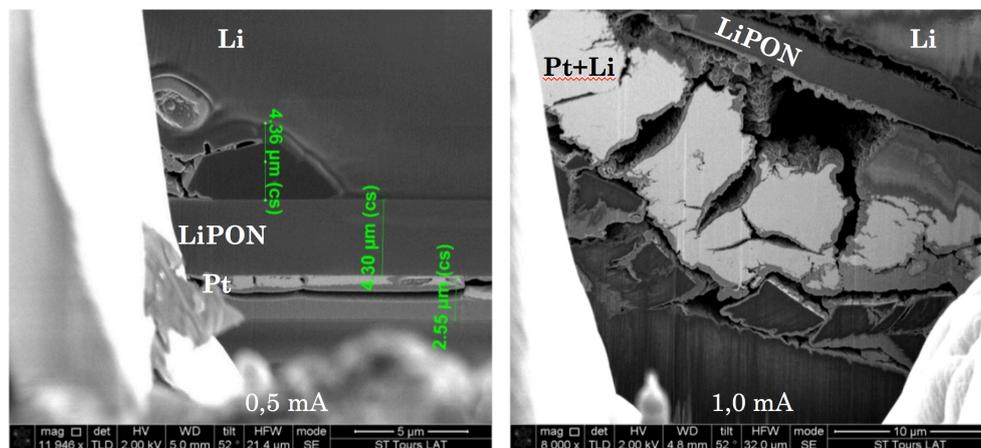


Figure II-40 : Microphotographie d'une coupe des zones de court-circuit de deux cellules Li/LiPON/Pt. L'une a été cyclé à un régime de 0,5 mA, l'autre à 1 mA.

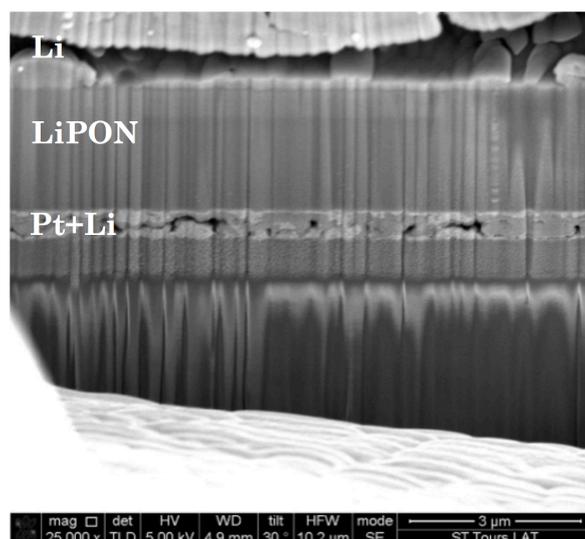


Figure II-41 : Microphotographie de la couche de platine d'une cellule Li/LiPON/Pt.

Ces microphotographies permettent d'avoir une meilleure compréhension sur les phénomènes responsables de la dégradation des cellules. D'une part, elles confirment la présence d'un amalgame entre le platine et le lithium (figure II-41) et d'autre part elles montrent que les zones de court-circuit ont été fortement perturbées. Cependant, les images ne montrent pas de contacts francs entre les électrodes positives et négatives. L'hypothèse émise porte alors sur la création d'un chemin de conduction au sein même de la couche de LiPON, soit par une augmentation locale de la conductivité électronique, soit par création d'un filament de lithium au travers de la couche d'électrolyte à la manière d'une mémoire DRAM¹⁰² (Dynamic Random Access Memory). En effet, les mémoires DRAM sont basées sur des composants MIM au fonctionnement binaire : court-circuit/isolant correspondant à la valeur 0 ou 1 d'un bit. Afin de court-circuiter la MIM, un filament de matière à l'échelle atomique est créé grâce à une réaction d'oxydo-reduction. Celui-ci entre en contact avec les deux électrodes, les mettant en court-circuit. Malheureusement les moyens de caractérisations disponibles lors de cette thèse ne permettent pas d'observer directement le lithium et un possible filament de ce métal dans la couche de LiPON.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, un bilan sur les principales couches composant une microbatterie EnFilm™ a été dressé. A la fois bibliographique et expérimental, ce bilan permet d'avoir une vision unitaire du comportement des différents matériaux présents.

¹⁰² R. Waser, M. Aono, *Nature Materials*, 6, p. 833 (2007).

Ainsi, les différentes structures cristallines relatives à l'électrode positive de LiCoO_2 ont été identifiées comme pouvant appartenir au groupe d'espace $Fd3m$ (cubique) et $R-3m$ (rhomboédrique). De plus, les analyses par DRX ont permis de mettre en évidence une orientation préférentielle selon le plan (003). Bien que disposant de bonnes propriétés de transport, ce plan n'est cependant pas idéal pour une diffusion optimale. Enfin, les analyses par AFM à pointe conductrice mettent en avant la présence de joints de grains résistifs dans la couche de LiCoO_2 . Cet élément va avoir un impact non négligeable sur les phénomènes de diffusion au sein de l'électrode positive.

L'électrolyte a aussi été finement caractérisé pour déterminer ses propriétés de transport. Après avoir proposé une modélisation électrique équivalente permettant de décrire les différents phénomènes électrochimiques présents dans les cellules étudiées, des analyses par spectroscopie d'impédance ont pu être effectuées. Les diagrammes alors obtenus sont constitués d'un demi-cercle représentant les déplacements ioniques dans la couche de LiPON et d'une droite verticale à basse fréquence. Les interprétations de ces diagrammes ont entre autre permis de démontrer que les mécanismes de transport au sein de la couche sont indépendants de la température de fonctionnement. Seul la conductivité ionique est alors influencée par ce paramètre. De plus, les paramètres électrochimiques ont été extraits, permettant ainsi d'obtenir une connaissance détaillée de l'électrolyte solide. Ces paramètres pourront maintenant être considérés comme une référence et permettre une meilleure interprétation des spectres d'impédance d'une microbatterie EnFilm™ complète. Les MIM ont constitué un outil indispensable pour la caractérisation approfondie de l'électrolyte solide.

L'étude de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode négative de lithium métallique a révélé une très bonne stabilité thermique et chimique. De plus, les mécanismes de transport ionique dans l'électrolyte se sont montrés indépendants de la nature des interfaces présentes. Ceci permet, d'ores et déjà, de présumer du bon comportement de l'électrolyte lors de son intégration dans une architecture EFL700. Cependant, suite à une forte réactivité entre le lithium et le platine, les tentatives de transfert de lithium au travers de cellules Pt/LiPON/Li se sont toutes soldées par une mise en court-circuit des cellules utilisées.

Les nombreuses connaissances développées dans ce chapitre vont ainsi pouvoir servir d'appui technique dans l'analyse comportementale par spectroscopie d'impédance et la compréhension d'éventuelles défaillances de microbatteries EFL700A39, dans le chapitre suivant.

Chapitre III
ETUDE D'UNE MICROBATTERIE
STANDARD :
L'ENFILM™ EFL700A39

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

1. INTRODUCTION.	97
2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.	98
3. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES.	99
3.1. L'ELECTRODE DE REFERENCE.	99
3.2. DONNEES DE CYCLAGE.	99
3.2.1. Les courbes caractéristiques.	99
3.2.2. Cyclabilité d'une microbatterie EFL700A39.	100
3.3. ETUDE DU VOLTAMOGRAMME.	102
3.4. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS LITHIUM.	103
3.4.1. Détermination par titration galvanostatique intermittente (GITT).	103
3.4.2. Détermination par voltamétrie cyclique à balayage (CV).	105
3.5. EVALUATION DE LA RUGOSITE DE L'INTERFACE LiCoO ₂ /LiPON.	108
3.5.1. La dimension fractale.	108
3.5.1.1. Mesure indirecte.	108
3.5.1.2. Mesure directe.	110
3.5.2. Interprétation et conclusion.	111
3.6. CONCLUSION.	112
4. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.	113
4.1. IMPEDANCE D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	113
4.2. ETUDE COMPORTEMENTALE D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	115
4.2.1. Identification des profils d'impédance typiques.	115
4.2.2. Impédance et câblage électrique.	116
4.2.3. Evolution de l'impédance en fonction de la tension de la cellule.	118
4.2.3.1. La technique SPEIS.	118
4.2.3.2. Résultats expérimentaux.	119
a. Cas des microbatteries de type 1.	119
b. Cas des microbatteries de type 2.	123
c. Détermination du coefficient de diffusion en fonction du potentiel.	128
4.2.3.3. Conclusion.	130
4.2.4. Evolution de l'impédance au cours du stockage.	130
4.2.4.1. Méthodologie expérimentale.	130
4.2.4.2. Résultats expérimentaux.	131
a. Cas des microbatteries de type 1.	131
b. Cas des microbatteries de type 2.	133
4.2.4.3. Interprétation expérimentale.	135

4.2.5. Evolution de l'impédance au cours du cyclage.	136
4.2.5.1. Cycle de régénération après stockage.	136
4.2.5.2. Cyclage long.	139
4.2.5.3. Conclusion.	141
4.3. ATTRIBUTION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS.	141
4.3.1. Modèle électrique équivalent.	141
4.3.2. La résistance haute fréquence.	142
4.3.3. Le LiPON (couche massive).	142
4.3.4. L'interface Li/LiPON.	143
4.3.5. La morphologie de la couche LiCoO ₂ .	144
4.3.6. Le transfert de charge, la diffusion et l'accumulation de charges.	144
4.4. MODELISATION COMPORTEMENTALE.	145
4.4.1. Impédance initiale.	145
4.4.2. Impédance et taux de lithiation.	146
4.4.3. Influence de la morphologie sur l'impédance.	148
4.4.4. Influence du cyclage sur l'impédance du système.	149
4.4.5. Influence du vieillissement calendaire (en température) sur l'impédance.	150
4.5. METHODOLOGIE D'ANALYSE ET D'INTERPRETATION D'UNE MICROBATTERIE EFL700A39.	150
4.5.1. Microbatterie sortie de production.	151
4.5.2. Microbatterie après utilisation.	151
5. CONCLUSION.	153

1. Introduction.

Dans le chapitre précédent, une image comportementale des différentes couches actives a été établie et a permis de déterminer leurs propriétés électrochimiques majeures. Ces premières analyses ont été l'occasion de démontrer l'utilité et la pertinence de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour caractériser et analyser de façon individuelle des couches et interfaces, électrochimiquement actives. La prochaine étape consiste alors à appliquer cette technique sur des systèmes électrochimiques complets. En effet, étant donné qu'une microbatterie est constituée d'un empilement de plusieurs couches minces indépendantes, il est indispensable de mettre au point un outil non destructif permettant d'accéder aux mêmes informations, voire plus, que celles obtenues via des caractérisations de couches unitaires. Pour ce faire, et afin de supporter les équipes de recherche et développement, cet outil va être développé à partir d'une microbatterie EnFilm™ EFL700A39, de technologie maîtrisée. Il aura cependant pour ambition d'être transposable à tout système de type Li/LiPON/LiCoO₂.

Dans un premier temps, la microbatterie sera caractérisée par l'intermédiaire de techniques électrochimiques considérées comme classiques, afin de déterminer ses propriétés intrinsèques, telles que la capacité restituée, la tenue au cyclage et les éventuelles évolutions de capacité, ou encore le coefficient de diffusion du lithium dans l'électrode positive. Un premier parallèle avec les données issues du chapitre précédent pourra aussi être dressé pour qualifier le comportement d'un système complet standard.

Dans un second temps, l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique du système pourra être mise en œuvre. Une modélisation électrique équivalente sera définie à partir des conclusions émanant de plusieurs expériences portant sur l'évolution de l'impédance en fonction du taux de lithiation, du nombre de cycles et du vieillissement. Il deviendra alors possible d'interpréter finement les diagrammes d'impédance d'une microbatterie EnFilm™ afin d'aboutir à une modélisation comportementale capable de décrire aussi bien une microbatterie issue de la production qu'une microbatterie ayant subi de nombreux cycles.

Enfin, en s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus et les connaissances acquises par ailleurs, il s'agira de définir une méthodologie d'exploitation de l'impédance en tant qu'outil de diagnostic et de prédiction comportementale des microbatteries. Cette méthodologie devra être simple mais suffisamment précise, afin de pouvoir supporter

une utilisation industrielle tout en étant manipulable par un grand nombre d'utilisateurs.

2. Cellule électrochimique.

Pour s'adapter au cahier des charges industriel, la cellule électrochimique choisie pour ces travaux de thèse est la microbatterie EnFilm™. L'architecture détaillée de cette cellule a déjà été présentée dans le premier chapitre. Pour compléter cette illustration, une coupe schématique de la microbatterie permet d'observer les interfaces présentes dans ce type de micro-source d'énergie (figure III-1).

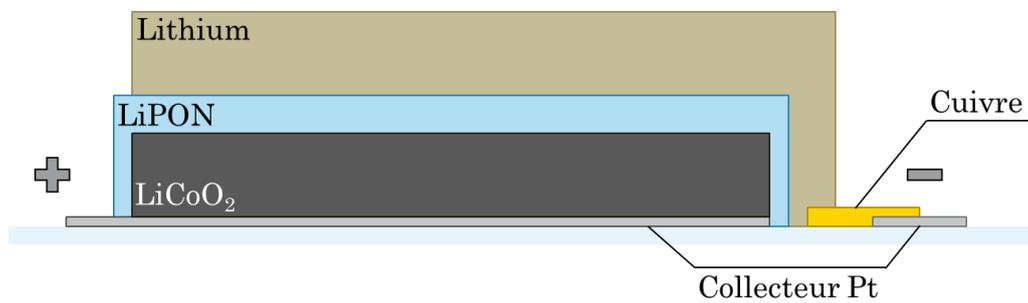


Figure III-1 : coupe schématique d'une microbatterie EFL700A39.

Bien que les matériaux actifs soient peu nombreux (seulement au nombre de trois), les couches et interfaces responsables du passage de courant ou de l'échange de charges sont relativement nombreuses. Une majeure partie des couches a déjà été identifiée et caractérisée individuellement lors du chapitre précédent (Couche d'électrolyte, électrode positive, interface LiPON/Li...). Les principales inconnues se situent au niveau des interfaces cuivre/lithium, cuivre/platine et platine/LiCoO₂ et surtout de leur comportement global lorsqu'elles sont réunies. Pour simplifier le schéma, seules les couches actives et les collecteurs en contact direct seront considérés. Cette simplification est représentée sur la figure suivante :

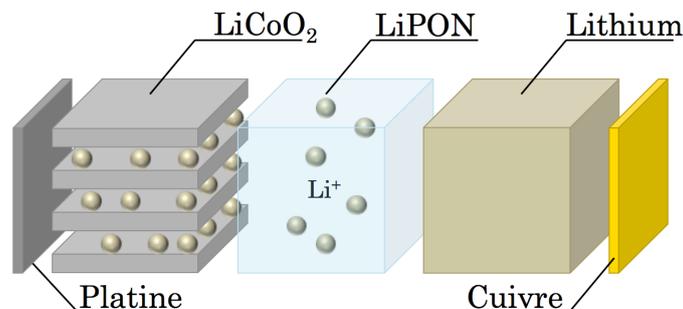


Figure III-2 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie.

3. Propriétés électrochimiques.

Avant de pouvoir réaliser une caractérisation complète des microbatteries par spectroscopie d'impédance, il est indispensable de connaître au préalable leurs propriétés chimiques et électrochimiques.

3.1. L'électrode de référence.

L'inconvénient principal dans l'étude de micro-accumulateurs de type tout solide, réside dans le fait qu'il est impossible d'introduire temporairement, ou même de manière permanente, une troisième électrode pouvant servir de référence. Cependant, les micro-sources étudiées étant composées d'une électrode négative de lithium, il est possible de considérer cette dernière, à la fois, comme une électrode de référence et comme une contre électrode. Dans ce cas, l'électrode de travail se trouve être l'électrode positive de LiCoO_2 . Ainsi, l'ensemble des mesures de tensions effectuées, dans ce chapitre, se rapporteront toujours au couple Li^+/Li .

3.2. Données de cyclage.

3.2.1. Les courbes caractéristiques.

Afin de pouvoir évaluer le comportement en cyclage d'une microbatterie EFL700A39, deux d'entre elles ont été cyclées. Le protocole de cyclage consiste en l'application d'une charge potentiostatique de 4,2 V avec un seuil de coupure fixé à quelques dizaines de micro ampères, suivie par une décharge galvanostatique à un régime d'environ 1 C ($0,35 \text{ mA/cm}^2$) avec un seuil de coupure de 3,6 V. Les deux microbatteries analysées subiront un cyclage entre 3,6 V à 4,2 V vs. Li^+/Li , c'est à dire, la gamme de potentiel de travail standard pour une microbatterie EFL700A39. Les courbes typiques correspondant à la charge et à la décharge d'une microbatterie sont rappelées sur la figure III-3 et III-4.

Le choix de ce protocole pour effectuer le cyclage d'une cellule n'est pas le fruit du hasard. En effet, les dispositifs utilisant des microbatteries tirent leur énergie en débitant du courant à ces dernières, tandis que la recharge s'effectue en fournissant une tension fixe par l'intermédiaire d'un chargeur. Il aurait pu être aussi intéressant de coller d'avantage aux utilisations en appliquant un profil réel aux microbatteries. Cependant, cela n'a pas été envisagé, de par le côté amont de ces travaux. Ces travaux pourront alors être réalisés pour des études de fiabilité futures.

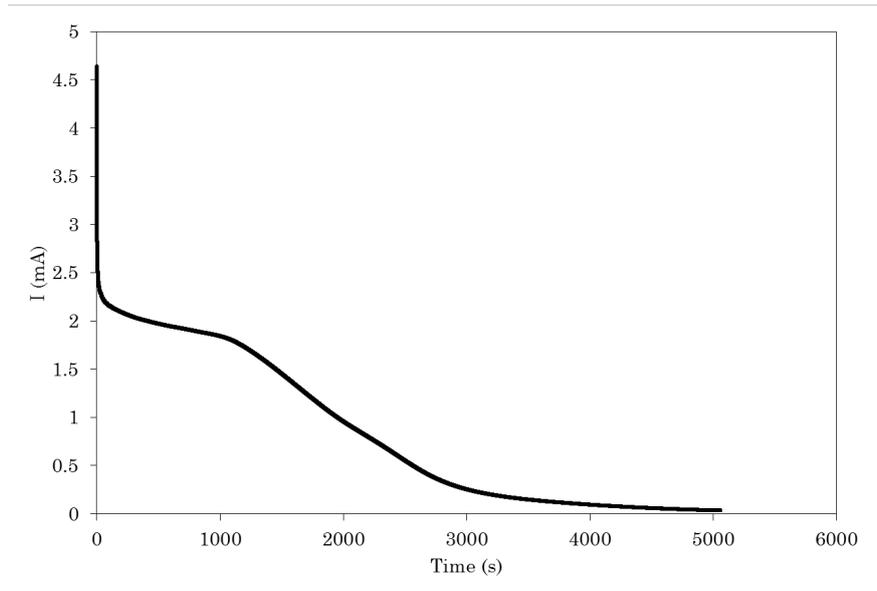


Figure III-3 : courbe de charge potentiostatique à 4,2 V d'une microbatterie EFL700.

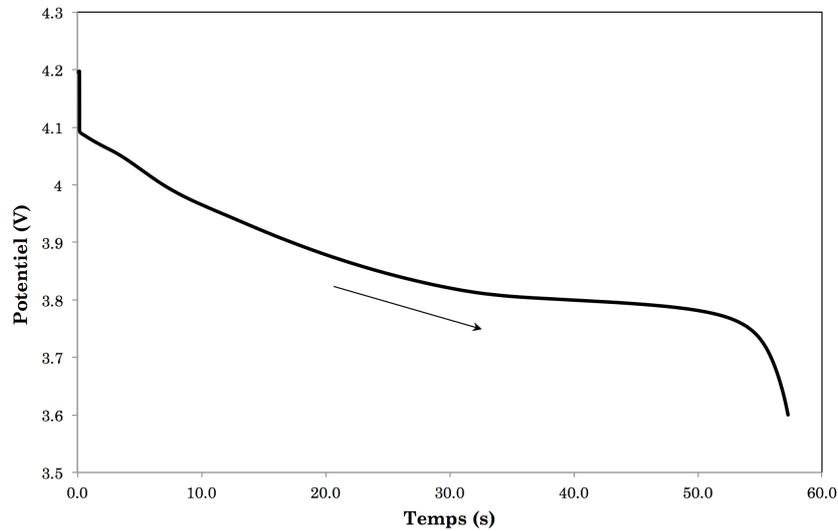


Figure III-4 : courbe de décharge galvanostatique à $-0,35 \text{ mA/cm}^2$ d'une microbatterie EFL700.

3.2.2. Cyclabilité d'une microbatterie EFL700A39.

Les conditions de cyclage, décrites au préalable, ont été appliquées sur deux microbatteries prototypes neuves. Celles-ci ont été cyclées 40 fois afin d'avoir une vision sur la tenue des EFL700A39. La figure III-5 représente alors la perte brute de capacité, tandis que la figure III-6 montre cette même perte par rapport à la capacité d'origine.

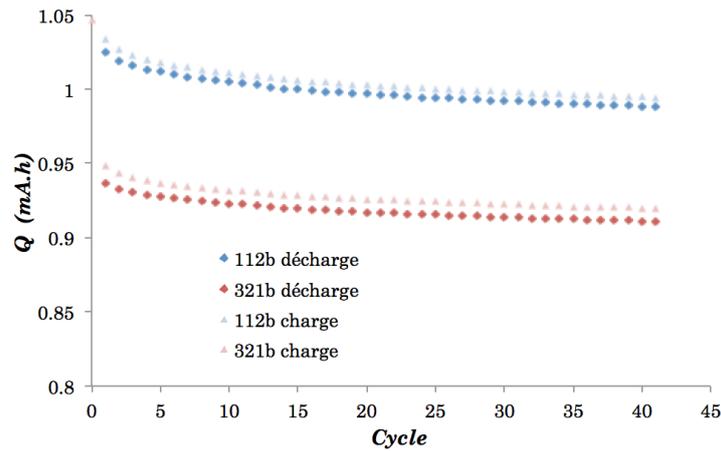


Figure III-5 : évolution de la capacité de deux prototypes d'EFL700A39 sur 40 cycles.

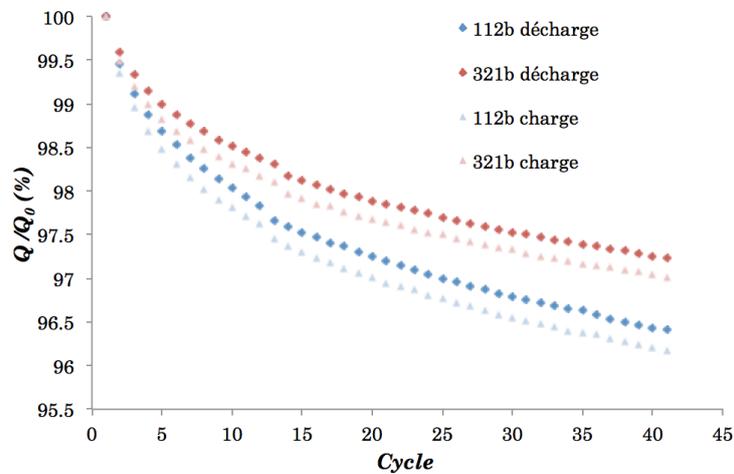


Figure III-6 : perte de capacité de deux prototypes de microbatteries EFL700A39.

La première observation porte sur le surdimensionnement des microbatteries. En effet, celles-ci sont fournies pour une capacité minimum garantie de 700 mAh. Cela est dû à une épaisseur d'électrode positive plus importante que l'épaisseur standard. De plus, les données relatives à la cyclabilité sont résumées dans le tableau III-1. Il est alors possible de constater que le rendement faradique est en moyenne supérieur à 99%, indiquant une restitution de la capacité entre la charge et la décharge correcte pour une cellule utilisant du lithium métallique. De plus, la perte de capacité est estimée aux alentours de -0,032 % par cycle en moyenne. En appliquant un seuil critique de perte de -20 %, au delà duquel un accumulateur est considérée hors d'usage, cela signifie que ce type d'accumulateur peut endurer plus de 600 cycles à 30°C et 100% de profondeur de décharge. En outre, les microbatteries commercialisées, sont garanties pour 4000 cycles entre 0 et 75 % SOC¹⁰³. A titre de comparatif, Ramadass et coll. ont montré qu'une

¹⁰³ DataSheet EFL700A39, <http://www.st.com/web/en/resource/technical/document/datasheet/CD00270103.pdf>

cellule commerciale, à électrolyte liquide, de type Li-ion LiCoO₂/C, pouvait endurer environ 400 cycles, avant d'atteindre ce seuil critique de -20 % de perte de capacité¹⁰⁴.

Tableau III-1 : données issues du cyclage de deux prototypes de microbatteries EFL700.

Batterie	Rdt faradique	Perte de capacité par cycle	Extrapolation de perte de capacité à 20%
112b	99,36 %	-0,037 %	540 cycles
321b	99,03 %	-0,027 %	740 cycles
Moyenne	99,20 %	-0,032 %	640 cycles

3.3. Etude du voltamogramme.

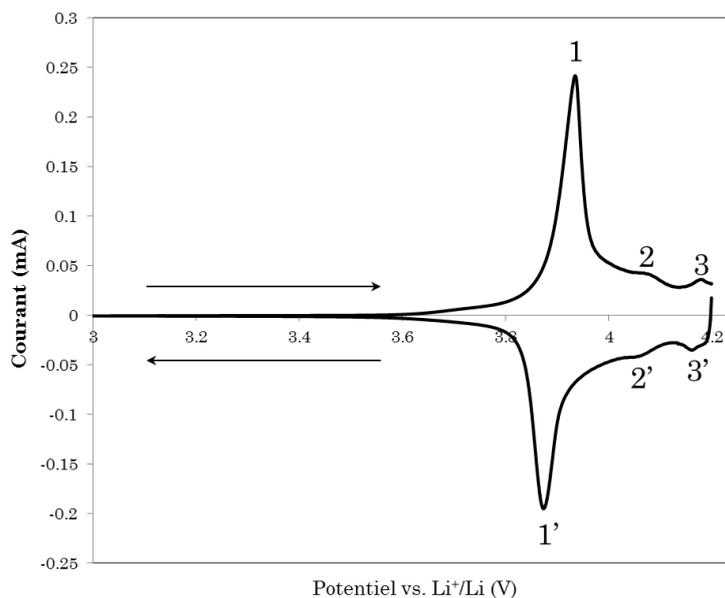


Figure III-7 : voltamogramme d'une microbatterie EFL700. La vitesse de balayage est de 5 μ V/s. Les pics d'oxydations et de réductions sont indiqués par les numéros 1, 2 et 3.

La figure III-7 présente le voltamogramme d'une microbatterie entre 3 V et 4,2 V. Ce dernier est obtenu par balayage linéaire des potentiels à une vitesse de 5 μ V/s. Cette technique permet de révéler les différentes étapes électrochimiques impliquant l'insertion/désinsertion du lithium dans l'oxyde lamellaire. Dans ce cas, trois pics cathodiques à 3,89 V, 4,07 V et 4,16 V et trois pics anodiques correspondants à 3,91 V, 4,07 V et 4,17 V sont visibles, démontrant la réversibilité des processus électrochimiques engagés dans le fonctionnement de la microbatterie. Le principe des électrodes à

¹⁰⁴ P. Ramadass, B. Haran, R. White, and al, *J. Power Sources*, 111, p. 210 (2002).

insertion de type LiCoO_2 est relativement bien connu dans la littérature^{105,106}. Le pic principal (1) correspond au changement de degré d'oxydation du cobalt ($\text{Co}^{3+/4+}$) suite à la désinsertion des ions lithium de l'électrode positive. Les pics suivants (2 et 3), sont, pour leur part, associés aux transitions de phases hexagonale/monoclinique se produisant lorsque le taux de lithiation du matériau Li_xCoO_2 est faible.

3.4. Détermination du coefficient de diffusion des ions lithium.

Une donnée importante concernant les accumulateurs électrochimiques, est la valeur du coefficient de diffusion des ions lithium dans l'électrode à insertion. Plusieurs méthodes existent pour le déterminer. Parmi celles-ci, la GITT (Galvano Intermitant Titration Technic), permet de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion sur toute la gamme de lithiation de l'électrode positive. La voltamétrie cyclique permet elle, d'obtenir la valeur d'un coefficient de diffusion apparent moyen. Il faut cependant rappeler que l'oxyde lamellaire LiCoO_2 étudié, présente une orientation cristallographique préférentielle selon le plan (003), le plus défavorable pour la diffusion des ions lithium (p. 53).

3.4.1. Détermination par titration galvanostatique intermittente (GITT).

Cette technique de mesure a été développée par Weppner et Huggins¹⁰⁷ dans les années 1970 pour déterminer le coefficient de diffusion des électrodes à insertion. Pour ce faire, à partir d'un état d'équilibre situé à la tension « U » et correspondant à un taux de lithiation « x », un courant « I » est appliqué aux bornes de la microbatterie durant un temps « t ». Cette impulsion est ensuite suivie d'une période de relaxation au cours de laquelle la tension revient autour d'un nouveau point d'équilibre. A partir de là, la différence de potentiel entre l'instant t_0 et t_1 et la différence de potentiel entre le début et la fin de la perturbation peuvent être déduits de la courbe obtenue. L'ensemble de ces données est illustré sur la figure III-8. Le coefficient de diffusion du lithium dans l'électrode positive peut ensuite être calculé par l'intermédiaire de l'équation III.1, issue des lois de Fick :

¹⁰⁵ S.-I. Pyun and H.-C. Shin, *J. of Power Sources*, **97-98**, p. 277 (2001).

¹⁰⁶ K.S. Tan, M.V. Reddy, G.V. Subba Rao and B.V.R. Chowdari, *J. of Power Sources*, **147**, p. 241 (2005).

¹⁰⁷ W. Weppner and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, p. 1569 (1977).

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi} \left(I_0 \frac{V_m}{FS} \right)^2 \left(\frac{dE/dx}{dE/\sqrt{t}} \right)^2 \quad \text{Eq. III.1}$$

Avec :

- D_{Li} : le coefficient de diffusion apparent (cm^2/s).
- V_m : le volume molaire du LiCoO_2 (cm^3/mole).
- I_0 : le courant appliqué (A).
- F : la constante de Faraday (96485 A/mole).
- S : la surface active de l'électrode (cm^2).

Il est à noter que, pour être applicable, cette équation doit répondre à la condition suivante :

$$t \ll \frac{L^2}{D_{Li}} \quad \text{Eq. III.2}$$

Elle n'est par ailleurs pas valide au cours de transformations biphasées.

Avec :

- t : le temps de la perturbation (s).
- L : la longueur de diffusion, ici considéré comme équivalente à l'épaisseur de l'électrode.

L'expérience a donc été conduite sur deux prototypes de microbatteries EFL700A39 entre 3 V et 4,2 V en appliquant des incréments de 30 μA . Les coefficients de diffusion extraits se répartissent sur deux valeurs moyennes (figure III-8) séparées d'une décade entre un état lithié et un état délithié. Cette chute correspond aux taux de lithiation pour lesquels le matériau LiCoO_2 subit une transition entre sa phase hexagonale II et hexagonale I. Néanmoins, la valeur du coefficient de diffusion des ions Li^+ dans l'électrolyte solide, déterminée dans le chapitre précédant ($2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), permet de supposer que la diffusion se trouve limitée non pas par l'électrolyte solide mais par l'électrode à insertion. Par conséquent, l'analyse GITT mesure un coefficient de diffusion global, influencé par toutes les couches de la microbatterie, plutôt qu'un coefficient de diffusion des ions Li^+ strictement dans LiCoO_2 .

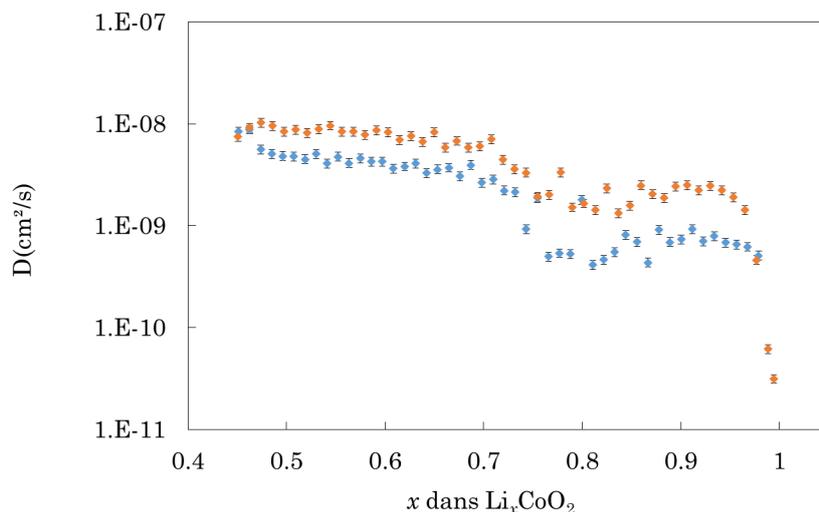


Figure III-8 : évolution du coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO_2 en fonction du taux de lithiation.

3.4.2. Détermination par voltamétrie cyclique à balayage (CV).

Une autre façon de déterminer le coefficient de diffusion est fondée sur l'exploitation des courbes de voltamétrie cyclique. Cette méthodologie implique la réalisation de CV à différentes vitesses de balayage. Deux protocoles expérimentaux ont été envisagés. Dans un premier temps, les CV ont été effectuées en mode aller-retour entre 3 V et 4,2 V avec quatre vitesses de balayage différentes (5, 10, 25, et 50 $\mu\text{V/s}$). Cependant, un fort décalage des pics anodiques et cathodique est observé, d'autant plus important que la vitesse de balayage est élevée (figure III-9). Il est en grande partie lié à la chute ohmique dans la cellule. Par conséquent, la quantité de lithium transférée entre la charge et la décharge n'est pas la même, pouvant ainsi perturber les interprétations.

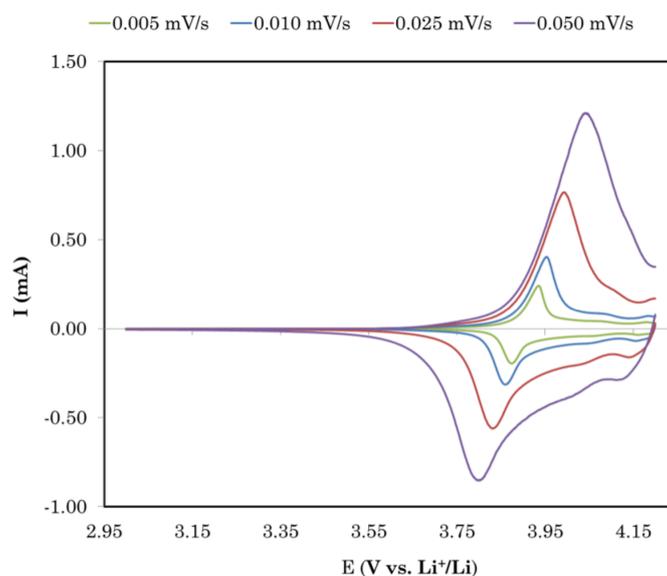


Figure III-9 : voltamétrie cyclique en mode aller-retour.

Pour éviter ce risque et rendre les mesures plus directement exploitables, le protocole a été adapté. La voltamétrie sera réalisée uniquement entre 4,2 V et 3 V, dans la fenêtre d'insertion des ions lithium dans LiCoO₂. La recharge de la cellule est ensuite effectuée par chronoampérométrie à 4,2 V avec un seuil de coupure de 35 µA. De cette manière, l'ensemble de la capacité est restitué entre chaque cycle, et notamment lors de la décharge suivante.

Les courbes expérimentales de ces analyses sont tracées sur les deux diagrammes de la figure III-10. Celles-ci correspondent à deux prototypes de microbatteries, en sortie de fabrication.

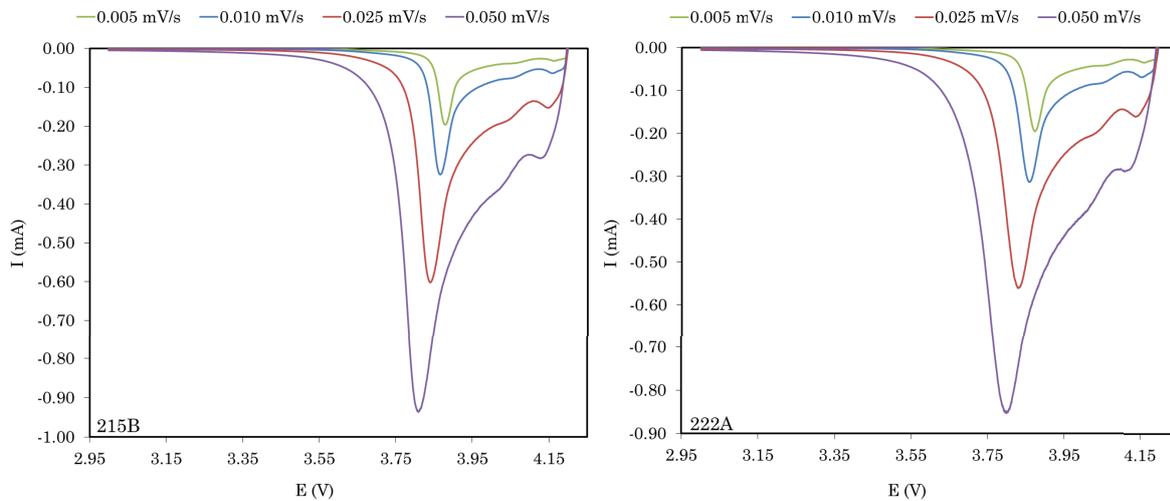


Figure III-10 : voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage de deux prototypes de microbatteries. L'évolution du courant du pic principal est parfaitement visible et augmente avec la vitesse de balayage.

L'exploitation de ces courbes s'appuie sur l'équation III.5, décrivant l'évolution de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage et du coefficient de diffusion du lithium, en régime semi-infini.

$$J_p = -(2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{D_{Li}} \cdot \sqrt{v_b} \cdot C_{Li} \quad \text{Eq. III.3}$$

Avec :

- J_p : densité de courant de pic (A/cm²).
- n : nombre d'électrons mis en jeu (ici 1).
- D_{Li} : coefficient de diffusion apparent des ions Li⁺ (cm²/s).
- C_{Li} : concentration d'ions lithium (mole/cm³).
- V_b : vitesse de balayage (V/s).

Or :

$$J_p = \frac{I_p}{S} \quad \text{Eq. III.4}$$

Avec :

- I_p : courant de pic (A).
- S : surface active (cm²).

Soit :

$$I_p = -2,69 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{D_{Li}} \cdot C_{Li} \cdot S \cdot \sqrt{v_b} \quad \text{Eq. III.5}$$

Les courants de pics extraits des courbes de la figure III-10, sont tracés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III-11). Dans les deux cas, les points sont parfaitement alignés. Ceci démontre donc que les phénomènes d'insertion du lithium dans l'électrode positive sont bien gouvernés par la diffusion des ions Li^+ au sein du matériau hôte.

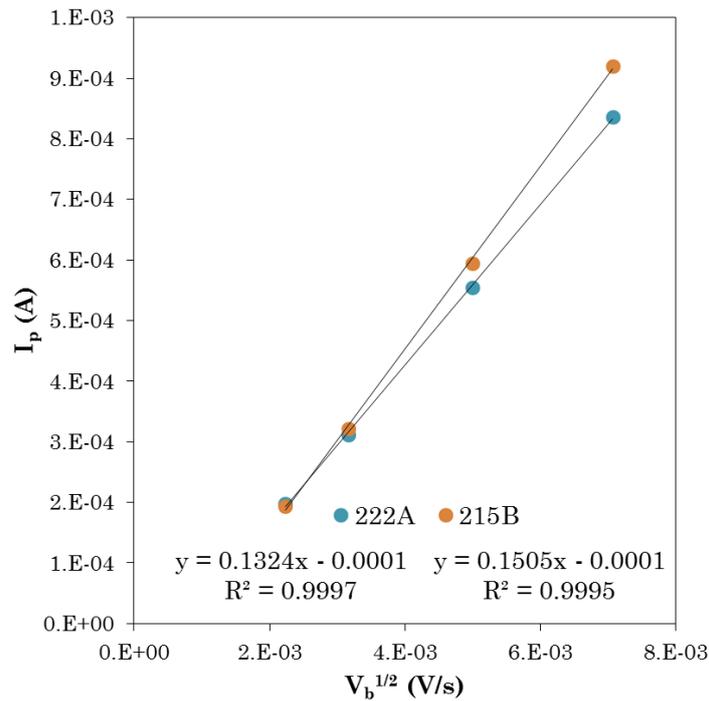


Figure III-11 : suivi du courant de pic I_p en fonction de la vitesse de balayage. Les points, parfaitement alignés, mettent en évidence la limitation des déplacements ioniques par la diffusion ionique du lithium dans le matériau hôte.

