



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium

Florian Flamary-Mespoulie

► **To cite this version:**

Florian Flamary-Mespoulie. Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0322 . tel-01673794

HAL Id: tel-01673794

<https://theses.hal.science/tel-01673794>

Submitted on 1 Jan 2018

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Florian FLAMARY-MESPOULIE

Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium

Sous la direction de :
Brigitte PECQUENARD et Frédéric LE CRAS

Soutenue le 30 novembre 2016

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario
Mme GUILLOUX-VIRY, Maryline
M. BOUCHER, Florent
M. BOULINEAU, Adrien
M. LE CRAS, Frédéric
Mme PECQUENARD, Brigitte
M. DELMAS, Claude

Directeur de recherche – CNRS / ICMCB
Professeur – CNRS / ISCR
Directeur de recherche – CNRS / IMN
Docteur – CEA LITEN
Ingénieur-Docteur (HDR) – CEA LETI
Professeur – ENSCBP - ICMCB / CNRS
Directeur de recherche – CNRS / ICMCB

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invité

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué à l'aboutissement de ce travail, projet d'une vie. Je tiens ici à les remercier car leur accueil, leur savoir, leur compétence mais aussi leur bienveillance et parfois leur amitié ont représenté une aide précieuse au cours de mes trois années de thèse.

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse, Brigitte Pecquenard et Frédéric le Cras, qui, grâce à leur expérience et leur implication de tous les instants ont su me guider tout au long de cet exercice difficile.

Je tenais également à adresser mes sincères remerciements à Mario Maglione, le directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), pour m'avoir accueilli au sein de ce magnifique laboratoire ainsi que pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Evidemment, mes remerciements vont aussi aux personnes du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) qui ont cru en mes capacités pour mener à bien ces recherches, notamment à travers le financement qui m'a été accordé. Aussi, malgré mon éloignement au centre du CEA de Grenoble, l'accueil qui m'a été réservé par Raphaël Salot et son équipe, lors de mes rares déplacements, a toujours été agréable. Je les en remercie.

Quelle chance cela a été pour moi d'évoluer au sein du groupe 2 : Energie et Matériaux pour Batteries de l'ICMCB. Les personnes que j'y ai rencontrées, à commencer par Laurence Croguennec, m'ont rapidement et chaleureusement intégré comme l'un des leurs. Pour l'ambiance de travail exceptionnelle et l'émulation permanente atteignant son paroxysme à l'heure du breuvage matinal, je me sens privilégié. Je n'oublierai pas les personnalités qui ont accompagnées cette expérience. Je pense ici à mes collègues de bureau Vincent, Stéphane, Jules insatiables scientifiques pour lesquels les microbatteries (et les cheesecakes de Bordeaux) n'ont plus de secret. A Thibroux, l'intarissable météorologue et cristallographe émérite, dont le cynisme n'a d'égal que sa générosité. Merci à Laura, Cédric, Elodie, aux doctorants de passage Paula et Mercedes, Manu, JP alias Laurent, Aurélien Théo et les oubliés pour les moments intenses partagés. Peu de journées sans eux où je me sois couché sans avoir appris quelque chose.

Finalement, j'écris ces derniers mots pour exprimer ma profonde reconnaissance envers ceux qui comptent pour moi à part entière. Tout d'abord à mes parents qui ont toujours accepté mes choix comme s'ils étaient les leurs et m'ont fait confiance tout au long de mon parcours. Leur soutien et leurs encouragements m'ont énormément aidé. Aussi à mon frère et ma belle-sœur, pour leur sagesse et la voie qu'ils ont ouverte et continuent de me montrer jour après jour. Enfin à Emilie, ma moitié, la personne la plus extraordinaire que j'ai rencontrée : tu m'inspires et me fascines. Toi plus que n'importe qui a contribué à la réussite de cette thèse, je te suis éternellement redevable.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Problématique de l'étude	5
I.A. Microbatteries	5
I.A.1. Principe et élaboration.....	5
I.A.2. Performances électrochimiques.....	7
I.A.2.a. Capacité.....	8
I.A.2.b. Potentiel.....	8
I.A.2.c. Durée de vie	9
I.A.3. Applications	10
I.B. Etat de l'art des matériaux actifs pour microbatteries	12
I.B.1. Matériaux d'électrode négative	12
I.B.1.a. Le lithium métallique	12
I.B.1.b. Matériaux d'alliage	13
I.B.2. Matériaux d'électrolyte	15
I.B.3. Matériaux d'électrode positive	16
I.C. Matériaux pour une nouvelle génération de microbatteries	21
I.C.1. Cahier des charges	21
I.C.2. Sélection des matériaux.....	22
I.D. Matériaux de conversion	23
I.D.1. Mécanisme réactionnel.....	23
I.D.2. Comportement électrochimique	25
I.D.3. Les matériaux de conversion en accumulateurs au lithium	29
I.D.3.a. Oxydes de métaux de transition	29
I.D.3.b. Sulfures de métaux de transition	29
I.E. Démarche expérimentale	32
I.E.1. Elaboration des couches minces	32
I.E.1.a. Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron	32
I.E.1.b. Cibles de pulvérisation.....	34
I.E.1.c. Conditions de dépôt	35
I.E.2. Caractérisations physico-chimiques	36
I.E.2.a. Vitesse de dépôt.....	36

I.E.2.b.	Compacité des couches minces	36
I.E.2.c.	Techniques de caractérisation	36
I.E.2.d.	Electrochimie en électrolyte liquide.....	37
I.E.3.	Microbatteries tout-solide	38
I.E.3.a.	Réalisation des empilements complets.....	38
I.E.3.b.	Performances électrochimiques	40
Conclusion	43
Chapitre II : La pyrite de fer FeS_2	47
Introduction	47
II.A. Contexte bibliographique	47
II.A.1.	Mécanismes électrochimiques	47
II.A.2.	Couches minces de pyrite	50
II.B. Préparation des couches minces de pyrite	51
II.B.1.	Préparation des cibles de pulvérisation.....	51
II.B.1.a.	Caractérisation des précurseurs.....	51
II.B.1.b.	Préparation des cibles	52
II.B.2.	Vitesse de croissance et compacité des couches minces	55
II.B.3.	Composition des couches minces.....	56
II.B.3.a.	Composition chimique	56
II.B.3.b.	Profils de composition par spectroscopie Auger	57
II.B.4.	Reproductibilité des dépôts	58
II.C. Caractérisations physico-chimiques des couches minces	59
II.C.1.	Structure des couches minces.....	59
II.C.2.	Morphologie des couches minces	61
II.D. Comportement électrochimique en électrolyte liquide	63
II.E. Comportement électrochimique en microbatterie tout-solide	65
II.E.1.	Processus électrochimique à l'électrode positive de FeS_2	66
II.E.1.a.	Cyclage galvanostatique	66
II.E.1.b.	Etude des processus d'oxydo-réduction par voltammétrie cyclique.....	68
II.E.1.c.	Analyses des processus d'oxydo-réduction par GITT	70
II.E.2.	Reproductibilité des comportements électrochimiques	75
II.E.3.	Performances électrochimiques des microbatteries.....	77
II.E.3.a.	Influence de la densité de courant	77

II.E.3.b. Influence de la fenêtre de potentiel.....	79
Conclusion	87
Chapitre III : Le matériau $FeS_2 : TiS_2$ (75 : 25)	91
Introduction.....	91
III.A. Couches minces de $FeS_2 : TiS_2$ (75 : 25).....	93
III.A.1. Cible de pulvérisation.....	93
III.A.2. Conditions de dépôt et composition des couches minces.....	94
III.A.3. Structure	96
III.A.4. Morphologie	96
III.A.5. Comportement électrochimique en électrolyte liquide	97
III.B. Microbatteries $(Fe,Ti)O_xS_y / LiPON / Li$	98
III.B.1. Premiers cycles galvanostatiques	99
III.B.2. Etude des processus d'oxydo-réduction par voltammétrie cyclique	100
III.B.3. Etude des processus d'oxydo-réduction par GITT	102
III.B.4. Performances des microbatteries $(Fe,Ti)O_xS_y / LiPON / Li$	106
III.B.4.a. Influence de la densité de courant.....	106
III.B.4.b. Cyclabilité.....	107
III.B.4.c. Influence de la fenêtre de cyclage.....	109
Conclusion	112
Chapitre IV: Monosulfures de métaux de transition.....	115
Introduction.....	115
IV.A. Contexte bibliographique	116
IV.A.1. Généralités sur les sulfures simples.....	116
IV.A.2. Mécanismes électrochimiques	117
IV.B. Préparation des couches minces	120
IV.B.1. Cibles de pulvérisation	120
IV.B.2. Conditions de dépôt.....	121
IV.B.3. Composition des couches minces	122
IV.B.4. Profil de composition en profondeur.....	124
IV.B.5. Structure des couches minces	125
IV.B.5.a. Diffraction des rayons X.....	125
IV.B.5.b. Spectroscopie de diffusion Raman	127

IV.B.6.	Morphologie des couches minces.....	127
IV.B.7.	Comportement électrochimique en électrolyte liquide	129
IV.C.	Comportement des sulfures simples en microbatterie tout-solide	133
IV.C.1.	Sulfures de cobalt (CoS) et de nickel (NiS)	133
IV.C.1.a.	Premiers cycles galvanostatiques.....	133
IV.C.1.b.	Cyclage multirégime	135
IV.C.2.	Sulfure de fer (FeS).....	138
IV.C.2.a.	Premiers cycles galvanostatiques.....	138
IV.C.2.b.	Mécanismes électrochimiques.....	139
IV.C.2.c.	Cyclage multirégime	143
IV.C.2.d.	Cyclage prolongé sur la fenêtre [1,0 ; 3,0] V vs Li ⁺ /Li	144
Conclusion	146
Chapitre V	Sulfures de titane lamellaires surlithiés	149
Introduction	149
V.A.	Contexte bibliographique	150
V.A.1.	Matériaux lamellaires de type LiMX ₂ (X = O, S)	150
V.A.2.	Composés lamellaires surlithiés de type Li[Li _t M _{1-t}]O ₂	151
V.B.	Li₂TiS₃.....	153
V.B.1.	Synthèse	153
V.B.1.a.	Influence de la température de synthèse.....	155
V.B.2.	Caractérisations structurales.....	157
V.B.2.a.	Analyse par diffraction.....	157
V.B.2.b.	Analyses par microscopie électronique en transmission	161
V.B.3.	Propriétés électrochimiques	164
V.B.3.a.	Cyclage galvanostatique	164
V.B.3.b.	Etude des mécanismes d'oxydo-réduction par spectroscopie XPS	168
Conclusion sur Li₂TiS₃	170
V.C.	Matériaux surlithiés Li[Li_tTi_{1-t}]S₂.....	171
V.C.1.	Synthèse des matériaux.....	172
V.C.1.a.	LiTiS ₂	172
V.C.1.b.	Li[Li _t Ti _{1-t}]S ₂ (0 ≤ t ≤ 1/3)	173
V.C.2.	Caractérisations structurales.....	174
V.C.2.a.	Analyses par diffraction sur grands instruments	177

V.C.2.b.	Analyse par microscopie de $\text{Li}[\text{Li}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}]\text{S}_2$	179
V.C.3.	Propriétés électrochimiques	181
V.C.3.a.	Cyclage galvanostatique	181
Conclusion	191
Conclusion générale	195

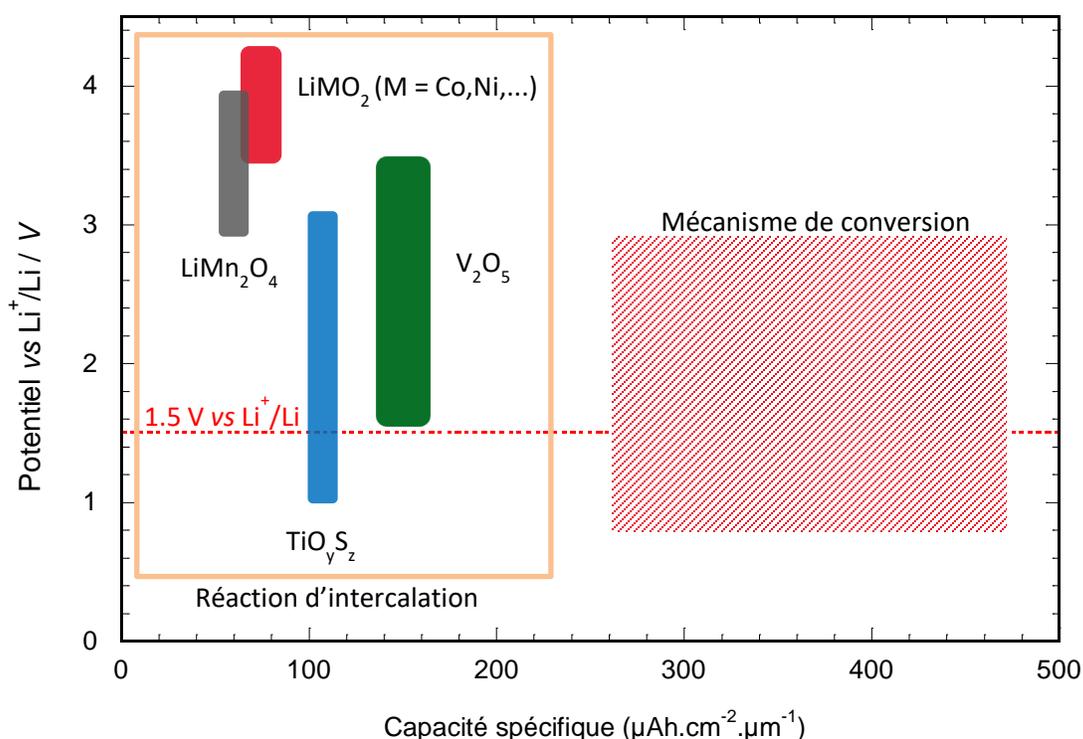
Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les avancées technologiques majeures de l'industrie microélectronique ont permis une miniaturisation toujours plus importante des composants électroniques. Cette évolution va de pair avec l'introduction croissante sur le marché d'outils portables et connectés. L'autonomie de ces objets nomades reste très fortement tributaire des micro-sources d'énergie disponibles. Dans ce cadre, les microbatteries représentent une solution adaptée à la problématique d'un stockage d'énergie embarqué ayant un encombrement minimal.

Les microbatteries fonctionnent selon le même principe que les accumulateurs conventionnels. Elles sont constituées d'un empilement de couches minces de matériaux actifs pour une épaisseur généralement limitée à quelques dizaines de microns. Les microbatteries occupent une surface de quelques millimètres jusqu'à plusieurs centimètres carrés. Elles se caractérisent également par l'utilisation d'un électrolyte solide qui permet l'utilisation de lithium métal comme électrode négative sans poser de problème de sécurité. L'emploi de matériaux actifs spécifiques sous formes de couches minces limite la capacité totale d'énergie stockée par ces dispositifs. Leurs performances et leurs applications ne peuvent donc en aucun cas être comparées à celles des accumulateurs Li-ion classiques.

A l'heure actuelle, les technologies de microbatteries développées industriellement intègrent des matériaux d'électrode positive qui sont calqués sur ceux présents dans les accumulateurs Li-ion conventionnels. Ces matériaux, généralement des oxydes de métaux de transition réagissant avec le lithium selon un mécanisme d'intercalation, ont une tension de fonctionnement élevée permettant d'atteindre des densités d'énergie élevées. Or, ces dernières années ont vu l'apparition des architectures CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductors) qui ont drastiquement abaissées la tension de fonctionnement des composants microélectroniques. De plus, pour être rechargées, les microbatteries sont couplées avec des systèmes de récupération d'énergie (piézoélectrique, cellule photovoltaïque) dont la tension nominale est basse, de l'ordre de 1 V - 2 V. Dans ce contexte, le choix des matériaux actifs de microbatteries doit évoluer pour s'adapter à ces faibles tensions de fonctionnement. Une microbatterie au potentiel de fonctionnement de 1,5 V, permettrait de s'affranchir de l'ajout de composants d'adaptation de tensions.

En outre, les matériaux d'intercalation sont limités à l'insertion d'un seul ion lithium par métal de transition, conduisant à une capacité volumique limitée ($64 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ pour LiCoO_2). Afin d'atteindre la capacité surfacique de $250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ généralement exigée pour les applications, l'utilisation d'un dépôt épais est alors nécessaire. Ceci engendre des coûts de production élevés liés au temps de procédé nécessaire pour réaliser des couches épaisses de plusieurs micromètres. Ainsi, il est indispensable d'envisager un matériau d'électrode positive possédant une plus grande capacité volumique afin de limiter l'épaisseur des films et, par voie de conséquence, le temps de dépôt.



Pour répondre à cette problématique, l'utilisation de matériaux réagissant avec le lithium selon un mécanisme de conversion a été étudiée. Ces composés peuvent insérer plus d'un ion Li^+ par métal de transition à un potentiel modéré. Puisque la plupart de ces matériaux ne sont pas lithiés, le recours à une configuration avec une électrode négative lithiée (typiquement lithium métallique) est nécessaire. Dans cette thèse, nous nous sommes en particulier focalisés sur les sulfures de métaux de transition $3d$ dont les propriétés sont adaptées au cahier des charges visé. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

- Capacité volumique $\geq 250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$
- Potentiel moyen en décharge d'environ 1,5 V vs Li^+/Li
- Une hystérésis limitée par rapport aux autres matériaux réagissant également avec le lithium suivant un mécanisme de conversion.

Le premier chapitre est consacré à l'explication de la problématique. Il explique la démarche suivie pour y répondre, se basant sur une description de l'état de l'art dans le domaine des microbatteries et des matériaux réagissant avec le lithium par un mécanisme de conversion, il permet de justifier le choix des sulfures de métaux de transition. La stratégie scientifique mise en œuvre de manière systématique pour cette étude y est également décrite. Pour chaque composé testé, sont étudiées les conditions de préparation des cibles de pulvérisation et l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces déposées. En particulier, le comportement électrochimique des matériaux est tout d'abord évalué en électrolyte liquide avant leur intégration en tant qu'électrode positive de microbatterie. Les propriétés électrochimiques de ces dernières sont finalement étudiées de manière approfondie.

Les trois chapitres suivants sont essentiellement consacrés aux résultats concernant l'utilisation de différents sulfures de métaux de transition en microbatterie au lithium. Tous ces chapitres suivent le même protocole rigoureux.

- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du disulfure de fer de structure pyrite : FeS_2 . Ce matériau a été initialement choisi car sa capacité volumique de $435 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ est la plus importante parmi tous les sulfures grâce à l'insertion de 4 ions Li^+ par métal de transition à un potentiel en adéquation avec les spécifications du cahier des charges. Suivant les conditions de cyclage, il est possible d'étudier pour ce matériau la réversibilité de chaque processus électrochimique impliquant les différentes espèces électroactives.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation d'un matériau dérivé de la pyrite. Dans cette partie, l'influence de l'ajout au matériau FeS_2 d'un matériau conducteur mixte (TiS_2) participant à la réaction électrochimique a été étudiée. Cette étude a été menée dans le but d'améliorer la réversibilité de la réaction électrochimique à bas potentiel.
- Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de différents monosulfures de métaux de transition MS_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$; $x \cong 1$). Ces matériaux dotés d'une capacité importante de

l'ordre de $300 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ nous ont permis d'étudier l'influence de l'élément de transition (Co, Ni, Fe) ainsi que de la concentration en soufre dans le matériau d'électrode sur la cyclabilité des microbatteries.

Le cinquième et dernier chapitre traite d'une seconde problématique qui découle de travaux de thèse antérieurs réalisés au laboratoire sur des sulfures de titane lithiés pour microbatteries Li-ion. Il avait été alors mis en évidence l'intérêt d'utiliser des matériaux enrichis en lithium afin d'augmenter la capacité volumique de l'électrode positive en tirant parti de mécanismes d'oxydo-réduction impliquant à la fois le métal de transition et les espèces anioniques. La présente étude vise la caractérisation de matériaux massifs de types « $\text{Li}_2\text{S-TiS}_2$ » utilisés pour la réalisation des cibles de pulvérisation. En particulier, elle décrit les propriétés structurales et électrochimiques de matériaux lamellaires dérivés du nouveau composé riche en lithium Li_2TiS_3 .

Chapitre I : Problématique de l'étude

I.A. Microbatteries

I.A.1. Principe et élaboration

Un accumulateur au lithium est un système capable de convertir réversiblement de l'énergie électrique en énergie chimique et vice versa (Figure I-1). Les électrodes positive et négative, dont une des deux au moins contient du lithium, constituées de matériaux électrochimiquement actifs sont le siège de demi-réactions d'oxydo-réduction. Les électrodes sont séparées par un électrolyte électriquement isolant mais qui assure le transport des ions Li^+ .

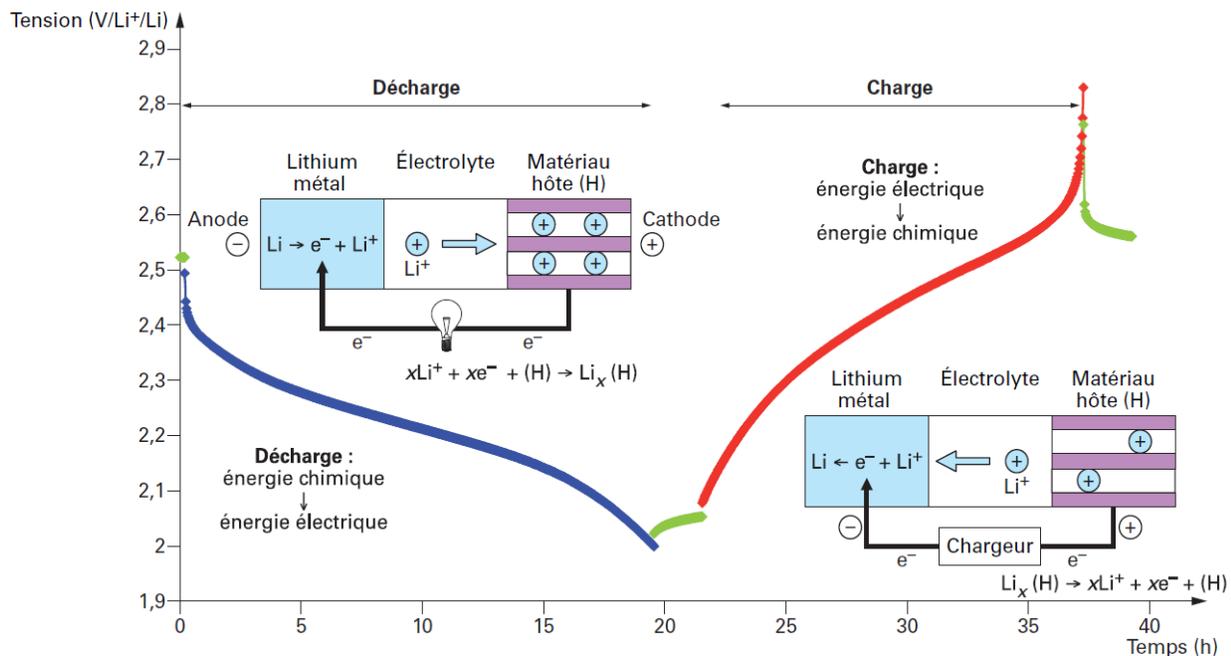


Figure I-1: Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium métallique

Lors de la décharge, les réactions d'oxydo-réduction spontanées s'établissent, l'électrode négative subit une réaction d'oxydation et libère des ions Li^+ dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit électrique. Concomitamment, le matériau d'électrode positive est réduit en insérant des ions Li^+ . La circulation des électrons dans le circuit extérieur permet ainsi d'alimenter des compo-

sants électroniques. Lors de la charge, l'injection d'électrons par le circuit extérieur induit les réactions d'oxydo-réduction inverses à chaque électrode ce qui permet de stocker de l'énergie.

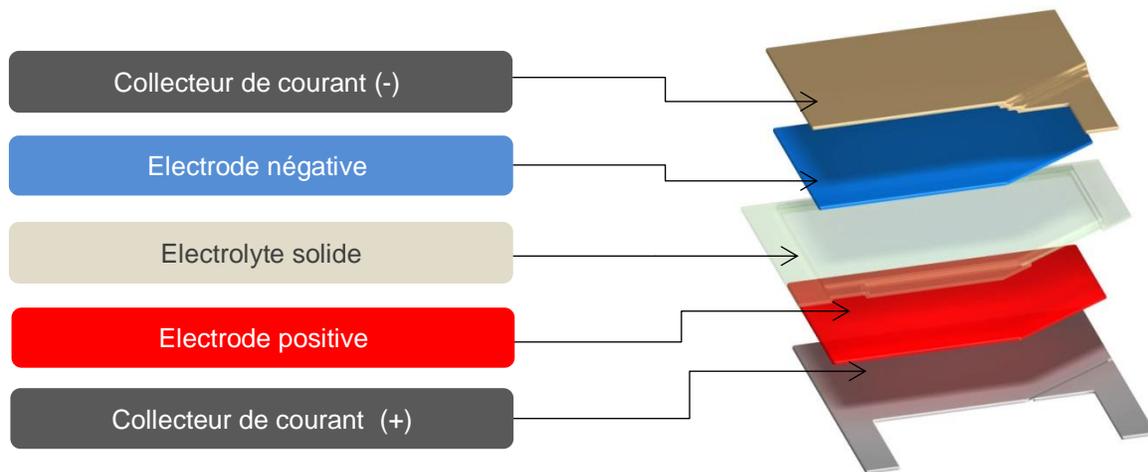


Figure I-2: Vue en éclaté d'une microbatterie en couches minces. Le substrat et les couches d'encapsulation ne sont pas représentés.

Les microbatteries (plus rigoureusement microaccumulateurs) se définissent comme des accumulateurs tout-solide en films minces. Ils fonctionnent exactement selon le même principe que les accumulateurs classiques. Comme le schéma de la Figure I-2 le montre, ils sont constitués d'un empilement successif de couches de matériaux actifs : les électrodes positive et négative étant séparées par un électrolyte solide. Des collecteurs métalliques situés de part et d'autre de l'empilement garantissent le drainage des électrons vers le circuit à alimenter. D'autres composants non représentés ici permettent finaliser les dispositifs, il s'agit de couches barrières (encapsulation) déposées afin de protéger la microbatterie de l'environnement extérieur ou la diffusion du lithium à l'extérieur du système. Les empilements complets possèdent en général moins de dix couches et sont réalisés sur des substrats souples (polymères) ou rigides (wafers de silicium).

Les microbatteries se caractérisent par des dimensions extrêmement réduites (Figure I-3) : leur épaisseur est de l'ordre de la dizaine de micromètres pour une surface pouvant varier de quelques mm² à plusieurs cm². L'architecture de ces microbatteries requiert l'utilisation de techniques de dépôt spécifiques. Parmi celles-ci, les plus utilisées sont celle de dépôt physique en phase vapeur (PVD) incluant la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron (RF magnétron sputtering), l'évaporation (en particulier pour l'électrode négative de lithium métal) ou l'ablation laser (Pulsed Laser Deposition - PLD). Les méthodes de pulvérisation cathodique

présentent l'avantage du contrôle de la morphologie des films mais l'inconvénient de n'être adaptées qu'à des matériaux aux compositions relativement simples : deux ou trois éléments du tableau périodique au maximum.

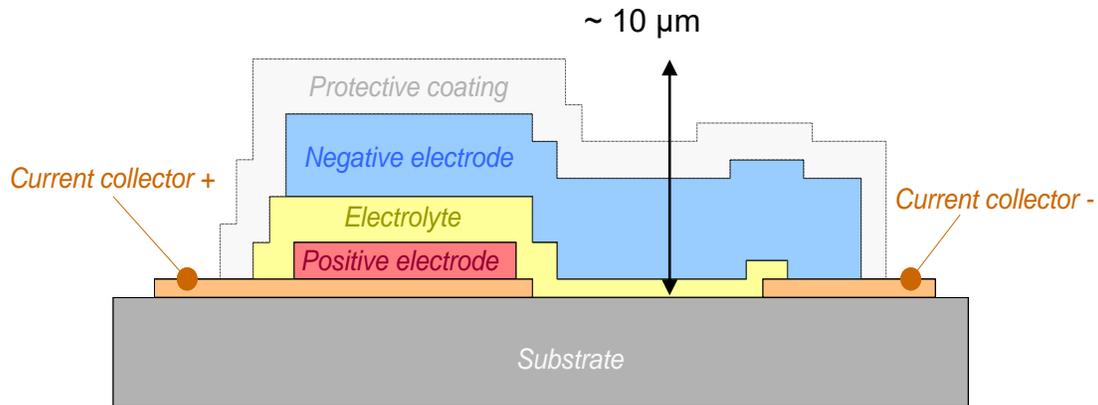


Figure I-3: Vue en coupe d'une microbatterie tout-solide

La principale spécificité des microbatteries repose sur l'utilisation d'un électrolyte solide. Le plus couramment utilisé est un matériau vitreux de type LiPON : le phosphate de lithium nitruré. Sa conductivité ionique relativement faible pour un électrolyte de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-2}$ et son énergie d'activation élevée ($\cong 0,55 \text{ eV}$) [1], sont en partie compensées par le nombre de transport du lithium dans le LiPON égal à 1 et les faibles épaisseurs mises en œuvre (généralement $e_{\text{LiPON}} = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$). De plus le LiPON présente une grande stabilité chimique (stable au contact du lithium) et électrochimique [0 ; 5,5] V vs Li^+/Li . L'utilisation de cet électrolyte solide dense et sans porosité, permet d'éviter la croissance de dendrites de lithium à l'origine de courts-circuits et donc l'utilisation de lithium métallique à l'électrode négative.