Partant de ce résultat, il est possible d'extraire le coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO_2 à partir de l'équation III.8. Pour l'établir, il faut considérer la relation III.5 comme l'équation d'une droite ou le terme A correspondrait à sa pente :

$$I_p = A \cdot \sqrt{v_b} \quad \text{Eq. III.6}$$

Avec :

$$A = \text{pente} (I_p \text{ vs } \sqrt{v_b}) = -2,69 \cdot 10^5 \cdot C_{Li} \cdot S \cdot \sqrt{D_{Li}} \quad \text{Eq. III.7}$$

Soit :

$$D_{Li} = \left(\frac{A}{-2,69 \cdot 10^5 \cdot C_{Li} \cdot S} \right)^2 \quad \text{Eq. III.8}$$

La concentration de lithium mise en jeu dans la réaction est calculée à partir de la capacité maximale transférée, lors des voltamétries cycliques, grâce à cette relation :

$$C_{Li} = \frac{Q_{max} \cdot 3600 \cdot 10^{-3}}{F \cdot S \cdot L} \quad \text{Eq. III.9}$$

Avec :

- Q_{max} : la capacité transférée au court de la CV (mAh).
- F : la constante de Faraday (C/mol).
- S : la surface active (cm²).
- L : l'épaisseur de l'électrode (cm).
- C_{Li} : la concentration de lithium mise en jeu (mol/cm³).

Le tableau III-2 rassemble les données extraites des voltamétries cycliques et indique les valeurs des coefficients de diffusion du lithium dans LiCoO₂. Il apparaît que les coefficients de diffusions, calculés par cette technique, sont de l'ordre de 3.10⁻¹¹ cm²/s. Cette valeur, plus faible que celle obtenue par GITT, est peut être liée à des erreurs sur l'estimation des concentrations de lithium impliquées lors de ces analyses. Néanmoins, ces valeurs sont extraites du signal électrochimique de LiCoO₂ uniquement et renseignent donc sans doute d'avantage sur la mobilité des ions Li⁺ au sein de ce matériau. Avec la GITT et l'EIS, le signal analytique de la diffusion semi-infinie peut éventuellement inclure la mobilité des ions Li⁺ dans le LiPON et donc « moyenner » la valeur de coefficient calculé (valeur par excès).

Tableau III-2 : résumé des données de diffusion extraites par voltamétrie cyclique.

Echantillon	Pente I _p vs. v _b ^{1/2}	Q _{moy} (mAh)	C _{Li} (mol/cm ³)	D _{Li} (cm ² /s)
222a	0,1324	1,4143	0,0331	2,63.10 ⁻¹¹
215b	0,1505	1,3099	0,0306	3,96.10 ⁻¹¹

3.5. Evaluation de la rugosité de l'interface LiCoO₂/LiPON.

3.5.1. La dimension fractale.

3.5.1.1. Mesure indirecte.

Les microbatteries EnFilm™ étant de nature entièrement solide, le suivi complet de l'évolution des interfaces au cours du vieillissement est très difficile à mettre en œuvre. Cependant, selon la littérature, il existe une méthode permettant de qualifier l'état des

interfaces solide/solide. Elle repose sur l'estimation de la rugosité^{108,109,110,111}. Cette dernière peut être évaluée avec les données de voltamétrie cyclique précédemment acquises. Dans le cas précédent, le courant de pic (I_p) était considéré comme proportionnel à v_b^α , avec $\alpha = 0,5$ pour rendre compte de la limitation par la diffusion. Ici, il est proposé de déterminer plus finement ce coefficient α pour y introduire les effets de rugosité de l'interface (approche fractale). Afin de l'estimer, les données de courant de pic (I_p) sont tracées non pas en fonction de $v_b^{1/2}$ mais de v_b . Un affinement est alors effectué avec une fonction puissance pour déterminer la valeur adéquate du coefficient alpha. La figure III-12 représente ces résultats.

Dans les faits, alpha est identifié comme étant le coefficient de dimension fractale de l'interface. Cette dimension rend compte de l'aspect fractal d'une surface donnée en remplissant cette dernière avec différentes surfaces de plus petites tailles. Après un traitement mathématique, ce coefficient est ramené à une valeur sans dimension comprise entre 2 et 3 (2, représentant une surface type polie-miroir (2D parfait), et 3, une surface chaotique de type champs d'aiguilles (3D parfait)). En l'occurrence, cette valeur peut être déterminée grâce au coefficient de dimension fractale en l'intégrant dans la relation III-10.

$$D_{f,CV} = 2\alpha + 1 \quad \text{Eq. III.10}$$

Avec :

- $D_{f,CV}$: dimension fractale de l'interface déterminée par CV.
- α : coefficient de dimension fractale.

¹⁰⁸ J. Isidorsson, M. Gahlin, and al., *Solid State Communications*, **99**, p. 109 (1996).

¹⁰⁹ M.G. Mahjani, A. Ehsani, and M. Jafarian, *Synthetic Metals*, **160**, p. 1252 (2010).

¹¹⁰ R.L. Smith, and J.J. Mecholsky Jr., *Materials Characterization*, **62**, p. 457 (2011).

¹¹¹ D. Risovic, S. Mahovic Poljacek, and M. Gojo, *Applied Surface*, **255**, p. 4283 (2009).

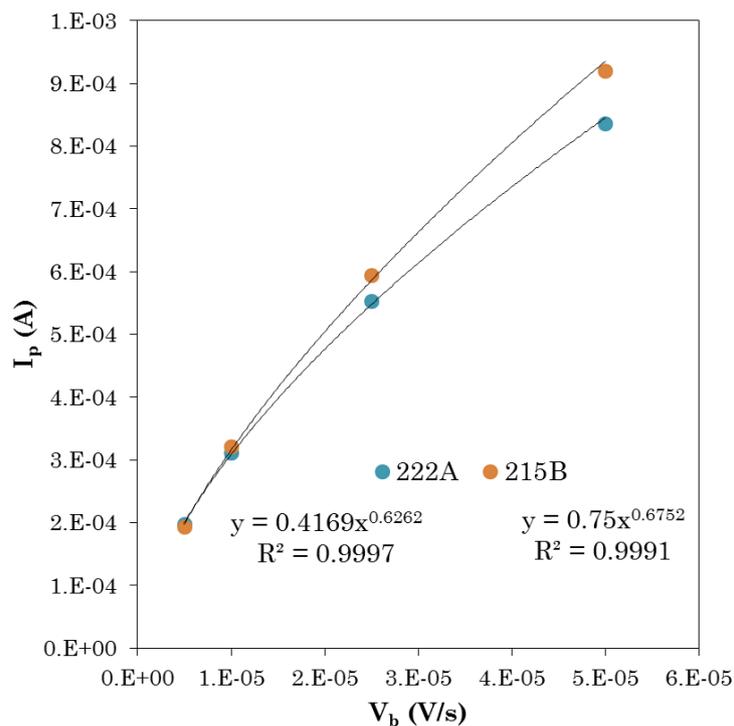


Figure III-12 : détermination du coefficient alpha grâce au courant de pic issu de la voltamétrie cyclique.

3.5.1.2. Mesure directe.

Pour pouvoir valider les données extraites de la voltamétrie cyclique, la dimension fractale de plusieurs couches mince de LiCoO₂ également déterminée à partir de mesures topographiques par AFM. Pour ce faire, un logiciel libre de traitement d'images AFM nommé Gwyddion¹¹² a été utilisé. Outre sa capacité à exploiter les données brutes d'une analyse par microscopie, ce logiciel propose une fonction permettant de déterminer la dimension fractale d'une surface donnée. Dans le cas de l'exploitation des images AFM obtenues sur des couches LiCoO₂ fraîchement déposées, la dimension fractale a été calculée par la méthode du comptage de cube (dimension de Minkowski-Bouligand). Il s'agit de compter le nombre de sous ensemble « N(s) » de taille « s » et de l'introduire dans l'équation III-11. La dimension fractale correspond alors à la valeur d'intersection de la droite passant par l'ensemble des points et l'axe des ordonnées. Un tel traitement est illustré sur la figure III-13.

$$D_{f,AFM} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\log N(s)}{\log \frac{1}{s}} \quad \text{Eq. III.11}$$

Avec :

- $D_{f,AFM}$: la dimension fractale déterminée par AFM.
- $N(s)$: le nombre de cubes de volume s .
- s : le volume des cubes.

¹¹² gwyddion.net, site support du logiciel.

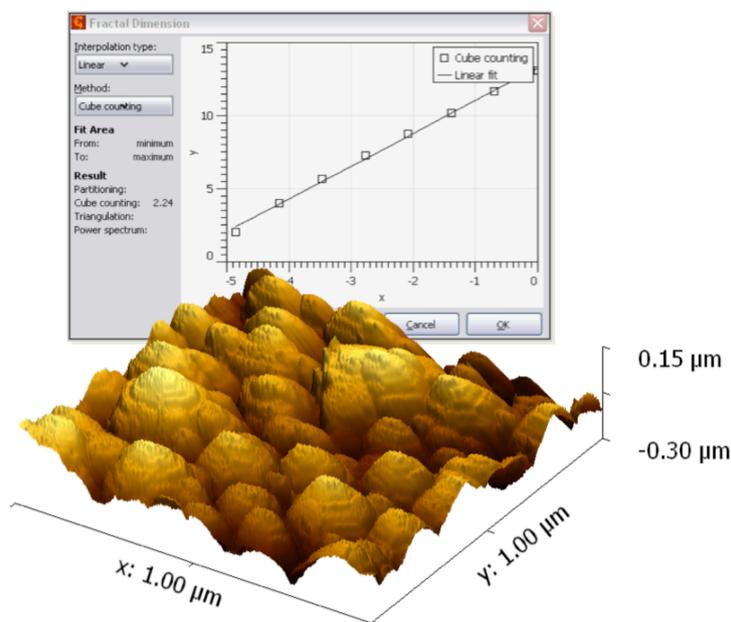


Figure III-13 : illustration d'un traitement d'un profil 3D AFM pour déterminer la dimension fractale.

3.5.2. Interprétation et conclusion.

Ainsi, le tableau III-3 présente les résultats de dimensions fractales de la surface du film de LiCoO_2 obtenus à partir des voltamétries cycliques et à partir de la mesure directe par AFM.

Tableau III-3 : résumé des données de dimension fractale obtenues par voltamétrie cyclique et par AFM.

Technique d'estimation	Echantillon	α	D_f	Incertitude
CV	222a	0,6262	2,26	0,04
CV	215b	0,6752	2,35	0,06
AFM	1	X	2,24	0,02
AFM	2	X	2,30	0,03

Dans un premier temps, un écart notable est observable entre les deux dimensions fractales obtenues par voltamétrie. Cependant, en comparant ces résultats avec les données obtenues par AFM sur les électrodes neuves, il est possible de voir une certaine corrélation dans les dimensions fractale d'électrodes et interfaces neuves. En outre, il ne faut pas omettre la possibilité d'une influence du dépôt de la couche de LiCoO_2 et de ses joints de grains dans l'évolution du coefficient de dimension fractale. En effet, ces

éléments peuvent influencer de façon non négligeable la surface du film, et par conséquent sa rugosité. Afin de pouvoir considérer cette technique comme valable pour effectuer un suivi quantitatif, un lot de batteries, à différents stades de vieillissement, a été analysé par voltamétrie. Les valeurs de coefficient de diffusion et de dimension fractale, rassemblées dans le tableau III-4, révèlent d'une part, que la dimension fractale augmente en fonction du vieillissement de la microbatterie, laissant indiquer une évolution de l'interface et/ou de la couche vers une structure plus chaotique/rugueuse. D'autre part, en parallèle de ce phénomène, le coefficient de diffusion du lithium diminue aussi de façon significative. Cette évolution va dans le sens du vieillissement de la microbatterie, de ses couches et de ses interfaces. Ainsi, l'apparition de phases moins électro-actives (phase LiCoO₂ cubique), lors du vieillissement¹¹³, peut être responsable de cette diminution de diffusivité. De plus, ces changements de structures peuvent aussi être à l'origine de l'évolution de la dimension fractale et par extension, de l'interface LiCoO₂/LiPON et des joints de grains de la couche LiCoO₂.

Tableau III-4 : données extraites par voltamétrie cyclique sur différents types de batteries.

Type	Echantillon	D _{Li} (cm ² /s)	D _{f,CV}	D _f moyen
Neuve	222a	2,6.10 ⁻¹¹	2,26	
Neuve	215b	3,4.10 ⁻¹¹	2,35	2,30
Stock 30°, 4,2V	414a	1,87.10 ⁻¹¹	2,42	
Stock 30°, 4,2V	112b	2,19.10 ⁻¹¹	2,40	2,41
Stock 60°, 4,2V	223b	1,01.10 ⁻¹²	2,48	
Stock 60°, 4,2V	215b-2	6,66.10 ⁻¹²	2,52	2,50

3.6. Conclusion.

Le comportement électrochimique général des microbatteries a été analysé par des techniques classiques. Grâce à celles-ci, il a été possible de démontrer les bonnes propriétés de cyclabilité de ce type de système, même à l'état de prototype. L'utilisation de techniques simples a permis de déterminer le coefficient de diffusion apparent moyen des ions lithium dans LiCoO₂ (entre 5.10⁻⁹ et 2.10⁻¹¹ cm²/s, selon la technique utilisée) mais aussi de suivre qualitativement le vieillissement de l'électrode positive et de son

¹¹³ Y. Ozawa, R. Yazami, B. Fultz, *J. Power Sources*, 199-121, p. 918 (2013).

interface avec l'électrolyte solide. Il est alors établi que la qualité de l'interface ainsi que la morphologie de la couche LiCoO_2 peuvent être suivis par l'intermédiaire de la voltamétrie cyclique. Cette technique a d'ailleurs mis en avant la dégradation de l'interface et de la couche avec le vieillissement de la microbatterie.

4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Jusqu'ici, la spectroscopie d'impédance a été utilisée pour caractériser des architectures intermédiaires, telles que les MIM ou les demi cellules. Dans le cas d'une microbatterie standard, ces couches sont toutes intimement liées les unes aux autres, suite aux dépôts successifs. Il devient impossible de les analyser de manière individuelle. Par conséquent, la compréhension de la réponse électrochimique d'une cellule complète, suite à une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique, constitue la prochaine étape de ce travail. Cela doit passer par la mise en place d'un circuit électrique équivalent tenant compte des phénomènes électrochimiques limitants présents dans la microbatterie. Ce n'est qu'après avoir démontré la pertinence du modèle utilisé qu'il sera possible d'établir une modélisation comportementale impédancemétrique, fonction de l'état de charge de la microbatterie mais aussi de son état de santé. A terme, la connaissance de ces comportements et le développement d'une méthodologie d'interprétation pourront permettre d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique comme une technique de caractérisation, de prédiction et d'analyse de défaillances d'une microbatterie, que ce soit en sortie de fabrication aussi bien qu'après un vieillissement de la cellule.

4.1. Impédance d'une microbatterie EFL700A39.

La figure III-14 présente le diagramme d'impédance d'une microbatterie EFL700A39 à l'état chargé, c'est à dire 4,2 V. Afin d'avoir une vision globale des contributions présentes, ce spectre a été réalisé sur une gamme de fréquences large, allant de 1 MHz à 1 mHz. Ce type de mesures étant très long à réaliser (6h), cette gamme de fréquences n'est appliquée qu'une fois pour caractériser au mieux le système. Dans tous les autres cas, cette gamme a été réduite entre 1 MHz et 50 mHz, soit un temps d'analyse de 20 minutes.

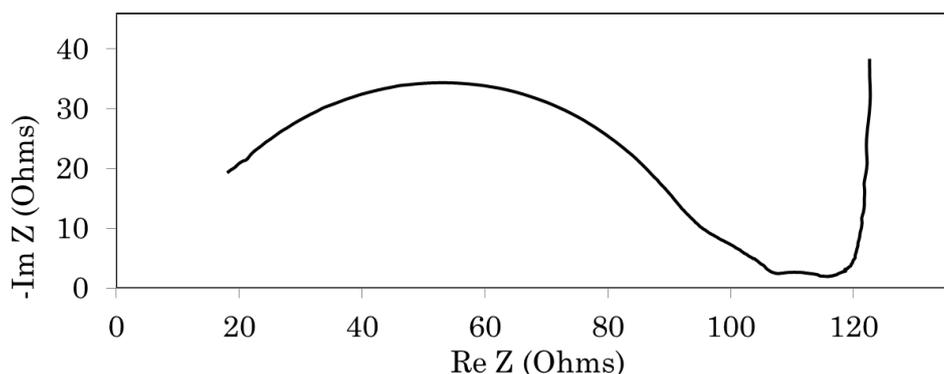


Figure III-14 : diagramme d'impédance d'une microbatterie EFL700A39 à l'état chargé. Cette mesure a été réalisée entre 1 MHz et 1 mHz.

L'observation de ce spectre fait alors ressortir la présence de nombreuses relaxations correspondant chacune à un phénomène électrochimique précis. Une nouvelle fois, ces travaux se trouvent confrontés à l'obligation d'analyser ces microbatteries avec un système à deux électrodes. Il est alors impossible de pouvoir étudier indépendamment l'électrode positive ou l'électrode négative. La difficulté principale consiste donc à identifier l'ensemble des contributions présentes (visibles ou plus discrètes) et à leur attribuer de façon univoque un phénomène électrochimique précis et réaliste. Pour ce faire, il est nécessaire de passer par la conception d'un modèle électrique équivalent permettant de schématiser les phénomènes mais aussi de réaliser les affinements de spectres obtenus. Il existe, d'ores et déjà, de nombreuses publications faisant référence^{114,115,116,117,118} à l'utilisation de l'impédance pour caractériser des systèmes tout solide. Très peu s'aventurent dans la proposition d'un schéma électrique équivalent, mais celles qui en proposent, semblent converger vers deux modèles très similaires. Ceux-ci prennent en compte trois éléments R//C en série:

- Un circuit R//C pour rendre compte de la couche d'électrolyte solide.
- Un circuit R//C pour rendre compte de l'interface Li/LiPON.
- Un circuit R//C pour rendre compte de l'interface LiPON/LiCoO₂.
- Un élément de Warburg pour définir la diffusion du lithium dans l'électrode positive.

Ces modèles sont présentés sur la figure III-15. La vraie différence se situe au niveau de l'interprétation de la diffusion au sein de la couche LiCoO₂. Dans le cas « a », les

¹¹⁴ Y. Iriyama, T. kako, C. Yada and al., *Solid State Ionics*, **176**, p. 2371 (2005).

¹¹⁵ G. Nagasubramania, D.H. Doughty, *J. Power Sources*, **136**, p. 395 (2004).

¹¹⁶ Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada and al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, p. A821 (2004).

¹¹⁷ S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon and al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, p. A104 (2012).

¹¹⁸ Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto and al., *J. Power Sources*, **241**, p. 583 (2013).

auteurs considèrent que cette diffusion est indépendante des phénomènes intervenant à l'interface, alors que dans le cas « b », la diffusion est dépendante du transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte.

L'étude d'un diagramme d'impédance de microbatterie apparaît alors très complexe et ouverte à de multiples interprétations. Afin de lever les doutes quant à l'attribution des contributions et à l'élaboration d'une modélisation comportementale, il est indispensable de réaliser un ensemble d'expérimentations visant à détecter puis analyser les évolutions spectrales en fonction de paramètres connus et maîtrisés. Ces analyses s'appuieront aussi sur les différentes études de systèmes tout solide, réalisées dans la littérature et celles présentées dans le second chapitre.

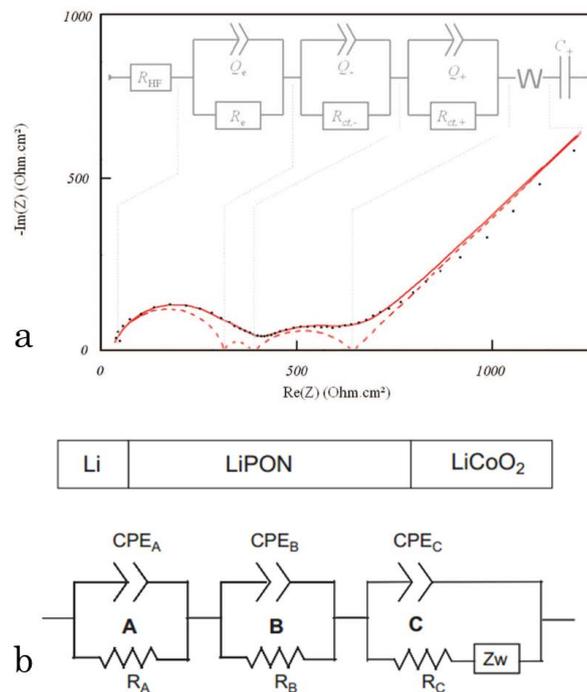


Figure III-15 : modélisations électrique équivalentes issues de la littérature. « a » provient de 117 et « b » de 114.

4.2. Etude comportementale d'une microbatterie EFL700A39.

4.2.1. Identification des profils d'impédance typiques.

En inspectant les différents diagrammes d'impédance électrochimique réalisés sur des microbatteries EFL700A39, il est possible d'en ressortir deux profils typiques à l'état chargé. Les spectres, présentés sur la figure III-16, diffèrent principalement dans l'aspect de la seconde boucle. En effet, dans certain cas, cette contribution est extrêmement faible, voire invisible (III-16a), alors que dans d'autres cas, elle prend des proportions beaucoup plus importantes et adopte un aspect plus aplati (III-16b). Avant

toutes choses, il convient d'établir un formalisme qui sera utilisé ensuite pour citer un cas plutôt qu'un autre. Les microbatteries ayant une caractéristique spectrale comparable à la figure III-16a seront nommées « microbatterie de type 1 » et celles présentant une allure spectrale comparable à la figure III-16b seront nommées « microbatterie de type 2 ».

Dans l'optique de suivre et d'identifier les différentes contributions présentes dans un diagramme d'impédance, un ensemble de microbatteries, présentant ces deux types de profils, sera analysé et comparé tout au long de ce chapitre.

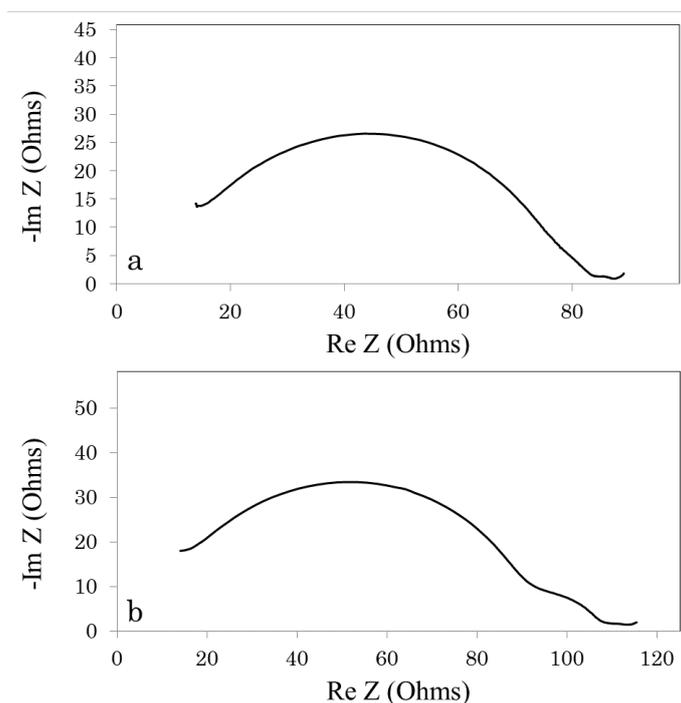


Figure III-16 : diagrammes d'impédance typiques de jeunes microbatteries EFL700A39. Trois boucles sont visibles sur les deux spectres. Dans le cas « a » la seconde boucle est peu présente, c'est un spectre de type 1. Dans le cas « b », la seconde boucle est très visible, c'est un spectre de type 2.

4.2.2. Impédance et câblage électrique.

Lors d'une phase de test d'une série de microbatteries, il peut exister de multiples façons de relier le potentiostat avec la cellule étudiée. De manière standard, la liaison est réalisée via un câble blindé contenant deux pistes électriques (nommées force et sense) par pôle, à la manière d'une mesure 4 pointes.

Lors du raccordement de la cellule, il est important de faire la distinction entre un branchement en mode « 2 câbles » et en mode « 4 câbles ». Le premier cas implique que les sorties « force » et « sense » ont été court-circuitées avant un câble rallonge, alors que le second cas, correspond à un court-circuit juste avant la prise de contact avec la

microbatterie. Pareillement, lors d'un mode 4 câbles, il faut distinguer un contact de type « 2 points », court-circuité avant la prise de contact, et un contact de type « 4 points » où les quatre fils sont en contact direct avec les collecteurs de la batterie. A partir de là, les utilisateurs (industriels, clients, laboratoires, ...) ont à leur disposition de multiples façons pour relier les cellules électrochimiques au potentiostat avec ces câbles blindés et donc de multiples façons d'introduire éventuellement des parasites dans les analyses. Il est donc indispensable d'étudier, au préalable, l'impact que pourrait avoir ce câblage sur les analyses. Pour cela, différents scénarios de branchement ont été compilés sur la figure III-17 et les résultats associés sur les figures III-18 et III-19.

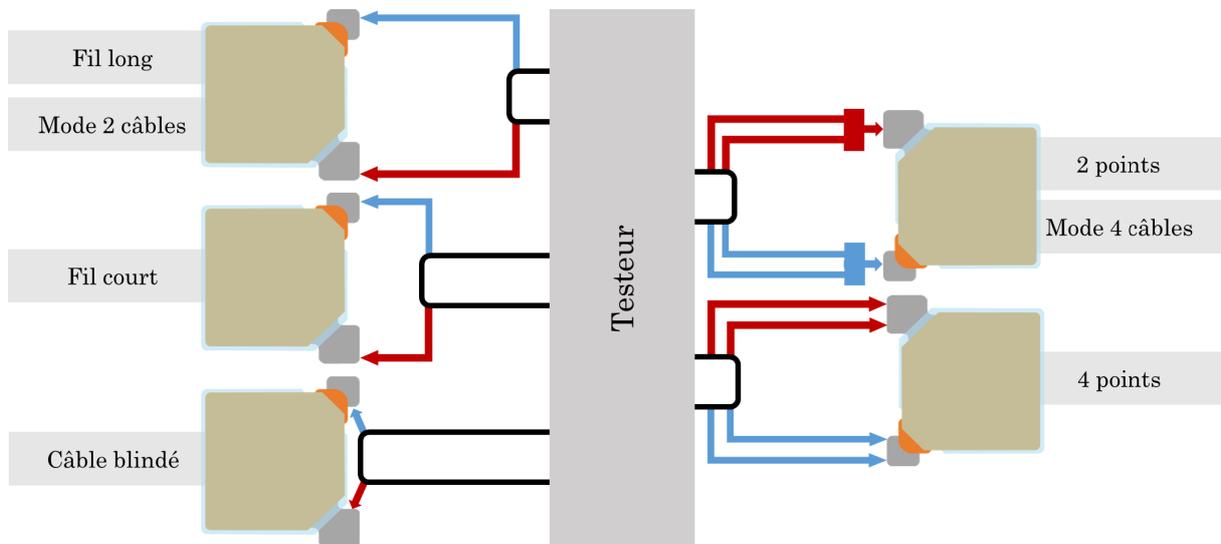


Figure III-17 : schéma représentant les différents types de câblages réalisés. Les câbles blindés (en noir) contiennent tous un faisceau de 4 fils, 2 positifs et 2 négatifs.

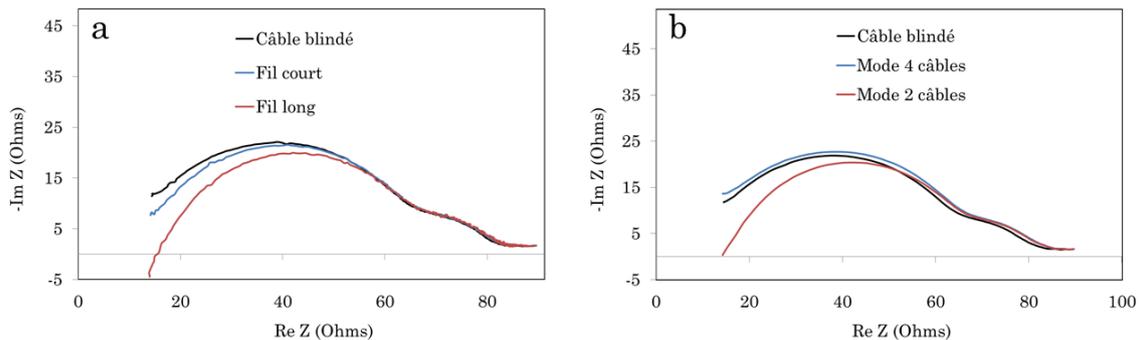


Figure III-18 : évolution du diagramme d'impédance en fonction de la longueur de câble (a) et en fonction du nombre de câble (b).

Après avoir établi un diagramme de référence via l'emploi d'un câble blindé, l'utilisation de rallonges de tailles différentes en mode deux câbles (figure III-18a) révèle que la longueur de fil utilisée provoque un affaissement visuel de la première boucle située à haute fréquence. Par contre, lorsque cette rallonge est utilisée en mode 4 câbles (figure III-18b), le diagramme redevient équivalent à une mesure réalisée par l'intermédiaire d'un câble blindé. Dans la pratique, les câbles électriques participent à

l'impédance générale d'une batterie en tant que contributeur inductif et résistif. Or, d'après les éléments de spectroscopie d'impédance présentés en annexe, les effets inductifs se caractérisent par un diagramme dont les valeurs « $-\text{Im } Z$ » sont négatives. Concrètement, dans un diagramme complet, l'inductance va avoir tendance à « tirer » vers le bas la contribution qui la suit. Grâce à l'adoption d'une connectique en mode 4 câbles, il est possible de passer outre l'inductance et la résistance provoquée par les fils électriques. Enfin, il est possible d'aller plus loin dans l'identification de cette résistance haute fréquence. En effet, en ne court-circuitant pas la connectique « 4 câbles » et en réalisant un contact en quatre points, la résistance de contact est totalement effacée du diagramme d'impédance. Ce phénomène est parfaitement illustré sur la figure III-19 où la résistance diminue de près de 30 ohms.

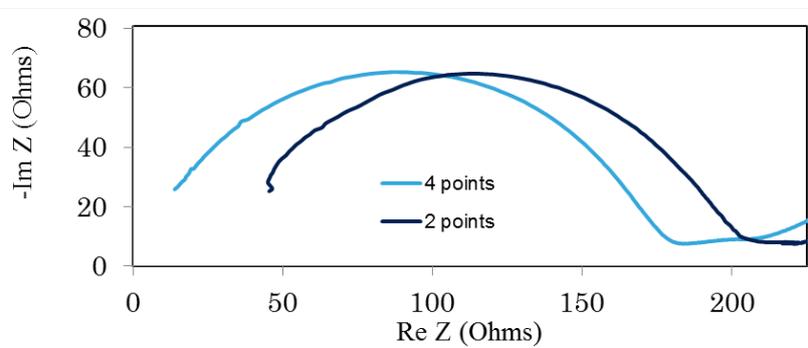


Figure III-19 : évolution du diagramme d'impédance lors d'une mesure via 2 points de contact et via 4 points de contact.

4.2.3. Evolution de l'impédance en fonction de la tension de la cellule.

4.2.3.1. La technique SPEIS.

L'étude du comportement d'une microbatterie doit passer par la connaissance de sa réponse en impédance sur toute la gamme de tension utilisée. Ces diagrammes d'impédance sont alors obtenus avec la technique SPEIS (Staircase Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy), incluse dans le logiciel EC-Lab. Comme présenté sur la figure III-20, cette méthode propose d'appliquer des incréments de charge potentiostatique d'une durée définie, et d'exécuter ensuite une mesure par spectroscopie d'impédance autour du nouveau palier de tension. Il n'y a pas d'étape de relaxation entre la phase de charge et la phase d'impédance. Ainsi, pour éviter d'être dans des conditions de mesures dynamiques, lors de l'acquisition du spectre d'impédance, la phase de charge devra être suffisamment lente pour pouvoir considérer le système comme étant dans un état de pseudo-équilibre.

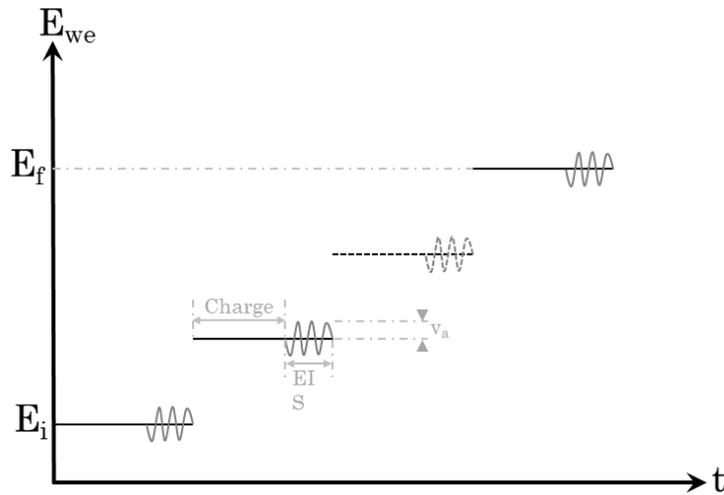


Figure III-20 : schéma de principe d'une SPEIS. Les mesures d'impédance sont réalisées immédiatement après chaque incrément de charge, du potentiel initial jusqu'au potentiel final.

4.2.3.2. Résultats expérimentaux.

a. Cas des microbatteries de type 1.

La figure III-21, présente la variation du diagramme d'impédance d'une microbatterie de type 1. Pour une meilleure lisibilité, les valeurs imaginaires ont été incrémentées en fonction du potentiel de mesure. De cette manière, les diagrammes apparaissent les uns au-dessus des autres au lieu d'être superposés. En outre, pour pouvoir facilement comparer l'état déchargé à l'état chargé, une superposition des spectres 3 V et 4,2 V est présentée sur la figure III-22.

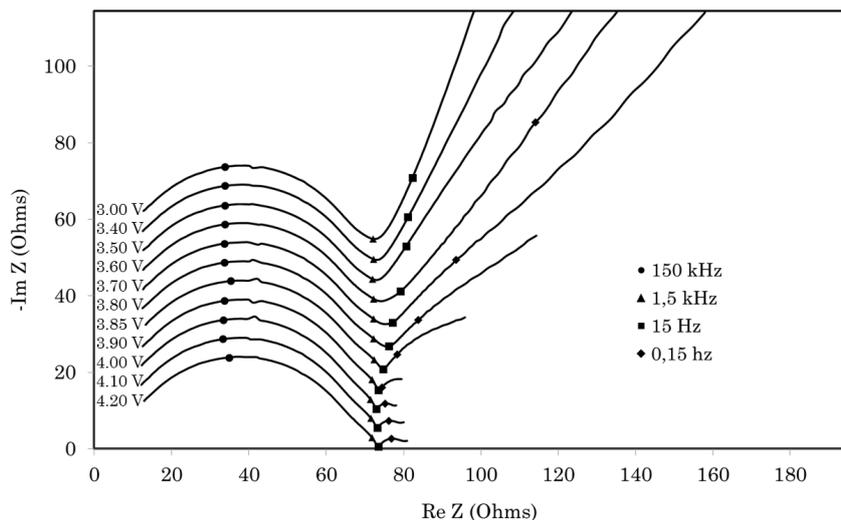


Figure III-21 : évolution de l'impédance d'une microbatterie en fonction du potentiel. Ce cas est représentatif des spectres d'impédance ayant une seconde boucle peu visible.

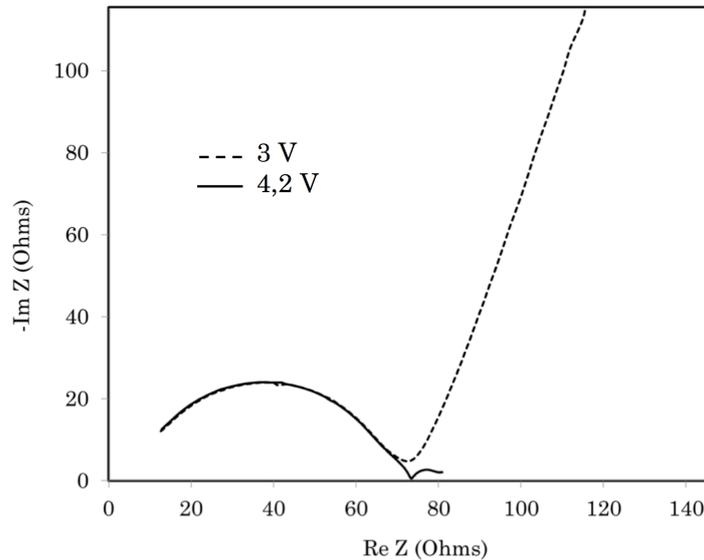


Figure III-22 : superposition de l'impédance d'une microbatterie à l'état chargé 4,2 V (trait plein) et à l'état déchargé 3 V (trait pointillé).

L'interprétation de ce diagramme, associée à un suivi de certaines fréquences, montre une stabilité des deux premières contributions avec le potentiel. Cependant, la seconde boucle est beaucoup plus difficilement discernable sur le spectre à 3 V car elle présente une forte convolution avec la première contribution. La principale évolution se situe donc sur le troisième demi-cercle, situé dans la zone des basses fréquences. Concernant l'interprétation par affinement, étant donné le caractère faible de certaines contributions, rendant leur détection difficile, il est important de décrire la méthodologie utilisée pour obtenir les résultats présentés sur la figure III-23. En effet, les approximations qui seront réalisées dans ces affinements tiennent compte de deux constats :

- Selon la littérature^{119,120}, ainsi que selon les expériences décrites dans le second chapitre, la première boucle correspond à la couche d'électrolyte solide. Son spectre d'impédance est uniquement dépendant de la résistivité, de la permittivité, de l'épaisseur et de la surface du matériau, ainsi que de la température de mesure. Par conséquent, en l'absence de délamination (perte de surface active) cette contribution doit être stable avec l'évolution de potentiel.
- La seconde contribution correspondrait, selon la littérature^{15,121}, à la zone d'échange à l'interface entre l'électrode négative (Li métallique) et l'électrolyte solide. Or, dans cet espace, les concentrations de charges n'évoluent pas en

¹¹⁹ Y. Iriyama, T. Kako, and al., *Solid State Ionics*, **176**, p. 2371 (2005).

¹²⁰ K. Okita, K-I. Ikeda, and al., *J. Power Sources*, **196**, p. 2135 (2011).

¹²¹ Y. Amiki, F. Sagane, and al., *J. Power Sources*, **241**, p. 583 (2013).

fonction du potentiel de la microbatterie. Le courant d'échange est stable et donc la résistance interfaciale associée est inchangée.

En se basant sur les modélisations électriques équivalentes observées dans la littérature et décrites dans le paragraphe 4.1., ainsi que sur les deux constats préalables, un affinement du spectre à l'état chargé a été réalisé pour définir les paramètres intrinsèques de base. A partir de là, la résistance correspondant à la seconde boucle a été fixée pour tous les autres affinements, celle de la première boucle a été laissée libre afin de rendre compte d'une éventuelle perte de surface active suite au redépôt du lithium à l'interface de l'électrode négative. Enfin, tous les autres paramètres ont également été laissés libres. Les résultats de ces affinements sont rassemblés au sein de la figure III-23.

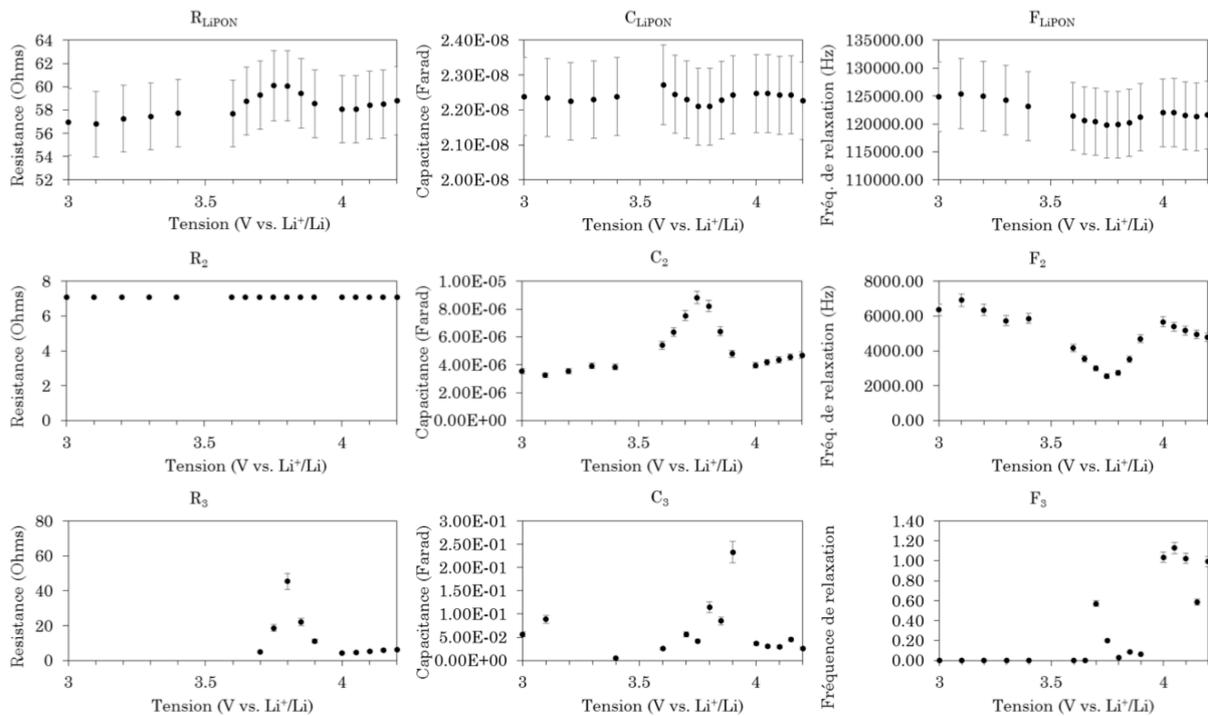


Figure III-23 : résultat des affinements des spectres en fonction de la tension d'une batterie de type 1.