I.A.2. Performances électrochimiques

L'étude des accumulateurs au lithium met en avant deux propriétés principales qui sont la capacité et le potentiel de fonctionnement. Ces deux grandeurs qui donnent accès à l'énergie stockée dans la cellule, sont essentielles dans l'évaluation des performances des microbatteries.

I.A.2.a. Capacité

La capacité de l'accumulateur qui s'exprime en Ah ($1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ Coulomb}$), homogène à une charge (quantité d'électricité); à ne pas confondre avec la capacité d'un condensateur qui s'exprime en Farad (F), correspond à la quantité d'énergie fournie par le système. Elle est donnée par la relation de Faraday :

$$Q = \int_0^t i(t) dt$$

Où i (en Ampère) est le courant délivré par le système durant la durée t (h) d'utilisation de la cellule. La capacité se calcule à partir du nombre de moles d'ions Li^+ qui peuvent s'insérer par unité formulaire (par mole) de matériau hôte. La capacité massique d'un composé électrochimiquement actif est donnée par la relation :

$$Q_m = \frac{\Delta x \cdot F}{3600 \cdot M}$$

où F est la constante de Faraday (96485 C), M la masse molaire du matériau actif ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et Δx le nombre d'électrons insérés par mole de matériau. En pratique, la capacité est exprimée par unité de masse de matériau en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les accumulateurs conventionnels. En ce qui concerne les microbatteries, cette dernière est exprimée par unité de volume en $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ou de surface en $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ par rapport au matériau de l'électrode étudiée. Le critère de capacité massique ou volumique du système finalisé n'a pas réellement de sens pour ces objets ; la masse et le volume des matériaux actifs étant négligeables devant ceux des constituants inertes (substrat, encapsulation). Le terme de capacité irréversible utilisé dans la suite de ce manuscrit se définit comme la différence de capacité entre la capacité chargée et déchargée d'un même cycle.

Le rendement faradique se définit de manière générique comme le rapport de la quantité d'électrons (capacité) récupérée sur celle qui a été fournie précédemment :

$$R_F = \frac{\text{Capacité récupérée}}{\text{Capacité fournie}}$$

I.A.2.b. Potentiel

Le potentiel à l'équilibre d'un accumulateur E_{oc} (exprimé en Volts) dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode et peut être défini par l'équation :

$$E_{oc} = \Phi_+ - \Phi_-$$

où Φ_+ est le potentiel de l'électrode positive et Φ_- le potentiel de l'électrode négative. Néanmoins, le potentiel de fonctionnement en décharge d'une cellule électrochimique branchée sur un circuit extérieur est toujours inférieur au potentiel à l'équilibre théorique (à courant nul): d'une part, à cause des chutes ohmiques (résistivité des matériaux, résistance aux interfaces, de l'électrolyte...) et d'autre part, par la polarisation induite aux électrodes :

$$E = E_{oc} - (\eta_{act}^+ + \eta_{conc}^+) - (\eta_{act}^- + \eta_{conc}^-) - R \cdot i$$

où :

- E est le potentiel de fonctionnement
- η_{act}^+ et η_{act}^- sont les polarisations d'activation (liées au transfert de charge) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative ;
- η_{conc}^+ et η_{conc}^- sont les polarisations de concentration (liées à la diffusion des espèces électroactives dans l'électrolyte, et éventuellement dans le matériau d'électrode) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative ;
- i est le courant appliqué (A)
- R est la résistance interne de la cellule (Ohm)

Enfin l'énergie d'un générateur électrochimique, exprimée en Wh, est donnée par la relation suivante :

$$W = \int_0^t i(t) \cdot E(t) dt$$

avec E(t) la tension délivrée par la cellule, exprimée en volt, i(t) le courant le traversant donné en ampère et t la durée en heure du passage de courant.

I.A.2.c. Durée de vie

Par définition, la cyclabilité d'un accumulateur correspond au nombre de cycles de charge / décharge pendant lesquels la capacité récupérée reste supérieure à une fraction donnée (généralement 80%) de la capacité initiale.

La durée totale (alternance de période de cyclage / stockage) pendant laquelle un accumulateur peut être utilisé de façon normale représente sa durée de vie calendaire. Elle peut aller jusqu'à dix ans et plus pour une microbatterie.

L'autodécharge se traduit par la diminution du potentiel d'équilibre d'un accumulateur durant une période de stockage. Elle est le plus souvent due à la présence de réactions parasites, à l'interface électrode / électrolyte par exemple. Dans le cas des microbatteries, ces phénomènes sont limités par l'utilisation du LiPON, l'autodécharge y est donc très faible voire inexistante (<2% par an pour le système LiCoO_2 (500 nm) / LiPON / Li[2]).

I.A.3. Applications

Les microbatteries ne sont pas destinées à remplacer les accumulateurs conventionnels dits « massifs » mais constituent une réponse à un besoin grandissant de miniaturisation des sources d'énergie embarquées. En effet, le marché des objets connectés (Internet of Things - IoT) est un marché en pleine expansion pour lequel les microbatteries constituent une source d'alimentation potentielle. Grâce à leur encombrement réduit, les microbatteries sont également envisagées pour remplacer certaines alimentations dans les circuits imprimés de composants électroniques. Ainsi les acteurs industriels de la microélectronique sont particulièrement actifs sur ce secteur. Les microbatteries sont essentiellement destinées à des applications relativement peu gourmandes en énergie (10^{-7} - 10^{-5} Wh) alors que le spectre des puissances requises est large allant de 10 nW jusqu'à 1 mW.

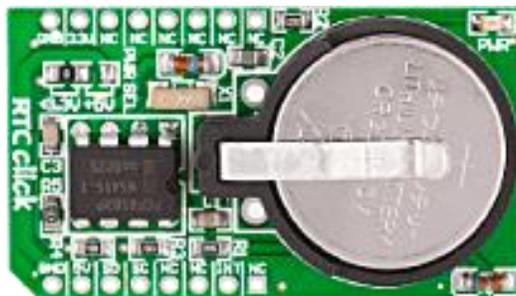


Figure I-4: Exemple d'un système d'horloge en temps réel alimenté par une pile bouton au lithium surdimensionnée.

Parmi les différentes applications on retrouve :

- Alimentation de secours :

En remplacement des piles boutons au lithium, surdimensionnées, utilisées en cas de rupture de l'alimentation primaire dans les circuits imprimés. Il s'agit d'un marché gigantesque de plus d'un milliard d'unités par an. Utilisées de cette façon, elles peuvent alimenter des composants électroniques tels que des horloges en temps réel (RTC, Figure I-4) ou encore participer à la sauvegarde de données des mémoires vives statiques (SRAM).

- Étiquettes RFID (Radio Frequency Identification) :

Ces dernières constituent la première étape dans l'Internet des choses (Internet of Things – IoT) pour répondre aux demandes d'une logistique accélérée. Elles permettent d'améliorer la traçabilité des objets (chaîne du froid) et des personnes (passeports). Ces étiquettes actives requièrent l'utilisation de microsources d'énergie pour leur fonctionnement.

- Sécurisation des cartes à puce et des données de transfert bancaire :

Ces derniers mois ont vu l'apparition sur le marché de cartes de paiements sécurisées. Un écran LCD alimenté par une microbatterie génère automatiquement un code (cryptogramme au dos de la carte) à intervalle de temps régulier ce qui permet d'éviter les fraudes. Par ailleurs, des travaux (en cours) visent à alimenter directement la puce pour éviter le piratage du circuit intégré.

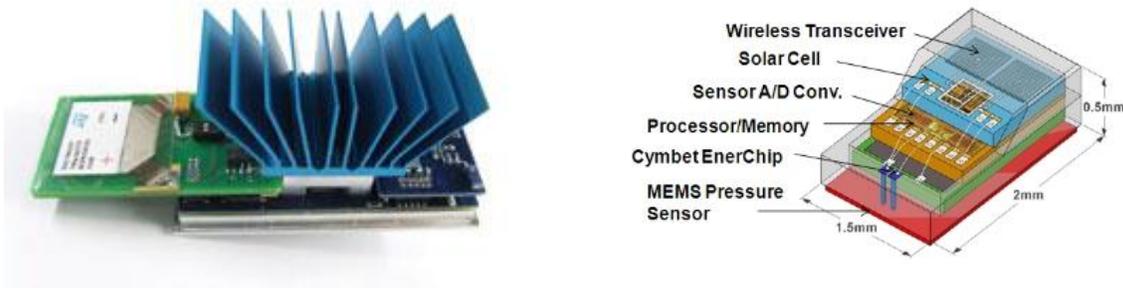
- Systèmes microélectromécaniques (MEMS : MicroElectroMechanical System)

Ils constituent un marché en pleine expansion qui représente un chiffre d'affaires supérieur à 15000 M€ en 2015 et un taux de croissance de l'ordre de 10 %.an⁻¹. Ces micromachines constituées de plusieurs éléments (micro-capteur) de tailles micrométriques peuvent être actionnés par l'énergie électrique fournie par une microbatterie. Basés sur les procédés de fabrication de microélectronique, ils couvrent une large gamme d'applications : microfluidique, accéléromètres, gyroscopes, impression à jet d'encre...

- Capteurs autonomes :

De manière générale, les microbatteries sont particulièrement prometteuses pour le développement futur de systèmes miniatures autonomes. Couplés avec un système de récupération de l'énergie (photovoltaïque, thermoélectrique, piézoélectrique) ils seraient capables d'alimenter à la fois des capteurs (température, pression, humidité,...) de type MEMS et des émetteurs pour un

fonctionnement à distance. La Figure I-5 montre par ailleurs deux applications de ce type qui ont récemment vu le jour.



I.B. Etat de l'art des matériaux actifs pour microbatteries

I.B.1. Matériaux d'électrode négative

I.B.1.a. Le lithium métallique

L'utilisation de lithium métallique offre de nombreux avantages qui en font le matériau le plus fréquemment employé à l'électrode négative dans les microbatteries. En effet, c'est l'élément le plus réducteur du tableau périodique ($E^\circ = -3,045 \text{ V vs ENH}$) ce qui permet d'envisager une large gamme de tensions pour une cellule électrochimique associant le couple Li^+/Li avec un autre matériau d'électrode positive. Sa faible masse molaire lui confère une capacité volumique élevée de $206 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Par ailleurs, la réalisation de films épais de lithium est également très bien maîtrisée par la technique d'évaporation thermique, les premiers accumulateurs avec ce type d'électrode ayant été réalisés dès la fin des années 1960 [3]. Malgré des performances en termes de cyclabilité et une réponse aux pics de courant excellentes, l'emploi de lithium métallique présente un certain nombre d'inconvénients. Toutes les manipulations doivent être réalisées sous atmosphère protectrice d'argon à cause de sa forte réactivité à l'air (humidité, oxygène, azote). Son bas point de fusion ($T_f = 180^\circ\text{C}$) le rend incompatible avec certains procédés de la microélectronique, en particulier avec la technique de brasure à refusion (solder-reflow) em-

ployée pour l'intégration des composants aux circuits imprimés au cours de laquelle une température de 260°C est atteinte durant quelques minutes.

Pour pallier cette limitation en température, deux autres configurations de microbatteries ont été développées : « lithium-free » et lithium-ion (Tableau I-1). La première consiste à utiliser à l'électrode négative un collecteur nu (couche mince de cuivre) sur lequel le lithium provenant du matériau d'électrode positive lithiée vient se déposer « *in situ* » au cours de la première charge [4]. La deuxième consiste à utiliser un second matériau hôte du lithium à l'électrode négative et implique donc qu'une des deux électrodes au moins soit lithiée au moment de l'élaboration de l'empilement.

	<i>Li-métal</i>	<i>Li-ion</i>	<i>Li-free</i>
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Excellentes performances • Bas coût 	<ul style="list-style-type: none"> • Compatibilité solder-reflow 	<ul style="list-style-type: none"> • Compatibilité solder-reflow
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Incompatibilité solder-reflow 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût plus élevé vs Li métal • Performances limitées 	<ul style="list-style-type: none"> • Mauvaises performances

Tableau I-1: Récapitulatif des différentes configurations d'électrodes possibles pour microbatteries

Les performances en cyclage reportées pour les systèmes Li-free sont insuffisantes en l'état actuel des recherches pour un développement à grande échelle. En effet, cette configuration requiert l'utilisation d'un collecteur dense et imperméable au lithium. Bien que le cuivre semble le candidat idéal parmi différents matériaux (TiN, Co, Ti, ...), la fatigue causée par les cycles répétés peut le rendre perméable au lithium. Une fois que le lithium se trouve entre le collecteur de courant et le substrat, le lithium devient inactif contribuant à des pertes de capacité [4]. De même, le dépôt de lithium *in situ* en décharge est relativement inhomogène selon la densité de courant appliquée [5]. Le lithium peut alors se retrouver isolé lors de la charge à cause d'une absence de contact avec l'électrolyte.