Dans un premier temps, il est possible de confirmer la stabilité de la première boucle (LiPON). Bien que celle-ci affiche une légère tendance à l'augmentation de la résistance avec l'augmentation du potentiel de la microbatterie, cette variation reste contenue dans les barres d'erreurs. Compte tenu de la stabilité de la capacitance de couche et du fait que l'épaisseur de l'électrolyte n'a pas évoluée, il est possible de supposer la présence d'une très légère perte de surface active (lors du redépôt de lithium) à l'interface Li/LiPON.

La seconde boucle, dont seule la résistance a été fixée, montre un sursaut de la capacitance entre 3,6 V et 3,9 V. Cette variation permet d'énoncer une hypothèse :

- Le circuit électrique équivalent utilisé ne prend pas en compte l'ensemble des phénomènes électrochimiques présents. Auquel cas, un couple R//C supplémentaire serait responsable de cette évolution.

En se penchant plus en détail sur l'évolution du spectre d'impédance (figure III-24a), une contribution R//C semble apparaitre entre 3,6 V et 3,5 V, alors que la troisième boucle n'est déjà plus visible. La lecture du déphasage (diagramme de Bode) confirme ce phénomène avec l'apparition d'un point d'inflexion dans la zone des basses fréquences. Ces constatations laissent donc bien envisager la présence d'un élément R//C supplémentaire, présent dès 4,2 V et fortement inscrit dans la seconde boucle. Cette contribution évoluerait avec le potentiel et se déplacerait vers des fréquences plus basses à mesure que la microbatterie est déchargée. La détermination de ses propriétés par affinement est cependant très délicate compte tenu de sa faible ampleur dans l'impédance globale.

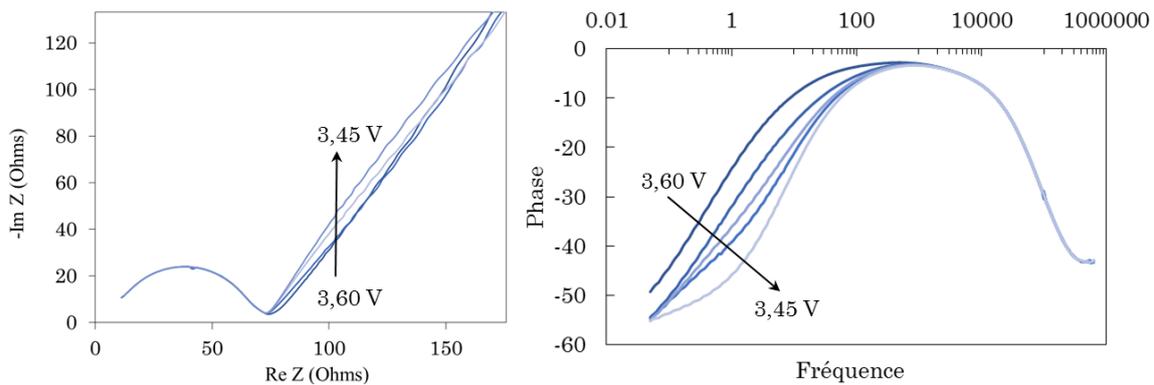


Figure III-24 : évolution de l'impédance entre 3,45 V et 3,6 V d'une microbatterie de type 1. Le diagramme d'impédance est affiché en coordonnées Nyquist à gauche, l'évolution du déphasage en fonction de la fréquence est présentée à droite.

La troisième boucle, quant à elle, affiche une augmentation importante de la résistance avec la diminution de la tension aux bornes de la batterie. Cependant, entre 3 V et 3,8 V, les affinements de la troisième contribution R//C souffrent d'une certaine imprécision du fait d'une forte imbrication avec les contributions voisines (les valeurs de χ^2 et χ/\sqrt{N} pour cette zone fréquentielle sont de l'ordre de $9 \cdot 10^{-2}$, pour rappel un affinement est considéré comme fiable quand ces valeurs sont plus faibles que $5 \cdot 10^{-3}$ (voir p.33)). Dans les faits, à bas potentiel, les phénomènes électrochimiques de cette interface deviennent sans doute moins limitants que la diffusion ionique au sein de la couche LiCoO_2 associée à l'accumulation de charge aux électrodes. Par conséquent, cette

résistance devenant négligeable, sa valeur pourra être définie comme nulle entre 3 V et 3,6 V.

b. Cas des microbatteries de type 2.

Le second cas étudié correspond à des microbatteries donc le diagramme d'impédance affiche une seconde boucle de taille plus importante, dite de type 2. Ce type de spectre a été observé de façon majoritaire sur des microbatteries ayant subi d'importantes contraintes de vieillissement, ainsi qu'après la première charge de certaines cellules sorties de fabrication. Les diagrammes d'impédance de ces deux types de microbatteries sont rassemblés sur la figure III-25, où « a » correspond à une cellule vieillie et « b » à une cellule neuve. Quant à la figure III-26, elle présente la comparaison des spectres à l'état chargé et déchargé.

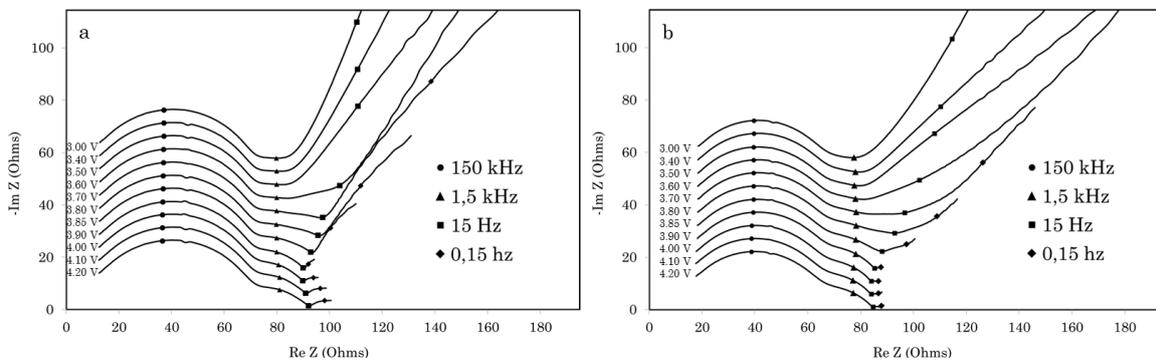


Figure III-25 : évolution de l'impédance d'une microbatterie en fonction du potentiel. Ce cas est représentatif des spectres d'impédance ayant une seconde boucle très visible (microbatterie de type 2). a) microbatterie vieillie, b) microbatterie jeune.

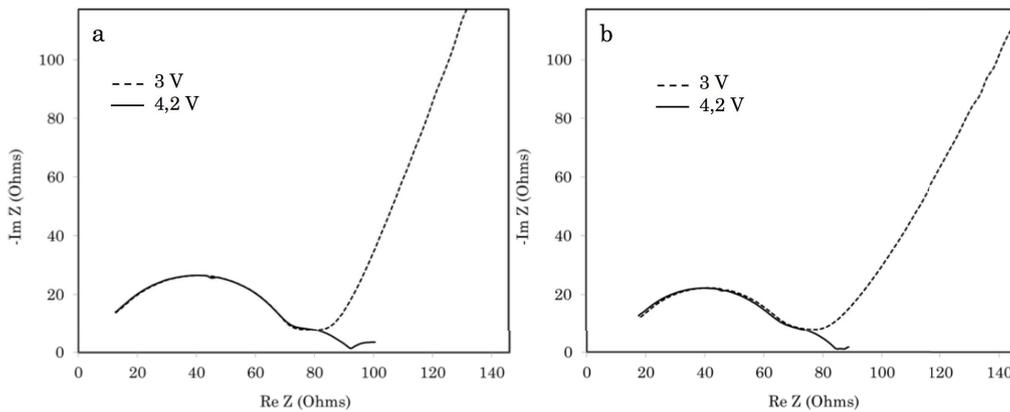


Figure III-26 : superposition de l'impédance d'une microbatterie à l'état chargé 4,2 V (trait plein) et à l'état déchargé 3 V (trait pointillé). a) microbatterie vieillie, b) microbatterie jeune.

Ici, l'observation visuelle permet, une nouvelle fois, de confirmer la stabilité de la première boucle. La seconde boucle, prise dans son ensemble à 4,2 V, semble maintenant clairement évoluer avec l'état de charge de la microbatterie, jusqu'à l'apparition d'un phénomène supplémentaire au dessus de 3,6 V, démontrant alors, la présence de deux

contributions R//C au sein de cette seconde boucle. Enfin, la troisième boucle visible à 4,2 V évolue une nouvelle fois avec le potentiel. Ces considérations sont applicables aux deux types de spectres présentés sur la figure III-25.

De la même manière que pour des spectres de type 1, il est indispensable d'établir deux hypothèses avant d'extraire les paramètres des contributions par affinement spectral :

- La première boucle reste stable sur toute la gamme de potentiel. Cet élément a déjà été démontré dans les paragraphes précédents.
- La deuxième boucle contiendrait deux contributions R//CPE. La première, stable sur toute la gamme de potentiel, correspondrait à l'interface entre le lithium métallique et l'électrolyte solide. La seconde, évoluant avec la variation du potentiel, correspondrait à un phénomène électrochimique dépendant de la concentration de lithium dans LiCoO_2 .

A partir de là, les paramètres d'affinements devront prendre en compte la présence de 4 éléments R//CPE. Cependant, la forte convolution des contributions présentes dans la seconde boucle, à 4,2 V, va rendre délicate la détermination de leurs paramètres si un circuit électrique équivalent à 4 éléments R//CPE est directement appliqué. La méthodologie d'affinement va alors être divisée en trois parties. Dans un premier temps, les paramètres de la première et seconde contribution seront déterminés à partir du spectre à 3,0 V et d'un circuit équivalent comportant deux composantes R//CPE (un pour le LiPON, un pour l'interface Li/LiPON) (figure III-27).

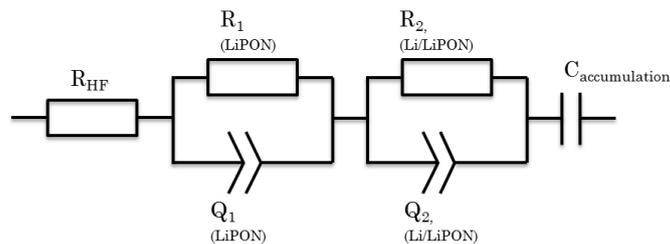


Figure III-27 : circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement d'un spectre de type 2 à 3,0 V.

Dans un second temps, considérant la stabilité de ces deux contributions en fonction du potentiel, les paramètres leur correspondant seront injectés dans un circuit électrique équivalent à quatre composantes R//CPE (figure III-28) pour réaliser un affinement du spectre d'impédance à 4,2 V uniquement sur les deux dernières contributions R//CPE. A cette étape, l'obtention d'un bon affinement est essentielle afin de valider les hypothèses

émises lors de la première étape. Enfin, les paramètres seront extraits sur l'ensemble de la gamme de potentiel étudiée.

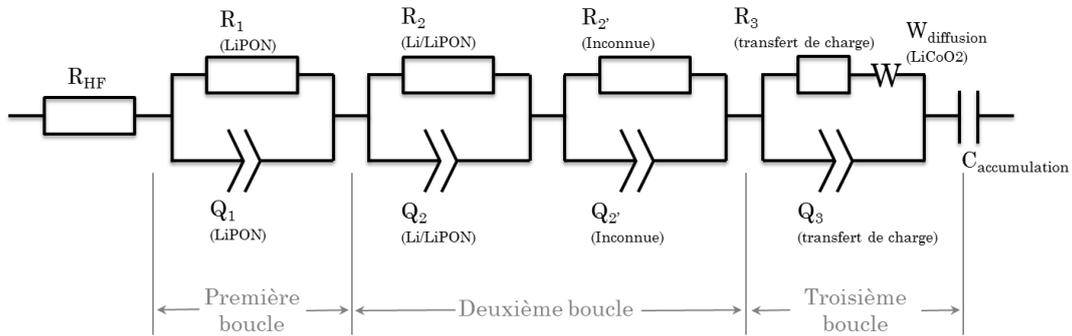


Figure III-28 : circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement des spectres de type 2 sur l'ensemble de la gamme de potentiel.

En outre, en observant plus finement les évolutions spectrales en fonction du potentiel, il a été possible de voir que la seconde boucle diminuait entre 4,2 V et 4,0 V. Etant donné que cette boucle est en réalité composée de deux contributions R//Q, la principale difficulté est de déterminer laquelle des deux est responsable de cette évolution. Pour cela, dans un premier cas, $(R//Q)_2$ a été fixé et $(R//Q)_{2'}$ laissé libre sur toute la gamme de potentiel. Dans le second cas, cette situation a été modifiée uniquement entre 4,2 V et 3,95 V, où $(R//Q)_2$ a été laissé libre pendant que $(R//Q)_{2'}$ était fixé. Lors de l'analyse, il s'est avéré que les affinements réalisés en fixant $(R//Q)_{2'}$ entre 4,2 V et 4,0 V offraient les meilleures précisions pour l'ensemble des spectres. A titre d'information, les valeurs de χ^2 et de χ/\sqrt{N} sont restées inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ dans ce cas, et ont atteint des valeurs de l'ordre de 0,5 dans l'autre situation. Enfin, pour rendre compte de la légère évolution de la contribution LiPON en cours de décharge, le paramètre $(R//Q)_1$ a été libéré durant un affinement puis fixé à nouveau, expliquant le décrochage observé dans les résultats de $(R//Q)_1$. L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure III-29.

Ces évolutions confirment donc la légère augmentation de l'impédance de la première contribution $(R//Q)_1$ avec la montée en potentiel de la microbatterie. Cependant, en recoupant avec les évolutions de la seconde contribution $(R//Q)_2$, cette augmentation pourrait être provoquée par une imbrication plus importante de la boucle LiPON avec celle correspondant à l'interface Li/LiPON. En effet, l'impédance de $(R//Q)_2$ tend à augmenter lors de la charge de la microbatterie. Ceci peut alors induire, à hauts potentiels, une enveloppe spectrale LiPON plus résistive, et par conséquent, des paramètres intrinsèques calculés, plus importants.

Les raisons de l'évolution de l'impédance de la contribution interfaciale Li/LiPON à haut potentiel restent délicates à comprendre. Aucune données bibliographiques ne faisant référence à ce phénomène ou bien à des interactions entre le lithium et le LiPON. Cependant, une éventuelle réactivité chimique entre les deux matériaux n'est pas à écarter, le lithium pouvant former des composés avec l'oxygène ou l'azote (Li_2O , Li_3N ...). La formation de ces éléments pourrait avoir un effet négatif sur l'interface et par conséquent influencer défavorablement son impédance. Toutefois, cette variation est minime et probablement sans impact sur les performances globales de la microbatterie.

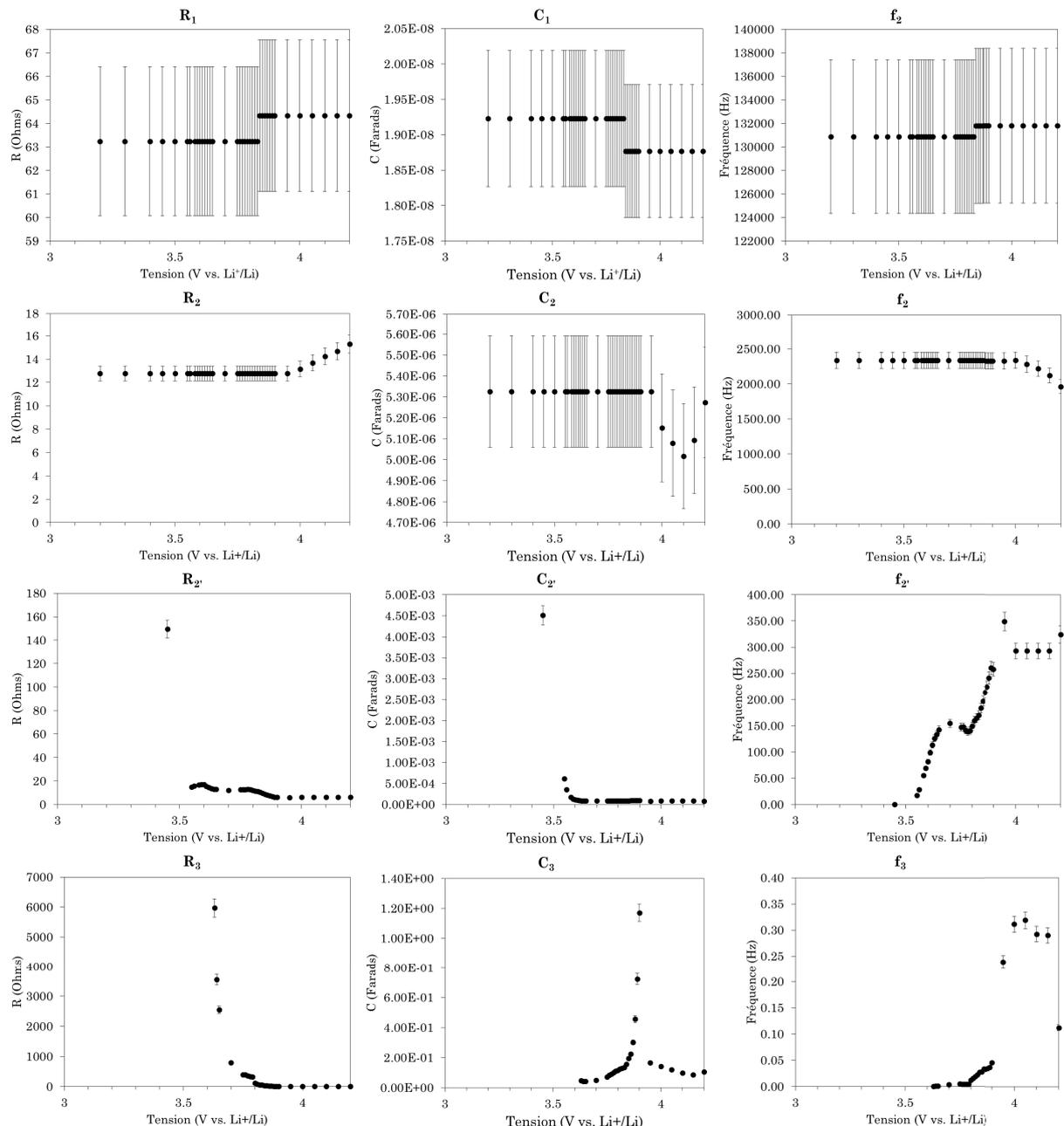


Figure III-29 : résultats des affinements spectraux de la SPEIS d'une microbatterie de type 2.

La quatrième contribution $(R//Q)_3$ présente un comportement typique d'un transfert de charge. Son évolution, pleinement dépendante du potentiel, transcrit une augmentation importante de la résistance avec la décharge de la microbatterie. Ce phénomène est en fait provoqué par l'augmentation de la concentration de lithium dans LiCoO_2 qui induit à son tour une diminution du courant d'échange à l'interface.

Enfin, la troisième contribution $(R//Q)_2$ apparaît comme dépendante du taux de lithiation de l'électrode positive. Son impédance augmente lors de la réinsertion du lithium dans LiCoO_2 pour atteindre une certaine stabilité entre 3,9 V et 3,6 V (alors que le taux d'insertion augmente) avant d'atteindre des valeurs beaucoup plus importantes à bas potentiel. Il en va de même pour la capacitance associée. Celle-ci augmente significativement lorsque le potentiel passe en dessous de 3,6 V, indiquant alors une forte accumulation de charge sous cette tension. Pour tenter de comprendre ce phénomène, il faut remonter aux caractérisations de films minces LiCoO_2 , réalisées dans le chapitre 2. En effet, les analyses par AFM à pointe conductrice (resiscope) ont permis de révéler la présence importante de joints de grains dans la couche LiCoO_2 . Or, des mesures par resiscope (figure III-30), ont démontré qu'à fort potentiel (état chargé), LiCoO_2 était meilleur conducteur qu'à faible potentiel (état déchargé). De plus, il est intéressant de noter que l'orientation cristallographique de LiCoO_2 a une influence non négligeable sur la résistivité de la couche. Dans une orientation préférentielle (110), les feuillets CoO_6 apparaissent comme parallèles au champ électrique, c'est à dire une situation favorable à la diffusion des ions Li^+ . Dans le cas d'une orientation (003), ces plans sont perpendiculaires au champ électrique, c'est à dire que les ions lithium doivent soit traverser les plans [Co-O] (processus très énergétique, défavorable) soit emprunter les joints de grains (processus moins énergétique, plus favorable), pour s'insérer dans LiCoO_2 . Ce phénomène peut être modélisé comme une interface bloquante amenant une contribution de type $R//CPE$ en spectroscopie d'impédance. Par conséquent, il est possible de supposer que si les chemins de diffusions passent majoritairement par des orientation cristalline (003) ou d'autres orientations peu favorables, l'impédance de la contribution $(R//Q)_2$ sera plus importante, et les chemins de diffusion peuvent s'allonger, être plus tortueux...

Ainsi, il apparait que lorsque l'électrode positive comporte une concentration de lithium faible, les plans [Co-O] semblent plus conducteurs, et l'énergie relative à la mobilité des ions Li^+ est moins importante grâce, certainement, à un effet coopératif entre la conductivité ionique et électronique. Lors de la décharge de la microbatterie, l'ajout de lithium dans Li_xCoO_2 rend les plans [Co-O] moins conducteurs, et le transport

des ions Li^+ devient alors plus difficile, induisant parallèlement un effet capacitif beaucoup plus important (accumulation des charges) à bas potentiel. Ces effets dépendent donc du taux de lithiation de l'électrode positive mais aussi de l'orientation cristalline de LiCoO_2 .

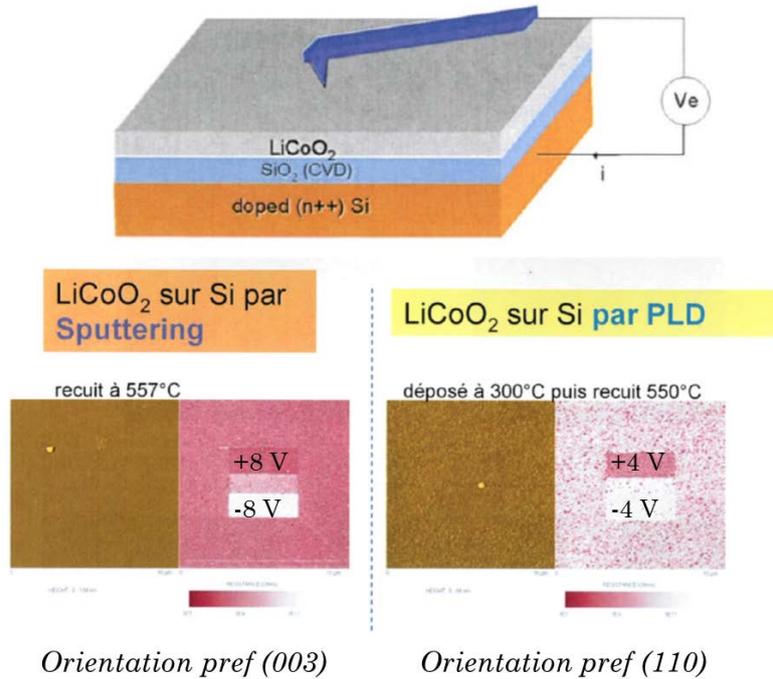


Figure III-30 : mesures résiscope de couche LiCoO_2 en fonction de deux orientations préférentielles. Les zones rouges indiquent les zones peu résistives. Les zones blanches indiquent les zones très résistives.

c. Détermination du coefficient de diffusion en fonction du potentiel.

Le coefficient de diffusion des ions lithium dans la couche de LiCoO_2 peut être également déterminé en s'appuyant sur la spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, l'élément de diffusion de Warburg correspond à une CPE possédant un déphasage constant de 45° (indépendent de la fréquence). L'impédance d'un tel élément peut être exprimée par la relation suivante :

$$Z_\omega = \frac{RT}{(nF)^2 C \sqrt{j\omega D}} = Z_0 (\omega^{-1/2} - j\omega^{-1/2}) \quad \text{Eq. III.12}$$

Il est alors possible d'extraire le coefficient de diffusion pour obtenir la relation permettant de calculer le coefficient de diffusion en fonction du taux de lithiation de l'électrode à insertion :

$$(D_{\text{Li}})_x = \left(\frac{V_m}{\sqrt{2FS}} \frac{dE}{dx} \right)^2 \quad \text{Eq. III.13}$$

Avec :

$$A = \frac{\Delta Z_R}{\Delta \omega^{-1/2}} \quad \text{Eq. III.14}$$

Et :

$$\Delta \omega^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi f_f}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi f_i}} \quad \text{Eq. III.15}$$

Avec :

- D_{Li} : coefficient de diffusion du lithium.
- V_m : volume molaire de l'électrode à insertion.
- F : constante de Faraday.
- S : surface active de l'électrode.
- E : potentiel de la microbatterie
- x : taux d'insertion des ions Li^+ .
- f_i : fréquence initiale de la pente de Warburg.
- f_f : fréquence finale de la pente de Warburg.

Ainsi, en utilisant les données obtenues par l'intermédiaire d'une analyse d'impédance par SPEIS, et en mesurant manuellement les fréquences et résistances initiales et finales de la pente de Warburg (figure III-31), il est possible d'observer l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du potentiel (figure III-32). Ces résultats montrent une bonne concordance avec les analyses réalisées par GITT.

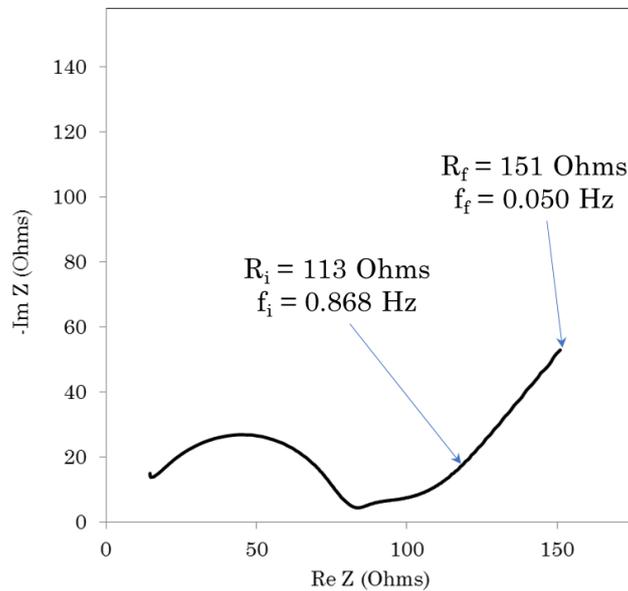


Figure III-31 : exemple de mesure des paramètres de la pente de Warburg sur un spectre d'impédance issu d'une analyse SPEIS.

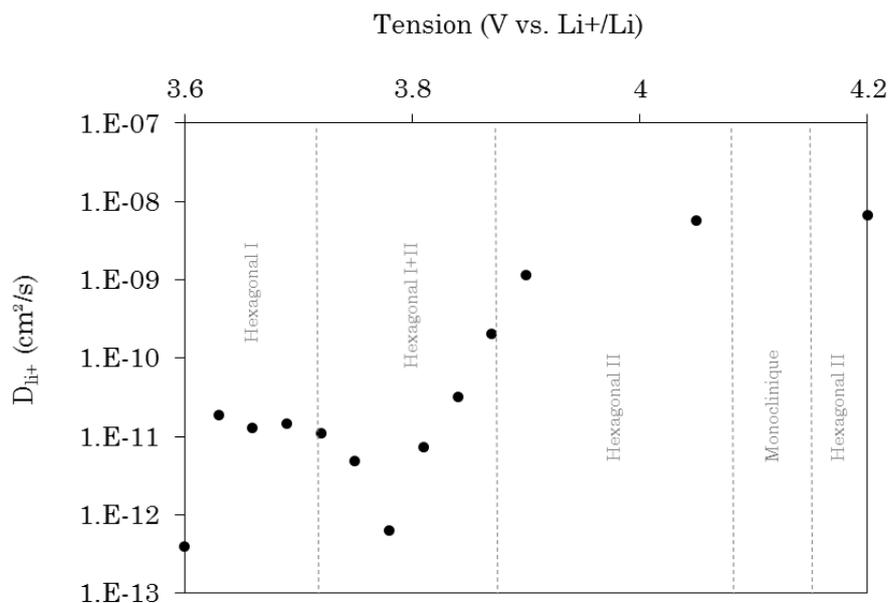


Figure III-32 : évolution du coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO₂ déterminée par EIS.

4.2.3.3. Conclusion.

L'évolution de l'impédance, en fonction du taux de lithiation, permet d'établir de nombreux constats quant aux contributions présentes au sein d'une microbatterie. Ainsi, il a été établi que les spectres d'impédance comportent quatre circuits R//CPE. Parmi ceux-ci, les contributions relatives à la couche de LiPON et à l'interface Li/LiPON sont indépendantes de l'état de charge de la microbatterie. Les SPEIS ont, de plus, mis en évidence la présence de deux contributions R//CPE dans la seconde boucle. Il est alors supposé que la contribution (R//Q)₂ est un effet de la morphologie du LiCoO₂ (plan cristallins perpendiculaires aux chemins de diffusion du lithium, joints de grains), et serait piloté par le taux de lithiation de l'électrode positive (effet plus ou moins coopératif entre la conductivité ionique et électronique). Cette technique permet, de plus, d'extraire un coefficient de diffusion global des ions lithium dans la microbatterie. Enfin, la quatrième contribution, correspondrait bien, d'après ces expériences, au transfert de charge, limité par l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte solide.

4.2.4. Evolution de l'impédance au cours du stockage.

4.2.4.1. Méthodologie expérimentale.

Pour étudier les évolutions de l'impédance en fonction du vieillissement calendaire, les microbatteries ont été chargées de façon standard à 4,2 V puis placées en enceinte à température contrôlée. La première température, 30°C, permettra de constater l'évolution de l'impédance dans les premiers jours suivants la charge de l'accumulateur.

La seconde température, 60°C, a pour but d'accélérer cette évolution pour simuler un vieillissement à long terme. De manière régulière, des analyses par spectroscopie d'impédance seront effectuées à 30°C, après avoir restauré la capacité éventuellement perdue par autodécharge lors du stockage. L'affinement des spectres obtenus a ensuite été réalisé à partir d'un circuit équivalent comportant trois composants R//CPE (figure III-33). Le choix s'est porté sur ce type de modélisation électrique car, bien qu'ayant d'ores et déjà revendiqué la présence d'une quatrième contribution, le fait d'analyser seulement les spectres à 4,2 V, là où il y a une forte imbrication de cette quatrième contribution, rend inutile l'utilisation d'un circuit à 4 R//CPE.

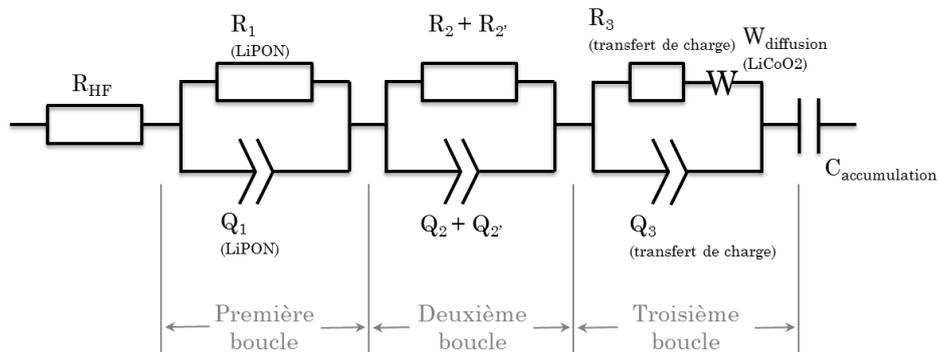


Figure III-33 : schéma électrique équivalent utilisé pour l'affinement des spectres de microbatteries stockées.

4.2.4.2. Résultats expérimentaux.

a. Cas des microbatteries de type 1.

La figure III-34 montre l'allure des spectres d'impédance de deux microbatteries sorties de fabrication et stockées durant 60 jours, respectivement à 30°C (a) et 60°C (b) et possédant une seconde boucle de faible ampleur (type 1). Une première observation permet de constater qu'à 30°C, les première et troisième boucles sont relativement stables dans le temps. Seule la seconde boucle évolue de façon significative. Lors d'un stockage à 60°C, le vieillissement conduit à une modification de l'ensemble des contributions. En outre, la seconde contribution devient de plus en plus visible sur le spectre. Ces constatations sont confirmées par les affinements des spectres présentés sur les figures III-35/36/37.

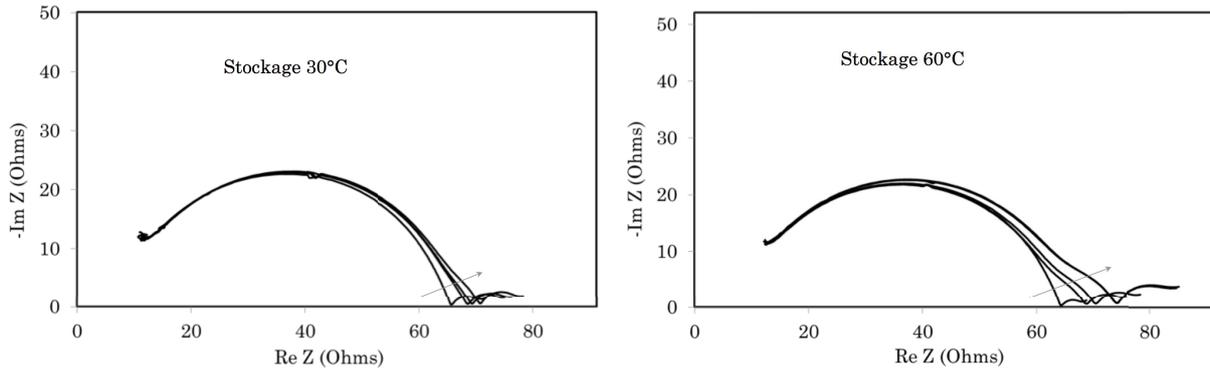


Figure III-34 : évolution en stockage de l'impédance de microbatteries de type 1.

- Les paramètres extraits pour la première boucle (figure III-35) indiquent un comportement relativement stable de la couche LiPON avec les deux températures. Bien qu'une légère augmentation de la résistance de cette contribution soit constatée, pouvant être provoquée par l'augmentation de la seconde boucle (forte convolution avec la boucle LiPON), il y a peu d'impact visible de la température sur le vieillissement du LiPON.

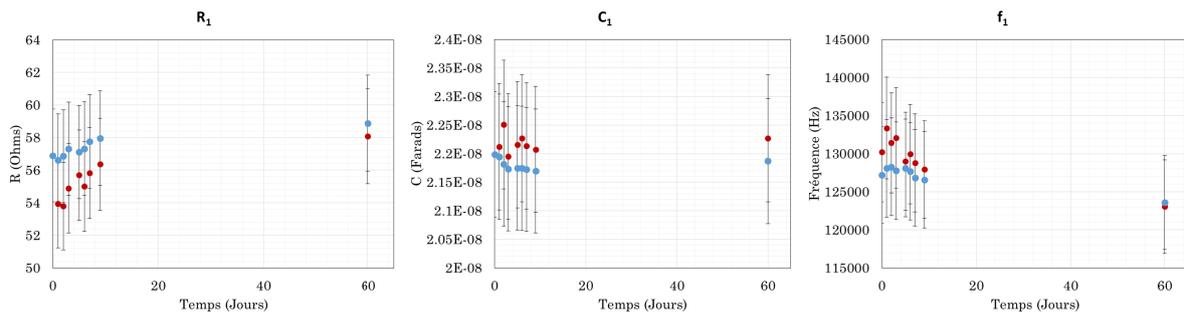


Figure III-35 : évolution des paramètres relatifs à la première boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

- La deuxième boucle, quant à elle, est fortement modifiée par le stockage après charge à 4,2 V. D'une part, à 30°C, la résistance correspondante augmente rapidement durant les premiers jours puis suit ensuite un accroissement plus linéaire. Il en va de même pour la capacitance associée qui diminue fortement dans les premiers jours. Enfin, la fréquence caractéristique, indicatrice de la rapidité du phénomène électrochimique sous-jacent, se déplace vers les basses fréquences dans les premiers jours, avant de se stabiliser à 4000 Hz, ce qui suggère une limitation cinétique de plus en plus importante de ce phénomène. Le stockage à 60°C, quant à lui, accélère les phénomènes de dégradation. Ainsi, la fréquence caractéristique est rapidement portée à 4000 Hz et montre peu d'évolution durant les 60 jours de stockage. En partant du principe que la seconde boucle est ici composée de deux contributions (interface Li/LiPON et effet

d'orientation du LiCoO_2), il reste délicat d'attribuer cette évolution plus à l'une qu'à l'autre.

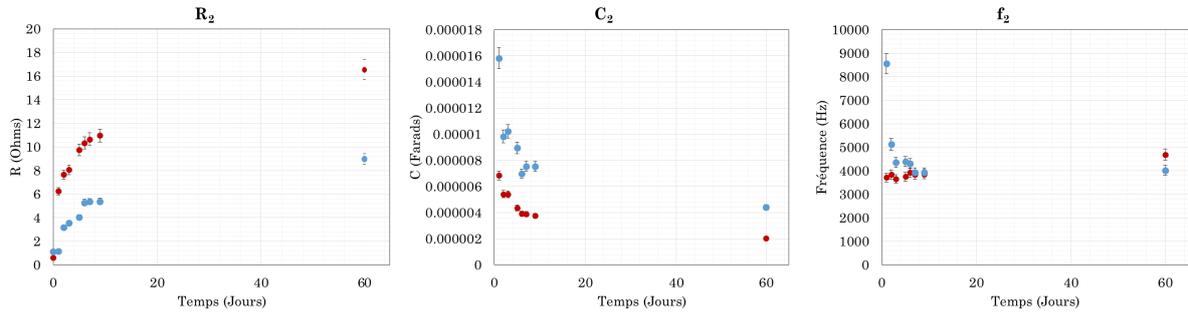


Figure III-36 : évolution des paramètres relatifs à la deuxième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

- L'impact de la température est beaucoup plus visible que sur les autres contributions. De plus, les deux composants associés (R et C) augmentent avec le temps, provoquant un ralentissement du phénomène électrochimique associé (déplacement de la fréquence de relaxation vers les basses fréquences).

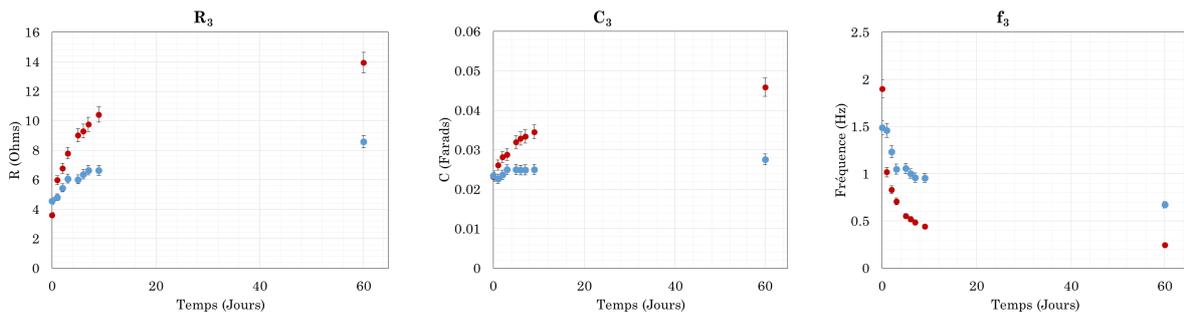


Figure III-37 : évolution des paramètres relatifs à la troisième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

b. Cas des microbatteries de type 2.

L'allure générale de l'évolution des spectres, possédant une seconde boucle d'envergure importante, est présentée sur la figure III-38. Tout comme dans le cas d'un spectre de type 1, les principales évolutions se situent au niveau des deux dernières contributions.