I.B.1.b. Matériaux d'alliage

Parmi les matériaux d'électrode négative envisagés pour une configuration Li-ion, figurent les matériaux d'alliage. Ces derniers sont particulièrement intéressants car ils permettent d'insérer de grandes quantités de lithium, à l'origine de capacités spécifiques très importantes [6]. Consti-

tués de métaux (Al, Bi, Zn, ...) ou métalloïdes (Si, Ge) au degré d'oxydation +0, ils fonctionnent à un potentiel faible ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}} < 1 \text{ V}$) compatible avec une utilisation en tant qu'électrode négative. Les plus largement étudiés en accumulateurs Li-ion conventionnels sont l'étain (Sn), le silicium (Si) et l'aluminium (Al) pouvant respectivement former les composés $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (capacité volumique de $726 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}_{\text{Sn}}$), $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($834 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}_{\text{Si}}$) et Li_9Al_4 ($268 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}_{\text{Al}}$). En pratique, ces matériaux souffrent essentiellement de variations volumiques très importantes au cours de l'insertion / désinsertion du lithium dans leur structure [7]. Ces changements s'accompagnent généralement d'une baisse de capacité induite par des pertes de contact particule / collecteur de courant au cours des cycles répétés d'expansion puis de retrait que subissent les matériaux mais aussi par une réactivité importante avec les électrolytes liquides.

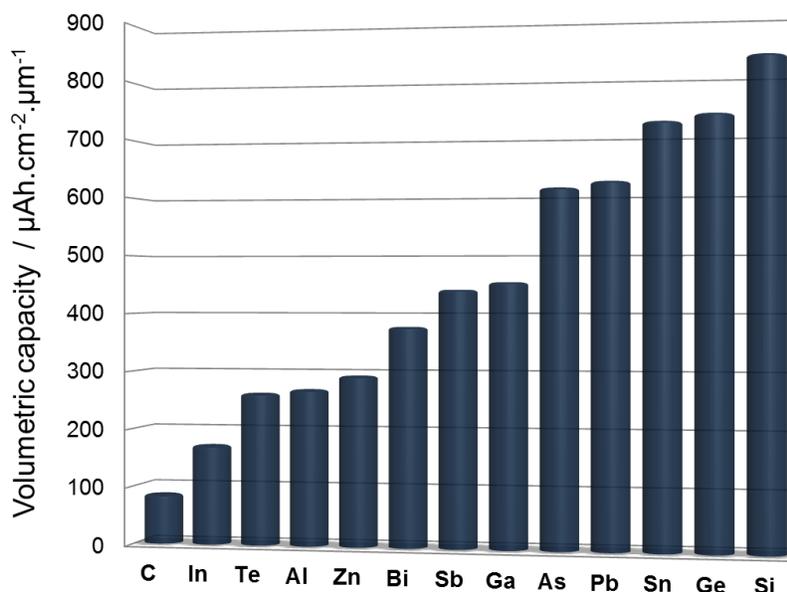


Figure I-6: Capacités volumiques (en rouge) et massiques (en vert) des principaux matériaux capables de former des alliages avec le lithium par voie électrochimique.

Afin de s'affranchir de ces limitations, des mélanges biphasés ont été imaginés pour confiner le matériau d'alliage dans une matrice ne réagissant pas avec le lithium. Certains auteurs ont en outre montré qu'ajouter un élément inactif dans un alliage pouvait augmenter les capacités volumiques de ces matériaux [8]. Pour compenser les variations volumiques de l'étain (+358% [9]) et du silicium (+280% [10]), l'effet « tampon » des matrices non réactives conductrices de type Ni [11-13], Co [14], Fe [15], Cu [16] ainsi qu'un alliage à mémoire de forme de type NiTi [17] a été

étudié, pour certaines sous forme de films minces, et ont prouvé une amélioration de la cyclabilité des alliages.

Le silicium pur, en particulier, a fait l'objet de recherches pour son intégration en tant qu'électrode négative de microbatteries Li-ion. Au laboratoire, des couches de silicium amorphe de 100 nm d'épaisseur ont montré en configuration Li-métal, une cyclabilité sur plus de 1500 cycles avec un rendement faradique de 99,99% [18]. Intégrées en microbatteries Li-ion dans un empilement Si (120 nm) / LiPON / LiTiO_yS_z , plus de 1200 cycles ont été réalisés à fort régime de courant ($i = 130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec une baisse de capacité de seulement $-0,015 \%\cdot\text{cycle}^{-1}$ [19].

I.B.2. Matériaux d'électrolyte

Un matériau d'électrolyte pour microbatterie doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Une résistance modérée (produit de la conductivité ionique par l'épaisseur), un nombre de transport du lithium élevé et une faible énergie d'activation à température ambiante ;
- Une très faible conductivité électronique afin de limiter les courants de fuite et l'autodécharge ;
- Une fenêtre de stabilité électrochimique large, l'utilisation de lithium métallique très réducteur à l'électrode négative lui impose d'être stable à 0 V face au couple Li^+/Li (en configuration Li métal) ;
- Une forte stabilité chimique puisque les électrodes et l'électrolyte sont en contact afin de limiter les réactions aux interfaces ;
- Une microstructure dense sans porosité pour garantir une conductivité ionique isotrope ainsi qu'une surface de contact maximale avec les matériaux d'électrode.

Toutes ces exigences peuvent être remplies par certains types d'électrolytes vitreux déposés en couches minces. Ils sont élaborés par PVD à partir de cibles contenant un formateur de réseau (P_2O_5 , SiO_2 , SiS_2 , B_2O_3 ,...), un modificateur de réseau (Li_2O , Li_2S) et éventuellement un sel de lithium (LiI , Li_2SO_4) [20]. La pulvérisation cathodique permet de réaliser la trempe nécessaire à l'obtention d'un verre.

En termes de conductivité ionique les verres les plus performants sont composés de sulfures. A titre d'exemple, les électrolytes de $B_2S_3-Li_2S-LiI$ ou plus récemment Li_2S-GeS_2 ont montré une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-3} S.cm^{-1}$ mais sont particulièrement instables vis-à-vis de l'humidité de l'air [21-23].

De ce fait, les électrolytes étudiés pour une intégration en microbatteries sont essentiellement basés sur des verres d'oxydes. La technique de pulvérisation cathodique permet de nitrurer les électrolytes en utilisant de l'azote dans le gaz de décharge. Les oxynitrures obtenus de cette façon présentent globalement une meilleure conductivité ionique que les oxydes dont ils sont issus [24].

Historiquement les premiers électrolytes vitreux pour microbatteries obtenus ont été synthétisés à partir de cibles de composition $xLiBO_2.(1-x)Li_2SO_4$ dont la conductivité ionique intéressante est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} S.cm^{-1}$ [25]. Dans les années 1990 les travaux de Bates *et al.* [1], développant le concept de couches minces oxynitrurées initié dans les années 1980 par les travaux de Day [26, 27] et Marchand [28] sur des verres massifs, ont abouti à la découverte du LiPON dont les caractéristiques représentent un bon compromis entre une conductivité ionique plutôt faible de $3,3 \cdot 10^{-6} S.cm^{-1}$ ($E_a=0,54 eV$) au maximum pour une composition $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,47}$ [29] et une excellente stabilité chimique. Autre oxynitrure récemment étudié, le LiSiPON, verre constitué de deux formateurs afin d'obtenir un effet de synergie, préparé à partir d'un matériau $xLi_2SiO_3.(1-x)Li_3PO_4$ a permis d'obtenir des valeurs de conductivité ionique allant jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-5} S.cm^{-1}$ [30]. Enfin un électrolyte élaboré uniquement à partir Li_2SiO_4 pulvérisé en atmosphère réactive d'azote, le LiSON permet d'atteindre une conductivité ionique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} S.cm^{-1}$ [31].

I.B.3. Matériaux d'électrode positive

La plupart des matériaux étudiés jusqu'ici pour une éventuelle intégration en microbatteries au lithium (ou Li-ion) sont issus des recherches menées sur les matériaux d'électrode positive d'accumulateurs massifs conventionnels. Ceci s'explique avant tout par une connaissance déjà approfondie des propriétés de ces matériaux mais ne se justifie pas systématiquement, compte tenu des spécificités des microbatteries (tensions délivrées, capacité volumique). Aussi, du fait de leur préparation sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique, les caractéristiques

structurales, physiques (conductivité) et électrochimiques peuvent différer des composés massifs. Aussi, l'utilisation d'un électrolyte solide (LiPON) permet d'envisager des composés incompatibles avec les électrolytes liquides généralement utilisés.

La majorité des électrodes positives de microbatteries sont des matériaux d'intercalation qui réagissent de manière topotactique vis-à-vis de l'insertion de lithium (celle-ci se fait sans changement de la structure du matériau). Ces réactions d'insertion/extraction du Li s'accompagnent de variations volumiques très limitées ce qui représente un avantage pour éviter les contraintes mécaniques au sein des microbatteries et ainsi préserver leur intégrité. Cependant, avec ce type de mécanisme le nombre d'ions lithium insérés par métal de transition est faible, le plus souvent inférieur à 1 ($x_{\text{Li}} \leq 1$) par métal de transition, ce qui limite la capacité volumique des matériaux. D'où la nécessité de réaliser des dépôts épais pour les matériaux présentant une bonne conductivité électronique, donc coûteux (relatif au temps de procédé) pour atteindre une capacité surfacique suffisante.

On retrouve parmi les matériaux couramment étudiés, des oxydes mais aussi des sulfures (et oxysulfures) de métaux de transition dont les quatre plus performants sont listés ci-dessous :

- TiS₂ :

Dans les années 1970, le disulfure de titane a été un des premiers matériaux d'intercalation du lithium à être étudié comme électrode positive d'accumulateur massif [32, 33]. Sous forme cristallisée, il s'agit d'un composé de structure lamellaire composé de feuillets d'octaèdres de TiS₆ ayant des arêtes communes. Un ion lithium peut être inséré par unité formulaire TiS₂ selon une réaction au cours de laquelle le titane au degré d'oxydation +IV est réduit en Ti³⁺ :



Plus tard, dans les années 1980, lors de l'avènement des microbatteries au lithium, il devient le premier matériau à être envisagé pour l'électrode positive de ces dispositifs [34]. Afin de conserver le mécanisme originel d'intercalation du lithium entre les feuillets, les premières tentatives se sont focalisées sur des dépôts de TiS₂ par CVD pour obtenir des couches minces cristallisées quasi-stœchiométriques [35]. Des capacités de l'ordre de 80% de la capacité théorique ($77 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) ont été reportées pour ces films. D'autres méthodes d'élaboration par pulvérisation cathodique ont été ensuite employées, à partir de Ti métal sous atmosphère de H₂S [36] ou bien de

à partir de cibles de TiS_2 sous plasma d'argon. Des couches minces amorphes de TiO_yS_z sont alors systématiquement obtenues. L'incorporation d'oxygène provient de la contamination de la chambre de dépôt et de la cible (eau adsorbée) et de la forte affinité du titane – oxygène. La réaction $2\text{S}^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{S}_2)^{2-} + \text{O}^{2-}$ permet aux paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ de participer au processus redox lors de l'insertion du lithium et ainsi d'augmenter la capacité spécifique des couches minces. Ces dépôts ne nécessitent pas de recuit pour être électrochimiquement actifs et ont pu fournir une capacité spécifique de près de $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ à des régimes de courant relativement élevés sur une fenêtre de potentiel située dans la gamme (1 ; 3) V vs Li^+/Li [37].

Récemment, ces matériaux ont pu être préparés sous forme lithiée par PVD à partir d'une cible constituée d'un mélange ternaire Li-Ti-S pour une utilisation en configuration de microbatterie Li-ion. Ainsi, une excellente stabilité en cyclage a pu être obtenue pour des empilements $\text{Li}_{1.2}\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{2.1} / \text{LiPON} / \text{Si}$. Ces cellules ont également montré une très bonne tolérance aux sollicitations en puissance [19]. Il est à noter que les matériaux de cible lithiés n'ont jamais été caractérisés structurellement ou même électrochimiquement sous leur forme massive.

Malgré cela, la plupart des microbatteries actuelles intègrent un matériau d'électrode positive fonctionnant à haut potentiel permettant de stocker une plus grande quantité d'énergie à masse déposée identique. Pour des applications nécessitant de telles propriétés, trois composés en particulier ont été étudiés LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et V_2O_5 .

- *LiCoO₂*:

Il s'agit également d'un composé lamellaire dans lequel le lithium est situé dans les sites octaédriques entre les feuillets d'oxyde de cobalt CoO_2 . Bien que ce matériau nécessite un recuit à haute température ($> 400^\circ\text{C}$) pour être bien cristallisé afin d'insérer/extraire le lithium réversiblement, c'est le matériau le plus usité à l'heure actuelle [38]. Il possède de nombreux avantages dont, en premier lieu, une conductivité électronique de type métallique ($\cong 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ce qui autorise l'utilisation de films très épais pour augmenter la capacité surfacique de l'électrode positive [39]. De plus, le développement des dépôts par pulvérisation cathodique a permis d'optimiser l'orientation des feuillets afin de maximiser la diffusion du lithium [40, 41]. Il s'agit également d'un matériau peu réactif vis-à-vis de l'air. La stabilité de ce matériau en cyclage est exceptionnelle, plus de 10000 cycles pouvant être réalisés dans certaines conditions. Cependant,

la réaction est limitée par l'échange réversible de moins d'un ion lithium par métal de transition, ce qui limite en pratique la capacité volumique à $69 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

- LiMn_2O_4 :

La première utilisation de ce matériau en microbatterie s'est faite durant la même décennie que celle de l'oxyde de cobalt. Basé lui aussi sur un mécanisme d'intercalation, fonctionnant à haut potentiel (4 V vs Li^+/Li), LiMn_2O_4 nécessite d'être bien cristallisé pour réagir réversiblement avec le lithium [42-45]. Son intérêt réside dans la diffusion très rapide du lithium dans toutes les directions, il n'est donc pas soumis aux limitations d'orientation préférentielle comme LiCoO_2 . Les améliorations successives apportées au dépôt par pulvérisation cathodique du système ternaire Li-Mn-O à partir d'une cible de LiMn_2O_4 ont permis d'abaisser la température de recuit post-dépôt à 400°C en conservant de bonnes propriétés électrochimiques [42]. Il est cependant difficile de garantir une bonne reproductibilité dans les compositions des films déposés avec ce matériau, une phase de spinelle surlithié de formule $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ est généralement obtenue [46, 47]. Là encore, la capacité volumique du matériau est limitée, de l'ordre de $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

- V_2O_5 :

Parallèlement à tous ces matériaux, l'oxyde de vanadium V_2O_5 a été étudié car ne nécessite aucun recuit après dépôt pour être cyclé en microbatterie, le film étant obtenu cristallisé ou amorphe suivant les conditions de dépôt [48, 49]. Ce matériau présente une capacité théorique importante permise par l'insertion de 3 ions Li^+ par unité formulaire de $440 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (ou $232 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) dans la fenêtre (1,5 ; 3,8) V vs Li^+/Li . Malgré une structure cristalline du matériau cristallisé favorable au déplacement des ions Li^+ , l'oxyde de vanadium est limité en pratique par un coefficient de diffusion du lithium dans le composé relativement faible (variant de $1,7\cdot 10^{-12} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à $5,8\cdot 10^{-15} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ suivant le taux d'insertion de lithium [50]). Les régimes de courant appliqués pour le cyclage en microbatterie restent donc généralement faibles. De plus l'insertion de lithium induit des transformations structurales dans le matériau cristallisé et provoque une fatigue anticipée et donc des performances limitées. Une forte diminution de la capacité réversible au premier cycle est généralement reportée [51, 52]. Bien que des améliorations aient été apportées par l'ajout de dopants conducteurs tels le fer et l'argent [53-55], la capacité atteinte reste modérée (bien que supérieure à celle du LiCoO_2) autour de $120 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ [51]. Le matériau

déposé sous forme amorphe ne souffre pas ces limitations. En réalité, le principal inconvénient de ce matériau est la forte toxicité de l'oxyde de vanadium qui empêche son développement à grande échelle.