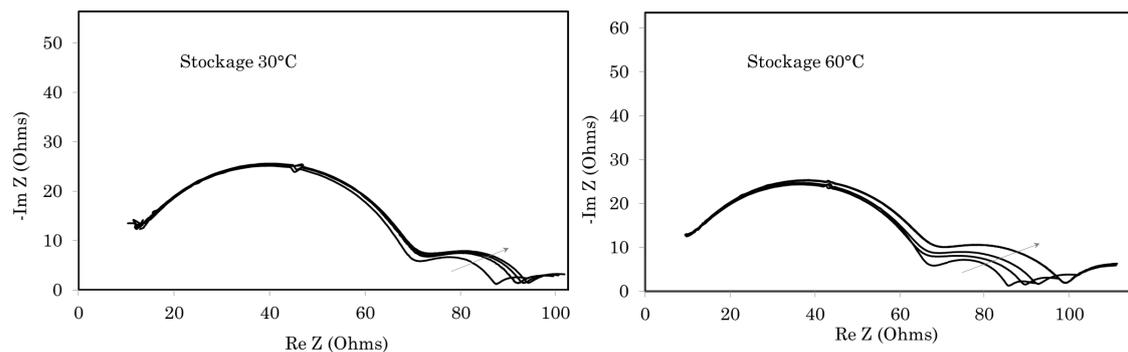


Figure III-38 : évolution en stockage de l'impédance de microbatteries de type 2.

Les paramètres issus des affinements montrent cependant quelques différences notables par rapport à l'évolution des spectres de type 1 :

- La première boucle suit la même tendance que dans le cas d'une contribution 2 faible (figure III-35). Une nouvelle fois, la température ne semble pas avoir impacté la couche d'électrolyte solide (LiPON).

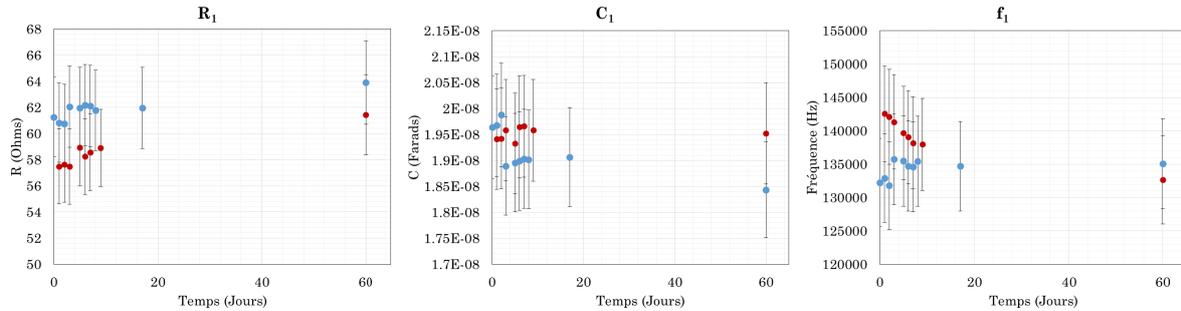


Figure III-39 : évolution des paramètres relatifs à la première boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

- Concernant la deuxième contribution (figure III-40), bien que les tendances évolutives du couple résistance/capacitance soient assez proches de celles observées pour les spectres de type 1, le suivi de la fréquence de relaxation révèle de vraies différences. En effet, d'une part, ces phénomènes possèdent une constante de temps systématiquement plus faible sur des microbatteries de type 2 que sur des microbatteries de type 1, et d'autre part, cette fréquence évolue vers des valeurs plus élevées, tout en montrant un aplatissement de la boucle (demi-cercle quasi parfait à $t=0$ et décentrage prononcé à $t+60j$).

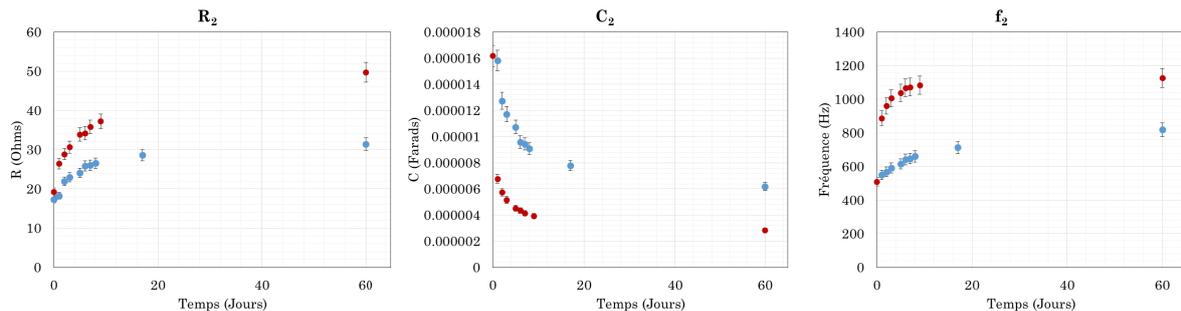


Figure III-40 : évolution des paramètres relatifs à la deuxième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

- La troisième contribution (figure III-41) évolue de façon similaire à celle déterminée sur un spectre de type 1 (possédant une seconde boucle faible).

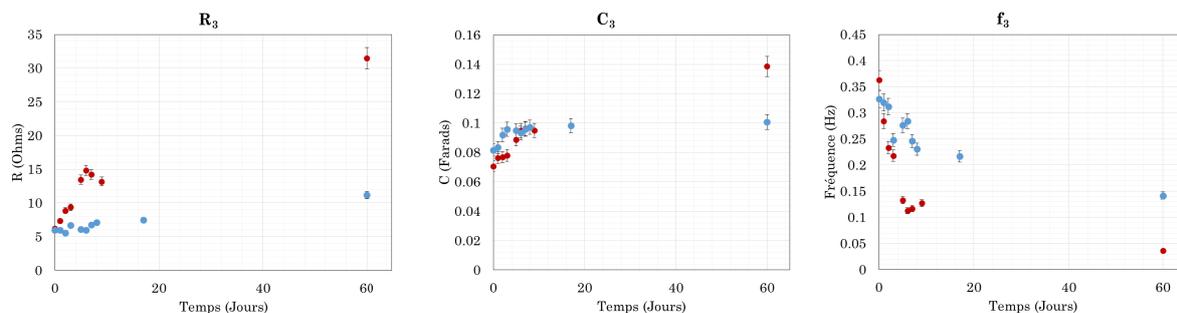


Figure III-41 : évolution des paramètres relatifs à la troisième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.

4.2.4.3. Interprétation expérimentale.

Compte tenu de ces observations réalisées à partir des spectres d'impédance de microbatteries stockées durant 60 jours à l'état chargé, il est possible de proposer certaines interprétations.

Pour commencer, la faible augmentation de la contribution $(R//Q)_1$, attribuée au LiPON, peut être associée à la fois à une légère perte de surface active lors du vieillissement et/ou à l'augmentation de la contribution d'interface Li/LiPON. De plus, l'augmentation de la seconde contribution, dont une partie est attribuée à l'interface Li/LiPON, peut amener à supposer une légère perte de surface active (délaminations, surface inactive, ...). Son origine est délicate à définir mais la température de 60°C et le potentiel de la microbatterie pourraient en être la cause, avec une augmentation de la réactivité chimique entre le lithium et le LiPON. De plus, dans ces conditions, le second élément $R//CPE$ de la deuxième boucle, jusqu'ici attribué à l'effet de la morphologie du $LiCoO_2$, peut aussi subir une augmentation. En effet, il est relativement bien connu^{122,123,124} que lors d'un stockage en température à l'état délithié (accumulateur chargé), la structure cristallographique hexagonale de $LiCoO_2$ subit, plus facilement qu'à température ambiante, une conversion en phase cubique spinelle (faiblement active électrochimiquement). L'apparition d'une phase moins active électrochimiquement peut permettre d'expliquer, d'une part, l'origine de la diminution du coefficient de diffusion du lithium dans $LiCoO_2$ constatée dans le second chapitre (Tableau II-11), et d'autre part, générer des joints de grains plus nombreux, induisant alors une augmentation de la résistivité et donc de la contribution $(R//Q)_2'$ associée à l'interface LiPON/ $LiCoO_2$. En effet, le ralentissement de la diffusion du lithium a pour conséquence de provoquer un ralentissement du transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode à insertion. Ce ralentissement s'observe, en effet, par une augmentation de la capacitance

¹²² Y. Ozawa, R. Yazami, B. Fultz, *J. Power Sources*, 199-121, p. 918 (2013).

¹²³ A. Honders, M.M. Der Kinderen, and al, *Solid State Ionics*, 14, p. 205 (2001).

¹²⁴ D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 148, p. A1205 (2001).

de double couche, suite à l'accumulation des charges interfaciales, puis par l'augmentation de la résistance de transfert de charge. De cette façon, l'hypothèse consistant à utiliser un circuit équivalent comportant un élément de diffusion de Warburg inclus avec le couple $R//Q_3$, tel que présenté sur la figure III-33, est relativement bien consolidé, les deux phénomènes apparaissant comme interdépendants.

4.2.5. Evolution de l'impédance au cours du cyclage.

4.2.5.1. Cycle de régénération après stockage.

Après avoir établi l'effet du stockage à l'état chargé et à température élevée, l'effet d'un cycle complet visant, à renouveler l'interface Li/LiPON après stockage, est maintenant étudié. Pour cela, les microbatteries précédemment stockées sont à nouveau chargées (charge de contrôle) pour restituer l'éventuelle capacité perdue par autodécharge. Puis un cycle complet décharge/charge est ensuite effectué. Par ailleurs, des mesures par spectroscopie d'impédance sont exécutées entre chacune de ces étapes, afin de suivre l'évolution des différentes contributions/limitations.

L'observation des diagrammes d'impédance obtenus (figure III-42), confirme que l'autodécharge n'a pas eu d'influence sur les contributions, les deux spectres étant parfaitement superposés. Le cycle complet, par contre, provoque une diminution conséquente de la seconde boucle, et ceci dès la décharge. L'extraction des paramètres par affinement, en utilisant un circuit à 3 $R//Q$, est résumé sur le tableau III-5.

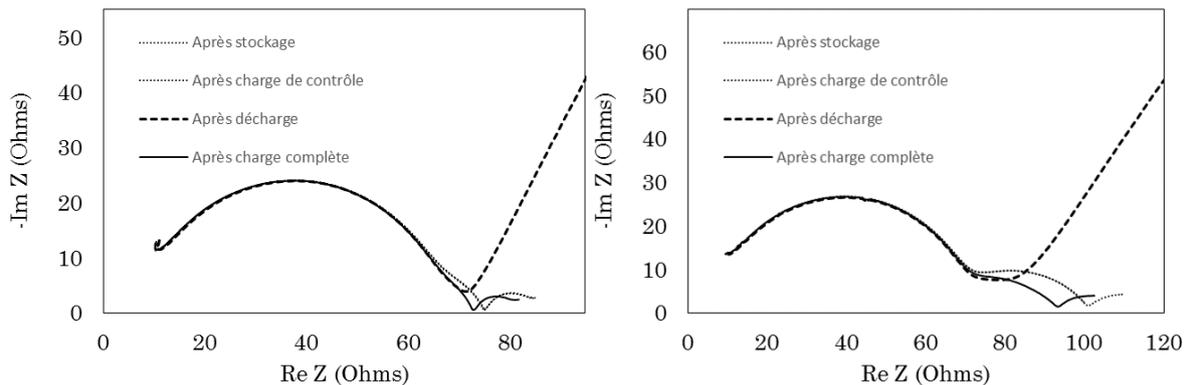


Figure III-42 : effet d'un cycle après stockage de microbatteries de type 1 (droite) et de type 2 (gauche). Les spectres obtenus « après stockage » et « après charge de contrôle » sont parfaitement superposés.

Tableau III-5 : Evolution des paramètres intrinsèques de microbatteries avant et après un cycle de régénération.

Première boucle		R (Ohms)	C (Farads)	F (Hertz)
Type 1	Après stockage	59,71	$2,18 \cdot 10^{-8}$	122381
	Après cycle	59,66	$2,18 \cdot 10^{-8}$	122540
Type 2	Après stockage	63,56	$1,87 \cdot 10^{-8}$	134119
	Après cycle	62,62	$1,89 \cdot 10^{-8}$	134761
Deuxième boucle		R (Ohms)	C (Farads)	F (Hertz)
Type 1	Après stockage	7,94	$5,41 \cdot 10^{-6}$	3700
	Après cycle	5,68	$6,44 \cdot 10^{-6}$	4355
Type 2	Après stockage	30,23	$6,28 \cdot 10^{-6}$	838
	Après cycle	22,24	$5,56 \cdot 10^{-6}$	1286
Troisième boucle		R (Ohms)	C (Farads)	F (Hertz)
Type 1	Après stockage	6,65	$3,32 \cdot 10^{-2}$	0,72
	Après cycle	5,08	$3,61 \cdot 10^{-2}$	0,87
Type 2	Après stockage	6,48	$1,37 \cdot 10^{-1}$	0,17
	Après cycle	5,52	$1,36 \cdot 10^{-1}$	0,21

Une nouvelle fois, bien que ces résultats mettent en avant la diminution d'une des deux contributions incluses dans la seconde boucle, ils ne permettent pas de cibler celle étant responsable de la diminution de l'impédance $(R//Q)_2$ ou $(R//Q)_2$.

Pour ce faire, un premier affinement du spectre d'impédance à 3,0 V a été effectué pour extraire les paramètres de $(R//Q)_1$ et $(R//Q)_2$ en utilisant un circuit équivalent comportant deux éléments $R//Q$. Les données obtenues ont ensuite été injectées dans une représentation électrique équivalente composée de quatre éléments $R//Q$, pour déterminer les paramètres $(R//Q)_2$ et $(R//Q)_3$ dans le spectre (4,2 V) réalisé après cyclage, qui servira de référence.

Pour finir, un affinement du spectre d'impédance à 4,2 V après stockage a été réalisé de deux façons pour déterminer la contribution responsable de la diminution

d'impédance. Après avoir fixé $(R//Q)_1$ et $(R//Q)_3$, le premier modèle consiste à fixer $(R//Q)_2$ et à libérer $(R//Q)_{2'}$ et inversement pour le second modèle. Ainsi, la comparaison entre les spectres d'affinement réalisés, montre que ces deux solutions permettent d'obtenir des affinements qui peuvent être considérés comme très fiables (χ^2 et χ/\sqrt{N} proche de 1.10^{-3}), aussi bien pour un spectre de type 1 que de type 2. Ceci ne permet donc pas de discriminer la contribution responsable de l'évolution de l'impédance.

Par contre, l'analyse des paramètres extraits pour la deuxième boucle (tableau III-6) d'un diagramme de type 2, permet d'identifier des fréquences caractéristiques propres à $(R//Q)_2$ et $(R//Q)_{2'}$ de respectivement 2000 Hz et 400 Hz. Ceci correspond parfaitement aux fréquences identifiées lors des analyses par SPEIS. En outre, dans le cas d'un spectre de type 1, les fréquences identifiées sont situées entre 4000 et 6000 Hz, laissant alors penser que la principale contribution présente provient de l'interface Li/LiPON.

Par conséquent, lors du cycle de régénération, il est possible d'attribuer l'évolution de la deuxième boucle à la diminution de l'impédance de l'interface entre le lithium métallique et l'électrolyte solide, pendant que la contribution correspondant à l'orientation/morphologie de LiCoO_2 n'évolue pas. Ceci va de plus dans le même sens que les différents travaux académiques sur le vieillissement de LiCoO_2 ^{125,126}, montrant l'irréversibilité de la conversion de la phase hexagonale en phase cubique spinelle. En effet, si la couche active de LiCoO_2 est impactée lors du vieillissement précédent, le cycle ultérieur de charge/décharge ne peut rétablir la cristallographie initiale. Par conséquent, la contribution $R//Q$ correspondante n'a pas lieu d'évoluer après le cycle ultérieur. Ce dernier ne fait que « régénérer » l'interface Li/LiPON et donc contribue à faire évoluer le circuit $R//Q$ correspondant.

¹²⁵ Y. Ozawa, R. Yazami, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, 8, p. A38 (2005).

¹²⁶ A. Honders, M.M. Der Kinderen, and al, *Solid State Ionics*, 14, p. 205 (2001).

Tableau III-6 : données d'affinement des contributions incluse dans la seconde boucle d'un spectre d'impédance d'une microbatterie ayant été stockée puis cyclée.

	Affinement spectre de type 1			Affinement spectre de type 2		
	Après régénération	Après stockage		Après régénération	Après stockage	
	Tout paramètres libres	(R//Q) ₂ libre	(R//Q) _{2'} libre	Tout paramètres libres	(R//Q) ₂ libre	(R//Q) _{2'} libre
R ₂ (Ohms)	4,8	7,4	4,8	8,7	16,8	8,7
C ₂ (farads)	7,3.10 ⁻⁶	5,7.10 ⁻⁶	7,3.10 ⁻⁶	8,5.10 ⁻⁶	8,5.10 ⁻⁶	8,5.10 ⁻⁶
f ₂ (Hertz)	4545	3724	4545	2151	1117	2151
R _{2'} (Ohms)	1,9	1,9	4,5	14,4	14,4	21,3
C _{2'} (farads)	1,4.10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁵	9,2.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵
f _{2'} (Hertz)	5903	5903	3859	469	469	424

4.2.5.2. Cyclage long.

Le comportement de la microbatterie en cyclage prolongé a été analysé à partir d'une microbatterie de type 1 en sortie de ligne de production. Compte tenu de la dégradation de l'impédance des microbatteries lors de leur stockage à 60°C, le cyclage a été réalisé à 30°C afin de se défaire de l'accélération du vieillissement calendaire des cellules, et de rendre compte principalement du vieillissement lié au cyclage. La cellule a subi 300 cycles complets entre 3,0 V et 4,2 V avec une mesure d'impédance à chaque cycle à l'état chargé (4,2 V). La figure III-43 présente les diagrammes d'impédance après le premier et le 300^{ème} cycle. De par la faible ampleur de la seconde contribution, les affinements des spectres seront réalisés à partir d'un modèle électrique équivalent comportant trois circuits R//CPE. Il sera alors considéré que la seconde boucle est composé des contributions (R//Q)₂ et (R//Q)_{2'}.

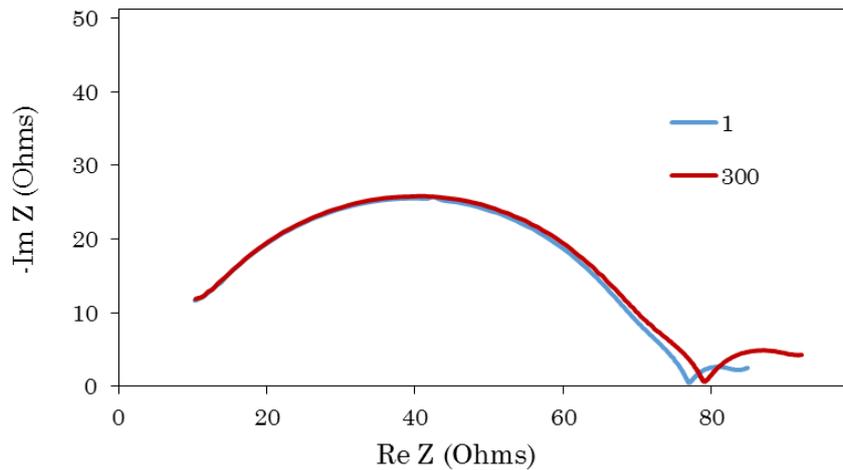


Figure III-43 : évolution de l'impédance au cours du cyclage de la microbatterie.

L'observation des paramètres obtenus par affinement de ces spectres (Tableau III-7) montre que la couche de LiPON est parfaitement stable durant ces 300 cycles, par contre la seconde et la troisième boucle grandissent de façon similaire à ce qui a pu être observé lors du vieillissement en stockage à 4,2 V. En effet, un cyclage répété va avoir pour effet de dégrader l'électrode à insertion en modifiant sa morphologie. Ainsi, l'éventuelle apparition d'un mélange de phases cubique et rhomboédrique ou d'une réorientation des plans cristallins, lors de la répétition des cycles, peut induire des barrières limitant la diffusion des ions lithium au sein de l'électrode à insertion. Ceci se traduit alors par une augmentation de la seconde boucle $((R//Q)_2 + (R//Q)_2)$. En outre, étant donné que l'interface Li/LiPON se renouvelle à chaque cycle, il est considéré que l'implication de la contribution $(R//Q)_2$, dans l'augmentation de la seconde boucle, est quasiment nulle. Ainsi, seule l'évolution de $(R//Q)_2'$ est observé. Enfin, le transfert de charge et la diffusion étant interdépendants, la troisième boucle augmente également. Cela se traduit d'ailleurs par la diminution de la fréquence caractéristique du troisième demi-cercle.

Tableau III-7 : évolution des paramètres d'impédance d'une microbatterie après un cyclage.

	Paramètre	Cycle 1	Cycle 300
Première boucle	C_1 (F)	$2,15.10^{-8}$	$2,15.10^{-8}$
	R_1 (Ω)	62,85	62,85
	f_1 (Hz)	117 891	117 891
Seconde boucle	$C_{2+2'}$ (F)	$4,86.10^{-6}$	$3,58.10^{-6}$
	$R_{2+2'}$ (Ω)	6,78	9,05
	$f_{2+2'}$ (Hz)	4832	4918
Troisième boucle	C_3 (F)	$2,72.10^{-2}$	$3,06.10^{-2}$
	R_3 (Ω)	8,36	15,13
	f_3 (Hz)	0,70	0,34

4.2.5.3. Conclusion.

L'ensemble de ces analyses montre les conséquences du cyclage sur l'impédance. En effet, les changements structuraux, se produisant au fil des cycles, se traduisent par une augmentation de la seconde boucle et plus particulièrement de la contribution $(R//Q)_{2'}$. La composante $(R//Q)_2$ est quant à elle plutôt sensible au renouvellement de l'interface Li/LiPON. Celle-ci se dégrade, en effet, peu à peu après sa formation, augmentant alors l'impédance de la microbatterie. Un cycle charge/décharge va alors renouveler l'interface et diminuer l'impédance associée.

4.3. Attribution des différentes contributions.

4.3.1. Modèle électrique équivalent.

Compte tenu des conclusions établies tout au long de ce chapitre, il apparaît indispensable de définir un circuit électrique équivalent plus complet, permettant de tenir compte de l'ensemble des phénomènes électrochimiques présents dans une microbatterie tout solide de type Li/LiPON/LiCoO₂. Ce schéma, présenté sur la figure III-44, se compose d'une résistance haute fréquence (R_{HF}), de trois couples résistance en parallèle d'une capacitance ($R//Q_{LiPON}$, $R//Q_{interface}$, $R//Q_{morphologie}$), d'un trio capacitance en parallèle d'une résistance et d'un élément de Warburg ($R//Q, W_{LiCoO}$) et

enfin d'une capacitance (C_{acc}). L'attribution/signification de chacun des éléments est discutée dans les paragraphes suivants.

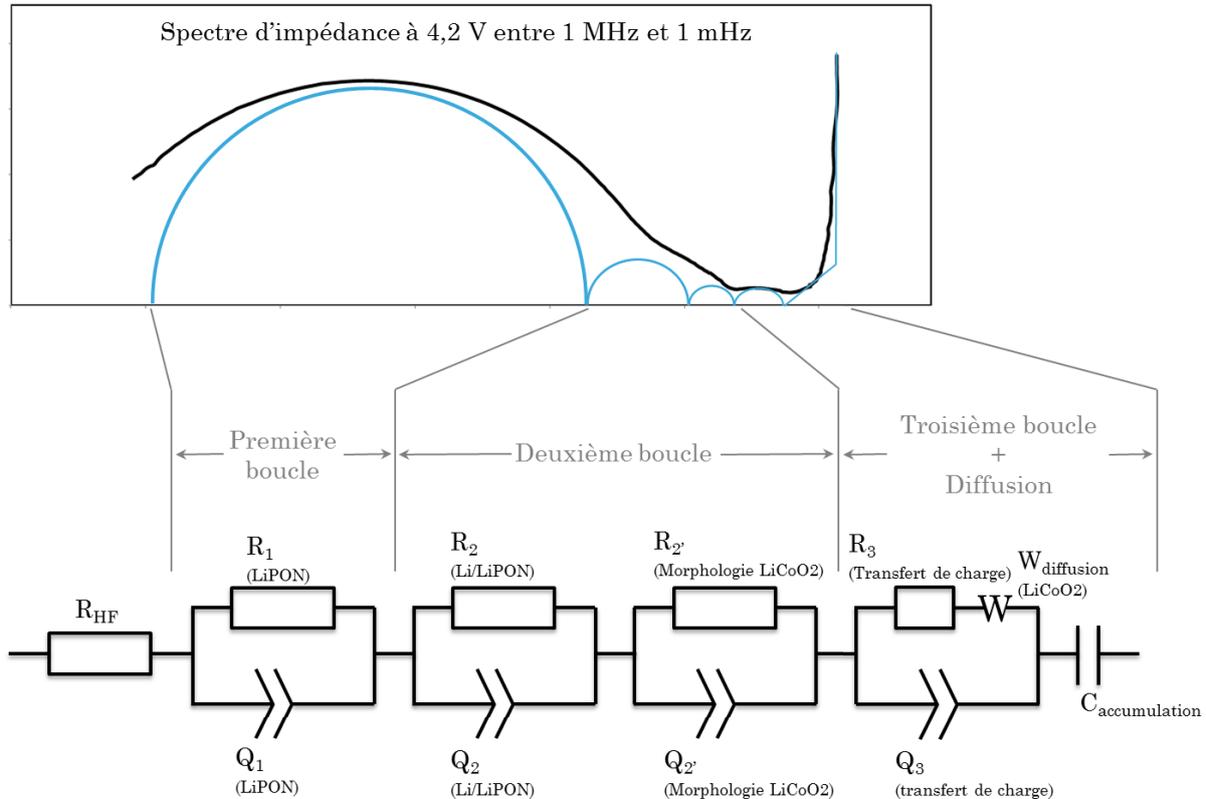


Figure III-44 : schéma électrique équivalent nécessaire pour interpréter une microbatterie Li/LiPON/LiCoO₂.

4.3.2. La résistance haute fréquence.

La résistance haute fréquence est une contribution purement résistive rendant compte des phénomènes électroniques dans les parties hautement conductrices mais n'étant pas le siège de réactions électrochimiques. Cette partie tient donc compte de l'ensemble des éléments métalliques de la microbatterie, c'est à dire, les collecteurs, le pont de cuivre et la couche de lithium. Les résistances de contacts entrent aussi dans cette catégorie. Il est alors possible d'y retrouver les contacts collecteur platine/pont de cuivre, pont de cuivre/lithium ainsi que la contribution la plus limitante, correspondant au contact entre les collecteurs et le câblage des appareils de mesures. Il faut ainsi être très vigilant avec le matériel utilisé pour connecter les microbatteries aux bancs de tests, car il peut être source d'éléments inductifs qu'il faudra alors prendre en compte dans le circuit électrique équivalent en y ajoutant une inductance (voir paragraphe 4.2.2).

4.3.3. Le LiPON (couche massive).

La contribution de l'électrolyte solide correspond à la première boucle du diagramme d'impédance d'une microbatterie Li/LiPON/LiCoO₂. Comme le montre la figure III-45,

comparant les impédances d'une structure Pt/LiPON/Pt et celle d'une microbatterie, les demi-cercles associés possèdent une fréquence caractéristique identique dans les deux systèmes. De plus, la résistance de cette contribution est pleinement liée à la surface active de la cellule ainsi qu'à l'épaisseur de l'électrolyte. Ceci permet donc d'attribuer de façon univoque cette contribution aux phénomènes de transport des ions lithium dans le LiPON.

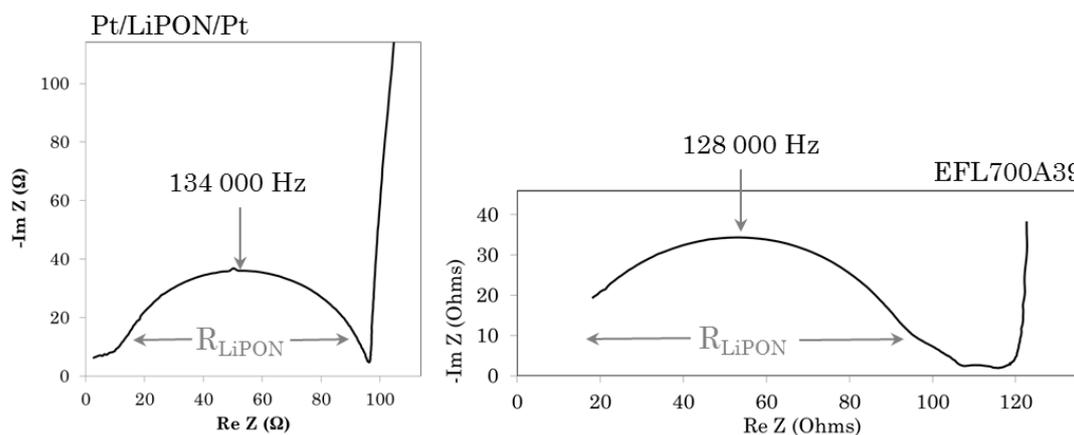


Figure III-45 : comparatif de l'impédance d'une structure Pt/LiPON/Pt et d'une microbatterie EFL700A39. La contribution LiPON (4 μm) est parfaitement identifiable sur le spectre de la microbatterie.

4.3.4. L'interface Li/LiPON.

La seconde contribution de type R//CPE (boucle 2), correspond à l'interface entre l'électrolyte solide et le lithium métallique. Dans le second chapitre, l'étude de cette interface par spectroscopie d'impédance n'a révélé la présence d'aucune contribution significative. Mais, dans le cas présent, cette interface Li/LiPON est issue d'un dépôt par voie physique. Cette contribution devient visible lorsque le lithium situé à l'interface est déposé par voie électrochimique. Cette constatation a également été réalisée par Iriyama¹²⁷ lors de ses travaux sur les interfaces électrodes/LiPON. La migration au travers de la couche LiPON et la possibilité d'une certaine réactivité chimique avec le LiPON, ainsi que la création d'une interface moins bien définie (moins continue, plus rugueuse...) que par PVD, autant de raisons pouvant justifier l'apparition de cette contribution. En outre, le stockage à 30°C à l'état chargé montre que cette interface reste relativement instable dans les heures qui suivent sa formation. De plus, le fait de réaliser un nouveau cycle permet de diminuer à nouveau cette contribution, ce qui peut s'expliquer du fait du renouvellement de l'interface par départ puis apport de lithium frais.

¹²⁷ Y. Iriyama, T. Kako, and al., *Solid State Ionics*, 176, p. 2371 (2005)

4.3.5. La morphologie de la couche LiCoO₂.

La présence de joints de grains dans les couches minces LiCoO₂ et l'effet de l'orientation de ce matériau a été démontrée au cours du second chapitre grâce à des mesures par AFM à pointe conductrice. Des analyses complémentaires ont ensuite révélées que la résistivité associée à cette morphologie diminuait lorsque la polarisation appliquée sur la couche était plus importante. Ces observations correspondent alors au comportement identifié sur la troisième boucle présente dans les spectres d'impédance. En effet, celle-ci affiche une résistance faible à 4,2 V (forte polarisation) et augmente lors de la décharge (faible polarisation). Ainsi, lors de la lithiation de la couche LiCoO₂, le lithium doit traverser les plans [Co-O] (défavorable) ou emprunter les joints de grains (plus favorable), en créant des zones de charge d'espace plus importantes et donc plus résistives et capacitives. Enfin, de par sa forte convolution avec la boucle Li/LiPON, sa détection est extrêmement délicate et doit obligatoirement passer par l'analyse d'un spectre d'impédance d'une microbatterie à l'état déchargé, là où son amplitude est la plus importante (plans [Co-O] les moins conducteurs).

4.3.6. Le transfert de charge, la diffusion et l'accumulation de charges.

La contribution liée à l'interface entre l'électrolyte solide et l'électrode positive LiCoO₂ correspond au quatrième élément R//CPE apparaissant dans le schéma électrique équivalent. Considérant les équations I.8 et I.9, il est possible d'en déduire une relation permettant de calculer la résistance de transfert de charge :

$$R_{TC} = \frac{RT}{F(k_{0+}^{app})\sqrt{C_{+,max}-C_+} + \sqrt{C_+}} \quad \text{Eq. III.16}$$

Ainsi, il apparaît que cette résistance est dépendante du courant d'échange, lui-même dépendant de la concentration de lithium à l'interface. Or, lors de la charge d'une microbatterie, le lithium est extrait de l'électrode positive, faisant alors varier la concentration des charges à l'interface de l'électrolyte. Ce phénomène se retrouve donc au travers de ce quatrième éléments R//CPE, pour lequel les expériences de SPEIS ont montrés l'augmentation de la résistance de transfert de charge avec celle de la concentration de lithium dans LiCoO₂. Ces résultats concordent d'ailleurs avec les travaux d'Iryama et Coll., qui ont aussi démontré l'existence de cette contribution dans des structures composées d'une électrode positive LiMn₂O₄¹²⁸.

¹²⁸ Y. Iriyama, K. Nishimoto, and al., *J. Electrochem Soc.*, **153**, p. A821 (2006).

Enfin, l'impédance relative à la diffusion des ions Li^+ dans une couche de matériau à insertion d'épaisseur finie peut s'exprimer par la relation suivante :

$$Z = \frac{l}{FSC_{max}D} \left(\frac{dE}{dy} \right)_{y_0} \frac{\coth(l\sqrt{j\omega/D})}{l\sqrt{j\omega/D}} \quad \text{Eq. III.17}$$

Ainsi, lorsque la fréquence est élevée, la perturbation n'atteint qu'une faible profondeur du matériau. En basse fréquence, l'ensemble de la couche est concerné. Ceci se traduit par une impédance de Warburg aux fréquences les plus élevées, suivi par un effet capacitif aux plus basses fréquences. De plus, il s'avère que dans des cellules électrochimiques constituées d'un électrolyte solide, le transfert cationique est plus lent¹²⁹. Par conséquent, la réaction d'insertion n'est pas seulement contrôlée par le transfert de charge, mais aussi par le transport ionique dans l'électrode. Pour modéliser cette réaction, il faut inclure l'élément de Warburg dans la composante faradique du circuit $(R//Q)_4$, correspondant au transfert de charge.

4.4. Modélisation comportementale.

Il est maintenant possible d'établir une modélisation comportementale d'une microbatterie EFL700A39. Bien que créée en s'appuyant sur un produit spécifique, cette modélisation est a priori valable pour toutes microbatteries possédant une architecture Li/LiPON/LiCoO₂, et, de manière générale, pour tout accumulateur tout solide au lithium métallique et utilisant un matériau d'intercalation à l'électrode positive. Ce paragraphe vise ainsi à résumer les évolutions du spectre d'impédance d'une microbatterie, en fonction des paramètres de vieillissement, de cyclage et de taux de lithiation de l'électrode positive.

4.4.1. Impédance initiale.

Une microbatterie sortie de fabrication, et donc, n'ayant jamais été cyclée, possède un taux de lithiation $x = 1$ et un OCV d'environ 3 V. Son impédance est très caractéristique d'une cellule n'ayant jamais fonctionnée. Les interfaces formées grâce à des dépôts physiques sous vide sont morphologiquement « quasi-parfaites » mais inactives électrochimiquement. Cela se traduit par l'absence de transfert de charge (LiCoO₂ étant totalement lithié) et de réactions notables aux interfaces. Seul persiste les mouvements cationiques dans la couche d'électrolyte solide et dans l'électrode positive. Par conséquent, le premier spectre d'impédance d'une microbatterie « saine » est composé

¹²⁹ C. Deportes, M. Duclot, and al., *Electrochimie des solides*, Presse Universitaire de Grenoble (1994).

uniquement de la contribution LiPON et de l'impédance de diffusion restreinte. Il faut ajouter à cela la contribution d'accumulation de charges à très basse fréquence (<10 mHz), souvent invisible dans les gammes de fréquences utilisées (>50 mHz). La figure III-46 représente ainsi le spectre d'impédance typique d'une microbatterie neuve et saine.

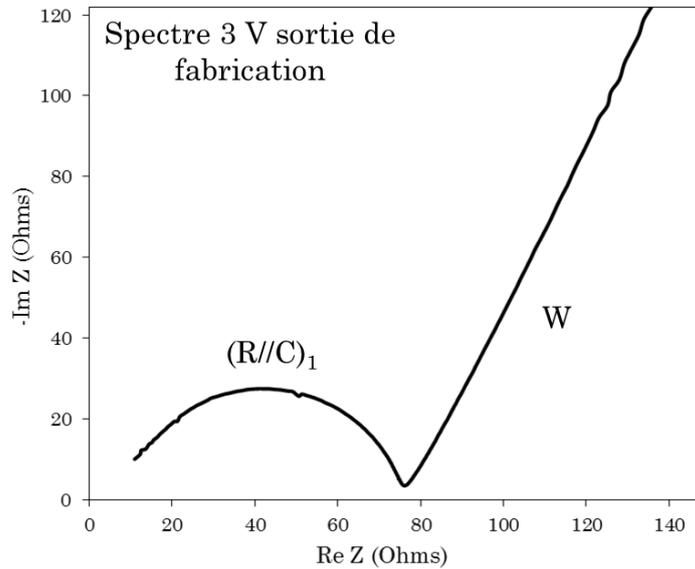


Figure III-46 : impédance d'une microbatterie EFL700A39 en sortie de fabrication.

4.4.2. Impédance et taux de lithiation.

Lors de la première extraction de lithium de LiCoO_2 (charge de la microbatterie), il se déroule différents phénomènes. D'une part, le transfert de charge de la microbatterie s'active. D'autre part, l'interface entre l'électrode négative et le LiPON se modifie suite à un dépôt électrochimique de lithium métallique. Ceci a pour conséquence la création d'une nouvelle interface du côté de la négative. Cette interface n'est d'ailleurs pas totalement stable dans les heures qui suivent la charge, impliquant alors une augmentation de l'impédance de cette contribution. De plus, la concentration de lithium évoluant dans l'électrode positive, la résistance de transfert de charge va également changer. Enfin, la contribution de type Warburg va progressivement s'effacer pour ne plus laisser place qu'à un effet capacitif d'accumulation de charges.

Ainsi, le spectre d'impédance typique d'une microbatterie chargée (figure III-47) est composé de trois éléments $R//CPE$ correspondant respectivement à la couche LiPON, à l'interface Li/LiPON et au transfert de charge limité par l'interface LiPON/ LiCoO_2 . De plus, il faut également prendre en compte la diffusion dans LiCoO_2 et les contributions capacitives.

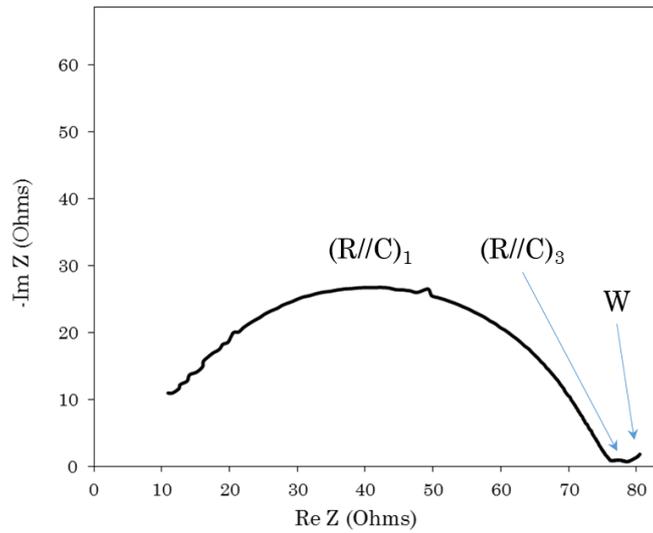


Figure III-47 : impédance d'une microbatterie après une première charge à 4,2 V.

Enfin, la figure III-48 présente schématiquement, l'évolution résistive des contributions R//CPE en fonction du potentiel. Il est alors possible d'observer que dans une microbatterie, seuls le transfert de charge et la contribution relative à la morphologie de l'électrode d'insertion sont dépendants du taux de lithiation. En outre, à bas potentiel, la contribution du transfert de charge est masquée par les effets dominants de la diffusion des ions Li⁺.

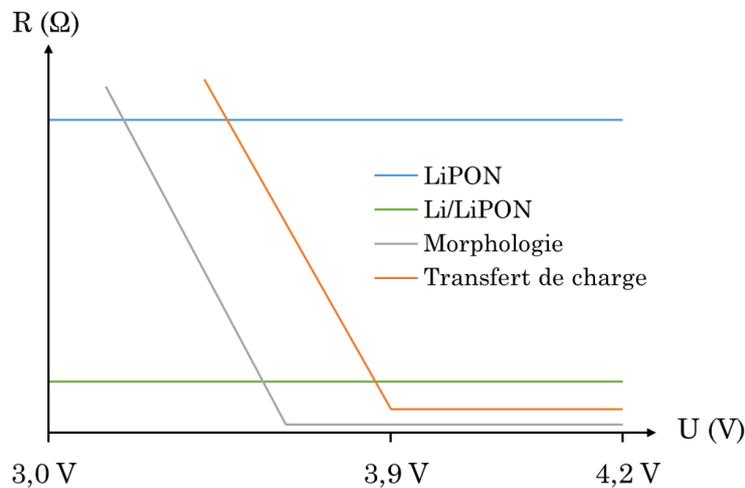


Figure III-48 : évolution schématique de la résistance des contributions R//CPE en fonction du potentiel de la cellule.

4.4.3. Influence de la morphologie sur l'impédance.

Dans les faits, une microbatterie ne présente jamais des couches aux propriétés parfaites. Ces défauts (joints de grains, zone peu conductrices, ...) se ressentiront de façon plus ou moins importante sur les diagrammes d'impédances mesurés. L'électrode positive semble être l'élément le plus sensible. En effet, cet oxyde lamellaire (R-3m) peut présenter des orientations plus ou moins bloquantes pour la diffusion suivant son type de dépôt (PVD, ALD, ...) (figure III-49). En effet, l'énergie de diffusion à travers les plans $[\text{CoO}_2]^{130}$ est de 6,8 eV contre 0,3 eV le long des plans $[\text{CoO}_2]$, et 0,7 eV en empruntant les joints de grains. La morphologie de LiCoO_2 aura donc une incidence très importante sur les phénomènes diffusionnels lors de l'utilisation de la microbatterie.

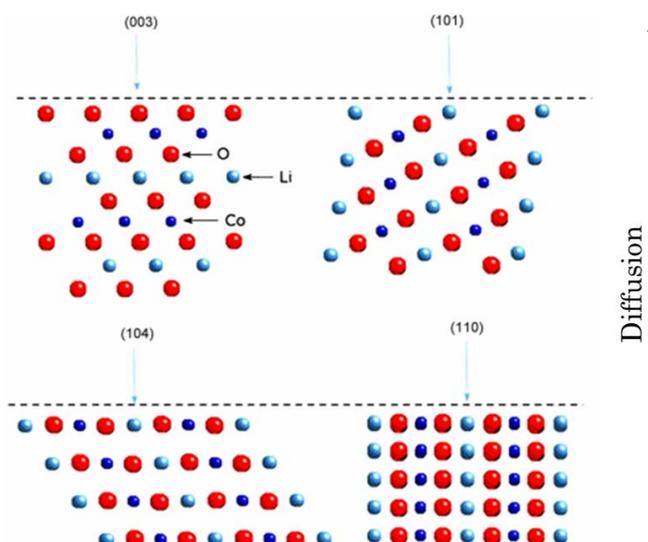


Figure III-49 : orientation cristallines possible dans LiCoO_2 . L'orientation des plans de lithium est plus ou moins limitante pour la diffusion des ions.

Cette couche peut, de plus, comporter un mélange de phases rhomboédrique et cubique. Tous ces éléments sont autant de facteurs pouvant mener à la création de barrières plus ou moins importantes pour la bonne diffusion des ions Li^+ . De la même manière que le transfert de charge, et de façon tout à fait corrélée, lorsque le taux de lithiation est faible (microbatterie chargée), la contribution résistive associée est faible. Plus la concentration de lithium dans LiCoO_2 augmente, plus cette résistance augmente. La conductivité électronique des plans $[\text{Co-O}]$ pilote ainsi ces phénomènes, couplés, interdépendants. Pour prendre en compte ce phénomène, il est indispensable d'ajouter un élément $R//CPE$ supplémentaire dépendant du potentiel. Sur le spectre d'impédance, cela se traduit par une seconde boucle (figure III-50).

¹³⁰ X. Zhu, C.S. Ong, and Al., *Sci. Rep.*, 3, p. 1038 (2013).

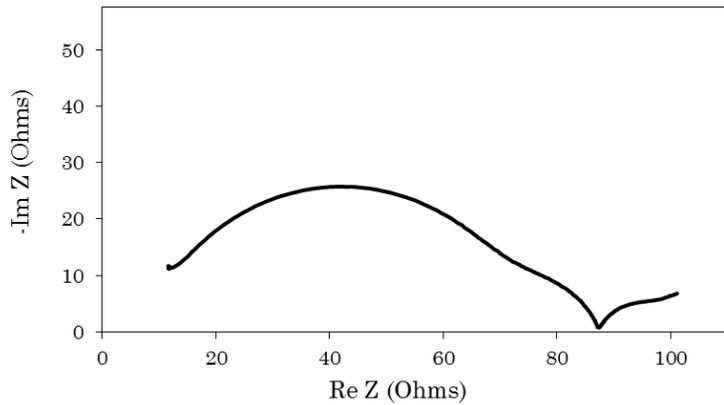


Figure III-50 : spectre d'impédance d'une microbatterie après un fort vieillissement.

4.4.4. Influence du cyclage sur l'impédance du système.

Le cyclage d'une microbatterie sur toute sa gamme de potentiels va provoquer une lente conversion de la phase R-3m en une phase cubique, plus limitante pour la diffusion. Les barrières morphologiques ainsi formées se traduisent par une augmentation de la résistance de la contribution associée. Parallèlement, la contribution liée au transfert de charge se trouve aussi impactée. En effet, la diffusion se faisant plus lente, le transfert de charge s'en trouve d'autant plus ralenti. Enfin, La contribution LiPON n'évolue pas au cours du cyclage, démontrant que la surface active et l'électrolyte sont stables au fur et à mesure des cycles charge/décharge. Il en va de même pour la contribution liée à l'interface Li/LiPON. En effet, celle-ci se renouvelant à chaque cycle, sa structure reste relativement stable. La figure III-51 représente alors schématiquement l'évolution des contributions en cours de cyclage.

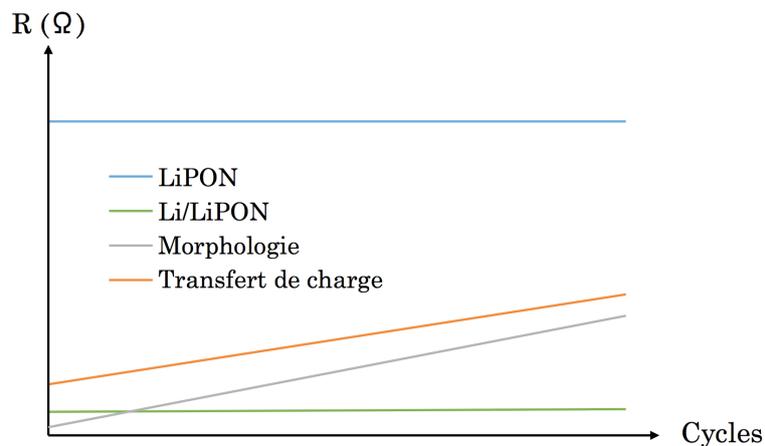


Figure III-51 : évolution schématique des contribution R//CPE lors du cyclage d'une microbatterie.

4.4.5. Influence du vieillissement calendaire (en température) sur l'impédance.

Lors du vieillissement d'une microbatterie, notamment à l'état chargé, la phase hexagonale LiCoO_2 peut subir une conversion cristallographique pour devenir cubique spinelle. Cette conversion s'accompagne de changements d'orientations cristallines ainsi que de zones moins actives électrochimiquement. Les ions lithium rencontrent alors plus de difficultés à se mouvoir, ralentissant la diffusion et le transfert de charge. Sur le spectre d'impédance à 4,2 V ces phénomènes sont traduits par une augmentation de la contribution $(R//Q)_2$ et $(R//Q)_3$. De plus, la diffusion étant plus lente, les effets capacitifs d'accumulation de charges s'observent à des fréquences beaucoup plus basses. La figure III-52 représente les évolutions des contributions en fonction du vieillissement. En outre, l'interface Li/LiPON évolue également. En effet, celle-ci n'est pas totalement stabilisée après sa formation et évolue également avec le vieillissement (altérations, décollement, ...). Un cycle charge/décharge aura pour effet de diminuer la seconde boucle visible réduisant la contribution $(R//Q)_2$ (interface Li/LiPON) sans modifier la contribution $(R//Q)_2$ (effet morphologie LiCoO_2).

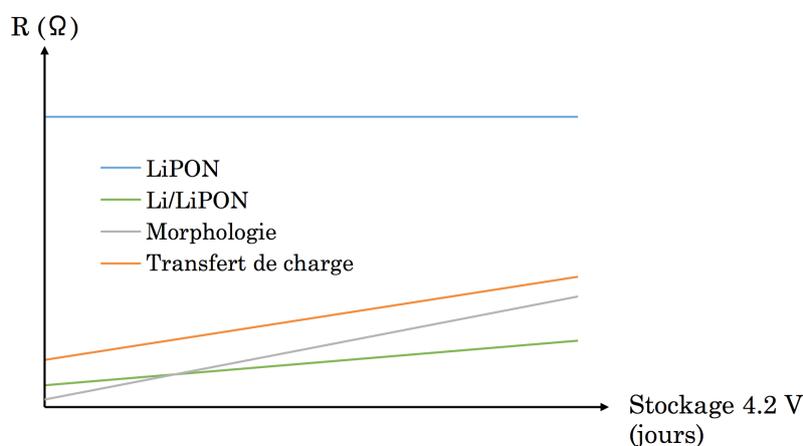


Figure III-52 : évolution schématique des contributions $R//CPE$ présentes dans une microbatterie en cours de vieillissement.

4.5. Méthodologie d'analyse et d'interprétation d'une microbatterie EFL700A39.

Cette thèse s'inscrivant dans un cadre de développement industriel d'une microbatterie Li/LiPON/LiCoO_2 , il est intéressant de formaliser une méthodologie d'analyse et de qualification de ce type de cellule afin de pouvoir identifier et quantifier les phénomènes présents potentiellement néfastes au bon fonctionnement. Ceci dans le but de pouvoir, à partir des spectres d'impédance, comprendre les origines d'une défaillance en sortie de production ou bien même après un retour client. Dans l'idéal, il

serait alors possible d'effectuer une boucle rétroactive permettant, après identification des origines de défaillances, d'appliquer des corrections sur la ligne de production. Ce paragraphe va donc décrire les différentes étapes à effectuer pour caractériser finement une batterie en sortie de production mais aussi provenant d'un retour client.

4.5.1. Microbatterie sortie de production.

La première étape consiste à réaliser des mesures d'impédance immédiatement après la fabrication des cellules. Dans ces conditions, et dans le cas d'une microbatterie saine, seules les contributions de l'électrolyte et de la diffusion restreinte doivent être visibles. Le demi cercle doit être complet, de telle manière que l'enchaînement avec la remontée pseudo-capacitive doit s'effectuer à des valeurs « $-Im$ » très proches de 0.

Dans un second temps, un affinement des spectres permettra d'extraire les valeurs de résistance et capacitance de l'électrolyte. A partir de là, il faut observer la résistance et la relier avec l'épaisseur réelle du matériau déposé et contrôler l'absence de délamination dans les couches. En effet, une dérive de cette valeur peut être liée à l'un de ces défauts, avant même d'être causée par un problème de composition chimique. Une fois ces contrôles effectués, la caractérisation partielle de l'électrolyte est possible. Par le calcul, il faut alors extraire la conductivité ionique (eq.II.4) et la permittivité électrique (eq. II.6).

La détection de toutes autres contributions est révélatrice de phénomènes limitants au sein de la microbatterie. Ainsi, l'observation d'un demi-cercle supplémentaire devra être suivie par la détermination de sa fréquence caractéristique afin de constater si le phénomène est plutôt interfacial (1000-5000 Hz) ou lié à des effets morphologiques (orientation préférentielle, joints de grains, ...) (100-1000 Hz). Enfin, une pente de Warburg inférieure à 45° et/ou recourbée sera synonyme de gêne dans le processus de diffusion des ions lithium dans le film de matériau d'intercalation.

4.5.2. Microbatterie après utilisation.

Après leur fabrication, les microbatteries sont soumises à un protocole spécifique composé, entre autre, de quelques cycles ayant pour but de « mettre en forme » les différentes interfaces et couches, mais aussi de contrôler le comportement électrochimique initial de l'accumulateur. Les diagrammes d'impédances obtenus après ces étapes représentent alors un véritable diagnostic de l'état de santé initial de la microbatterie. La détection de l'ensemble des contributions passe donc par plusieurs étapes indispensables :

- Mesure d'un spectre d'impédance à l'état chargé (4,2 V), après un protocole de charge à potentiel constant.
- Mesure d'un spectre d'impédance à l'état déchargé (3,0 V), après un protocole de décharge à potentiel constant. Ici, il faut faire très attention à la phase de relaxation de la microbatterie qui va modifier le potentiel de la cellule dans les minutes/heures suivants la décharge pour se stabiliser à un état d'équilibre proche de 3,9 V. Par conséquent, afin d'assurer une mesure d'impédance de l'état 3,0 V, il est plus conseillé de décharger la cellule à potentiel constant avec une condition d'arrêt fixée à -35 μ A. De cette manière, la tension de circuit ouvert est beaucoup plus stable et permettra d'enchaîner avec une mesure d'EIS.
- Ces deux étapes peuvent être remplacées par une seule et unique de SPEIS, avec une mesure de spectre tous les 0,05 V, soit 24 spectres entre 3,0 V et 4,2 V.

A travers ces différents spectres, il faut ensuite identifier la stabilité des deux premières boucles avec le potentiel. Un changement important de la contribution électrolytique sera un indicateur de modification de surface active durant le cyclage. La seconde boucle sera, quant à elle, une image de la qualité de l'interface entre le lithium métallique et l'électrolyte. Par contre, il faut relativiser son importance par rapport au demi-cercle du LiPON. En effet, ces deux contributions ayant des constantes de temps assez proches, les demi-cercles sont souvent convolués. Dans le cas d'un électrolyte de faible épaisseur, ces boucles vont avoir tendance à se séparer, donnant l'impression que la contribution interfaciale est plus importante.

La comparaison entre l'impédance à l'état chargé et celle à l'état déchargé est indispensable pour identifier la présence néfaste de « barrières » morphologiques dans LiCoO₂. La boucle relative à ces effets d'orientations ainsi que celle correspondant à l'interface Li/LiPON présentant une forte convolution à 4,2 V, il faut observer l'évolution du second demi-cercle entre les deux potentiels extrêmes. Ainsi, s'il est seulement constitué de la contribution Li/LiPON, son aspect sera sensiblement le même entre l'état chargé et déchargé. Par contre, s'il est constitué à la fois de la contribution Li/LiPON et l'effet d'orientation du LiCoO₂, ce demi-cercle sera tronqué sur le spectre à l'état déchargé. Pour quantifier son impact résistif/limitant il faut, au préalable, extraire les valeurs $(R//Q)_1$ et $(R//Q)_2$ à partir du diagramme à 3,0 V et les réinjecter en fixant leur valeurs dans le modèle électrique équivalent pour ajuster le spectre à 4,2 V. La SPEIS offre alors l'avantage de pouvoir suivre l'évolution de l'influence de cet effet morphologique de la couche active sur toute la gamme de potentiels, mais il est aussi

possible de suivre l'évolution du coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO_2 grâce au domaine de Warburg. Enfin, la détermination de la fréquence caractéristique de la contribution $(R//Q)_3$ à 4,2 V, permettra de qualifier la cinétique du transfert de charge.

Dans le cas d'une microbatterie saine, la contribution associée à la morphologie de la couche active devra être la plus faible possible. Sa présence peut être liée à différents facteurs dépendants de la technique de dépôt, de l'âge de la microbatterie, Si cette détection se fait dès les premiers cycles, il peut alors s'agir d'un problème d'élaboration de la couche LiCoO_2 . Celle-ci peut contenir une part trop importante de phase basse température, une orientation cristalline préférentielle bloquante ou avoir eu une croissance très colonnaire, donnant naissance à de nombreux joints de grains. Avec une microbatterie vieillie, la présence de cette contribution serait principalement liée à la formation de joints de grains plus importants suite à une possible conversion de LiCoO_2 haute température en phase cubique spinelle. Enfin, la contribution $(R//Q)_3$ devra être la moins importante possible. Dans le cas contraire, cela peut être significatif d'un problème structural de l'interface $\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ (dégradation physique, rugosité, orientation préférentielle de LiCoO_2) qui rend le transfert de charge plus limitant mais cela peut être aussi provoqué par un affaiblissement de la diffusion au sein de l'électrode positive. Dans ce cas, cette moins bonne diffusion sera également illustrée par un impact sur le domaine de Warburg à 4,2 V (glissement vers les fréquences plus basses).

5. Conclusion.

Au travers de ce chapitre, le comportement général des microbatteries EFL700A39 a été interprété en utilisant des techniques électrochimiques classiques et en s'appuyant sur des données de spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans un premier temps, les analyses électriques ont permis d'évaluer différentes techniques pour qualifier le coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO_2 . Les mesures de GITT et d'impédance ont alors montré qu'à faible taux de lithiation (potentiel > 3,8 V), le coefficient de diffusion du lithium dans la microbatterie est limité par la diffusion au sein de l'électrolyte (LiPON). Par conséquent, ces analyses indiquent alors un coefficient de diffusion des ions lithium dans l'ensemble de la cellule plutôt que spécifiquement dans la couche de LiCoO_2 . L'utilisation de la voltamétrie cyclique, quant à elle, permet d'obtenir une estimation de la rugosité de l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte. Ces analyses ont démontré que cette interface se dégradait au fur et à mesure du vieillissement de la microbatterie.

L'étude par spectroscopie d'impédance a, de son côté, permis d'identifier l'ensemble des contributions limitantes présentes dans une microbatterie de type Li/LiPON/LiCoO₂. Il apparaît alors que le spectre d'impédance d'une telle cellule, mesuré à 4,2 V, se compose de trois demi-cercles plus ou moins imbriqués, et peut être interprété par l'utilisation d'un modèle électrique équivalent comportant quatre circuits R//CPE. Le premier demi-cercle, correspondant au LiPON est indépendant du vieillissement et du potentiel. Le second demi-cercle est en réalité composé de deux circuits R//CPE. Un premier circuit caractérise l'interface Li/LiPON, indépendante du potentiel, mais se dégradant avec le vieillissement calendaire. Le second circuit, inclus dans cette boucle, correspond aux différents effets limitants provoqués par la morphologie de la couche LiCoO₂ (mélange de phase, orientations cristallines, ...). Enfin, la dernière boucle correspond au transfert de charge de la microbatterie se produisant de façon concomitante à la diffusion du lithium dans l'électrode à insertion. Cette contribution est alors entièrement dépendante de la concentration de lithium dans LiCoO₂.

Pour finir, la connaissance approfondie du comportement impédancemétrique des microbatteries a permis la mise en place d'une méthodologie d'analyse et d'interprétation applicable à tout systèmes de type Li/LiPON/LiCoO₂.

Chapitre IV

ETUDE PAR IMPEDANCE D'UN
SYSTÈME LITHIUM-FREE

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

1. INTRODUCTION.	157
2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.	157
2.1. ARCHITECTURE.	157
2.2. IMPEDANCE « SORTIE D'USINE ».	159
3. ETUDE STATISTIQUE PAR EIS.	160
4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.	161
4.1. DIFFUSION IONIQUE DANS LE LiCOO_2 .	161
4.2. DONNEES DE CYCLAGE.	162
4.2.1. Evolution de la capacité.	162
4.2.2. Suivi par impédance.	164
4.3. INFLUENCE DU COURANT DE CHARGE.	168
4.3.1. Structures de croissance.	168
4.3.2. Analyse de l'impédance.	172
5. DIAGNOSTIC ELECTROCHIMIQUE GLOBAL.	174
5.1. MESURES D'IMPEDANCE.	174
5.2. VOLTAMETRIE CYCLIQUE.	176
5.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTIVITE LITHIUM/CUIVRE.	178
5.4. DISCUSSIONS.	180
6. CONCLUSION.	183

1. Introduction.

Les microbatteries jusqu'alors étudiées, étaient composées d'une électrode négative en lithium métallique. L'utilisation de cet élément pose en fait de nombreux problèmes. D'une part, leur fabrication à grande échelle nécessite l'utilisation de cibles de lithium métallique de plusieurs mètres carrés, induisant d'importantes contraintes dans la maîtrise d'atmosphère de travail, mais aussi en terme de sécurité. D'autre part, la présence de lithium en regard de LiCoO_2 , entraîne l'impossibilité d'atteindre des potentiels de 0 V. C'est dans l'optique de contourner ces contraintes qu'un autre type de microbatterie sans lithium métallique est envisagé. Ces systèmes dits « lithium-free », ont déjà été étudiés par le passé par l'équipe de J.B. Bates¹³¹, qui a obtenu des niveaux de performances très prometteurs. Ainsi, au travers de ce dernier chapitre, il est proposé d'étudier un ensemble de microbatterie lithium-free en s'appuyant sur la spectroscopie d'impédance électrochimique. Après une description rapide de la cellule électrochimique utilisée, une étude statistique des spectres d'impédance « sortie de fabrication » d'un lot de microbatteries Li-free sera effectuée, afin de faire ressortir des caractéristiques « sortie d'usine » typiques. Dans un second temps, les performances de ces micro-accumulateurs seront évaluées, en utilisant des techniques de cyclages classiques couplées à un suivi impédancemétrique. Enfin, les comportements spécifiques, observés au sein de ce type de cellules, seront discutés après des analyses électrochimiques plus poussées.

2. Cellule électrochimique.

2.1. Architecture.

L'architecture d'une microbatterie lithium-free est très semblable à celle d'une EFL700A39. En effet, comme présenté sur la figure IV-1, seule l'électrode de lithium est ici remplacée par une électrode de cuivre. Lorsque la cellule vient d'être fabriquée, la structure de couches actives est donc un enchaînement Cu/LiPON/LiCoO_2 .

¹³¹ B.J. Neudecker, N.J. Dudney, and J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 147, p. 517 (2000).

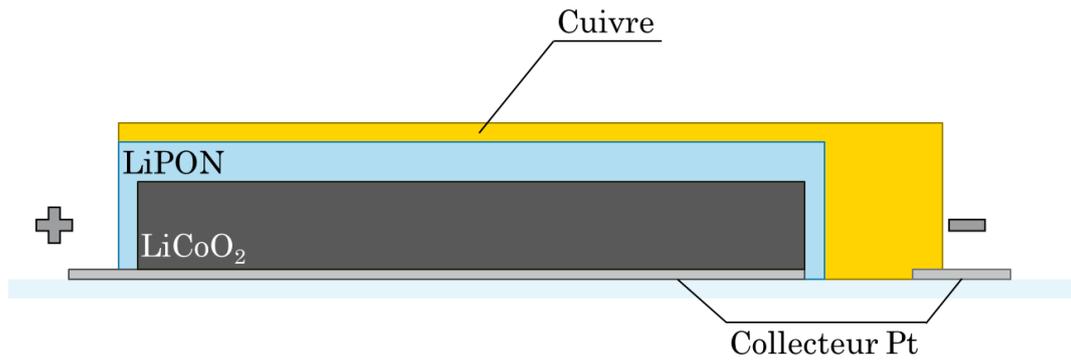


Figure IV-1 : coupe schématique d'une microbatterie Li-Free.

Encore une fois, les interfaces mises en jeu sont nombreuses, différentes, et vont être amenées à évoluer drastiquement, dès la première charge de la cellule. A son état initial, LiCoO_2 est entièrement lithié et la cellule possède une tension de circuit ouvert comprise entre 0,1 V et 0,5 V. Lors de la première charge, le lithium extrait de l'électrode positive vient se réduire et se déposer sous forme métallique entre l'électrolyte et l'électrode de cuivre, se rapprochant progressivement de la structure d'une EFL700A39. Par conséquent, lors du cyclage d'une telle cellule, la couche de cuivre va être alternativement décollée et idéalement recollée. La structure globale sera alors différente entre l'état déchargé (figure IV-2) et l'état chargé (figure IV-3). Ce phénomène va induire des contraintes mécaniques sur les électrodes et des changements d'interfaces, durant le cycle de vie d'une telle microbatterie. La maîtrise de ces interfaces devient donc un élément essentiel pour obtenir des microbatteries Li-Free performantes et fiables.

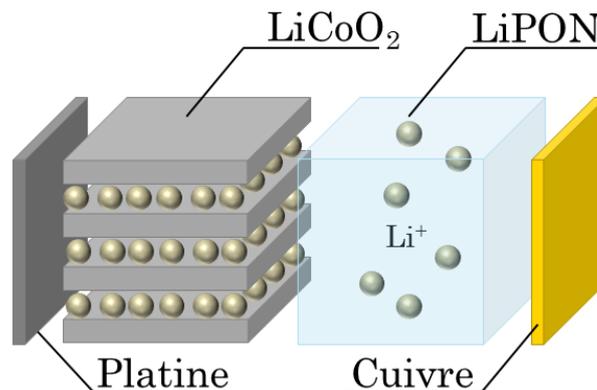


Figure IV-2 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie Li-Free à l'état déchargé (état initial).

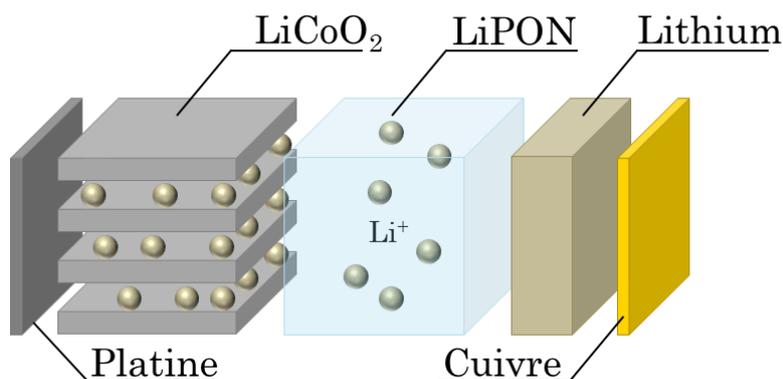


Figure IV-3 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie Li-Free à l'état chargé.

2.2. Impédance « sortie d'usine ».

Les éléments interfaciaux composant les cellules lithium-free étant similaires à ceux constituant une microbatterie EFL700A39, l'impédance qui en découle va montrer de nombreux points communs. Ainsi, l'électrolyte solide répondra sous la forme d'un demi-cercle dont le diamètre dépendra de l'épaisseur et de la surface active du LiPON. En premier abord, il est possible de considérer le cuivre comme une électrode bloquante (tant que la cellule n'aura pas été chargée). L'interface Cu/LiPON aura donc un comportement purement capacitif. Enfin, le transfert de charge n'ayant pas été activé, l'interface LiPON/LiCoO₂, ainsi que la diffusion, ne seront pas visibles sur les spectres réalisés en sortie de fabrication. L'ensemble de ces constatations se vérifie, en effet, sur le spectre d'une microbatterie lithium-free présenté sur la figure IV-4.

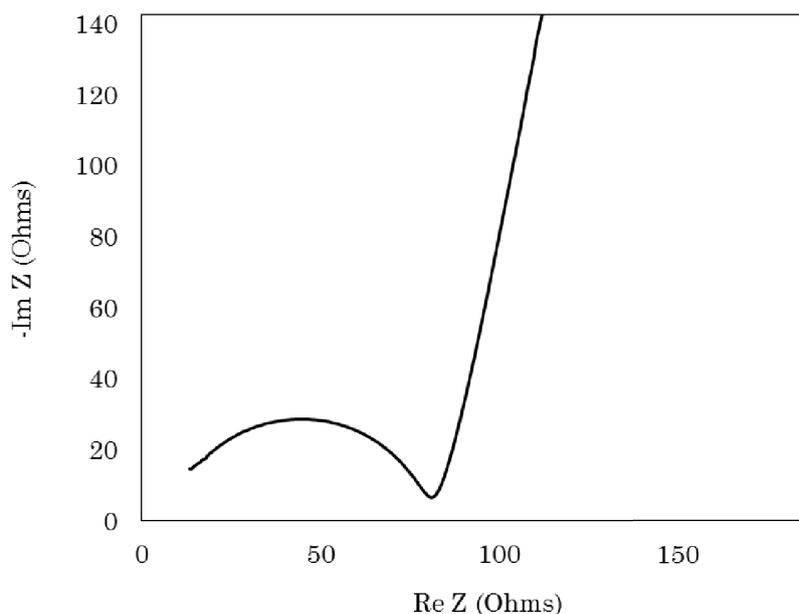


Figure IV-4 : spectre d'impédance d'une microbatterie lithium-free en sortie de fabrication.

3. Etude statistique des mesures EIS.

Un grand nombre de cellules lithium-free ayant été fabriqué, une étude statistique de leur impédance a pu être réalisée. Les diagrammes obtenus ont tous été affinés en utilisant un circuit électrique équivalent comportant un seul élément R//CPE (figure IV-5) afin d'extraire les valeurs de capacitance et de résistance correspondant au LiPON. Ces paramètres ont ensuite été rassemblés sur la figure IV-6, sous la forme de droites de Henri.

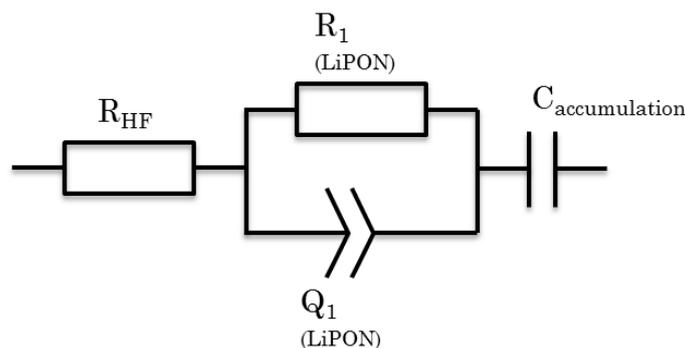


Figure IV-5 : schéma électrique équivalent servant à l'affinement des spectres "sortie d'usine" de microbatteries Lithium-Free.

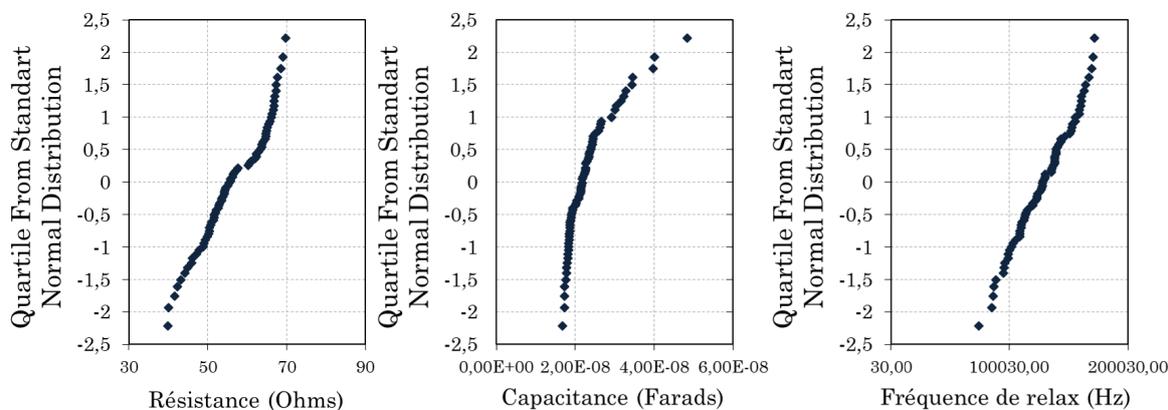


Figure IV-6 : représentation statistiques des données extraites par affinement EIS d'un lot de microbatteries lithium-free.

Les valeurs de résistance (R_1) obtenues apparaissent fortement dispersées, démontrant que l'épaisseur de la couche de LiPON n'est pas homogène entre les différentes cellules. Une valeur moyenne de 56 Ohms est obtenue. Il en va de même pour les capacitances extraites dont la moyenne se situe à $2 \cdot 10^{-8}$ Farad. Enfin, les fréquences caractéristiques calculées présentent une moyenne d'environ 130 kHz ainsi qu'une forte dispersion, laissant penser à des variations dans la composition du matériau. A partir de ces données, il est possible de remonter aux conductivités ioniques et permittivités du LiPON, qui sont, en moyenne, respectivement de $1,7 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ et 25. Il apparaît alors que malgré une épaisseur d'électrolyte mal maîtrisée durant son dépôt, sa composition

moyenne et ses propriétés chimiques moyennes sont relativement standard et comparables à celles d'une microbatterie EFL700A39 ou d'une MIM. A titre de comparatif, l'ensemble de ces caractéristiques est rassemblé dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : paramètre intrinsèque issu de la contribution LiPON sous différentes configurations.

<i>Boucle LiPON</i>	Résistance moyenne (Ohms)	Capacitance moyenne (Farads)	Fréquence de relaxation moyenne (Hz)	σ_i moyen (S.cm ⁻¹)	Permittivité moyenne
MIM	81,6	1,6.10 ⁻⁸	128000	1,4.10 ⁻⁶	20
EFL700A39	62,6	1,9.10 ⁻⁸	135000	2,2.10 ⁻⁶	31
Li-Free	55,8	2,1.10 ⁻⁸	129000	1,7.10 ⁻⁶	25

4. Caractérisations électriques.

Le comportement électrochimique de ce type de système étant peu connu, la première étape vise la caractérisation électrique de cellules Li-free. Les résultats obtenus seront, de plus, régulièrement comparés avec les propriétés des microbatteries au lithium EFL700A39.

4.1. Diffusion ionique dans le LiCoO₂.

Le coefficient de diffusion des ions Li⁺ dans LiCoO₂ a été estimé en utilisant cette fois-ci uniquement la technique de GITT. Il a, en effet, été montré que cette solution offrait, facilement, une bonne vision du coefficient de diffusion moyen sur toute la gamme de lithiation de l'électrode. Compte tenu du fait que les cellules lithium-free sont composées du même type d'électrode positive qu'une microbatterie EFL700A39, la valeur du coefficient de diffusion des ions Li⁺ mesurée ici, devra être semblable à celle qui a pu être observée sur ces dernières. L'expérience a donc été conduite sur des cellules sorties de fabrication, dans des conditions identiques à celles décrites dans le chapitre 3. Les coefficients de diffusion présentés sur la figure IV-7, ont été obtenus après la première charge, la première décharge et la seconde charge de la cellule. Les évolutions obtenues sont relativement semblables à celles observées sur des microbatteries EFL700A39 dans le chapitre précédent. Toutefois, les coefficients de diffusion sont nettement plus faibles, notamment entre $x = 0,75$ et $x = 0,85$, où l'on observe une chute brutale. En outre, il existe un écart notable (une décade) entre le coefficient de diffusion en cours de charge et

celui en cours de décharge. Les raisons d'une telle hystérésis seront discutées dans la suite de ce chapitre.

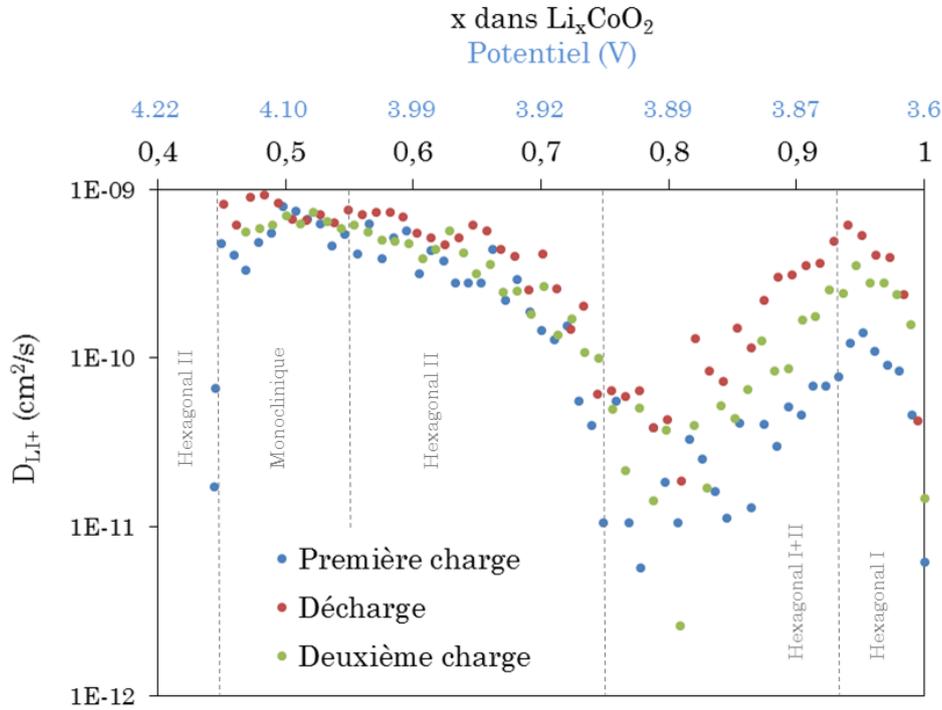


Figure IV-7 : évolution du coefficient de diffusion dans Li_xCoO_2 mesuré par GITT. Il y a peu d'évolutions visibles entre les trois séquences.

4.2. Comportement en cyclage.

4.2.1. Evolution de la capacité.

Le niveau de performances de ce type de microbatterie a été évalué en utilisant les mêmes critères de cyclage que pour une EFL700A39. Ainsi, chargée à potentiel constant (4,2 V), la cellule est ensuite déchargée à courant constant (-1 mA). La courbe, présentée sur la figure IV-8, montre une chute importante et très rapide de la capacité, dès les premiers cycles subis par la microbatterie, suivie par une stabilisation. Les premiers cycles apparaissent donc comme très déterminants (pour la durée de vie de la cellule), et sont certainement à l'origine de nombreuses dégradations physiques au sein de l'accumulateur.

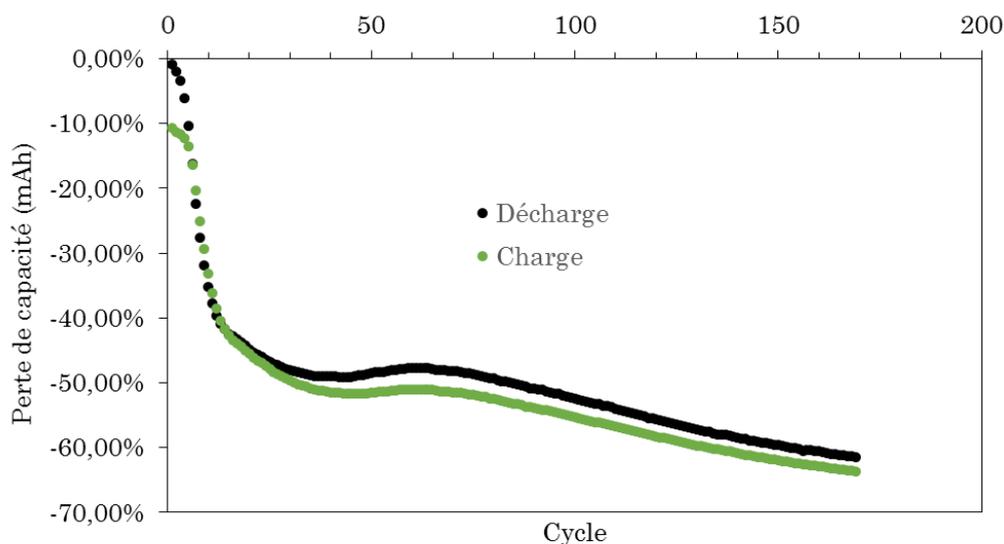


Figure IV-8 : évolution de la perte de capacité d'une microbatterie lithium-free, par rapport à sa capacité initiale

De plus, le rendement faradique associé au cyclage (figure IV-9) est relativement faible, comparé à celui obtenu sur des EFL700. La capacité emmagasinée lors d'une charge est ainsi beaucoup plus importante que celle restituée lors de la décharge suivante. Ce phénomène laisse présager qu'une partie non négligeable du lithium, déposé sur le collecteur de cuivre, n'a pas été restituée lors de la décharge, éventuellement dû au fait d'une réaction parasite non réversible. Ces éventualités seront étudiées et discutées par la suite.

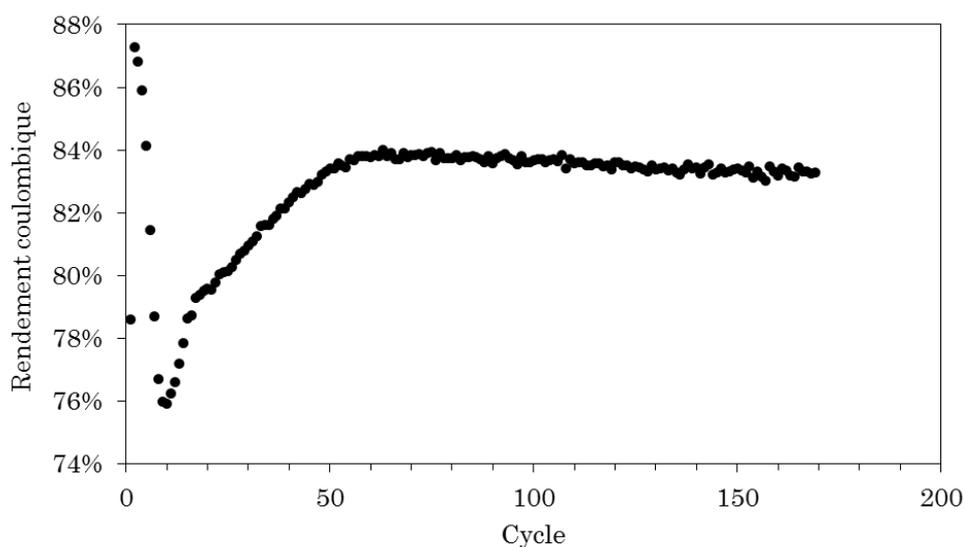


Figure IV-9 : évolution du rendement faradique lors du cyclage d'une microbatterie lithium-free.