Ces quatre matériaux ne sont bien évidemment pas les seuls à avoir été étudiés en tant qu'électrode positive de microbatteries à haut potentiel mais se sont révélés être les plus performants, soit en termes de capacité spécifique ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) soit en termes de cyclabilité à de forts régimes de courants. Le Tableau I-2 ci-après, issu d'un travail de revue de Zhou *et al.*, résume les principaux matériaux à avoir été étudiés. Ces derniers sont généralement dérivés des quatre matériaux précédemment décrits [56]. La plupart de ces études ont été faites en configuration Li-métal avec des oxydes lamellaires de métaux de transition. Citons à titre d'exemple des travaux récents sur des matériaux polyanioniques de type LiCoPO_4 [57], LiMnPO_4 [58] ou encore LiFePO_4 [59-61]. Ces choix de matériaux ne se justifient pas vraiment puisque, bien qu'envisagés en accumulateurs massifs pour leur faible coût et leur utilisation stabilité thermique, ces composés ont des conductivités électroniques et des capacités spécifiques insuffisantes pour une utilisation en microbatterie.

Cathode	Anode	Reversible capacity	Current	Voltage range (vs. Li^+/Li) (V)
LiCoO_2	Li	$170 \pm 10 \text{ mAh g}^{-1}$	0.1 mA cm^{-2}	3.0–4.4
LiNiO_2	Li	$37 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$10 \mu\text{A cm}^{-2}$	2.0–4.2
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	Li	$60.2 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$10 \mu\text{A cm}^{-2}$	2.2–4.2
$\text{Li}_2\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$	Li	$60 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$7 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–3.5
LiCoO_2	$\text{Si}_{0.7}\text{V}_{0.3}$	$56 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	N/A	2.0–3.9
LiMn_2O_4	V_2O_5	$10 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$2 \mu\text{A cm}^{-2}$	0.3–3.5
$\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$	Li	$52 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$30 \mu\text{A cm}^{-2}$	3–5.5
LiCoPO_4	Li	$11 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	C/15	3.5–5.2
$0.5\text{Ag}:\text{V}_2\text{O}_5$	Li	$55 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$7 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–3.5
LiCoO_2	SnO	$9.5 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$44 \mu\text{A cm}^{-2}$	0.7–3
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Li	76 mAh g^{-1}	C/10	3.0–4.4
MoO_3	Li	$140 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	0.7 mA cm^{-2}	1–3.5
LiCoO_2	Li	$55.4 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$10 \mu\text{A cm}^{-2}$	3.0–4.2
LiMn_2O_4	V_2O_5	$13.75 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$	0.3–3.5
LiCoO_2	SnO	$9.0 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$4.4 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–3.0
LiMn_2O_4	SnO	$1.5 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$4.4 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–3.0
FePO_4	Li	$21 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.5–4.0
FePON	Li	$63 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.5–4.0
$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$	Li	$56 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$14 \mu\text{A cm}^{-2}$	3.0–4.2
$\text{LiCo}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	Li	$50 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$14 \mu\text{A cm}^{-2}$	3.0–4.2
LiMn_2O_4	Nb_2O_5	$60 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$1.95 \mu\text{A cm}^{-2}$	0.3–3.5
LiCoO_2	Li	$40.3 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$20 \mu\text{A cm}^{-2}$	2.5–4.3
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	Li	$78 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	2.0–4.8
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4\text{-ZrO}_2$	Li	$53 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	2.0–4.8
TiO_2	Li	$19 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$5 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–3.0
CuWO_4	Li	$70 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$14 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–4.0
$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$	Li	$56 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.0–4.0
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	SnO	$19.2 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	N/A	0–3
Bi_2WO_6	Li	$40 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	$28 \mu\text{A cm}^{-2}$	1.5–4.0
LiCoO_2	Li	$7.8 \mu\text{Ah cm}^{-2}$	$44 \mu\text{A cm}^{-2}$	3.0–4.4
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	Li	$30 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	N/A	3.0–5.0

Tableau I-2: Principales configurations de microbatteries étudiées ces dix dernières années selon Zhou *et al.*

I.C. Matériaux pour une nouvelle génération de microbatteries

I.C.1. Cahier des charges

Le cahier des charges des microbatteries est en perpétuelle mutation, d'une part car les propriétés des dispositifs (circuits intégrés) auxquels elles doivent fournir de l'énergie évoluent rapidement et d'autre part car l'éventail des applications pour les microsources d'énergie aussi ne cesse de s'élargir.

L'introduction en microélectronique des nouvelles technologies CMOS (Complimentary Metal Oxide Semiconductor) a drastiquement fait chuter les tensions d'alimentation des circuits. La Figure I-7 montre ainsi que les tensions à fournir sont de l'ordre de 1 V en 2015, quand elles étaient de plus de 2 V il y a une dizaine d'années. Afin d'éviter l'ajout de composants pour adapter les tensions délivrées, l'objectif est d'adapter le potentiel de fonctionnement des microbatteries en choisissant un couple électrode positive / électrode négative adapté. Par ailleurs, l'abaissement de la tension des microbatteries rend plus aisé leur couplage avec des systèmes de récupération de l'énergie (photovoltaïque, thermoélectrique, piézoélectrique) dont les tensions nominales sont en général assez faibles.

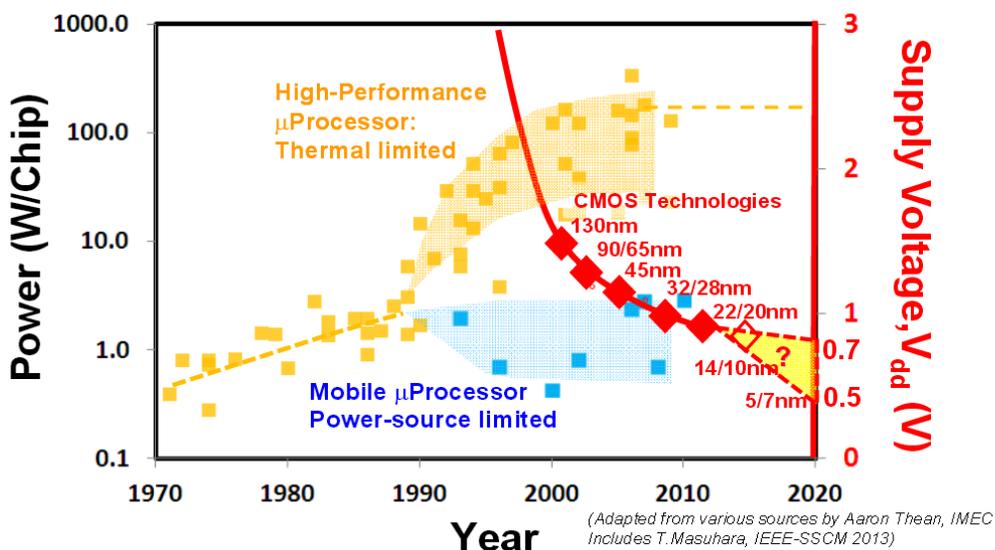


Figure I-7: Evolution des tensions et puissances délivrées aux semiconducteurs selon leur technologie en fonction des années.

Ainsi, les matériaux qui vont être analysés dans cette étude auront, dans une configuration de microbatterie au lithium, un potentiel moyen en fonctionnement se situant à environ 1,5 V vs Li^+/Li . Il convient aussi de noter que le processus de sélection des matériaux diffère de celui connu pour les accumulateurs massifs conventionnels. Dans le cas des microbatteries, nous avons vu que les critères de performance généralement utilisés, notamment les densités massiques d'énergie et de puissance, ne sont pas pertinents. Aussi, le défi le plus important pour les acteurs industriels du domaine est de faire diminuer le coût de revient d'une microbatterie produite. En ce sens, le prix du matériau déposé (matériau de la cible de pulvérisation) importe peu au vu des quantités utilisées et du coût du procédé (machines de dépôts, environnement salle blanche) Par ailleurs, l'évolution du marché va vers un accroissement des capacités surfaciques stockées dans les microbatteries au-delà de $500 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour satisfaire ces deux critères, *i.e.* obtenir une forte capacité surfacique pour des films relativement minces, une augmentation de la capacité volumique des matériaux est nécessaire, il devient alors indispensable de considérer de nouveaux types de mécanisme d'insertion du lithium pour les matériaux d'électrode positive.

I.C.2. Sélection des matériaux

Les travaux de cette thèse sont dédiés à l'étude de nouveaux matériaux pour des microbatteries de nouvelle génération, utilisables en configuration Li-métal et le cas échéant Li-ion. Deux critères ont été prépondérants pour leur sélection :

- Une forte capacité volumique ($> 100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)
- Un fonctionnement à un potentiel moyen en décharge de 1,5 V vs Li^+/Li

Comme le montre la Figure I-8, les matériaux réagissant par un mécanisme de conversion avec le lithium apparaissent d'emblée comme des candidats intéressants puisqu'ils combinent les deux critères sélectionnés.

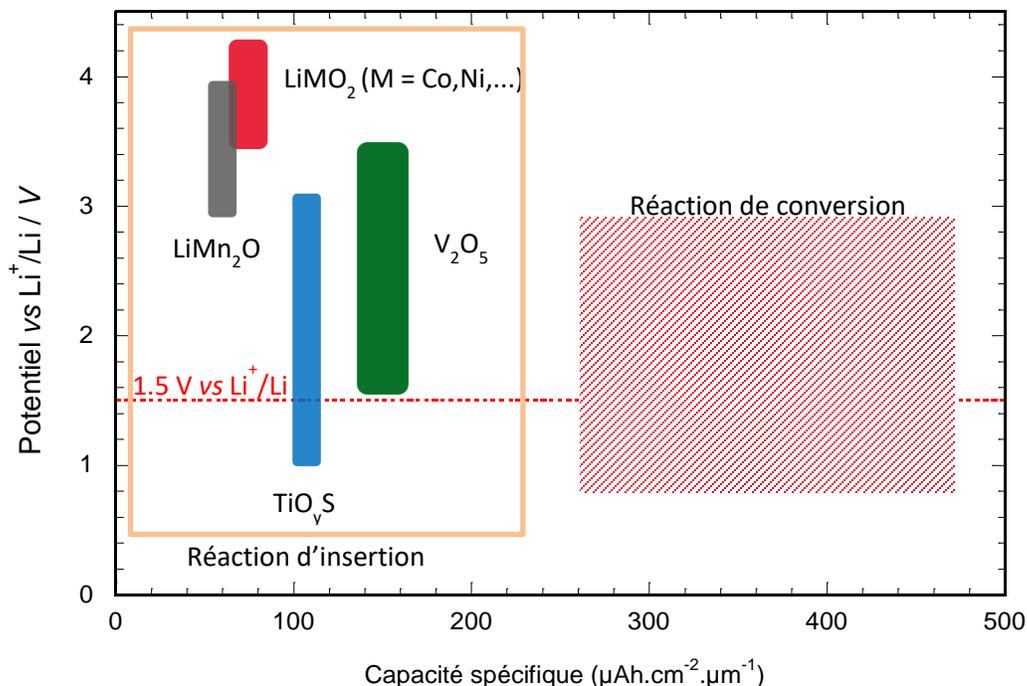


Figure I-8: Potentiel de fonctionnement des matériaux d'électrode positive de microbatterie en fonction de la capacité spécifique et du type de mécanisme de réaction électrochimique avec le lithium

I.D. Matériaux de conversion

I.D.1. Mécanisme réactionnel

Les matériaux réagissant avec le lithium selon un mécanisme de conversion (par extension : matériaux de conversion) sont assez rarement évoqués pour leur utilisation en microbatteries, malgré leur capacité volumique exceptionnellement élevée. En effet, ils ont longtemps été considérés comme des matériaux peu intéressants car leur potentiel moyen de fonctionnement est à la fois trop élevé pour un matériau d'électrode négative et trop faible pour un matériau d'électrode positive. Largement utilisés dans des piles (cellules électrochimiques non rechargeables) pendant plusieurs décennies avec des couples tels que FeS_2/Li ou CuO/Li , la preuve de la réversibilité de ce type de mécanisme à température ambiante n'a été apportée que très récemment au début des années 2000 par Leroux *et al.* [62] ainsi que Poizot *et al.* [63].

Ces composés non lithiés présentent généralement une composition chimique relativement simple ; ce sont des oxydes, sulfures, fluorures, de métaux de transition (M) dont la formule peut

s'écrire M_aX_b (où $X = O, S, F, P, N, H$ et a, b sont des entiers). La réaction d'insertion du lithium dans ces composés s'écrit alors :



où $n = 2..6$

Lors de cette réaction, le métal de transition du matériau est réduit au degré d'oxydation 0. Le métal formé se retrouve alors dispersé, sous forme d'agrégats généralement nanométriques (de quelques dizaines d'angström cubes \AA^3), dans une matrice amorphe de type Li_nX composée de l'anion du matériau initial et de lithium (Figure I-9). La réduction des ions métalliques permet l'insertion dans le matériau d'un grand nombre de Li par unité formulaire M_aX_b (de 2 à 6), suivant le degré d'oxydation initial du métal et la participation éventuelle de l'anion aux processus d'oxydo-réduction. La capacité volumique des matériaux réagissant suivant ce mécanisme très élevée représente un atout incomparable de ces matériaux. Cette capacité élevée s'accompagne cependant de variations volumiques importantes à l'origine du broyage électrochimique du matériau responsable d'une mauvaise cyclabilité à long terme pour ces matériaux.