4.2.2. Suivi par impédance.

En parallèle des cycles de charge/décharge de la cellule Li-free, des mesures d'impédance ont été réalisées entre chaque étape durant les 170 cycles. Pour clarifier la présentation des résultats, seuls les spectres des cycles multiples de 10 sont affichés sur la figure IV-10.

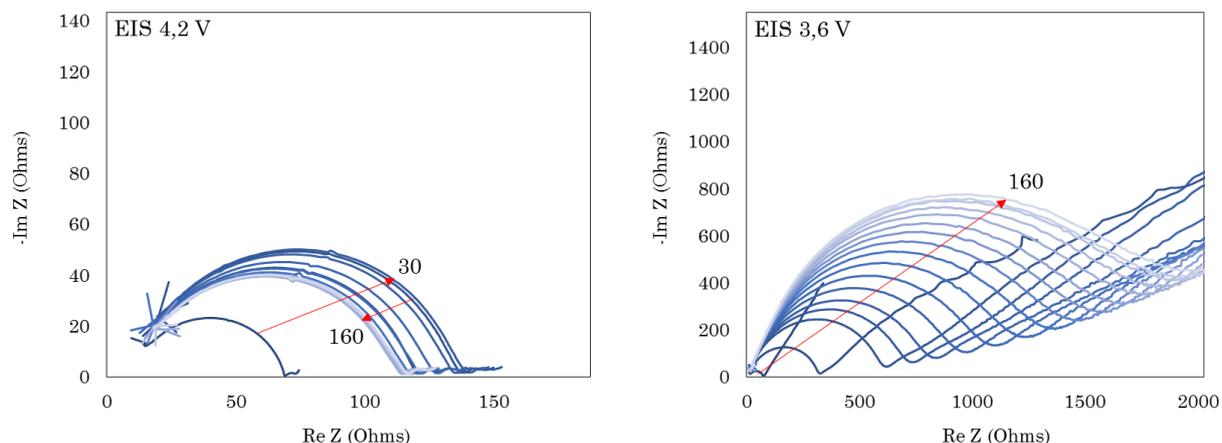


Figure IV-10 : évolution de l'impédance lors du cyclage d'une microbatterie lithium-free. La première boucle augmente perpétuellement à l'état déchargé, alors qu'à l'état chargé, l'augmentation est suivie d'une diminution. Cette évolution est significative d'une variation de surface active entre 3,6 V et 4,2 V (délamination de l'interface).

La première chose frappante est l'augmentation très importante de l'impédance, et donc de la résistance interne, sur les spectres effectués à 3,6 V. Les diagrammes sont composés d'un demi cercle, relativement bien défini dans la zone de hautes fréquences, et d'un second demi cercle, décentré, en basses fréquences. Dans une moindre mesure, l'augmentation de la résistance interne est aussi constatée sur les diagrammes mesurés à 4,2 V. Cependant, il apparaît une importante différence d'impédance entre les deux états extrêmes de lithiation de la microbatterie. En se référant aux identifications spectrales réalisées dans le troisième chapitre, à l'état initial, il est possible d'attribuer la contribution haute fréquence à la couche d'électrolyte solide (fréquence de relaxation d'environ 130 kHz, capacitance initiale proche de $2 \cdot 10^{-8}$ F). Or, lors de la charge de l'accumulateur, un dépôt de lithium se forme en venant décoller le film de cuivre du LiPON, la couche métallique déposée permet néanmoins de conserver une bonne jonction entre l'électrolyte et le collecteur de cuivre. Inversement, lors de la décharge, le lithium métallique est consommé pour laisser place, en principe, à une surface de cuivre en regard d'une surface de LiPON. Mais dans ce cas, le cuivre se trouve en contact « flottant » avec l'électrolyte, le contact y est donc moins bon et la surface active effectivement plus faible. L'écart résistif enregistré entre les deux tensions peut alors

être attribué à une perte de surface active lors de la décharge de la cellule, surface en partie reconstituée lors de la charge.

Sur cette base, le tableau IV-2 propose une estimation de l'évolution de la surface active en cours de cyclage. Pour faire ce calcul, il faut considérer que la contribution LiPON obtenue lors du premier cycle correspond à la surface active initiale de la microbatterie, c'est à dire 2,9 cm². En considérant que la conductivité ionique de l'électrolyte ne varie pas au cours du cyclage, ce qui a été démontré dans le chapitre précédent, il est possible d'estimer la surface active à partir des valeurs de résistances obtenues.

Tableau IV-2 : évolution des paramètres extraits par affinement des spectres d'impédance (4,2 V) à différents états de cyclage. Une estimation de la surface active est alors possible.

Cycle	1	5	10	170
Capacitance (Farads)	1,68.10 ⁻⁸	1,04. 10 ⁻⁸	6,84.10 ⁻⁸	1,19.10 ⁻⁸
Résistance (Ohms)	64	137	271	1700
Fréquence caractéristique (Hz)	147 800	111 900	85 900	7 900
<i>Surface active estimée (cm²)</i>	<i>2,9</i>	<i>1,4</i>	<i>0,7</i>	<i>0,1</i>

En première lecture, ces données permettent de constater une chute importante de la surface active imputable à l'interface cuivre/LiPON. Aussi, après 170 cycles, l'état déchargé ne posséderait plus que 1/30^{ième} de la surface initiale. Cependant, la fréquence de relaxation, associée à cette contribution, passe de 147 kHz à 8 kHz en cours de cyclage. Or, en se référant à la relation 4, exprimant la fréquence caractéristique en fonction de la capacitance et de la résistance, il apparaît qu'une évolution de la surface active ne doit avoir en principe aucune influence sur la valeur correspondante. Celle-ci est, en effet, uniquement dépendante des propriétés intrinsèques de l'électrolyte, propriétés qui n'évoluent pas avec le cyclage, comme démontré, encore une fois, dans le chapitre précédent.

$$f_{relax} = \frac{1}{2\pi RC} \quad Eq. IV.1$$

Or

$$R = \frac{e}{\sigma_i S} \quad Eq. IV.2$$

Et

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{Eq. IV.3}$$

D'où

$$f_{relax} = \frac{1}{2\pi \times \frac{e}{\sigma_i S} \times \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{e}} = \frac{1}{2\pi \times \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma_i}} \quad \text{Eq. IV.4}$$

Avec :

- f_{relax} : la fréquence de relaxation de la contribution (en Hertz).
- e : l'épaisseur de LiPON (en cm).
- S : la surface active du LiPON (en cm²).
- σ_i : la conductivité ionique du LiPON (en S.cm⁻¹).
- ε : la constante diélectrique du LiPON.
- ε_0 : la permittivité du vide (F.m⁻¹).

Plusieurs phénomènes peuvent être à la source de la diminution de cette fréquence caractéristique. Le premier pourrait être une conséquence de la forte différence de surface active entre les interfaces positive/électrolyte et électrolyte/négative. En effet, cette situation crée une dissymétrie au niveau des zones d'échanges, pouvant alors induire de fortes perturbations dans les lignes de champ au sein de l'électrolyte, modifiant ainsi les relations précédentes (IV-2 et IV-3).

La seconde source pouvant influencer sur la baisse de fréquence de relaxation serait la présence d'un second circuit R//CPE possédant une constante de temps proche de celle du LiPON. Au fil des cycles, la résistance de cet élément augmenterait (tout en restant intégré à la contribution attribuée à l'électrolyte). L'observation du déphasage dans le plan de Bode dans la zone de hautes fréquences (figure IV-11a), ne permet pas de révéler la présence de plusieurs points d'inflexions (significatif de plusieurs fréquences de relaxation). Afin de les faire ressortir, une méthode consiste à calculer la dérivée première du déphasage et de la tracer en fonction de la fréquence. Ainsi, chaque point d'inflexion sera caractérisé par un pic visible sur la courbe. Présentées sur la figure IV-11b, les courbes dérivées des 10 premiers cycles montrent parfaitement la diminution de la fréquence caractéristique mais ne font ressortir qu'un seul pic correspondant à 1 seul point d'inflexion, donc à un seul circuit R//CPE (celui du LiPON). Après 170 cycles, la courbe semble par contre mettre en évidence un deuxième pic. Cette signature est cependant trop tenue pour pouvoir établir de façon formelle la présence d'un second circuit R//CPE.

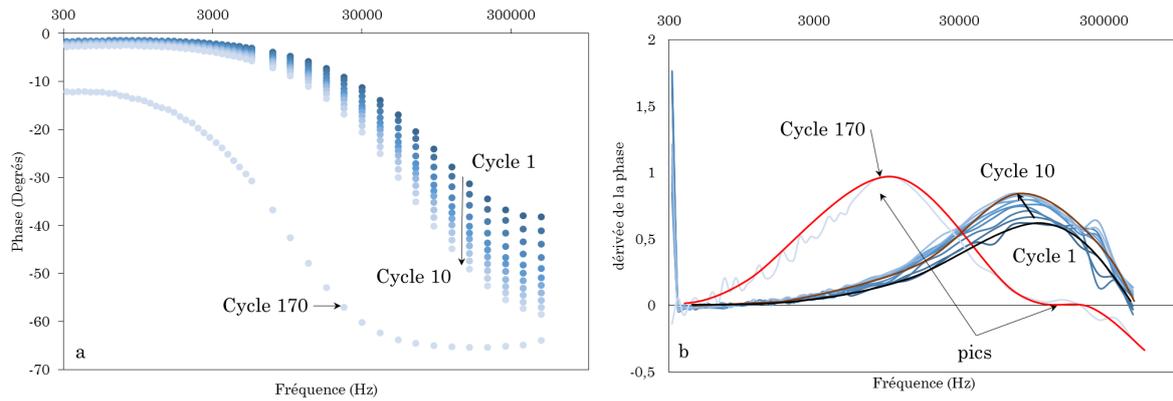


Figure IV-11 : évolution de la phase (a) et sa dérivée (b) en fonction du cycle. L'enveloppe du cycle 1 (en noir) et du cycle 2 (marron) caractérise l'évolution de la fréquence caractéristique. L'enveloppe de la dérivée après 170 est composée de deux pics.

Enfin, une coupe FIB de l'empilement observée en microscopie électronique à balayage (figure IV-12), permet de révéler clairement l'effet destructeur de ce cyclage sur la couche de cuivre qui apparaît non seulement décollée mais aussi brisée. De plus, une observation à l'œil de la surface du cuivre (figure IV-13) montre la formation de grandes zones verdâtres certainement provoquées par une oxydation de la couche. Cependant, la présence de l'encapsulation n'a pas permis d'accéder à la composition de cet oxyde par analyse chimique.

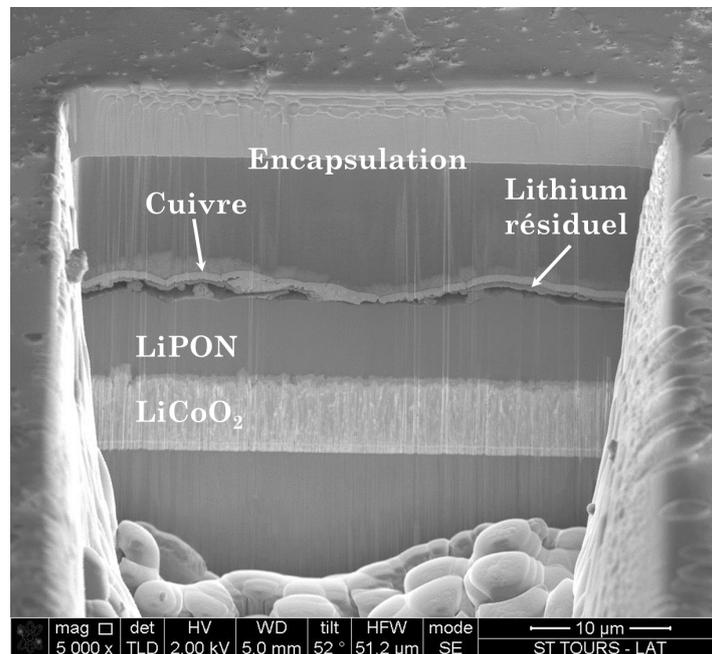


Figure IV-12 : coupe FIB d'une microbatterie lithium-free à l'état déchargé. La couche de cuivre apparaît désolidarisée de la couche de LiPON.



Figure IV-13 : surface d'une microbatterie lithium-free après 170 cycles. Une large zone verdâtre indique la transformation du cuivre.

4.3. Influence du courant de charge.

4.3.1. Structures de croissance.

De manière générale, la morphologie d'un film métallique électro-déposé, dépend grandement de la densité de courant appliquée. Dans le cas qui nous intéresse, le groupe de Sagane^{132,133,134}, suivi plus tard par celui d'Iryama¹³⁵, ont publié des articles concernant l'impact du courant de charge sur la morphologie du dépôt de lithium dans des systèmes à électrolyte LiPON, simultanément à ces travaux de thèse. En effet, lors de l'application d'un régime galvanostatique faible, le lithium se dépose préférentiellement sous forme de nodules dont la taille augmente avec l'intensité du régime. Les observations réalisées durant cette thèse ont confirmé ce comportement.

La conception standard des microbatteries lithium-free, ne permet pas de suivre *in-situ* l'évolution de la croissance de lithium lors de la première charge, le collecteur de cuivre masquant l'intégralité du dépôt. Pour faciliter cette observation, l'épaisseur du collecteur a été réduite à 40 nm au lieu de 400 nm. De cette façon, le collecteur est suffisamment transparent pour permettre l'observation de l'interface au microscope optique, et permet de conserver le contact électrique sur toute la surface. La croissance du lithium a pu être observée sur toute la gamme de délithiation de LiCoO_2 en fonction d'un régime galvanostatique fixé à $30 \mu\text{A}$ et d'un régime potentiostatique fixé à 4,2 V. Lors de ces charges, des photos ont été prises à différentes tensions afin d'observer l'état de la couche. La figure IV-14 présente alors les photographies d'une microbatterie

¹³² F. Sagane, K-I. Ikeda, and Al., *J. Power Sources*, **233**, p. 34 (2013).

¹³³ Y. Amiki, F. Sagane, and Al., *J. Power Sources*, **241**, p. 583 (2013).

¹³⁴ Y. Amiki, F. Sagane, and Al., *J. Power Sources*, **225**, p. 245 (2013).

¹³⁵ M. Motoyama, M. Ejiri, Y. Iriyama, *Electrochemistry*, **82(5)**, p. 364 (2014).

chargée à un courant constant de $30 \mu\text{A}$ et la figure IV-15 celles d'une cellule chargée à un potentiel constant de $4,2 \text{ V}$.

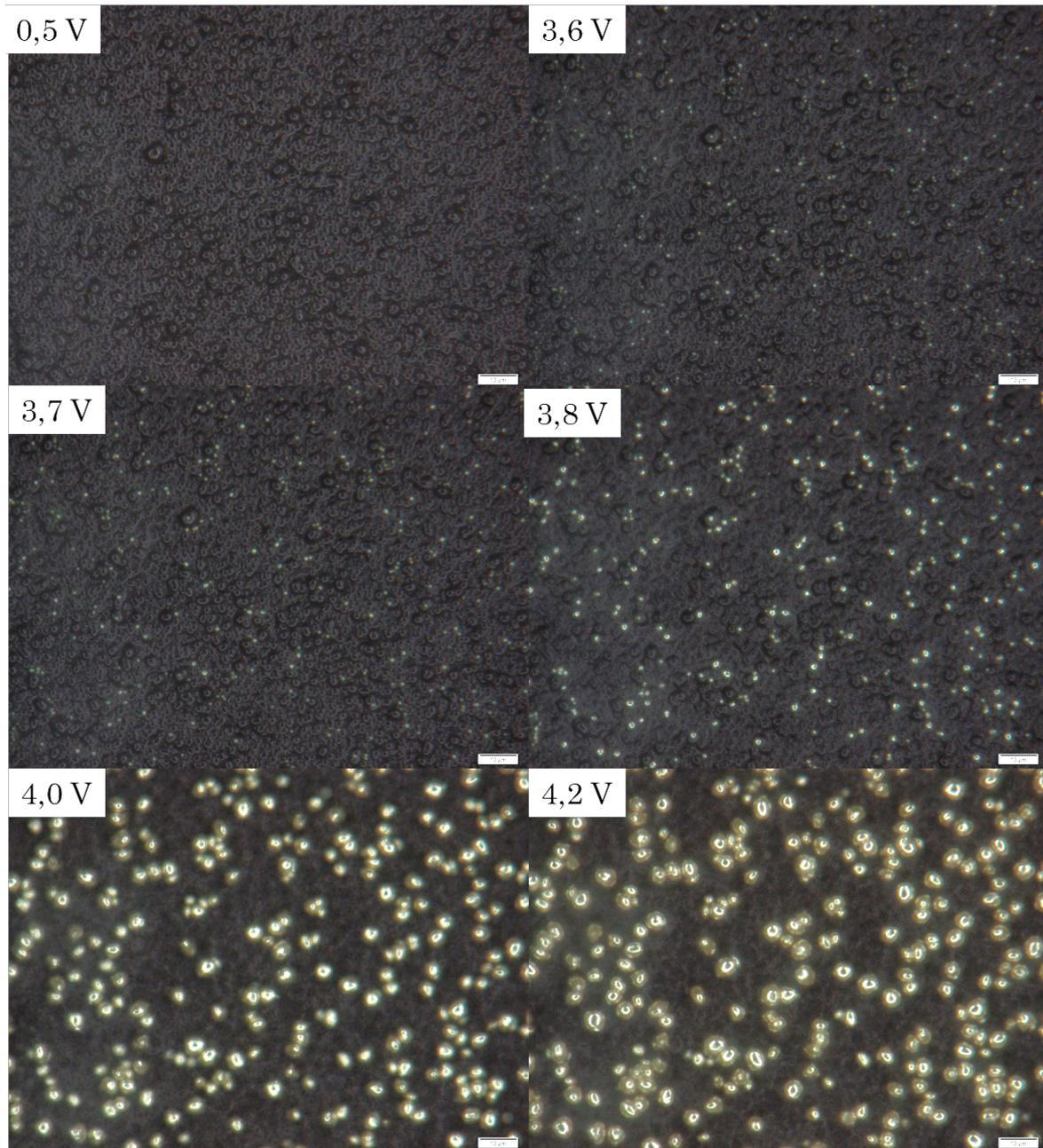


Figure IV-14 : structure de croissance du lithium lors d'une charge galvanostatique à $30 \mu\text{A}$.

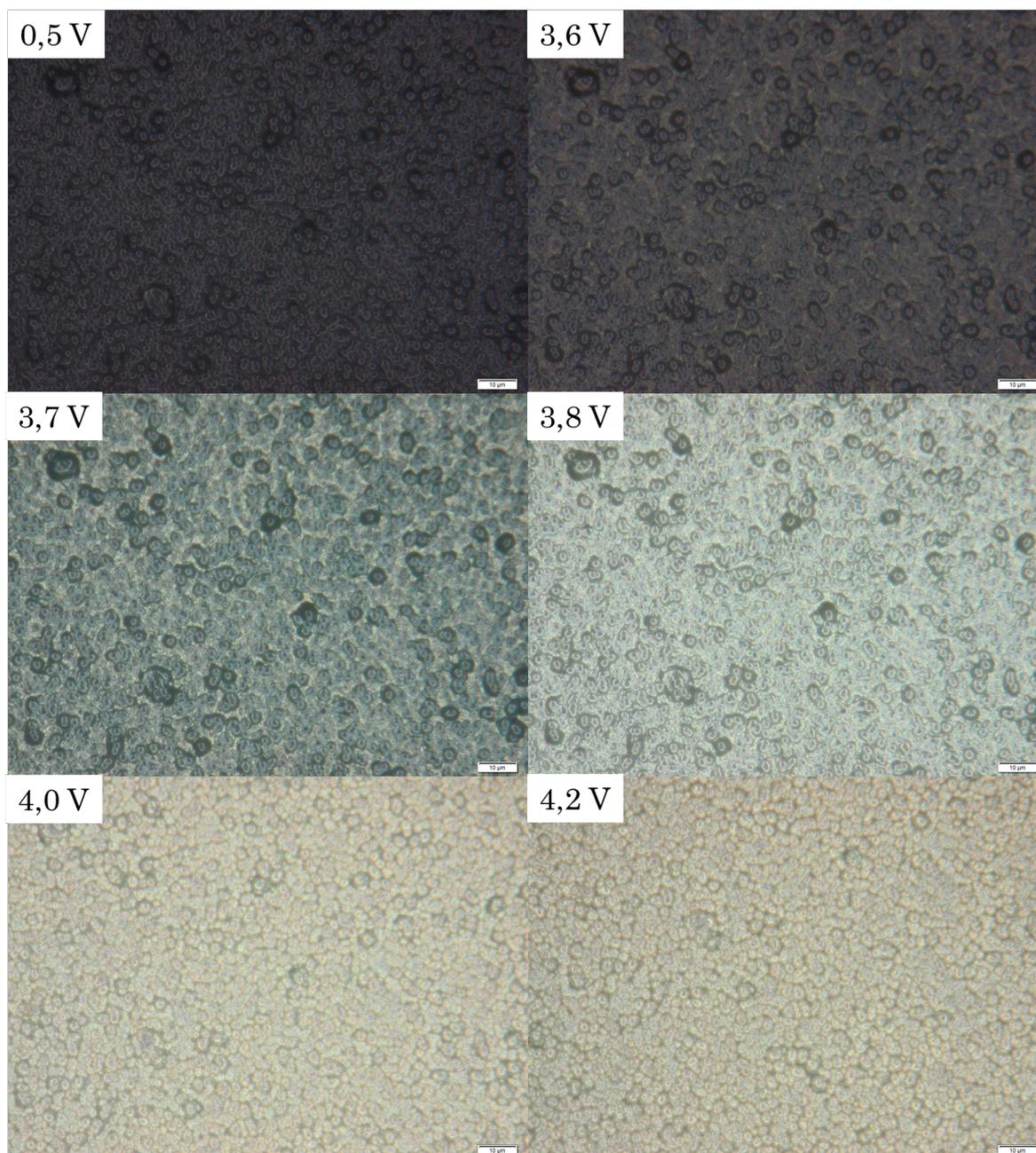


Figure IV-15 : structure de croissance du lithium lors d'une charge potentiostatique à 4,2 V.

La différence de croissance de la couche de lithium apparaît donc très dépendante du régime de charge. En effet, lors d'un régime très lent, le lithium croît à partir d'un nombre restreint de sites de nucléations qui apparaissent ici de couleur crème. Au fur et à mesure de la délithiation de l'électrode positive, le diamètre des nodules grandit, et on n'observe pas l'apparition de nouveaux sites de nucléation. Inversement, lors d'une charge rapide, le lithium semble occuper toute la surface, de façon uniforme en formant une couche de plus en plus épaisse. De plus, l'observation des couches de lithium, déposées à différents régimes (figure IV-16), révèle que plus le courant de charge est important plus les nodules formés sont petits et nombreux. C'est ainsi, qu'à très fort régime, ces nombreux ilots de lithium finissent par former une couche uniforme.

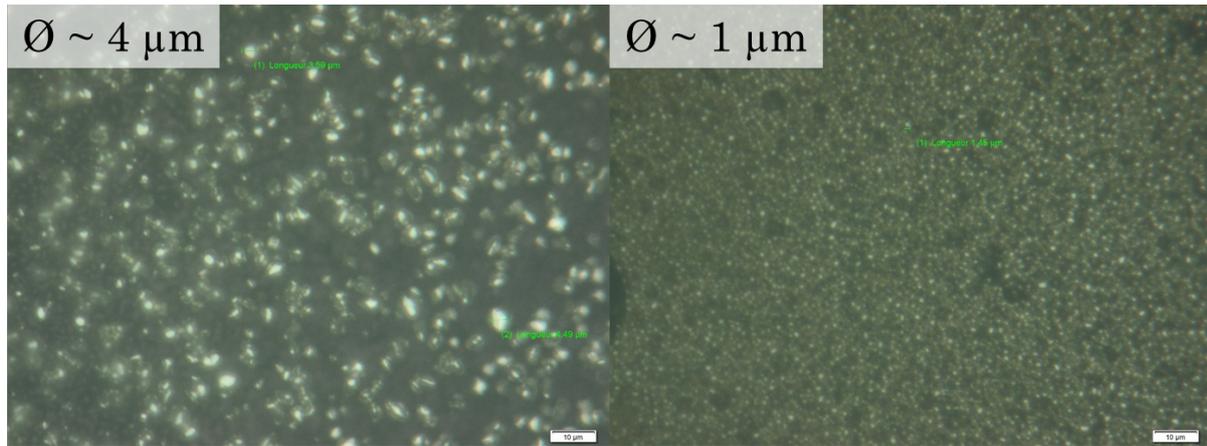


Figure IV-16 : structure de croissance du lithium en fonction du courant de charge. Des îlots de 4 µm sont obtenus quand un courant de 10 µA est utilisé. Lorsque le courant est fixé à 100 µA, les îlots sont plus petits et plus nombreux.

Enfin, l'observation des nodules sur une coupe transversale par microscopie électronique (figure IV-17) montre qu'ils traversent littéralement la couche de cuivre pour grandir directement dans la colle organique servant à l'encapsulation. Ce phénomène est également observable lorsque le collecteur de cuivre est plus épais (400 nm)(figure IV-18).

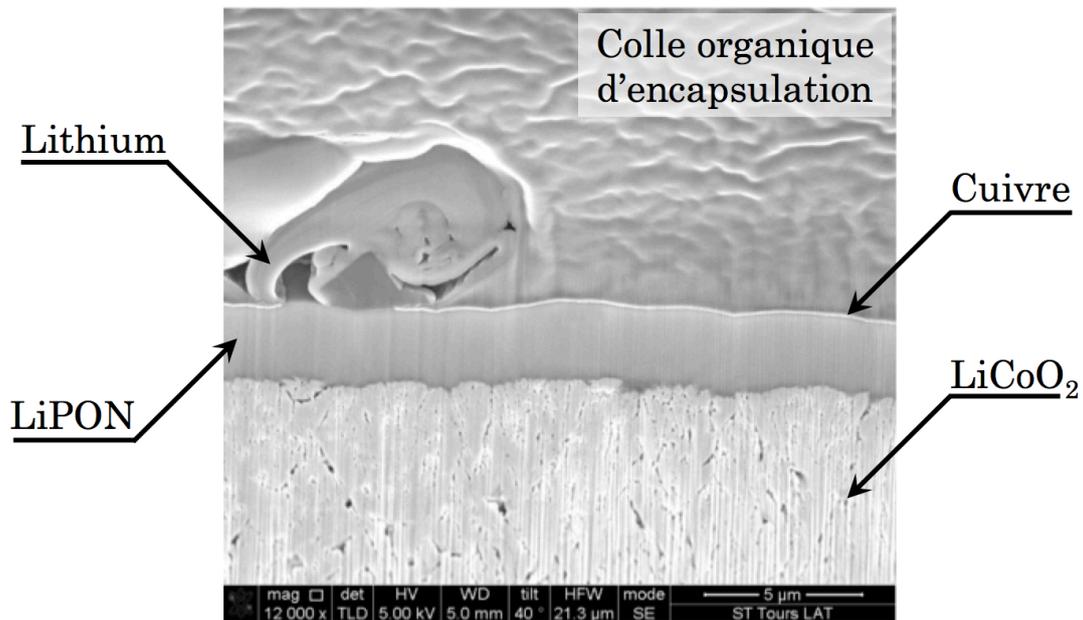


Figure IV-17 : coupe FIB sur un nodule de lithium. Celui-ci a traversé la couche de cuivre pour croître dans la colle polymère servant à encapsuler la microbatterie.

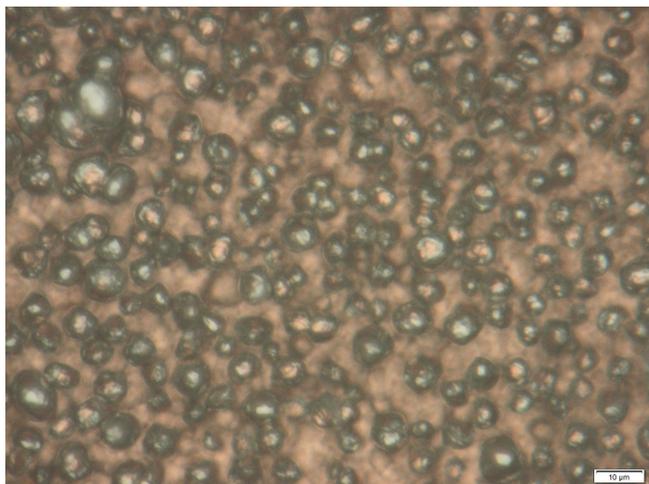


Figure IV-18 : surface d'une microbatterie lithium-free après une première charge à $30 \mu\text{A}$. Les ilots de lithium traversent la couche de cuivre.

Ces structures de croissance peuvent donc permettre d'expliquer la perte importante de surface active lors de la redissolution de la couche de lithium, formée à fort régime. L'utilisation d'un régime plus faible pourrait permettre d'éviter un décollement du cuivre, mais cela se ferait au détriment d'une perte de capacité importante suite à une fuite de lithium au travers du cuivre.

4.3.2. Analyse de l'impédance.

Outre les différences de structures de croissance abordées précédemment, ces deux méthodes de charge conduisent aussi à une importante différence d'impédance globale. En effet, alors qu'une charge potentiostatique à 4,2 V permet d'obtenir un diagramme (figure IV-19a) similaire à celui d'une microbatterie EFL700A39, une contribution très résistive apparaît lors d'une charge galvanostatique lente (figure IV-19b).

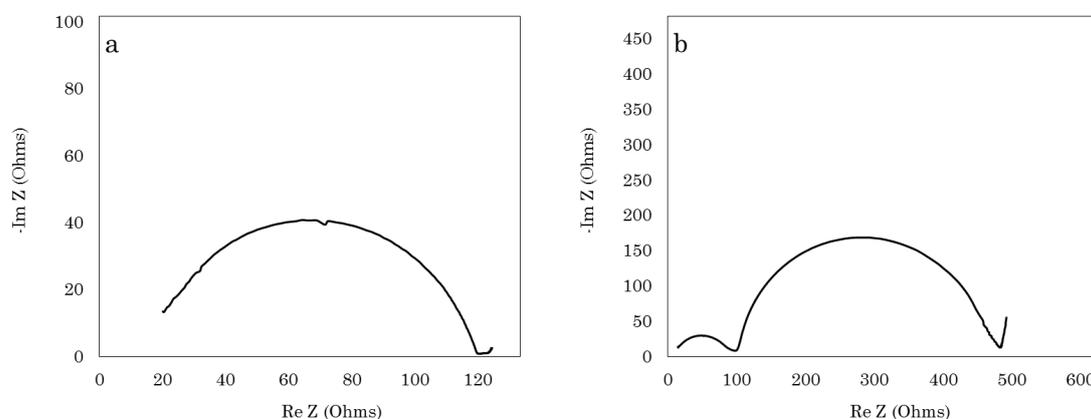


Figure IV-19 : impédance d'une microbatterie lithium-free à 4,2 V en fonction de la vitesse de charge. a est un charge potentiostatique à 4,2 V, b est une charge galvanostatique à $30 \mu\text{A}$.

L'ampleur de cette contribution montre de plus, une réelle dépendance au régime de charge. En effet, les diagrammes d'impédance présentés sur la figure IV-20 détaillent son évolution : plus le courant est important, plus le second demi-cercle correspondant est petit.

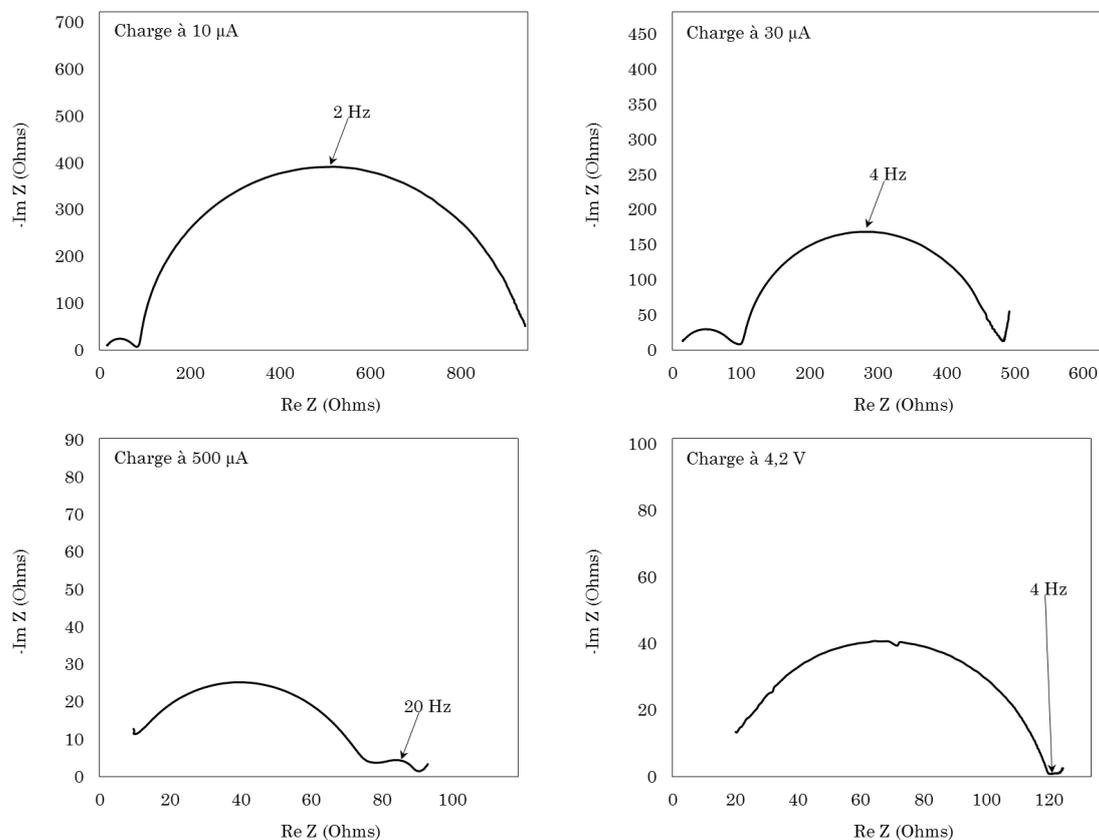


Figure IV-20 : évolution de l'impédance (4,2 V) de la seconde boucle en fonction du régime de première charge. Plus le courant est faible, plus le nombre d'îlots de lithium est faible et plus l'impédance de la contribution est forte.

Pour comprendre l'évolution de ce phénomène, il est nécessaire d'identifier les contributions présentes, en s'appuyant sur les modèles établis dans le chapitre précédent. En effet, après la première charge d'une microbatterie EFL700A39, par application d'un potentiel constant de 4,2 V, l'impédance est constituée d'une boucle attribuée au LiPON, d'une boucle peu importante, attribuée à l'interface Li/LiPON, et enfin, d'une boucle attribuée au transfert de charge. Ici, aussi bien dans une EFL700A39 que dans une microbatterie lithium-free, chargées potentiostatiquement à 4,2 V, le lithium a été déposé sous forme d'une couche uniforme. Or, il se trouve que plus le courant de première charge va être faible, plus le nombre d'îlots de lithium va être faible. La surface de l'interface Li/LiPON va donc diminuer. Aussi, la résistance de transfert de charge de la microbatterie, régie à la fois par l'interface LiPON/LiCoO₂ et Li/LiPON va également évoluer, car la surface de l'une des deux interfaces associées va diminuer. Or, la diminution d'une surface impliquant un circuit R//CPE, provoque l'augmentation de la

résistance et la diminution de la capacitance tout en conservant une fréquence de relaxation sensiblement similaire car le phénomène électrochimique observé est le même. Dans ce cas, l'interface Li/LiPON devient limitante et régit majoritairement la contribution liée au transfert de charge. Ainsi, la seconde boucle observée sur les diagrammes, présentés sur la figure IV-20, correspondrait au transfert de charge de la cellule. Celui-ci serait donc influencé par le facteur de forme du dépôt lithium à la négative. En outre, grâce à l'imagerie, il est possible de calculer approximativement la surface de l'interface Li/LiPON après une charge à 30 μA . A partir de la figure IV-14, le nombre d'îlots de lithium sur toute la surface est estimé à 3 millions. Or, d'après la coupe FIB présentée sur la figure IV-17, il apparaît que pour un diamètre d'îlot proche de 5 microns, le contact à l'interface Li/LiPON ne se fait que sur un diamètre de 2 microns. Ceci permet donc de déterminer une surface d'interface Li/LiPON d'environ 0,03 cm^2 , pour une surface active globale de 2,9 cm^2 . Parallèlement, les affinements des diagrammes, correspondant à une charge à 4,2 V et 30 μA , permettent de trouver des résistances de transfert de charge de respectivement 2 ohms et 370 Ohms. En considérant que la valeur de 2 ohms correspond à la surface active initiale de la microbatterie, soit 2,9 cm^2 , une règle de proportionnalité permet d'affirmer que 370 ohms correspondraient approximativement à une surface de 0,02 cm^2 . En prenant en compte l'existence d'erreurs relatives à l'estimation des surfaces d'interfaces, la concordance de ces deux résultats permet néanmoins de consolider l'attribution du transfert de charge de la microbatterie à cette boucle.

5. Diagnostic électrochimique global.

5.1. Mesures d'impédance.

En s'appuyant sur la méthodologie d'analyse, exposée dans le paragraphe 4.5 du chapitre 3, l'étude globale des systèmes lithium-free doit passer par une analyse d'impédance englobant toute la gamme de potentiels de fonctionnement des microbatteries, c'est à dire entre 0 V et 4,2 V. Pour cela, des expériences SPEIS ont été réalisées dans cette gamme, à la fois en charge et en décharge, sur une cellule ayant déjà subi 5 cycles. Les diagrammes d'impédance alors obtenus sont rassemblés sur la figure IV-21, où pour plus de clarté, seuls les spectres obtenus à 0,5 V, 1,0 V, 1,6 V, 2,0 V, 2,6 V, 3,0 V, 3,5 V, 3,9 V et 4,2 V ont été représentés. De plus, à titre de comparaison, les diagrammes d'impédance d'une EFL700 ont été ajoutés (entre 3,0 V et 4,2 V).

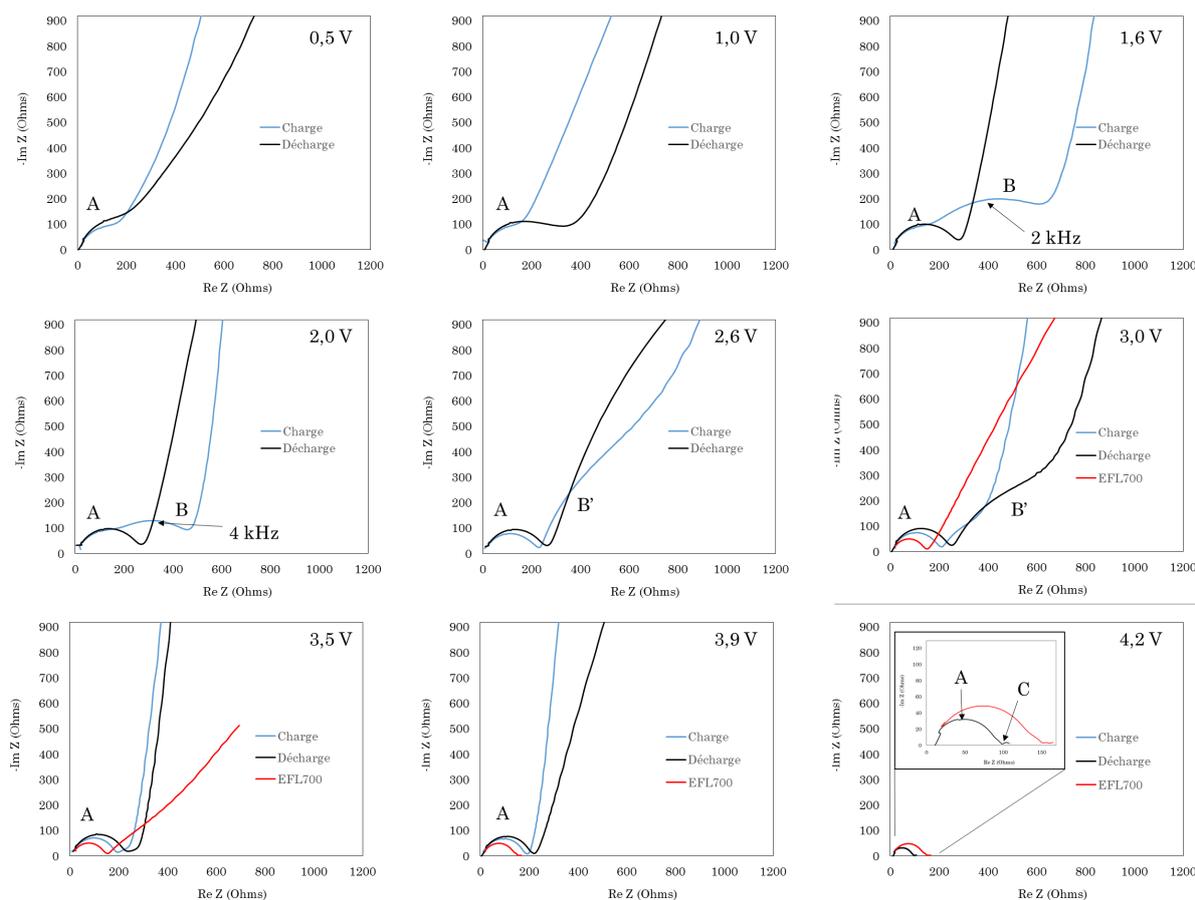


Figure IV-21 : évolution de l'impédance d'une microbatterie Li-Free en fonction du potentiel et de l'obtention suite à une charge (bleu) ou une décharge (noir). L'impédance d'une microbatterie EFL700 est également présentée en rouge.