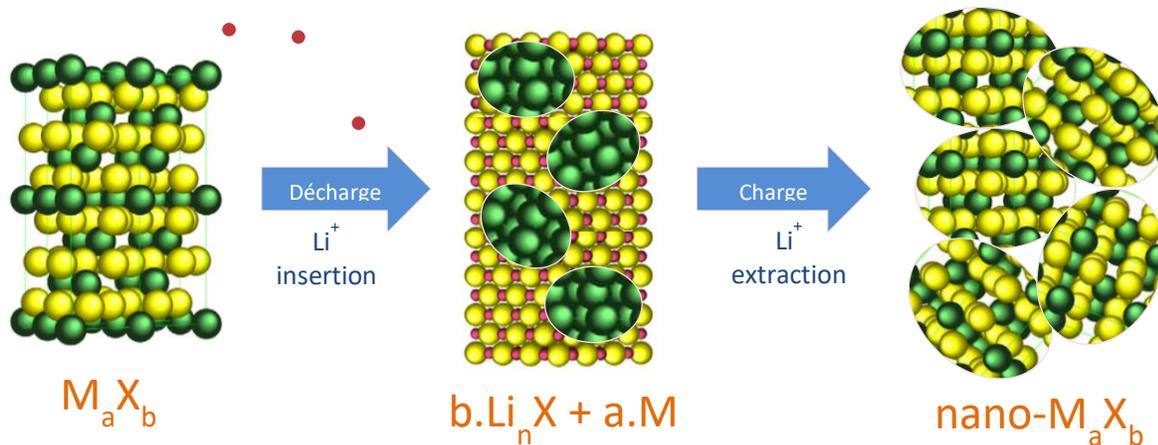


Figure I-9 : Schéma du mécanisme de conversion

Lors de la première oxydation (charge), la réactivité exacerbée des matériaux présents sous forme nanométrique permet d'extraire réversiblement le lithium : la percolation électronique est assurée par les nanoparticules métalliques [64] malgré les propriétés isolantes électroniques de la matrice Li_nX . Lors de cette étape, la microstructure du matériau initial n'est pas recouverte, on assiste à un broyage électrochimique de la matière active (lié aux variations volumiques). Le ma-

tériau actif non lithié se retrouve alors sous forme de nanoparticules finement divisées, à l'instar des nanoparticules métalliques formées durant la première réduction [65].

Il est à noter que contrairement aux matériaux d'intercalation, ce mécanisme ne se fait pas de manière topotactique : il implique la rupture de liaisons chimiques M-X et la diffusion à grande distance de toutes les espèces du composé. Selon la diffusivité des espèces métalliques, la taille des agrégats de métaux en fin de réduction peut varier favorisant ou non la percolation électronique et donc la réversibilité des réactions. Un agrégat de grande taille (forte diffusivité) peut être à l'origine d'une moins bonne réversibilité des réactions électrochimiques comme pour le cas du cuivre dans CuF_2 [64].

I.D.2. Comportement électrochimique

Un plateau marqué en première décharge

Les réactions de conversion et de « dé-conversion » sont associées à des plateaux de potentiel. En effet, la présence simultanée de plusieurs phases dans le matériau d'électrode implique que la totalité des réactions d'insertion / extraction du lithium se déroule à un potentiel constant. A partir de deuxième cycle, la décharge se fait à un potentiel différent (plus élevé) de la première et s'accompagne d'un plateau moins marqué (Figure I-10). Ceci s'explique par la nanostructuration du matériau qui a lieu au cours du premier cycle : les sites de surface représentent alors une grande partie des sites réactionnels (jusqu'à 50% des atomes sont en surface pour des nanoparticules de 5 nm [63]), il y a donc une grande distribution de types de sites. Il en résulte une large distribution de potentiel à laquelle les ions lithium viennent réagir avec le matériau et de fait la disparition du plateau.

- *Une capacité en première décharge supérieure à la capacité théorique à bas potentiel*

Fréquemment, en première réduction, un nombre d'ions lithium supérieur à la quantité théorique nécessaire pour réduire le métal peut être introduit dans le matériau. Comme le montre la Figure I-10, ce phénomène se traduit par une pente douce en fin de réduction. Plusieurs explications ont été avancées sans faire l'unanimité, d'une part une forte réactivité du matériau réduit nanostructuré vis-à-vis de l'électrolyte liquide [66, 67] et d'autre part, un stockage capacitif inter-

facial au niveau des zones de contact entre nanoparticules métalliques et matrice Li_nX [68], bien que ce raisonnement ait été réfuté par Ponrouch *et al.*[69] montrant que la capacité théoriquement attribuable à ce phénomène est très faible et inférieure à ce qui est observé expérimentalement.

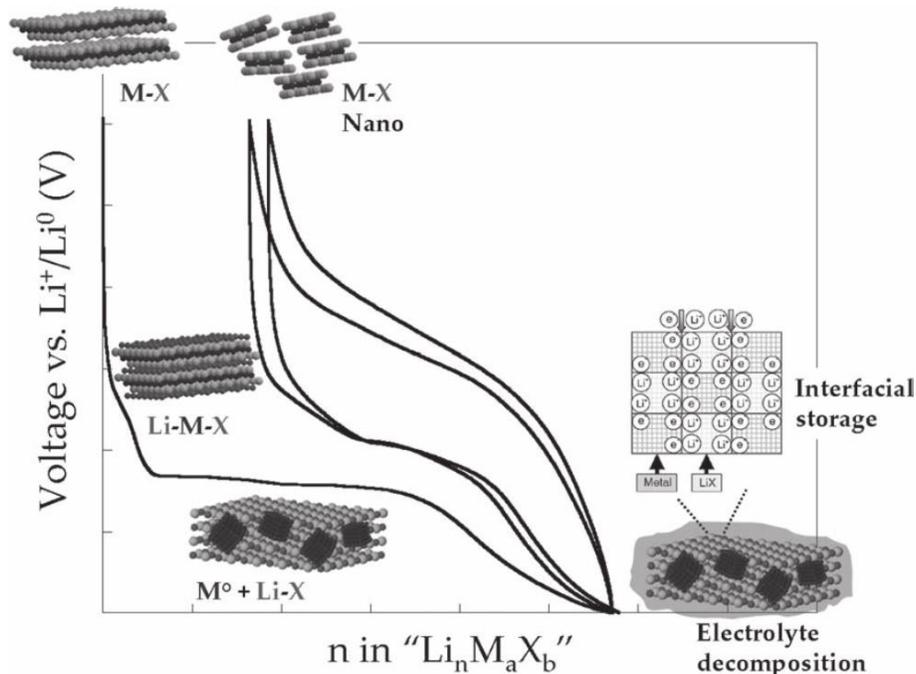


Figure I-10: Allure typique de l'évolution de la tension en fonction du taux d'insertion du lithium pour un matériau de conversion en électrolyte liquide.

- Une forte hystérésis de potentiel entre charge et décharge

Lorsque ces matériaux sont cyclés en demi-cellules face au lithium à courant constant, une forte hystérésis est observée quelle que soit la densité de courant appliquée, allant de 400 mV à 1000 mV et à l'origine d'un mauvais rendement énergétique pour ces matériaux. Les calculs thermodynamiques réalisés pour ces phases montrent qu'une surtension significative doit être appliquée par rapport à la force électromotrice théorique de la cellule pour effectivement déclencher la première réaction de conversion. Comme le montre la Figure I-12, au cours des cycles suivants cette valeur de surtension diminue du fait de la nanostructuration du matériau en fin de charge [70]. Dans ces matériaux, l'insertion réversible de lithium s'accompagne de la rupture des liaisons M-X pour former des liaisons M-M et Li-X , ce phénomène est semble-t-il à l'origine de l'hystérésis. Une autre hypothèse avancée est que le chemin réactionnel emprunté est potentiellement différent entre la charge et la décharge [71, 72].

De plus, pour ces composés, il a été clairement mis en évidence que la nature de l'anion et du cation [73] influence le potentiel auquel se fait la réaction de conversion. Il semble que plus le numéro atomique de l'élément de transition augmente, plus ce potentiel de réduction est élevé (Figure I-11). Bien que cela ne soit qu'une tendance non quantifiable, il apparaît de plus que la valeur d'hystérésis est d'autant plus forte que la liaison M-X est ionique (Figure I-12).

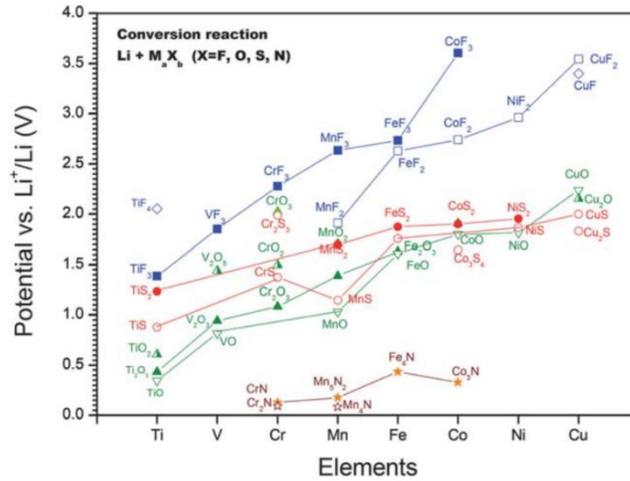


Figure I-11: Valeurs de tension de circuit ouvert calculées pour différents cations de matériaux réagissant selon un mécanisme de conversion avec le lithium d'après Zu *et al.*

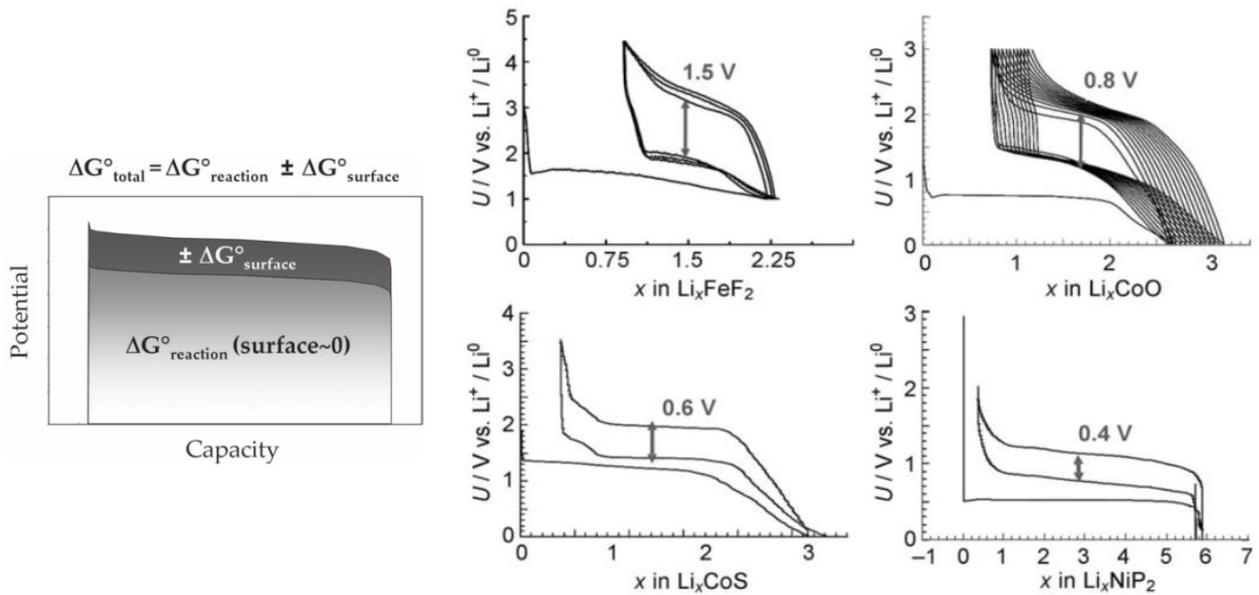


Figure I-12: (a) Différence de potentiel entre une première décharge et un matériau ayant déjà effectué un cycle. (b) Comparaison des valeurs d'hystérésis pour différents type de liaison M-X (X = F, O, S, P).

- Influence de la microstructure

L'engouement suscité par les matériaux de conversion dans les années 2000 est liée à la mise en évidence par Poizot *et al.* [63] puis par Larcher *et al.* [74, 75] du gain de réversibilité obtenu par la nanostructuration des matériaux. Jusqu'alors leur utilisation avait été confinée aux systèmes de stockage primaire (pile) du fait de leur grande capacité volumique qu'on pensait irréversible à température ambiante. Ces travaux ont montré qu'une nanostructuration préalable du matériau ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) avant sa mise en forme dans une électrode pouvait grandement améliorer sa tenue en cyclage (Figure I-13).

La réalisation d'électrodes en couches minces pour microbatteries laisse entrevoir la possibilité d'obtenir un comportement électrochimique totalement réversible. D'une part, la technique de pulvérisation cathodique utilisée conduit très souvent à une nanostructuration du matériau. D'autre part, l'utilisation de LiPON doit permettre de limiter les réactions interfaciales parasites [76].

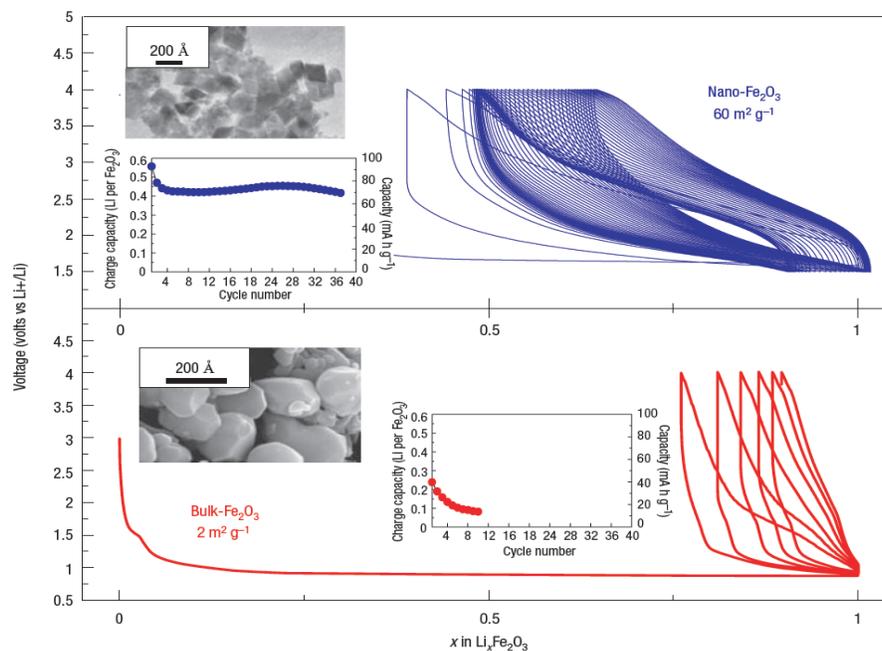


Figure I-13: Différence de comportement en cyclage galvanostatique entre pour l'oxyde de fer Fe_2O_3 initialement nanostructuré et le même matériau de taille micrométrique d'après Larcher *et al.*.