L'analyse de ces spectres montre, tout d'abord, une dissymétrie entre les impédances obtenues lors de la séquence de charge et celles obtenues lors de la séquence de décharge. En effet, les mesures à 0,5 V sont composées d'une boucle, correspondant à l'électrolyte (A), suivie très rapidement par une remontée capacitive caractéristique d'un phénomène d'électrode bloquante. La cellule est ici composée d'un enchaînement $\text{Cu}(\text{Li}_x)/\text{LiPON}/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{Pt}$. L'interface $\text{Cu}(\text{Li}_x)/\text{LiPON}$ est alors composée à la fois de cuivre mais aussi du lithium n'ayant pas été retransféré lors des décharges successives. L'interface $\text{LiPON}/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ correspond, quant à elle, à un état de lithiation intermédiaire, puisqu'une partie du lithium engagé est restée immobilisée du côté de la négative au cours des premiers cycles. C'est entre 0,5 V et 2,6 V que les différences les plus importantes apparaissent. Dans le cas d'une charge, une seconde boucle (B) devient visible, ce qui n'est pas le cas lors de la décharge, où la boucle LiPON prend très rapidement la forme d'un demi cercle parfait. A partir de 2,6 V, les deux spectres affichent une allure très proche, aux envergures de contribution (B') près, puis brutalement entre 3,9 V et 4,2 V, la remontée capacitive disparaît pour laisser place à la contribution de transfert de charge (C) de la cellule. De plus, la résistance de la

contribution LiPON diminue dans les deux cas suite à la redéfinition de l'interface Cu/LiPON par le dépôt de lithium, qui augmente, en effet, la surface active.

5.2. Voltamétrie cyclique.

Parallèlement à ces mesures d'impédance, des expériences de voltamétrie cyclique vont permettre d'identifier la présence de pics spécifiques dénonçant l'existence éventuelle de réactions périphériques et ne correspondant pas à l'activité d'une éventuelle fraction de phase Fd3m du LiCoO_2 ¹³⁶. Le premier cycle d'une cellule a été analysé à $10 \mu\text{V/s}$. Ainsi, le voltamogramme, présenté sur la figure IV-22a, peut être découpé en deux grandes zones. La première, entre 3 V et 4,2 V, présente un profil typique d'un système Li/LiPON/LiCoO_2 , et est donc très logiquement, similaire à ce qui est observable avec une microbatterie EFL700A39. Toutefois, le courant de pic d'extraction du lithium est beaucoup plus important que celui d'insertion, indiquant clairement que la quantité de lithium mise en jeu est beaucoup plus faible lors de la décharge de la cellule (piégeage du lithium du côté de la négative). La seconde partie (figure IV-22b), entre 0 V et 3 V, est spécifique à ce type de cellule et caractérisée par la présence de multiples pics mettant en jeu une très faible capacité.

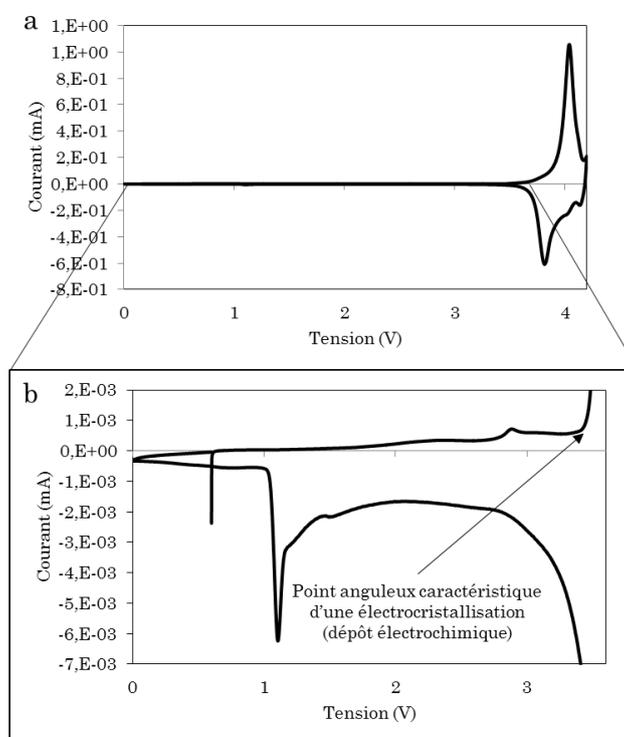


Figure IV-22 : voltamétrie cyclique du premier cycle d'une microbatterie Li-Free (a). Un zoom sur la gamme 0 V - 3,8 V (b) révèle la présence de pics anormaux.

¹³⁶ H. Portault, Etude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positive LiCoO_2 pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique, thèse Université Paris-Sud (2011).

Les cycles suivants (figure IV-23) montrent, quant à eux, une forte diminution du pic cathodique à 1,1 V, laissant place à un pic situé à 0,8 V et un pic anodique à 1 V. De plus, deux pics anodiques sont visibles entre 2 V et 3,8 V. Enfin, après seulement deux cycles, le pic correspondant à l'extraction du lithium dans LiCoO_2 s'amorce à 3,85 V, beaucoup plus tardivement que sur une EFL700 (environ 3 V).

Ces analyses mettent donc en avant la présence de réactions supplémentaires présentes dans une microbatterie lithium-free. Il faut, de plus, noter que ces mesures ayant été effectuées en cellule deux électrodes, il est impossible de différencier si ces réactions sont plutôt liées à l'électrode positive ou à l'électrode négative. Par contre, si la décharge de la cellule est stoppée à 1,7 V, c'est à dire que le pic cathodique à 0,8 V n'est pas dépassé, aucun pic additionnel n'apparaît sur les courbes de voltamétrie (figure IV-24). Ceci indique donc que ces pics additionnels sont uniquement induits par la création ou la dégradation d'un composé lors de la décharge complète de la cellule. Or, il a été montré que le lithium interagissait avec la couche de cuivre en la traversant et que le cyclage semblait engendrer une modification de cette couche.

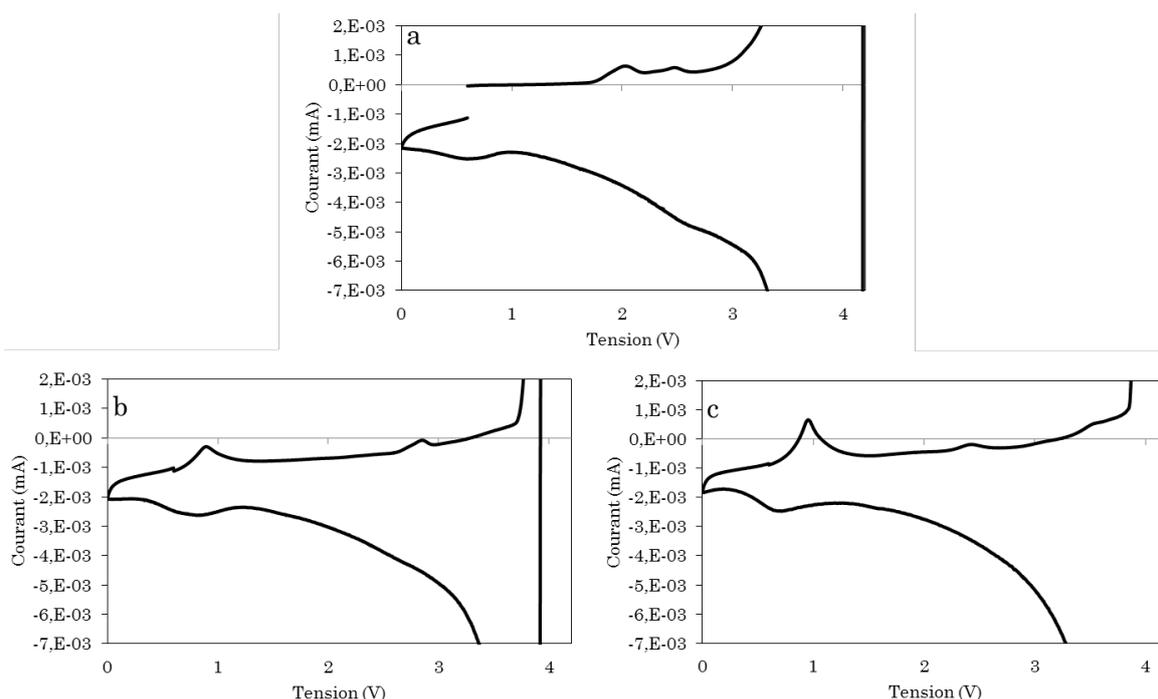


Figure IV-23 : voltamétrie cyclique d'une microbatterie lithium-free au second (a), troisième (b) et quatrième (c) cycle.

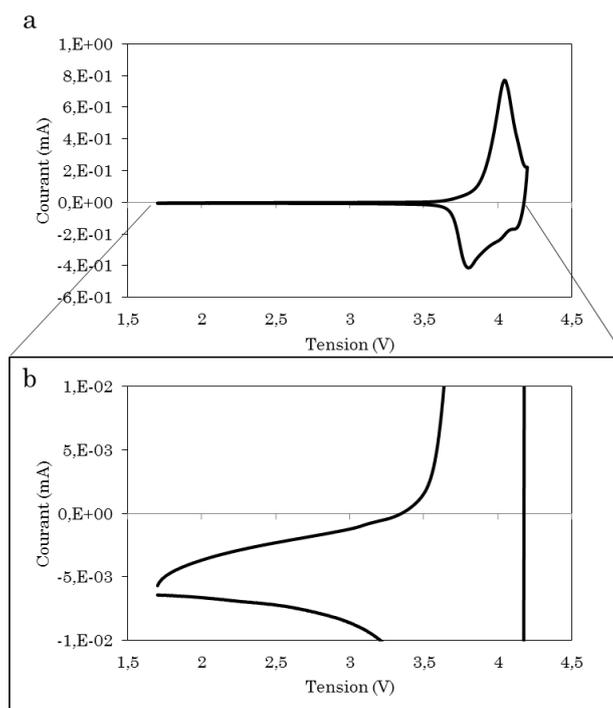


Figure IV-24 : voltamétrie cyclique entre 1,7 V et 4,2 V (a). Un zoom (b) montre qu'aucun pic supplémentaire n'est présent.

5.3. Etude bibliographique de la réactivité lithium/cuivre.

La réactivité entre le lithium et des oxydes de cuivre a déjà été largement étudiée dans la littérature. En effet, c'est dans les années 70 que l'oxyde de cuivre (CuO) a été introduit comme électrode positive pour des piles électrochimiques commerciales Li/CuO . Les recherches sur ce composé ont permis d'identifier un mécanisme réactionnel en deux étapes^{137,138,139}. La première voit la formation d'un composé d'insertion du lithium du type Li_xCuO , pendant que la seconde étape consiste en une conversion de phases intermédiaires pour aboutir à du cuivre métallique et du Li_2O , tout en passant par la formation du composé Cu_2O . Ces recherches ont, de plus, mis en avant la présence de nombreuses autres réactions (tableau IV-3) possibles entre le lithium et l'oxyde de cuivre et se produisant toutes à des potentiels inférieurs à 3 V.

¹³⁷ R. Bates and Y. Jumel, *Lithium Batteries*. Academic Press, London (1983).

¹³⁸ P. Novak, *J. Power sources*, **30**, p. 1687 (1985).

¹³⁹ H. Ikeda and S. Narukawa, *J. Power Sources*, **9**, p. 329 (1983).

Tableau IV-3 : réactions électrochimiques identifiées dans une cellule Li/CuO.

Réactions	E° (V)
$\text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	2,24
$2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$	2,34
$2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}$	1,61
$4 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}_2\text{O}$	1,87
$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2 \text{Cu}$	2,14
$2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 4\text{Cu}$	1,41

Plus récemment, Martin et coll.^{140,141} ont couplé les études électrochimiques à des techniques d'analyses XPS pour identifier les pics observés en voltamétrie cyclique et élucider les mécanismes réactionnels sous-jacents. Après avoir réalisé le voltamogramme d'une cellule Li/CuO (figure IV-25), les auteurs proposent un mécanisme de conversion en trois étapes de réductions successives, pouvant être explicitées par les équations suivantes :

- I : $\text{CuO} + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2$
- II : $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$
- III : $\text{Cu} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$

¹⁴⁰ L. Martin, H. Martinez et al., *J. Physical chemistry*, **117**, p. 4421 (2013).

¹⁴¹ L. Martin, H. Martinez et al., *J. Power Sources*, **248**, p. 861 (2014).

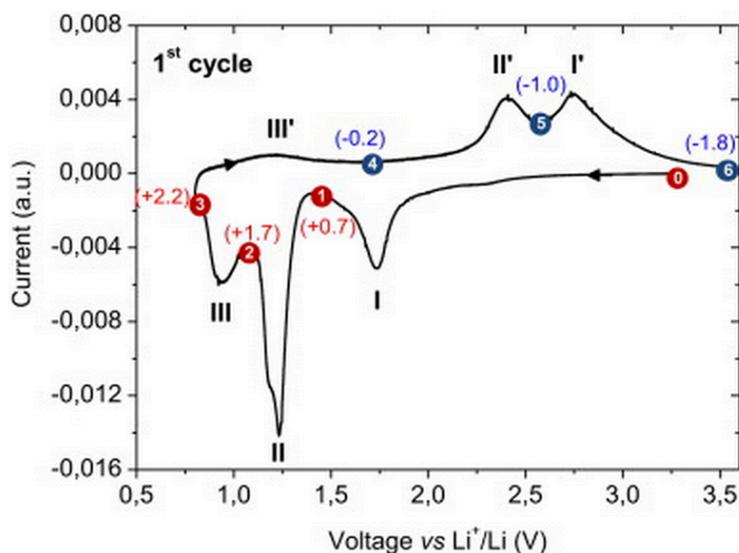


Figure IV-25 : voltamogramme du premier cycle d'une cellule Li/CuO. Trois pics d'oxydoréduction sont observables et identifiés par les équations décrites dans ce paragraphe.

De multiples réactions électrochimiques impliquant le lithium et des oxydes de cuivre (présent dès le dépôt du collecteur Cu) sont donc possibles et, en outre, identifiables avec des techniques d'analyse électrochimique. Elles mettent en évidence l'apparition de pics distincts, significatifs d'une réaction de conversion transformant au final CuO en cuivre métallique et en oxyde de lithium (Li_2O) en passant par un intermédiaire de type Cu_2O . Or, Li_2O est un composé généralement amorphe et faiblement conducteur ionique¹⁴², et les oxydes de cuivre sont moins bons conducteurs que le cuivre métallique. Par conséquent, la formation de telles zones ou couches, comportant tout ou partie de ces composés, pourrait engendrer des phénomènes résistifs détectables par impédance.

5.4. Discussions.

Tout d'abord, avant de pouvoir réaliser un comparatif entre un voltamogramme issu d'une cellule lithium-free et celui issu d'une pile Li/CuO, il est indispensable de prendre en compte certains éléments importants pour effectuer une bonne lecture des données. En effet, dans le cas d'une pile Li/CuO, l'oxyde de cuivre constitue l'électrode positive de la cellule. C'est à dire, que lors de la décharge, la réaction qui sera observée correspondra à une insertion des ions lithium dans la couche CuO, et inversement lors de la charge. *A contrario*, dans un accumulateur lithium-free, à son état initial, l'insertion dans la couche de cuivre se produira durant la charge de la cellule, alors que la décharge va entraîner la désinsertion du lithium de la couche de cuivre. Par conséquent, la lecture des pics associé aux réactions impliquant le cuivre se trouve inversée entre une cellule

¹⁴² J.J. Lee, S.H. Kim, and al., *J. Power Sources*, 178, p. 434 (2008).

Li/CuO et une cellule Cu/(Li)/LiPON/LiCoO₂. Les pics d'insertion de lithium dans le(s) composé(s) de cuivre correspondent à des réactions cathodiques dans le cas d'une pile Li/CuO mais apparaissent dans le cadran anodique (oxydation de LiCoO₂) dans le cas d'un accumulateur Li-Free.

Les pics observés à bas potentiel pourraient donc être induits par une réaction entre le lithium et un oxyde de cuivre (conversion de CuO en Cu₂O et Cu, formation de Li₂O, ...), mais la comparaison des pics n'est pas aisée. En supposant que la couche cuivre comporte initialement une certaine proportion d'oxyde de cuivre, notamment possible à l'interface Cu/LiPON, un recoupement des résultats d'impédance avec les données de voltamétrie peut permettre de proposer un mécanisme réactionnel se produisant lors du cyclage de la microbatterie.

Ainsi, l'observation de la figure IV-26, mentionnant les potentiels de mesures d'impédance présentées sur la figure IV-21, permet de comprendre l'origine de l'hystérésis observée entre les diagrammes issus de la charge et ceux de la décharge. En effet, en voltamétrie la charge présente de nombreux pics, alors que la décharge est beaucoup plus lisse, ce qui peut être caractéristique d'une réaction inverse partiellement réversible. De plus, lors de la charge, la boucle B, apparaissant entre 1,0 V et 2,6 V peut être associée au pic de courant situé à environ 1,0 V. A ces tensions, cela pourrait correspondre à la conversion de CuO en Cu_{2-x}O puis Cu. A cela s'ajoute la consommation du Li₂O formé. Tout cela se traduit par l'apparition de la boucle B (formation de composés peu conducteurs) et sa diminution (disparition des composés peu conducteurs). En outre, la fréquence caractéristique associée augmente, ce qui signifie que le processus correspondant tend bien vers une amélioration. Lors de la décharge, cette boucle n'apparaît pas car le phénomène de conversion dont elle est issue est certainement beaucoup plus lent et/ou tardif et/ou irréversible ce qui ne provoque pas la formation de zones franches entre le cuivre et ses oxydes formés, donc pas d'apparition de boucle fortement résistive mais plutôt l'observation d'un effet capacitif plus important. Cependant, seules des analyses chimiques (SIMS, XPS, ...) des couches et interfaces couplées à des mesures d'impédance et de voltamétrie pourraient permettre d'identifier de façon univoque les composés présents et les mécanismes redox associés. Ces constatations restent donc ici, pour l'instant, purement hypothétiques, bien que déjà largement observés et décrits dans la littérature, comme mentionné précédemment.

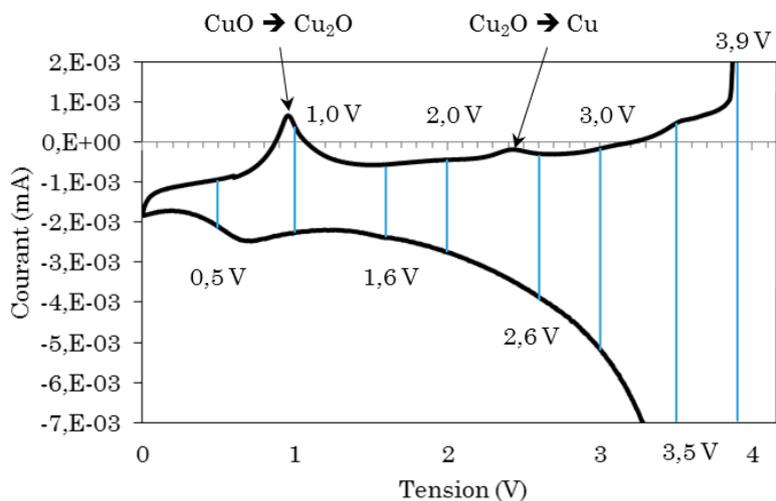


Figure IV-26 : zoom sur les pics à bas potentiel d'un voltammogramme de microbatterie Li-Free. Les lignes bleues indiquent les tensions de mesures d'impédances présentées sur la figure IV-21.

Les contributions résistives apparaissant à plus haut potentiel sont, quant à elles, plus facilement identifiables grâce aux constats effectués dans le chapitre 3. En effet, de caractère relativement symétrique entre la charge et la décharge, celles-ci correspondraient d'une part, à l'effet d'orientation de la maille cristalline LiCoO_2 , induisant une barrière énergétique dans la diffusion des ions lithium en son sein, et d'autre part, par le transfert de charge de la microbatterie. Il existe tout de même, ici, aussi une légère asymétrie entre la charge et la décharge. Selon les travaux de Moradpour¹⁴³ et ses collaborateurs, ceci peut être expliquée par un phénomène d'hystérésis dans la conductivité d'une couche LiCoO_2 . La figure IV-27, issue de leurs travaux, montre bien cet effet. Le courant mesuré n'est pas le même si l'analyse s'effectue avec une rampe montante ou une rampe descendante. Ces phénomènes peuvent expliquer les différences observées dans les coefficients de diffusion en charge et en décharge.

¹⁴³ A. Moradpour, O. Schneegans, S. Franger et Al., *Advanced Materials*, **23**, p. 4141 (2011).

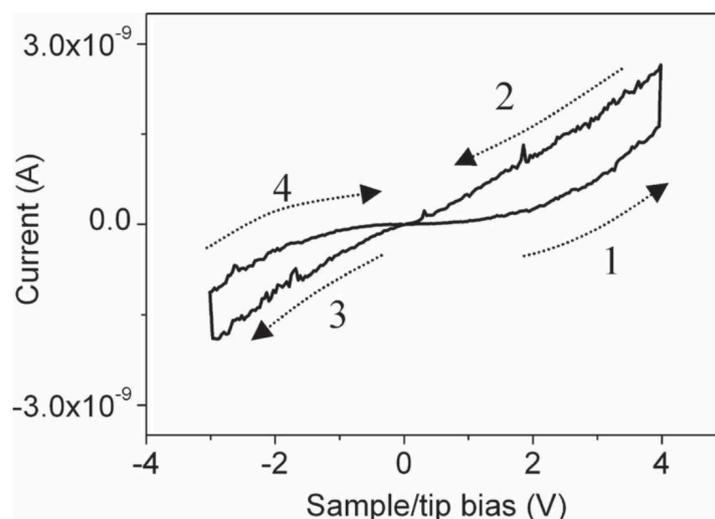


Figure IV-27 : profil I-V d'une couche mince LiCoO_2 mesuré par AFM à pointe conductrice.

De plus, l'arrivée brutale et tardive de la contribution de transfert de charge correspond parfaitement avec le démarrage tardif du pic d'extraction du lithium de la couche LiCoO_2 . C'est à partir de cette tension (3,8 V) que le lithium se dépose sur l'électrode négative, assurant ainsi un bon contact entre la couche de cuivre et le LiPON, la résistance de transfert de charge diminue alors très fortement.

Enfin, la différence existante entre les diagrammes d'impédance d'une microbatterie EFL700A39 et d'une microbatterie lithium-free, mesuré à tension identique, peut s'expliquer par des différences de stoechiométrie. Dans une microbatterie classique, l'état déchargé 3 V correspond à un état de lithiation $x = 1$ de l'électrode Li_xCoO_2 . Par contre, dans une cellule Li-Free, il a été démontré qu'une partie non négligeable du lithium restait piégé à l'électrode négative. Par conséquent, lorsque le potentiel d'une telle cellule est de 3,0 V le taux de lithium x est plus petit que 1. A même potentiel, les microbatteries ne sont donc pas dans un même état de lithiation. La concentration de lithium à l'interface positive/électrolyte est donc plus faible pour une cellule Li-Free à 3,0 V que pour une EFL700A39. Ceci explique alors que la contribution « orientation/morphologie de LiCoO_2 » d'un micro accumulateur lithium free puisse apparaître à partir de tensions plus faibles que sur une microbatterie classique.

6. Conclusion.

Structuellement très proches des EFL700A39, les microbatteries Li-Free possèdent néanmoins de nombreuses propriétés qui leurs sont propres. En effet, la formation d'une couche de lithium métallique, entre l'électrolyte et l'électrode négative, a un effet plus ou moins destructeur sur cette interface et parallèlement sur

toute la vie de la microbatterie. Aussi, un cyclage non maîtrisé de ce type de cellule peut provoquer un décollement complet du collecteur de courant à la négative, engendrant une forte hausse de la résistance interne. La microbatterie perd alors toute sa capacité, à la fois à cause de la chute ohmique, mais aussi parce qu'une partie du lithium reste à la négative.

En effet, le régime appliqué lors de la première charge de ce type de microbatterie, va influencer la croissance de la couche de lithium métallique à l'interface cuivre/LiPON. Selon que le régime soit lent ou rapide, le lithium va croître sous forme de petits nodules, traversant le collecteur de cuivre sans le décoller, ou sous forme d'une couche uniforme, soulevant le collecteur. La manière dont cette première croissance est effectuée semble donc être essentielle pour la durée de vie ultérieure de la microbatterie. Des études sont en cours de réalisation pour optimiser le cyclage en contrôlant la croissance du lithium, et donc, en limitant la délamination de l'interface (Brevet FR 2014 1451547 déposé le 9 mai 2014).

Enfin, un diagnostic électrochimique global de ce type de cellules montre que de nombreuses réactions se produisent lors du cyclage du micro-accumulateur, notamment entre 0 V et 3 V. En couplant les données issues de la littérature avec une étude par spectroscopie d'impédance, il est possible de supposer que ces réactions sont en fait provoquées par une forte interaction chimique entre le lithium et le cuivre. Ainsi, lors de la charge, une conversion de CuO en Cu_2O (1,0 V) puis en Cu (2,0 V) se produirait tout en formant/consommant parallèlement le composé Li_2O . Néanmoins, ce mécanisme reste, à ce stade, purement hypothétique et doit être approfondi par des études électrochimiques plus poussées, des analyses de compositions chimiques et des observations microscopiques et spectroscopiques.

CONCLUSION GENERALE

Bien que connues depuis plusieurs décennies, les microbatteries « tout solide » restent, à l'heure actuelle, une technologie relativement peu étudiée, comparativement aux batteries à électrolyte liquide. De nombreux industriels ont tenté de lancer une production de masse de ce type de système, mais il semble que très peu y soient arrivés. Le fait est que les microbatteries « tout solide » reposent, à la fois, sur les technologies de la microélectronique (dépôt de couches minces, assemblage en salle blanche) et sur les progrès en matière de synthèses (matériaux actifs évoluant constamment). De plus, ces microbatteries sont uniquement constituées d'interfaces solide/solide, pouvant subir de nombreuses modifications au cours du cycle de vie de la microbatterie. Ce type d'architecture rendant alors difficile toutes caractérisations fines des interfaces par des méthodes classiques, il est primordial de trouver une méthode d'investigation, non destructive, capable néanmoins de qualifier de façon fiable l'ensemble des constituants de la microbatterie. Le développement de l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de répondre à ce genre de problématique. C'est en couplant des mesures EIS avec différentes techniques de caractérisations physico-chimiques qu'une modélisation comportementale des microbatteries a ainsi été proposée, permettant alors le suivi des performances.

Il a été possible de caractériser finement l'électrolyte solide (LiPON) en utilisant uniquement la spectroscopie d'impédance. Pour cela, l'utilisation de cellules symétriques de type Pt/LiPON/Pt est indispensable. En effet, des mesures d'impédance sur ces systèmes permettent d'étudier les phénomènes de transport des ions Li^+ dans l'électrolyte uniquement. Ainsi, en extrayant la conductivité ionique complexe et la permittivité complexe, l'ensemble des paramètres de transport a pu être déterminés. Ainsi, la conductivité ionique a été évaluée à $2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C , la conductivité électronique à $6.10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C ou encore, le coefficient de diffusion du lithium dans le LiPON est de $2.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 30°C . Les études effectuées ont, de plus, démontrées l'excellente tenue de cette couche au phénomène de vieillissement calendaire, ainsi qu'au cyclage répété d'une microbatterie.

L'électrode à insertion LiCoO_2 , constitue la couche la plus sensible de l'assemblage. C'est, en effet, de la qualité de son dépôt que va dépendre la majeure partie des performances ultérieures de la microbatterie. Les analyses physico-chimiques réalisées sur des couches élémentaires ont mis en avant la présence d'une orientation cristalline préférentielle selon le plan (003) lorsque le dépôt se fait par PVD. En outre, d'après les mesures effectuées avec le résiscope, il apparaît que les espaces inter-feuillets (entre les plans de lithium) ont tendance à être isolants à faible potentiel (LiCoO_2), et conducteur à

haut potentiel (CoO_2). Ceci induit donc la formation de barrières de diffusion, rendant celle-ci plus difficile. Ces effets deviennent visibles, lors de l'analyse d'une microbatterie complète par spectroscopie d'impédance électrochimique, avec l'apparition d'une contribution R//CPE entre 3,0 V et 3,8 V. Au delà de ces potentiels, cette contribution est plus faible, ce qui la rend moins limitante et donc peu détectable.

Les interfaces, quant à elles, sont principalement le siège des transferts de charges de la microbatterie. Compte tenu du fait que les mesures sont toutes effectuées en système deux électrodes, il n'est pas possible de discerner le transfert de charge lié à la positive de celui lié à la négative. En effet, les phénomènes aux interfaces sont totalement interdépendants et un spectre d'impédance ne révélera alors qu'une seule contribution pour le transfert de charge. Cette dernière possède la constante de temps la plus faible de toutes les contributions R//CPE incluses dans la microbatterie. En outre, ce transfert de charge dépendant des phénomènes de diffusion des ions lithium dans l'électrode de LiCoO_2 , sa modélisation se traduit par un circuit électrique équivalent de type R//(C+W). Ce dernier est alors fonction du taux de lithiation de l'électrode à insertion. Ainsi, lorsque le taux de lithiation est faible (batterie chargée), la contribution est peu résistive, puis, au fur et à mesure de la lithiation de l'électrode (décharge), cette contribution devient de plus en plus importante, jusqu'à devenir purement capacitive à bas potentiel (3,0 V). L'état de l'interface Li/LiPON peut être également suivie par impédance, suite au dépôt d'une couche de lithium durant la charge de la cellule, les changements morphologiques et chimiques de l'interface entraînent l'apparition d'une contribution R//CPE, indépendante du potentiel, mais très sensible au vieillissement calendaire (augmentation de sa résistance). Son renouvellement par cyclage, permet de diminuer temporairement son impédance, cependant, elle augmente de nouveau avec le temps, démontrant encore une fois la relative instabilité de cette interface.

Ces différents constats ont permis la modélisation comportementale, visant ensuite à adresser les origines des éventuelles défaillances d'une microbatterie. Ainsi, l'analyse par EIS permet de détecter les anomalies de transport des ions lithium au sein de l'électrolyte, les anomalies dues à la morphologie de l'électrode positive à insertion ou encore les anomalies causées par la mauvaise définition des interfaces. Malgré cela, cette technique ne peut pas se substituer complètement à un test de contrôle qualité des microbatteries sortant de production. En effet, l'EIS ne permet pas de déterminer si les critères de tenue en cyclage sont respectés, ou encore si la capacité initiale respecte les spécifications. Il faut donc envisager l'utilisation de cette technique plus comme un support permettant de comprendre pourquoi un lot de microbatteries n'aurait pas validé

les étapes de tests post-production. La figure C-1 propose un cycle de « retour process » incluant des analyses par EIS et applicable à une ligne de production de microbatterie tout solide.

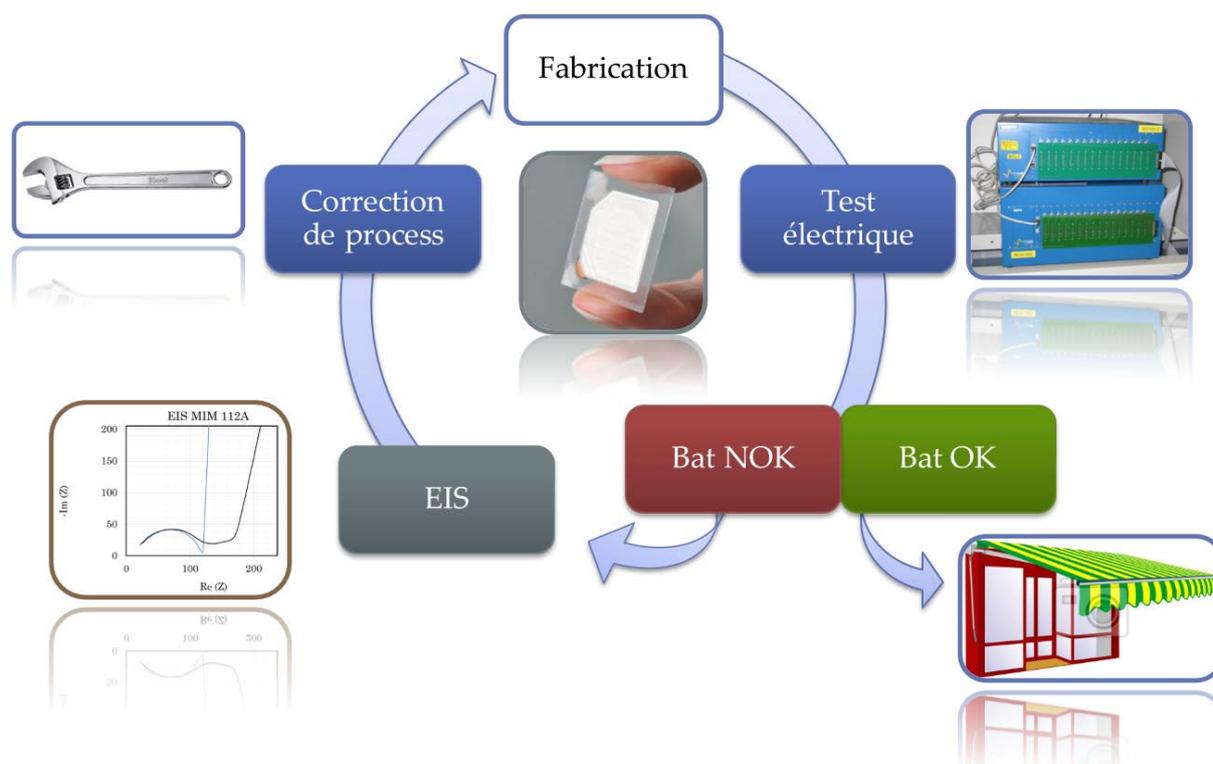


Figure C- 1 : proposition de cycle test \leftrightarrow retour process d'une microbatterie en sortie de production.

Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier la faisabilité d'un nouveau type de microbatteries, basé sur une architecture sans lithium métallique (lithium-free). Ce type de système présente la particularité de pouvoir être cyclé entre 0 V et 4,2 V, ce qui permet, lors de l'intégration dans un appareil électronique, de ne pas ajouter un élément coupe circuit visant à protéger la microbatterie d'une décharge profonde. Cependant, de nombreuses réactions limitantes s'activent lorsque le potentiel est inférieur à 3,0 V. Les études par voltamétrie cyclique, ainsi que les travaux académiques antérieurs, permettent de supposer la présence d'un mécanisme de conversion, issu d'une forte réactivité entre le collecteur de cuivre et le dépôt électrochimique de lithium natif. En outre, la tenue en cyclage de ces microbatteries semble dépendante du régime de charge décharge appliqué. En effet, lors du cyclage au même régime qu'une EFL700A39, les microbatteries Li-Free subissent une forte augmentation de la résistance interne, provoquée par le décollement du collecteur de cuivre (à la négative). L'application d'un régime plus lent, moins destructeur, pourrait alors résoudre ces problèmes de tenue au cyclage. Les études concernant ces systèmes n'en sont encore qu'à leurs prémices. Ainsi, la compréhension des mécanismes électrochimiques (identifiés à bas potentiel) et l'amélioration du cyclage devront passer

par de nombreuses autres caractérisations (notamment physico-chimiques) des couches et de leurs interfaces, afin d'identifier et de suivre l'évolution des composés formés, en fonction du potentiel de la microbatterie. La connaissance de l'ensemble des phénomènes en présence, pourra, à terme, permettre l'optimisation de la tenue au cyclage mais aussi la fiabilité des microbatteries lithium-free, en dégagant une procédure spécifique de mise en fonctionnement et/ou en adaptant les paramètres de synthèse.

ANNEXES

1. Éléments de modélisation d'un spectre d'impédance.

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre observé avec un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système. Cette partie vise à présenter les éléments électriques et leurs associations, utilisés pour les interprétations spectrales de ce rapport.

1.1. La résistance ohmique.

La résistance ohmique est un composant électrique dipolaire passif, c'est-à-dire qu'il ne comporte pas de source d'énergie. La réponse d'un tel dipôle passif à une perturbation sinusoïdale potentiostatique sera un signal galvanostatique sinusoïdale impacté par la résistance de l'élément (loi d'ohm) sans variation de phase. Par conséquent, l'association en série de x résistances engendrera une impédance égale à la somme des résistances. Dans le cas d'une association en parallèle, l'admittance ($1/Z$) sera égale à la somme des admittances des éléments associés. Le graphique d'impédance de tous ces cas sera équivalent à celui présenté dans la figure suivante :

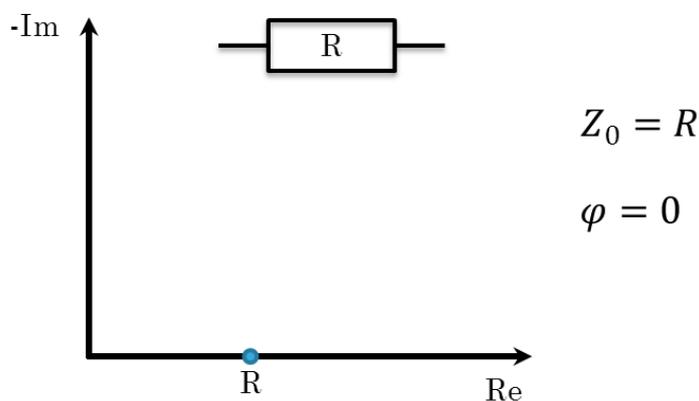


Figure A- 1 : impédance d'une résistance.

1.2. Le condensateur électrique.

En électronique pure, le condensateur électrique est un composant comportant deux lamelles fixes planes et parallèles séparées par un composé diélectrique (permittivité relative ϵ_r). Les charges électriques vont alors être stockées sur chacune des armatures et pourront être restituées à la demande. Dans le cas des microbatteries, ce condensateur va plutôt correspondre à une capacité de double couche correspondant à une accumulation de charges opposées autour d'une interface commune. L'impédance d'un condensateur de capacité C sera donnée par :

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

$$\text{D'où} \quad Z_0 = \frac{1}{\omega C} \quad \text{déphasé de} \quad \varphi = -\pi/2 \quad \text{Eq.A. 2}$$

La représentation de cette perturbation dans le plan de Nyquist sera la suivante :

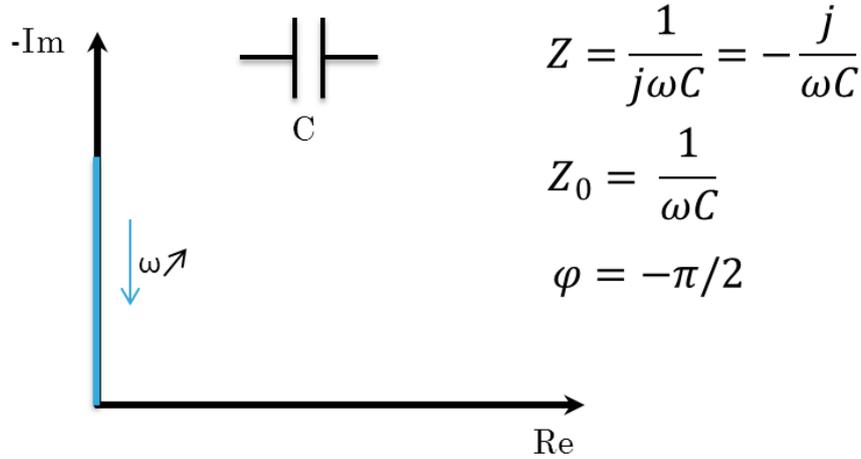


Figure A- 2 : impédance d'un condensateur électrique.