I.D.3. Les matériaux de conversion en accumulateurs au lithium

I.D.3.a. Oxydes de métaux de transition

Chronologiquement, ce sont les premiers à avoir été étudiés, tout d'abord comme électrode négative pour accumulateurs Li-ion conventionnels. En pratique il s'avère qu'ils doivent être chargés au-dessus de 3V pour fonctionner réversiblement. Ces composés souffrent généralement d'un rendement faradique η supérieur à 100% ($\eta = Q_d/Q_c$) soulignant la forte capacité irréversible au premier cycle [63, 70, 76, 77]. La grande résistance au transfert de charges induit de plus une limitation importante de la capacité échangée à forts régimes de courant [78].

Les oxydes de fer de type Fe_2O_3 ont été parmi les premiers à avoir été étudiés dans les années 1980, pour des accumulateurs à haute température (400°C) [79] suite aux études similaires menées sur la pyrite de fer FeS_2 . En électrolyte liquide, à température ambiante, près de 100 cycles ont été réalisés avec une capacité réversible supérieure à 900 mAh.g^{-1} [80, 81]. Les oxydes de cobalt, de leur côté, sont les plus étudiés parmi les matériaux de conversion grâce à leur excellente cyclabilité [63]. Plus de 250 cycles avec une capacité d'environ 500 mAh.g^{-1} [67] peuvent être réalisés avec CoO mais ce dernier a été peu à peu supplanté par Co_3O_4 dont la synthèse est maîtrisée. L'utilisation de ce matériau a permis d'atteindre comme pour CoO une capacité réversible de l'ordre de 800 mAh.g^{-1} [82-84]. Cependant au fil du cyclage, l'oxyde Co_3O_4 n'est pas reformé et progressivement remplacé par l'oxyde CoO [85].

Bien qu'envisagés pour des accumulateurs tout-solide massifs, seul l'oxyde de cuivre CuO a été étudié en microbatterie tout-solide [86-88]. En pratique la capacité spécifique de ces matériaux reste limitée à environ 200 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (426 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ en théorie) et est associée à une hystérésis très importante de près de 1000 mV [89].

I.D.3.b. Sulfures de métaux de transition

Largement étudiés par Rouxel *et al.*, ces composés peuvent être séparés globalement, en deux catégories : les sulfures lamellaires (2D) et les sulfures tridimensionnels suivant la nature du métal de transition (gauche ou droite du tableau périodique) [90]. Les sulfures lamellaires interca-

lent le lithium (topotactique) tandis que les seconds réagissent en volume avec ruptures de liaisons chimiques entre métaux de transition et ions sulfures, suivant un mécanisme de conversion.

Parmi ces derniers, on distingue les monosulfures de métaux de transition de type FeS, NiS, CoS ou encore ZnS, et les disulfures cristallisant dans une structure de type pyrite FeS₂, CoS₂, NiS₂ mais aussi RuS₂. Tous ces composés ont montré une capacité à insérer réversiblement du lithium, nous allons dans la suite nous intéresser à l'état de l'art concernant ces matériaux.

1.D.3.b.i. La pyrite de fer FeS₂

La pyrite de composition Fe²⁺(S₂)²⁻, peut insérer jusqu'à 4 ions lithium par unité formulaire avec une capacité massique très importante de 894 mAh.g⁻¹ (contre seulement 170 mAh.g⁻¹ pour Li_x-CoO₂ avec 0,5 ≤ x ≤ 1). C'est composé bon marché peu ou pas toxique. Le mécanisme généralement accepté de la réaction électrochimique globale avec le lithium est :



La première réduction s'effectue à un potentiel moyen de 1,6 V vs Li⁺/Li ce qui confère au système Li/FeS₂ une énergie massique plus de deux fois supérieure à celle du système Li-CoO₂/graphite couramment employé dans les accumulateurs Li-ion (théoriquement 1273 Wh.kg⁻¹ contre 580 Wh.kg⁻¹). Au cours de cette réaction, le soufre sous forme de paires disulfures est réduit en S²⁻ puis le fer (Fe²⁺ → Fe⁰) est réduit selon un mécanisme de conversion pour former Fe et Li₂S. Grâce à la participation combinée des anions et des cations au processus d'oxydo-réduction, FeS₂ possède une capacité volumique exceptionnelle de 435 μAh.cm⁻².μm⁻¹.

Malgré ses avantages, la pyrite de fer n'a jamais atteint le stade de la commercialisation en accumulateurs Li-ion pour le grand public, son utilisation restant confinée aux piles non rechargeables ou aux accumulateurs Li-ion rechargeables fonctionnant à très haute température [91, 92]. Tout d'abord, la pyrite naturelle n'est pas lithiée et doit donc être cyclée face à une contre-électrode contenant du lithium (Li métallique ou alliage à base Li). De plus, on observe une dégradation très importante du matériau lors du cyclage électrochimique en électrolyte liquide. Lors de la décharge, la pyrite est réduite à l'état de fer élémentaire Fe⁰ et de Li₂S. Lors de la charge successive sont formés des polysulfures de lithium Li₂S_n (n ≥ 2) très solubles dans les électrolytes organiques généralement utilisés. La dissolution puis la décomposition par les électrolytes carbonatés de ces espèces est ainsi à l'origine de la diminution rapide de capacité de

l'accumulateur. Les fortes variations volumiques +190% (en théorie) lors de l'insertion / désinsertion du lithium dans la positive sont également responsables de la forte irréversibilité en cyclage [70].

Enfin, le système ternaire Li-Fe-S très complexe [93], est le siège de changements structuraux fréquents suivant l'avancement de la réaction et la température. Les mécanismes d'insertion / extraction du lithium dans la pyrite, bien qu'intensément étudiés, restent toujours non élucidés. Ils seront détaillés dans le chapitre consacré à ce matériau.

I.D.3.b.ii. Monosulfures de métaux de transition

Parmi ces sulfures simples de métaux de transition, on retrouve trois composés principaux FeS, CoS, et NiS qui ont été envisagés comme électrodes négative d'accumulateurs conventionnels. Bien qu'on parle de monosulfures pour ces matériaux, il s'agit d'un abus de langage employé pour les distinguer des disulfures de structure pyrite (FeS_2) ou de type lamellaire (TiS_2). On retrouve en effet de nombreuses compositions possibles pour chaque métal de transition ; par exemple pour le fer existent les compositions FeS, Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , ou la pyrrhotite Fe_{1+x}S ($x < 1$). Quoiqu'il en soit, les monosulfures sont capables d'insérer jusqu'à deux ions Li^+ par métal de transition, ce qui leur confère des capacités volumiques supérieures à $250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Ces matériaux réagissent via un mécanisme de conversion avec le lithium. Contrairement au disulfure de fer FeS_2 , dans ces matériaux, l'anion (S^{2-}) déjà réduit ne participe pas à la réaction électrochimique.

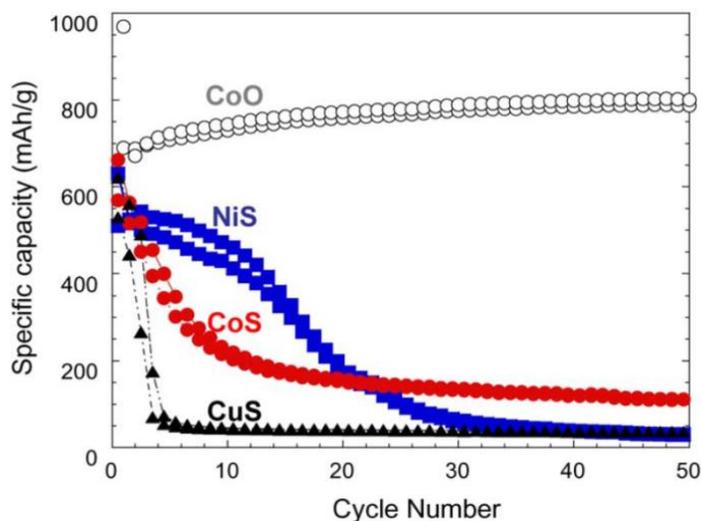


Figure I-14: Evolution de la capacité en cyclage de sulfures de métaux dont Co_9S_8 et NiS d'après Débart *et al.*

Dans le cas du fer, les premières configurations de cellule étudiées étaient destinées aux applications à très haute température avec des électrolytes de sels alcalins fondus [94, 95]. Depuis lors, peu d'études ont vu le jour notamment à cause de la faible cyclabilité en électrolyte liquide. Les sulfures de nickel et cobalt ont, eux, été étudiés après les années 2000, par Poizot *et al.*[63] notamment. Malgré de nombreuses tentatives pour améliorer leur comportement électrochimique, ces matériaux restent assez peu utilisés en accumulateurs massifs. En effet, leurs performances (Figure I-14) et les conditions opératoires qu'ils nécessitent restent limitées et limitantes par rapport aux matériaux d'électrode négative couramment employés (*e.g.* graphite).

I.E. Démarche expérimentale

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la préparation par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence de films minces de sulfures de métaux de transition capables de réagir avec le lithium en microbatterie tout-solide. Les couches minces, après une optimisation des conditions de dépôt, ont été systématiquement caractérisées pour déterminer leur structure, leur morphologie et leur composition. La vérification de l'aptitude des sulfures déposés en couches minces à insérer du lithium a été évaluée en électrolyte liquide. En dernier lieu, le comportement électrochimique (mécanismes, réversibilité des réactions et performances) des microbatteries Li / LiPON / M_xS_y a été étudié. Dans un souci de clarté de l'exposé de ces travaux, nous allons dans cette partie détailler la stratégie expérimentale mise en place.

I.E.1. Elaboration des couches minces

I.E.1.a. Pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron

Toutes les couches de sulfures de métaux de transition ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode à effet magnétron. Cette méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) consiste à créer un plasma d'ions issus d'un gaz de décharge, sous l'effet d'un champ électrique intense. Les ions du plasma chargés positivement sont alors accélérés vers la cathode polarisée négativement. Ces derniers arrachent alors les atomes du matériau massif

de la cible situé à la cathode. Les particules éjectées viennent ensuite se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis, permettant la croissance de la couche mince. L'effet magnétron consiste à confiner le plasma au plus près de la cible grâce à l'application d'un champ magnétique provenant d'un aimant permanent. Ce dispositif permet d'améliorer considérablement le rendement de pulvérisation en augmentant la quantité de chocs entre les ions du plasma et le matériau de cible.

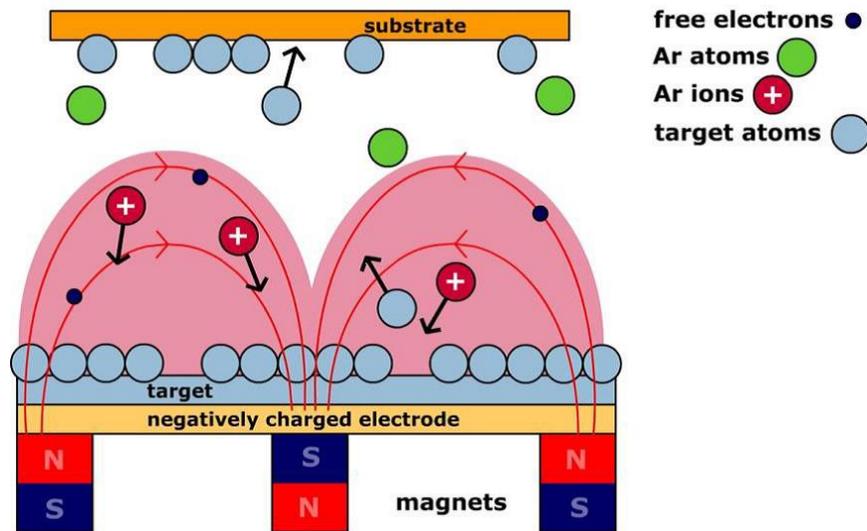


Figure I-15: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique à effet magnétron.

Dans cette étude, le gaz de décharge utilisé est de l'argon, on parle de pulvérisation non réactive, ce dernier étant inerte chimiquement vis-à-vis du matériau déposé. Notre enceinte de pulvérisation Plassys, est reliée à une boîte à gants permettant de ne jamais exposer les matériaux à l'air ou à l'humidité. Cette enceinte comporte deux cathodes (porte-cible) de 50,5 mm de diamètre. Le vide secondaire est établi grâce à une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe primaire permettant d'atteindre des valeurs de pression de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Aucun dépôt n'a été effectué lorsque la pression dans l'enceinte dépassait $6 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Les cibles sont montées sur les cathodes grâce à un anneau de serrage. Afin de limiter les contraintes mécaniques (pouvant provoquer une rupture des cibles) et de garantir de bons échanges thermiques, un disque d'étain ductile est placé entre la cible et la cathode en cuivre. Les cibles et la pompe turbomoléculaire sont refroidies en permanence par une circulation d'eau thermostatée à 25°C.

Les substrats sont installés sur un plateau rotatif fixé au couvercle de l'enceinte. La distance cible-substrat, bien que modulable, a été maintenue constante à $d_{C-S} = 7$ cm. La zone de dépôt homogène couvrant une surface d'environ 4 cm x 4 cm permet d'envisager 3 positions pour fixer les substrats, plus une systématiquement réservée à une étape de pré-pulvérisation de 30 min afin de nettoyer la surface de la cible avant le dépôt. Pour une cible n'ayant jamais servi, une étape de L'alimentation et les paramètres utilisés pour chaque expérience sont contrôlés sur une armoire centrale placée à côté de l'enceinte de pulvérisation.