1.3. Condensateur en parallèle d'une résistance.

Dans le cas d'une réaction électrochimique d'interface ou bien d'une migration ionique au sein d'une couche, l'analogie électrique sera associée à une résistance correspondant au transfert de charges (cas d'une interface électrochimique) ou à la facilité de transfert ionique (cas d'une couche). Résistance qui sera alors associée en parallèle à la capacité de double couche (ou de film). L'impédance d'un tel circuit correspondra à une fonction de transfert de constante de temps RC et de gain statique R et pourra s'exprimer sous cette forme :

$$Z = \left(\frac{1}{R} - \frac{\omega C}{j} \right)^{-1} \quad \text{Eq.A. 3}$$

$$Z_0 = \left(\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2 \right)^{-1/2} \quad \text{Eq.A. 4}$$

$$\text{Déphasé de} \quad \varphi = \tan^{-1}(-R\omega C) \quad \text{Eq.A. 5}$$

Aux basses fréquences l'impédance sera équivalente à R tandis qu'aux hautes fréquences elle tendra vers zéro. La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle, aussi nommée fréquence de relaxation, sera égale à :

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \quad \text{Eq.A. 6}$$

Le spectre d'impédance associé sera le suivant :

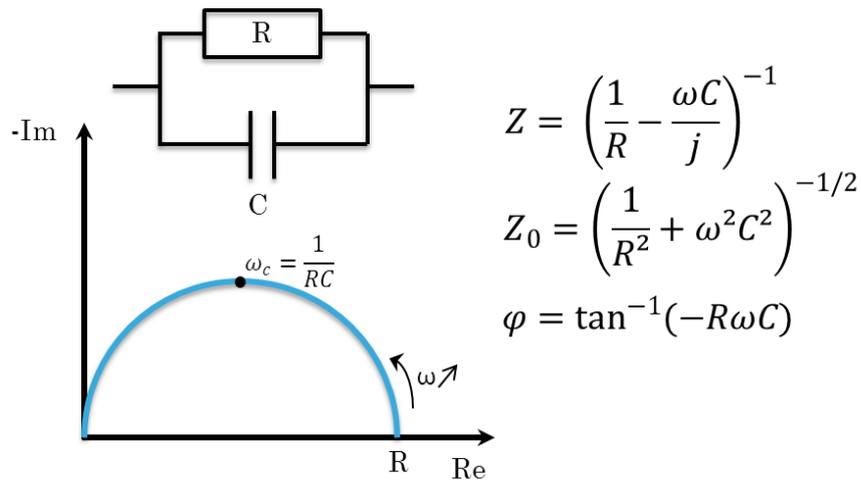


Figure A- 3 : impédance d'un circuit R//C.

1.4. Constant Phase Element.

Le cas où l'association d'une résistance et d'un condensateur permet d'obtenir un demi-cercle parfait est un cas particulier correspondant à un système idéal. Dans une microbatterie, la présence de rugosités ou de défauts de matériaux générant une distribution de propriétés locales mais aussi de très légères fuites électroniques va avoir tendance à modifier les propriétés du condensateur associé, ce qui se traduit généralement au niveau du spectre par un demi-cercle écrasé. L'introduction d'éléments à impédance distribuée (Elements à Phase Constante) permet de mieux rendre compte du fonctionnement réel. Sa fonction d'impédance empirique est donnée ci-dessous :

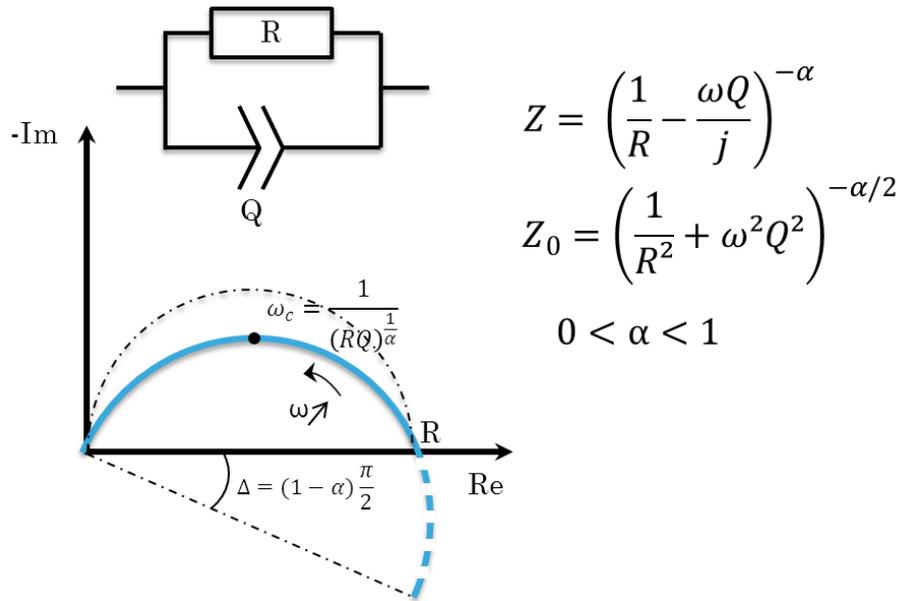


Figure A- 4 : impédance d'un circuit R//CPE incluant une CPE.

Etant donné que les valeurs prises par alpha peuvent être totalement différentes d'un système à un autre, il sera plus utile de convertir le circuit RQ en un circuit RC. Pour cela, il faut déterminer la capacitance du système grâce à un affinement de la courbe. A partir de là, il est possible de calculer la pseudo-capacitance avec l'équation suivante :

$$\frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} = \frac{1}{RC} \quad \text{Eq.A. 7}$$

$$\text{D'où} \quad C = Q^{\frac{1}{\alpha}} R^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad \text{Eq.A. 8}$$

1.5. Impédance de Warburg.

Dans le cas où les électrodes sont composées d'un matériau d'insertion du lithium, l'impédance ne peut pas être limitée à une simple accumulation de charge au sein de ce matériau. Il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes diffusionnels provoqués par le déplacement d'ions (Li^+ dans le cas des microbatteries) au cœur d'une phase volumique semi-infinie. L'impédance de ce type d'électrode peut s'écrire ainsi :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Eq.A. 9}$$

Dans la représentation de Nyquist l'impédance de Warburg est exprimée sous forme d'une droite d'angle $\pi/2$:

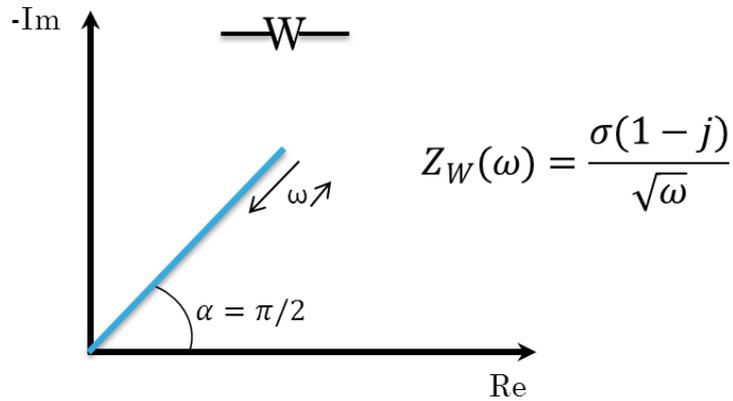


Figure A- 5 : représentation d'une impédance de Warburg dans le plan de Nyquist.

1.6. Le circuit de Randles.

Afin de pouvoir modéliser le comportement dynamique de la réaction d'oxydoréduction dans le cas d'une demi-pile comprenant un matériau d'insertion du lithium, Randles a proposé un circuit électrique équivalent comportant deux résistances, un condensateur ainsi qu'une impédance de diffusion de Warburg. L'impédance de ce circuit sera équivalente à la somme de l'impédance de chaque élément pris séparément (en tenant compte de l'assemblage série et parallèle). L'expression finale s'écrira ainsi :

$$Z_{\omega} = \frac{R_0 + R + \sigma\omega^{-1/2} - j \left[\omega C \left(R + \sigma\omega^{-1/2} \right)^2 + \sigma\omega^{-1/2} \left(1 + C\sigma\omega^{-1/2} \right) \right]}{\left(1 + C\sigma\omega^{1/2} \right)^2 + (\omega C)^2 + \left(R + \sigma\omega^{-1/2} \right)^2} \quad \text{Eq.A. 10}$$

Avec R_0 : Résistance de l'électrolyte, R : transfert de charge, C : capacitance de double couche et W : diffusion semi-infinie dans le matériau hôte.

A partir de cette équation, il est possible de déterminer les valeurs limites du spectre quand les fréquences tendent vers zero, démontrant que le spectre tend vers une droite de pente 1 aux basses fréquences :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R + \sigma\omega^{-1/2} \quad \text{Eq.A. 11}$$

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

Avec l'extrapolation de cette droite à l'intersection de l'axe des réels quand $-\text{Im} = 0$:

$$R_{\text{Im}=0} = R - 2\sigma^2 C \quad \text{Eq.A. 13}$$

Le tracé du spectre d'impédance dans le plan de Nyquist sera un demi-cercle de rayon R_0+R suivi d'une droite de pente 1 :

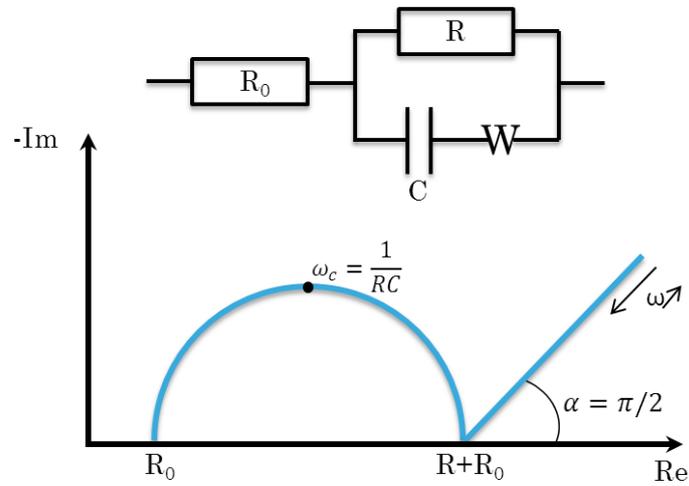


Figure A- 6 : diagramme d'impédance d'un circuit de Randles.

2. Modélisation électrique d'une cellule 2 électrodes.

La principale difficulté de l'analyse des microbatteries tout solide est issue de l'impossibilité d'introduire une troisième électrode (référence) dans le système. L'ensemble des mesures d'impédance réalisées, au cours de ces travaux de thèse, a aussi été effectué en configuration deux électrodes. Ceci engendre alors des difficultés pour les interprétations des spectres enregistrés. En effet, l'impédance théorique d'une microbatterie va dépendre de l'ensemble des phénomènes présents en son sein :

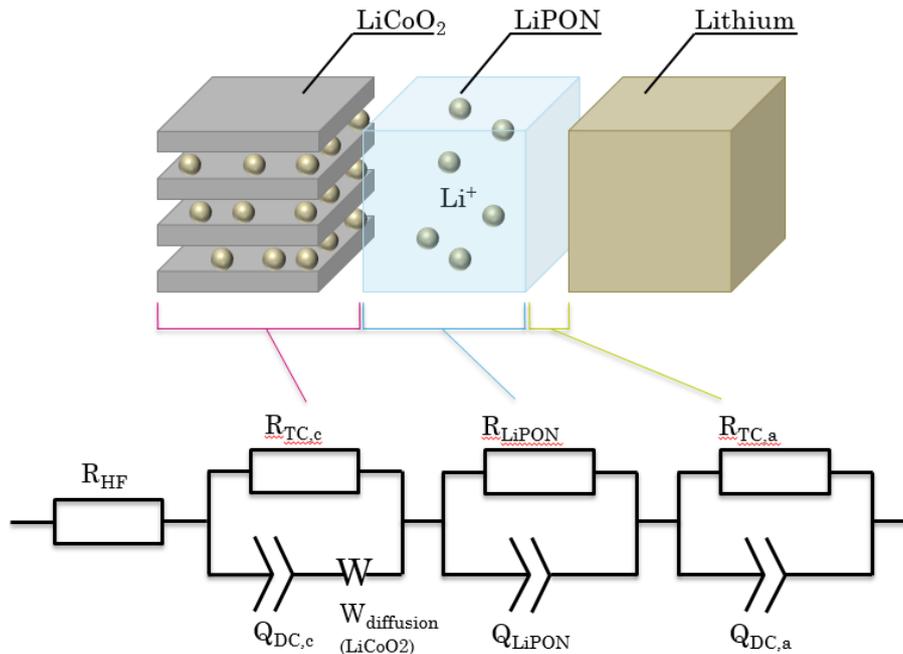


Figure A- 7 : schéma du circuit électrique équivalent permettant de définir l'impédance théorique d'une microbatterie.

- Résistance de contacts
 - Collecteurs métalliques, câbles, ... (R_{HF}).
- Electrode à insertion
 - Diffusion dans le matériau d'intercalation (W).
- Interface électrode positive/électrolyte
 - Transfert de charge cathodique ($R//Q$)_c.
- Interface électrode négative/électrolyte
 - Transfert de charge anodique ($R//Q$)_a.
- Electrolyte
 - Résistance de l'électrolyte ($R//Q$)_{LiPON}.

Ces éléments, indépendants, s'ils sont sous forme de demi-pile stricte, deviennent interdépendants dès lors qu'ils fonctionnent ensemble. En effet, lorsque deux électrodes sont connectées, la densité de courant à la positive est égale, et opposée, à la densité de courant à la négative.

$$j_a = -j_c \quad \text{Eq.A. 14}$$

Avec :

- j_a : densité de courant anodique.
- j_c : densité de courant cathodique.

Par conséquent, à iso surface de contact, les résistances de transfert de charge cathodique et anodique, dépendantes de la densité de courant aux interfaces seront égales. Il en va de même pour les capacitances associées, celles-ci sont, en effet, dépendantes de la surface des électrodes, considérées ici comme identiques pour l'électrode positive et l'électrode négative. Les constantes de temps (RC) de ces deux phénomènes seront alors identiques et interdépendantes. Ainsi, lors d'une mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique, le transfert de charge anodique et le transfert de charge cathodique seront indiscernables, et une seule contribution de transfert de charge sera observée dans le spectre d'impédance, correspondant à la somme des phénomènes issus de la négative et de la positive. La résistance et la capacitance totale seront alors égales à :

$$R_{TC} = R_{TC,a} + R_{TC,c} \quad \text{Eq.A. 15}$$

$$C_{DC} = \frac{C_{DC,a} + C_{DC,c}}{2} \quad \text{Eq.A. 16}$$

A cela s'ajoute ensuite la contribution de l'électrolyte, de la morphologie de l'électrode à insertion, de la diffusion des ion Li^+ dans l'électrode à insertion, et enfin, la contribution spécifique de l'interface Li/LiPON , dirigée par la croissance/consommation/évolution du dépôt de lithium métallique durant le cyclage et/ou le vieillissement de la microbatterie. On obtient alors le circuit électrique équivalent établi au cours de ces travaux de thèse (figure A-8).

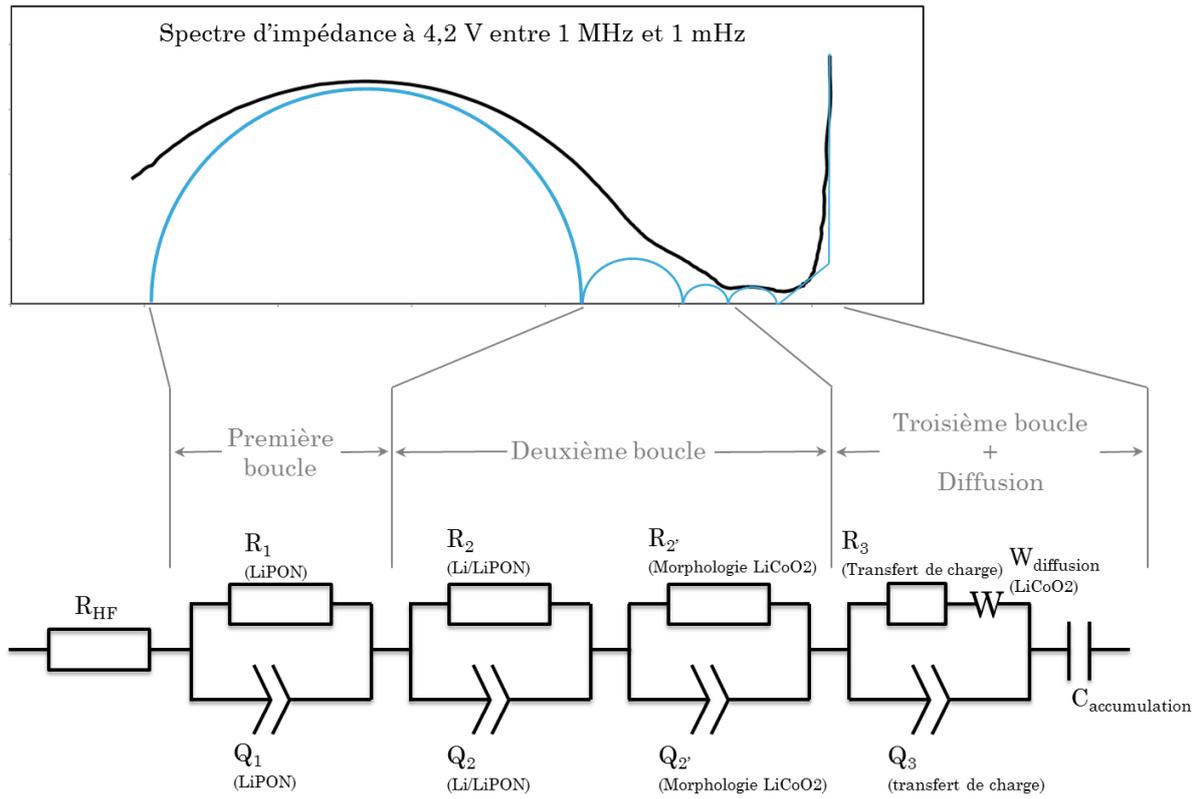


Figure A- 8 : Circuit électrique équivalent permettant de modéliser le comportement d'une microbatterie de type Li/LiPON/LiCoO₂.

Tables des figures et tableaux :

Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'une microbatterie à électrode de lithium métallique. La couleur crème foncée indique le lithium fraîchement déposé lors de la charge.	9
Figure I-2 : Schéma de fonctionnement d'une microbatterie Li-ion.	10
Figure I-3 : Courbe de polarisation typique à 1 mA d'une microbatterie EFL700A39. L'effet de la résistance interne, de l'ordre de 120 ohms est bien visible.	11
Figure I-4 : Microphotographie d'une microbatterie imprimée en 3D. Chacun des peignes correspond à une des électrodes.	16
Figure I-5 : Vue virtuelle d'une microbatterie EnFilm™ HiCap EFL700A39. L'encapsulation transparente laisse entrevoir les différentes couches composant le dispositif.	17
Figure I-6 : Vue éclatée d'une microbatterie EnFilm™ EFL700A39.	18
Figure I-7 : Vue d'artiste d'une "SmartCard" VISA. L'écran LCD flexible est situé en haut à gauche. Les commandes digitales sont pour leur part positionnées sur la partie basse de la carte. Le tout étant alimenté par une batterie enfouie dans la carte.	19
Figure I-8 : Démonstrateur de module de récupération d'énergie ST-Micropelt. Lorsque la chaleur est suffisante, l'appareil fournit du courant à la batterie, ce qui permet de la recharger. Si la température est trop faible, la batterie prend le relais.	20
Figure I-9 : Montre CST-01 et son module de "charge/réglages". Cette montre est certifiée étanche et fournie pour une durée de vie de plus de 10 ans sans changement de batterie.	21
Figure I-10 : schéma d'une batterie en couches minces double face. La couche jaune représente l'électrolyte de LiPON. La couche verte est l'encapsulation propriétaire IPS.	22
Figure I-11 : Vue de coupe d'une batterie IPS destinée à alimenter des téléphones portables et tablettes. Un empilement de 10 systèmes doubles faces permet de fournir une capacité de 1400 mAh.	23
Figure I-12 : signal caractéristique d'une perturbation électrochimique aux bornes d'un accumulateur.	28
Figure I-13 : déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.	28
Figure I-14 : Evolution d'un spectre d'impédance en fonction du potentiel de perturbation appliqué. a) 10 mV, b) 50 mV, c) 100 mV. Plus le potentiel est élevé, plus le signal est de bonne qualité.	32
Figure I-15 : Profil typique d'une charge par chronoampérométrie. La charge s'arrête lorsque le courant atteint une valeur de 35 μ A.	35
Figure I-16 : Profil typique d'une décharge galvanostatique à 1 mA d'une microbatterie EFL700.	36
Figure I-17 : Voltamogramme typique d'une microbatterie EFL700A39 réalisé à 5 μ V/s. Les pics d'insertion du lithium dans l'électrode positive sont parfaitement visibles vers 3.9 V.	37
Figure II-1 : modélisation spatiale d'une maille R-3m (gauche) et Fd3m (droite).	46

Figure II-2 : Variation des paramètres de mailles, du volume et des phases présentes en fonction du taux de lithiation de LiCoO_2 . Ces données permettent d'observer une importante augmentation du volume lors de la délithiation du composé.	47
Figure II-3 : diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de LiCoO_2 en fonction de sa température de synthèse (et donc des phases présentes).	48
Figure II-4 : spectre Raman caractéristique d'un film LiCoO_2 Fd3m (a) et d'un film LiCoO_2 R-3m (b). Lors d'un mélange de phase, une déconvolution du spectre sera indispensable pour déterminer la contribution des composés cubique et rhomboédrique.	49
Figure II-5 : voltamogrammes caractéristique d'une électrode de LiCoO_2 composée d'une phase Fd3m (LT) et R-3m (HT).	50
Figure II-6 : voltamogramme d'électrode de LiCoO_2 synthétisées à différentes températures. La part de phase R-3m augmente avec la température.	51
Figure II-7 : chemins de diffusion et d'intercalation des ions lithium dans une couche mince de LiCoO_2 en fonction de l'orientation de plans cristallins.	53
Figure II-8 : diagramme de diffraction de couches de LiCoO_2 recuite (bleu) et non recuite (rouge). L'échantillon non recuit présente des pics correspondant à une phase Fd3m. Ces pics disparaissent avec le recuit.	55
Figure II-9 : spectre RAMAN d'une couche de LiCoO_2 recuite cristallisée selon le groupe R-3m.	55
Figure II-10 : Profil AFM de la surface d'une couche de LiCoO_2 d'épaisseur 6 μm .	56
Figure II-11 : évolution topographique de la surface d'une couche de LiCoO_2 . (Extraction depuis le profil AFM).	57
Figure II-12 : Imagerie AFM contact (gauche) et AFM conducteur (droite) d'une couche de LiCoO_2 standard (a) et d'une couche contenant une grande part de phase cubique (b).	58
Figure II-13 : microphotographie d'une coupe d'une microbatterie sortie de fabrication (a) et cyclée (b). Dans les deux cas, la couche de LiCoO_2 semble contenir deux couches avec des contrastes différents.	59
Figure II-14 : diagramme d'adsorption BET d'une couche de LiCoO_2 orienté selon le groupe R-3m (gauche) et Fd3m (droite).	60
Figure II-15 : Structure du LiPON avant et après les substitution oxygène/azote.	63
Figure II-16 : reconstitution 3D de la surface d'une couche de LiPON. La mesure est réalisée sur un carré de 5 μm x 5 μm .	65
Figure II-17 : évolution topographique de la surface d'une couche de LiPON.	66
Figure II-18 : pics de coeur d'une analyse XPS d'une couche de LiPON (analyse IPREM de Pau pour Tours 2015).	66
Figure II-19 : architecture d'une cellule MIM utilisée pour la caractérisation électrochimique du LiPON.	68
Figure II-20 : mesure de conductivité électronique d'une MIM. (a) présente le signal global, (b) et (c) sont des zooms sur les portions de démarrage et d'arrêt.	69
Figure II-21 : Modélisation électrique équivalente d'une MIM Pt/LiPON/Pt.	71

Figure II-22 : Diagramme d'impédance typique d'une MIM Pt/LiPON/Pt.	71
Figure II-23 : Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température d'analyse.	72
Figure II-24 : Distribution statistique de la fréquence de relaxation d'une population de MIM. Les points entourés correspondent à des MIM présentant des comportements extrinsèques.	75
Figure II-25 : Distribution statistique des paramètres des cellules MIM ne présentant pas de défauts.	76
Figure II-26 : Courbes de conductivité complexe et de permittivité complexe.	78
Figure II-27 : Courbe normalisées (master curve) de la conductivité ionique complexe et de la permittivité complexe du LiPON. Le comportement de l'électrolyte solide est le même pour toute les températures de mesure.	80
Figure II-28 : courbe de stabilité en potentiel d'une MIM à électrolyte LiPON. La zone de potentiel utile (3 V - 4,2 V) se situe parfaitement dans la gamme de tension où l'électrolyte est isolant.	81
Figure II-29 : Evolution de l'impédance d'une MIM Pt/LiPON/Pt sous un potentiel fixe de 4,2 V et à 80°C.	82
Figure II-30 : Evolution de l'impédance d'une MIM Pt/LiPON/Cu sous un potentiel fixe de 4,2 V et à 80°C.	83
Figure II-31 : Evolution des paramètres électriques d'une MIM Pt/LiPON/Cu sous un potentiel fixe de 4,2 V à 80°C. Les deux contributions détectées sont consignées. Seule la contribution 2 évolue avec le temps.	83
Figure II-32 : photographie d'une MIM Pt/LiPON/Cu après stockage à 80°C.	84
Figure II-33 : diagramme d'impédance typique d'une cellule Pt/LiPON/Li.	84
Figure II-34 : Modélisation électrique équivalente utilisée pour l'affinement des diagrammes d'impédance d'une cellule Li/LiPON/Pt.	85
Figure II-35 : comparatif de cellules Pt/LiPON/Pt et Pt/LiPON/Li. Le comportement du transport électrochimique est très semblable.	85
Figure II-36 : Evolution de l'impédance d'une cellule Li/LiPON/Pt sous une perturbation potentiostatique de 4,2 V et placée à 80°C.	87
Figure II-37 : Paramètres électrique d'une cellule Li/LiPON/Pt sous 4,2 V et 80°C.	87
Figure II-38 : Courbes galvanostatique du transfert de lithium à différent régimes dans une cellule Li/LiPON/Pt.	88
Figure II-39 : Thermographie de cellules Li/LiPON/Pt en court-circuit après une charge galvanostatique à différent régime : 0,5 mA et 1 mA. Les zones rouges correspondent aux points d'échauffements, les courts-circuits détectés sont encadrés en rouge.	89
Figure II-40 : Microphotographie d'une coupe des zones de court-circuit de deux cellules Li/LiPON/Pt. L'une a été cyclé à un régime de 0,5 mA, l'autre à 1 mA.	89
Figure II-41 : Microphotographie de la couche de platine d'une cellule Li/LiPON/Pt.	90
Figure III-1 : coupe schématique d'une microbatterie EFL700A39.	98
Figure III-2 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie.	98
Figure III-3 : courbe de charge potentiostatique à 4,2 V d'une microbatterie EFL700.	100

Figure III-4 : courbe de décharge galvanostatique à $-0,35 \text{ mA/cm}^2$ d'une microbatterie EFL700.	100
Figure III-5 : évolution de la capacité de deux prototypes d'EFL700A39 sur 40 cycles.	101
Figure III-6 : perte de capacité de deux prototypes de microbatteries EFL700A39.	101
Figure III-7 : voltamogramme d'une microbatterie EFL700. La vitesse de balayage est de $5 \mu\text{V/s}$. Les pics d'oxydations et de réductions sont indiqués par les numéros 1, 2 et 3.	102
Figure III-8 : évolution du coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO_2 en fonction du taux de lithiation.	105
Figure III-9 : voltamétrie cyclique en mode aller-retour.	105
Figure III-10 : voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayages de deux prototypes de microbatteries. L'évolution du courant du pic principal est parfaitement visible et augmente avec la vitesse de balayage.	106
Figure III-11 : suivi du courant de pic I_p en fonction de la vitesse de balaye. Les points, parfaitement alignés, mettent en évidence la limitation des déplacements ioniques par la diffusion ionique du lithium dans le matériau hôte.	107
Figure III-12 : détermination du coefficient alpha grâce au courant de pic issu de la voltamétrie cyclique.	110
Figure III-13 : illustration d'un traitement d'un profil 3D AFM pour déterminer la dimension fractale.	111
Figure III-14 : diagramme d'impédance d'une microbatterie EFL700A39 à l'état chargé. Cette mesure a été réalisée entre 1 MHz et 1 mHz.	114
Figure III-15 : modélisations électrique équivalentes issues de la littérature. « a » provient de 117 et « b » de 114.	115
Figure III-16 : diagrammes d'impédance typiques de jeunes microbatteries EFL700A39. Trois boucles sont visibles sur les deux spectres. Dans le cas « a » la seconde boucle est peu présente, c'est un spectre de type 1. Dans le cas « b », la seconde boucle est très visible, c'est un spectre de type 2.	116
Figure III-17 : schéma représentant les différents types de câblages réalisés. Les câbles blindés (en noir) contiennent tous un faisceau de 4 fils, 2 positifs et 2 négatifs.	117
Figure III-18 : évolution du diagramme d'impédance en fonction de la longueur de câble (a) et en fonction du nombre de câble (b).	117
Figure III-19 : évolution du diagramme d'impédance lors d'une mesure via 2 points de contact et via 4 points de contact.	118
Figure III-20 : schéma de principe d'une SPEIS. Les mesures d'impédance sont réalisées immédiatement après chaque incrément de charge, du potentiel initial jusqu'au potentiel final.	119
Figure III-21 : évolution de l'impédance d'une microbatterie en fonction du potentiel. Ce cas est représentatif des spectres d'impédance ayant une seconde boucle peu visible.	119
Figure III-22 : superposition de l'impédance d'une microbatterie à l'état chargé 4,2 V (trait plein) et à l'état déchargé 3 V (trait pointillé).	120
Figure III-23 : résultat des affinements des spectres en fonction de la tension d'une batterie de type 1.	121

Figure III-24 : évolution de l'impédance entre 3,45 V et 3,6 V d'une microbatterie de type 1. Le diagramme d'impédance est affiché en coordonnées Nyquist à gauche, l'évolution du déphasage en fonction de la fréquence est présentée à droite.	122
Figure III-25 : évolution de l'impédance d'une microbatterie en fonction du potentiel. Ce cas est représentatif des spectres d'impédance ayant une seconde boucle très visible (microbatterie de type 2). a) microbatterie vieillie, b) microbatterie jeune.	123
Figure III-26 : superposition de l'impédance d'une microbatterie à l'état chargé 4,2 V (trait plein) et à l'état déchargé 3 V (trait pointillé). a) microbatterie vieillie, b) microbatterie jeune.	123
Figure III-27 : circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement d'un spectre de type 2 à 3,0 V.	124
Figure III-28 : circuit électrique équivalent utilisé pour l'affinement des spectres de type 2 sur l'ensemble de la gamme de potentiel.	125
Figure III-29 : résultats des affinements spectraux de la SPEIS d'une microbatterie de type 2.	126
Figure III-30 : mesures résiscope de couche LiCoO ₂ en fonction de deux orientations préférentielle. Les zones rouges indiquent les zones peu résistives. Les zones blanches indiquent les zones très résistives.	128
Figure III-31 : exemple de mesure des paramètres de la pente de Warburg sur un spectre d'impédance issu d'une analyse SPEIS.	129
Figure III-32 : évolution du coefficient de diffusion du lithium dans LiCoO ₂ déterminée par EIS.	130
Figure III-33 : schéma électrique équivalent utilisé pour l'affinement des spectres de microbatteries stockées.	131
Figure III-34 : évolution en stockage de l'impédance de microbatteries de type 1.	132
Figure III-35 : évolution des paramètres relatifs à la première boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	132
Figure III-36 : évolution des paramètres relatifs à la deuxième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	133
Figure III-37 : évolution des paramètres relatifs à la troisième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	133
Figure III-38 : évolution en stockage de l'impédance de microbatteries de type 2.	133
Figure III-39 : évolution des paramètres relatifs à la première boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	134
Figure III-40 : évolution des paramètres relatifs à la deuxième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	134
Figure III-41 : évolution des paramètres relatifs à la troisième boucle. Stockage 30°C en bleu, 60°C en rouge.	135
Figure III-42 : effet d'un cycle après stockage de microbatteries de type 1 (droite) et de type 2 (gauche). Les spectres obtenus « après stockage » et « après charge de contrôle » sont parfaitement superposés.	136
Figure III-43 : évolution de l'impédance au cours du cyclage de la microbatterie.	140

Figure III-44 : schéma électrique équivalent nécessaire pour interpréter une microbatterie Li/LiPON/LiCoO ₂ .	142
Figure III-45 : comparatif de l'impédance d'une structure Pt/LiPON/Pt et d'une microbatterie EFL700A39. La contribution LiPON (4 μm) est parfaitement identifiable sur le spectre de la microbatterie.	143
Figure III-46 : impédance d'une microbatterie EFL700A39 en sortie de fabrication.	146
Figure III-47 : impédance d'une microbatterie après une première charge à 4,2 V.	147
Figure III-48 : évolution schématique de la résistance des contributions R//C en fonction du potentiel de la cellule.	147
Figure III-49 : orientation cristallines possible dans LiCoO ₂ . L'orientation des plans de lithium est plus ou moins limitante pour la diffusion des ions.	148
Figure III-50 : spectre d'impédance d'une microbatterie après un fort vieillissement.	149
Figure III-51 : évolution schématique des contribution R//C lors du cyclage d'une microbatterie.	149
Figure III-52 : évolution schématique des contributions R//C présentes dans une microbatterie en cours de vieillissement.	150
Figure IV-1 : coupe schématique d'une microbatterie Li-Free.	158
Figure IV-2 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie Li-Free à l'état déchargé (état initial).	158
Figure IV-3 : vue simplifiée des couches actives et interfaces d'une microbatterie Li-Free à l'état chargé.	159
Figure IV-4 : spectre d'impédance d'une microbatterie lithium-free en sortie de fabrication.	159
Figure IV-5 : schéma électrique équivalent servant à l'affinement des spectres "sortie d'usine" de microbatteries Lithium-Free.	160
Figure IV-6 : représentation statistiques des données extraites par affinement EIS d'un lot de microbatteries lithium-free.	160
Figure IV-7 : évolution du coefficient de diffusion dans Li _x CoO ₂ mesuré par GITT. Il y a peu d'évolutions visibles entre les trois séquences.	162
Figure IV-8 : évolution de la perte de capacité d'une microbatterie lithium-free, par rapport à sa capacité initiale	163
Figure IV-9 : évolution du rendement faradique lors du cyclage d'une microbatterie lithium-free.	163
Figure IV-10 : évolution de l'impédance lors du cyclage d'une microbatterie lithium-free. La première boucle augmente perpétuellement à l'état déchargé, alors qu'à l'état chargé, l'augmentation est suivie d'une diminution. Cette évolution est significative d'une variation de surface active entre 3,6 V et 4,2 V (délamination de l'interface).	164
Figure IV-11 : évolution de la phase (a) et sa dérivée (b) en fonction du cycle. L'enveloppe du cycle 1 (en noir) et du cycle 2 (marron) caractérise l'évolution de la fréquence caractéristique. L'enveloppe de la dérivée après 170 est composée de deux pics.	167
Figure IV-12 : coupe FIB d'une microbatterie lithium-free à l'état déchargé. La couche de cuivre apparaît désolidarisée de la couche de LiPON.	167

Figure IV-13 : surface d'une microbatterie lithium-free après 170 cycles. Une large zone verdâtre indique la transformation du cuivre.	168
Figure IV-14 : structure de croissance du lithium lors d'une charge galvanostatique à 30 μA .	169
Figure IV-15 : structure de croissance du lithium lors d'une charge potentiostatique à 4,2 V.	170
Figure IV-16 : structure de croissance du lithium en fonction du courant de charge. Des îlots de 4 μm sont obtenus quand un courant de 10 μA est utilisé. Lorsque le courant est fixé à 100 μA , les îlots sont plus petits et plus nombreux.	171
Figure IV-17 : coupe FIB sur un nodule de lithium. Celui-ci a traversé la couche de cuivre pour croître dans la colle polymère servant à encapsuler la microbatterie.	171
Figure IV-18 : surface d'une microbatterie lithium-free après une première charge à 30 μA . Les îlots de lithium traversent la couche de cuivre.	172
Figure IV-19 : impédance d'une microbatterie lithium-free à 4,2 V en fonction de la vitesse de charge. a est un charge potentiostatique à 4,2 V, b est une charge galvanostatique à 30 μA .	172
Figure IV-20 : évolution de l'impédance (4,2 V) de la seconde boucle en fonction du régime de première charge. Plus le courant est faible, plus le nombre d'îlots de lithium est faible et plus l'impédance de la contribution est forte.	173
Figure IV-21 : évolution de l'impédance d'une microbatterie Li-Free en fonction du potentiel et de l'obtention suite à une charge (bleu) ou une décharge (noir). L'impédance d'une microbatterie EFL700 est également présentée en rouge.	175
Figure IV-22 : voltamétrie cyclique du premier cycle d'une microbatterie Li-Free (a). Un zoom sur la gamme 0 V - 3,8 V (b) révèle la présence de pics anormaux.	176
Figure IV-23 : voltamétrie cyclique d'une microbatterie lithium-free au second (a), troisième (b) et quatrième (c) cycle.	177
Figure IV-24 : voltamétrie cyclique entre 1,7 V et 4,2 V (a). Un zoom (b) montre qu'aucun pic supplémentaire n'est présent.	178
Figure IV-25 : voltamogramme du premier cycle d'une cellule Li/CuO. Trois pics d'oxydoréduction sont observables et identifiés par les équations décrites dans ce paragraphe.	180
Figure IV-26 : zoom sur les pics à bas potentiel d'un voltamogramme de microbatterie Li-Free. Les lignes bleues indiquent les tensions de mesures d'impédances présentées sur la figure IV-21.	182
Figure IV-27 : profil I-V d'une couche mince LiCoO_2 mesuré par AFM à pointe conductrice.	183

Résumé

L'objectif de cette thèse est de développer la caractérisation et le diagnostic non destructif de microbatteries « tout solide » par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces travaux s'appuient sur des microbatteries commerciales EnFilm™ EFL700A39, basées sur une architecture lithium métal Li/LiPON/LiCoO₂. La caractérisation unitaire des couches actives, constituant ces microbatteries, a permis d'une part, d'identifier les principales propriétés de transport des ions Li⁺ dans l'électrolyte solide, et d'autre part, a permis de mettre en avant la présence de zones plus ou moins conductrices dans la couche active LiCoO₂, pouvant engendrer des limitations électroniques et/ou ioniques lors du fonctionnement de la microbatterie. L'étude des microsystèmes complets par spectroscopie d'impédance électrochimique a ensuite été effectuée en fonction du taux de lithiation de l'électrode positive, du nombre de cycles, et du vieillissement calendaire de la microbatterie. Les résultats obtenus ont donné naissance à un circuit électrique équivalent permettant de modéliser le comportement (souvent indépendant) des différentes couches actives durant l'utilisation d'une microbatterie. Cette modélisation permet en outre de cibler les origines éventuelles de défaillances, soit après la fabrication, soit au cours du vieillissement d'une microbatterie. Les travaux additionnels effectués sur des systèmes lithium free (LiCoO₂/LiPON/Cu) révèlent, quant à eux, une forte interaction électrochimique entre le lithium et le collecteur de cuivre (partiellement oxydé) et mettent en évidence l'importance capitale des premiers cycles de la cellule pour ses performances ultérieures.

Mots-clés : microbatterie tout solide, lithium, LiCoO₂, EIS, impédance.

Abstract

The goal of this work is to develop characterization and non-destructive diagnosis of all-solid-state lithium microbatteries, essentially by means of electrochemical impedance spectroscopy. This work is based on commercial microbatteries EnFilm™ EFL700A39, built with the lithium metal architecture Li/LiPON/LiCoO₂. Firstly, the elemental characterization of active layers allowed us to identify the main properties of the ionic motion in the solid electrolyte layer. Secondly, characterization of the positive electrode (LiCoO₂) revealed the existence of more or less conductive areas inside the layer. These areas can cause ionics or electronics limitations during battery operation. The study of the entire microsystems by electrochemical impedance spectroscopy was then performed according to lithiation rate (SOC), number of cycles, and battery aging. The results obtained allowed the building of an electrical equivalent circuit for modeling the behaviour of the different active layers of a microbattery in use. This model also allows targeting the origins of any failures after manufacturing or upon microbattery aging. Additional works on lithium free systems (LiCoO₂/LiPON/Cu) reveals a strong electrochemical interaction between in situ deposited lithium and copper current collector (partially oxidized) and highlight the critical importance of the very first cycles of the cell for subsequent performance.

Keywords: thin film battery, lithium, LiCoO₂, EIS, impedance.