I.E.1.b. Cibles de pulvérisation

Pour la mise en forme des poudres, plusieurs méthodes de densification ont été employées. La première solution a consisté à réaliser les cibles par pressage uniaxial sur une presse hydraulique à l'aide d'une matrice en inox de 50 mm de diamètre. Des pressions variant de 130 MPa à 200 MPa ont été appliquées afin de compacter les poudres réparties de manière homogène dans la matrice à l'aide d'une table vibrante ; toutes ces étapes ayant été effectuées sous atmosphère d'argon. Les compacités obtenues par cette méthode ont été relativement faibles, ne dépassant jamais 75%. Le recuit à haute température de ces matériaux ne peut se faire que sous argon, or le diamètre des cibles de 50 mm est un obstacle technique majeur pour réaliser un frittage dans un four. Une méthode de frittage des cibles par SPS a ainsi été envisagée afin d'améliorer les valeurs de compacité des cibles.

Le traitement par frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) consiste à faire passer un courant électrique très intense ($j > 1 \text{ A.cm}^{-2}$) à travers une poudre pressée de manière uniaxiale dans un moule conducteur. L'effet Joule contribue alors à échauffer la poudre. Il en résulte une densification et un frittage rapide de celle-ci. Toutes ces étapes peuvent s'effectuer sous atmosphère protectrice (argon ou vide). Quand elles ont été frittées de cette façon, la structure et la composition des matériaux de cibles ont été analysées avant et après mise en forme. Il s'agit principalement de prévenir un éventuel départ de soufre du matériau, un phénomène récurrent pour les sulfures de métaux traités à haute température.

Il convient de noter que les cibles sont soumises à de très fortes contraintes thermiques lors des dépôts. En effet, leur surface s'échauffe très fortement tandis qu'elles sont refroidies au niveau du contact avec la cathode par le circuit d'eau à 25°C. Les dilatations thermiques induites ont

conduit à la rupture précoce de toutes les cibles utilisées. Pour parer à ce phénomène, les cibles ont été collées sur des contacts arrières en cuivre (1 à 3 mm d'épaisseur) par une résine époxy conductrice chargée en carbone ; celles chargées à l'argent étant incompatibles avec l'utilisation de sulfures. Ces nouvelles conditions opératoires (augmentation de l'épaisseur de la cible et éloignement par rapport au magnétron, interface matériau/résine) sont associées à des tensions d'auto-polarisation des cibles beaucoup plus importantes que celles observées pour des cibles non collées, ainsi qu'à des taux de dépôt plus faibles. Cependant ce procédé s'est avéré nécessaire pour maintenir une durée de vie des cibles suffisante.

I.E.1.c. Conditions de dépôt

Pour optimiser les propriétés de nos dépôts, plusieurs paramètres peuvent être contrôlés, permettant ainsi d'ajuster la morphologie, la vitesse de croissance mais aussi la composition et la structure des couches minces :

- Débit du gaz de décharge : celui-ci est contrôlé par une micro-vanne dont l'ouverture est assistée par le logiciel Supervison 6 voies. Un débit d'argon compris entre $20 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et $32 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ a été utilisé.
- Pression totale de gaz de décharge : une vanne papillon permet de contrôler la perte de charge avant l'extraction du gaz par la pompe à vide. L'ouverture et la fermeture de cette vanne permet de régler la pression totale dans l'enceinte, dans notre cas celle-ci est comprise entre 0,3 Pa et 2,0 Pa. Deux effets antagonistes sont à prendre en compte lorsque cette pression est augmentée : d'une part plus d'ions Ar^+ vont être créés il y aura donc plus de chocs sur la cible. D'autre part le libre parcours moyen des particules dans le plasma aura tendance à diminuer affaiblissant ainsi le rendement de pulvérisation. Un compromis doit alors être trouvé pour optimiser la vitesse de croissance des couches.
- Puissance appliquée à la cible : celle-ci a été variée entre 1 W.cm^{-2} et 2 W.cm^{-2} pour des cibles de 50 mm de diamètre. Plus cette puissance est augmentée, plus les chocs entre ions du plasma et cible seront énergétiques, ce qui va améliorer la proportion de chocs efficaces. Cependant une puissance trop élevée peut conduire à un échauffement trop important de la cible et provoquer sa rupture (ou fusion).
- Distance cible-substrat : maintenue constante ici à $d_{c-s} = 7 \text{ cm}$.

I.E.2. Caractérisations physico-chimiques

I.E.2.a. Vitesse de dépôt

L'évaluation de la vitesse de dépôt se fait par une mesure de l'épaisseur d'une couche mince connaissant le temps de pulvérisation qu'il a fallu pour la préparer. Pour ce faire, un substrat verre protégé en son centre par un adhésif de type Kapton®, d'environ 20 mm x 10 mm est placé dans la zone d'homogénéité du dépôt. Après dépôt, la bande adhésive est retirée et la hauteur de marche mesurée par un profilomètre mécanique (Alpha Step, Tencor®). Cette méthode est utilisée dans le cas d'une réactivité limitée des films minces à l'air afin d'éviter les incertitudes de mesure. Au minimum 6 mesures sont effectuées afin de moyenniser le résultat obtenu. Concernant les films très réactifs, la vitesse de dépôt est évaluée par la mesure de l'épaisseur des couches par observation en microscopie à balayage de la tranche de celle-ci, après clivage du substrat de silicium.

I.E.2.b. Compacité des couches minces

La masse des dépôts a été estimée par pesée avant/après dépôt de substrats d'aluminium pur (99,999%, Advent) de 25µm d'épaisseur, grâce à une microbalance Mettler-Toledo MX5 d'une précision de 1 µg. Au moins 4 pesées sont réalisées à chaque étape pour éliminer les résultats aberrants. Connaissant l'épaisseur de la couche mince, la masse volumique du matériau peut être estimée puis, divisée par celle du matériau massif utilisé, la compacité du film est ainsi déduite.

I.E.2.c. Techniques de caractérisation

Le tableau suivant donne un récapitulatif des différentes techniques de caractérisation mises en place pour l'étude des couches minces. Il consigne le type de substrat utilisé, l'épaisseur du dépôt réalisé ainsi que l'information obtenue selon chaque technique.

Substrat	Epaisseur dépôt	Technique (<i>Appareil</i>)	Information
Verre	> 500 nm	Profilométrie (<i>AlphaStep, Tencor®</i>)	Epaisseur
Verre	1 μ m	DRX incidence rasante (<i>Bruker D8 Advance</i>)	Structure cristalline
Verre	1 μ m	ICP (<i>Varian 720-ES</i>)	Rapports élémentaires Li / M (M = Fe, Ti, Ni, Co...)
Silicium	>500 nm	Microscopie électronique à balayage (<i>JEOL 6700F</i>)	Morphologie
Silicium	> 200 nm	Microsonde à spectrométrie X (<i>CAMECA SX 100</i>)	Composition élémentaire (Li exclu)
Silicium	> 200 nm	Spectroscopie Auger (<i>VG Microlab 310F</i>)	Analyse homogénéité composition profondeur (Li exclu)
Grille C@Au	< 50 nm	Microscopie électronique à transmission (<i>JEOL 2200 FS</i>)	Structure cristalline
Carbone vitreux	< 100 nm	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford - RBS	Composition élémentaire (Li exclu) rugosité
Disques Al 99,999% Φ 14mm	500 nm	Cyclage galvanostatique, Voltampérométrie cyclique (<i>VMP, Biologic®</i>)	Performances électrochimiques en électrolyte liquide
Wafer 4" avec collecteurs W	50-500 nm	Empilements complets tout-solide	Performances électrochimiques

Tableau I-3: Types de substrats en fonction de la caractérisation physico-chimique ou électrochimique envisagée (et appareillage disponible)

I.E.2.d. Electrochimie en électrolyte liquide

Afin d'évaluer le comportement électrochimique des couches de sulfures de métaux de transition avant leur intégration en accumulateur tout-solide au lithium, les matériaux déposés sur substrats aluminium (environ 500 nm) sont caractérisés dans des accumulateurs à électrode négative de lithium avec un électrolyte liquide.

Deux électrolytes ont été employés, comprenant un sel de lithium dissout un solvant organique et développés pour des accumulateurs Li-ion conventionnels :

- 1M LiPF₆, EC : DMC (50 : 50 %vol)

- 1M LiTFSI, Dioxolane : TEGME (50 : 50 %vol)

Afin de séparer les électrodes positive et négative, on utilise des séparateurs en polypropylène : un feutre (Villedon®) et un film microporeux (Cellgard® 2400) du côté de l'électrode de lithium métallique. Le deuxième électrolyte utilisé est issu des recherches concernant la technologie lithium-soufre. Il est formulé pour limiter au maximum la décomposition des polysulfures par réaction avec les carbonates (thio-carbonates). Malheureusement, dans notre cas, la réactivité des matériaux ne peut être évitée quel que soit l'électrolyte liquide utilisé. De plus l'adhésion des couches minces au substrat métallique en cyclage est très faible, ce qui entraîne une décohésion de la matière active du collecteur de courant. La plupart du temps, une seule insertion de lithium peut être réalisée sans endommager l'électrode. Dans ces conditions, la cyclabilité du matériau ne peut pas être réellement évaluée.

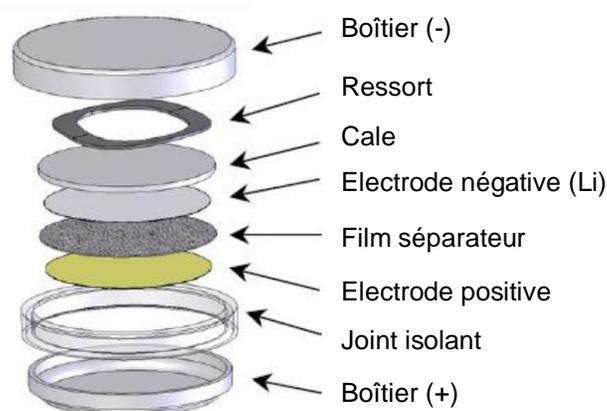


Figure I-16: Schéma d'une pile bouton utilisée pour la caractérisation électrochimique des matériaux en électrolyte liquide face au lithium

I.E.3. Microbatteries tout-solide

I.E.3.a. Réalisation des empilements complets

Les microbatteries ont été réalisées sur des wafers de verre ou silicium de 4''¹ de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur. Afin d'assurer une isolation électrique au niveau du substrat, les wafers de silicium possèdent des couches barrières de SiO₂ (≅ 100 nm) et Si₃N₄ (≅ 200 nm). Le procédé de fabrication comprend plusieurs étapes consistant à déposer chaque couche de matériau actif à

¹ 1'' = 2,54 cm

travers un masque rigide plaqué sur les wafers (« shadow-masking »), conformément à la Figure I-17. Sur les wafers, des collecteurs de courants en tungstène (W) se trouvent à la base de l'empilement, 17 microbatteries de dimensions 7 mm^2 ou 25 mm^2 sont préparées simultanément conformément à la configuration présentée en Figure I-18.

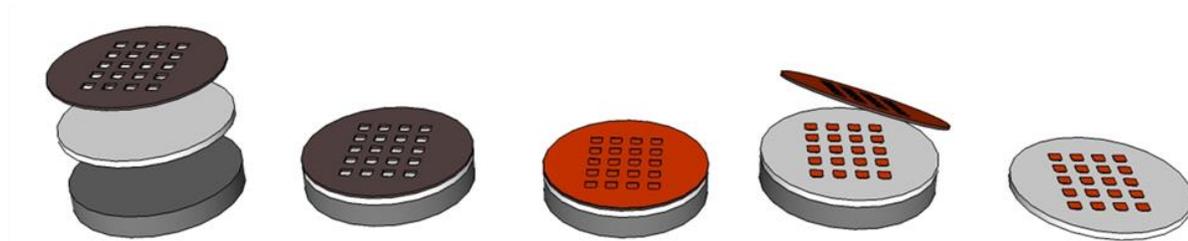


Figure I-17: Schéma d'élaboration de couches minces par procédé de « shadow-masking »

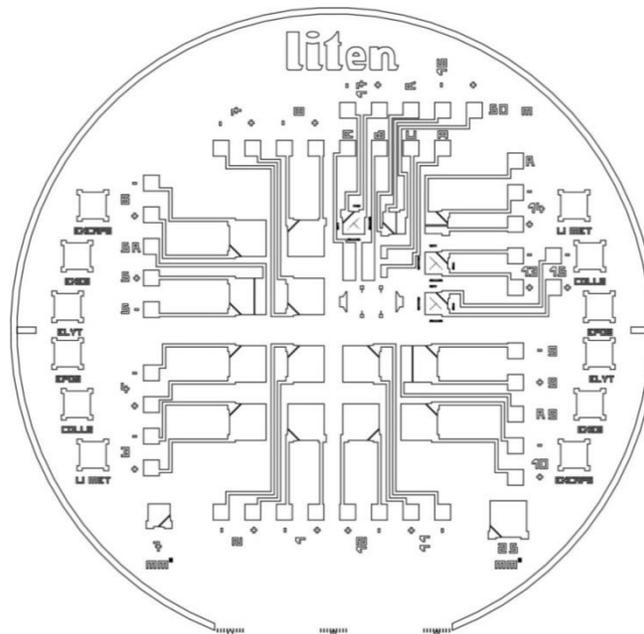


Figure I-18: Motif des collecteurs de courant utilisé pour réaliser les empilements tout-solides Li / LiPON / M_xS_y

Chaque masque, spécifique à la couche déposée, est mis en place grâce à un jeu de clés de positionnement que l'on peut apercevoir à la périphérie du wafer. La couche de matériau d'électrode positive est déposée sur le collecteur de courant de tungstène. Pour cette étude de faisabilité, les dépôts réalisés sont peu épais avec une épaisseur généralement comprise entre 50 nm et 100 nm (jusqu'à 365 nm). Viennent ensuite successivement l'électrolyte LiPON puis l'électrode négative.

tive de lithium dont les épaisseurs respectives sont de 1400 nm et 3000 nm. Hormis le matériau d'électrode positive déposé au laboratoire, toutes les autres couches sont élaborées au CEA LETI. Les wafers sont transférés à Grenoble dans des brides hermétiques manipulées uniquement en boîtes à gants.

Concernant l'encapsulation, celle-ci est également réalisée au CEA avec une plaque de verre collée au wafer par un film de paraffine. Dans certains cas, ce film est évidé en son centre pour éviter le contact avec les microbatteries pour faciliter l'analyse *post-mortem* des empilements.

I.E.3.b. Performances électrochimiques

Plusieurs caractérisations électrochimiques ont été menées à bien dans le but de décrire et de comprendre les mécanismes se produisant à l'électrode positive des microbatteries en configuration Li-métal. Pour ce faire, nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat VMP3 de la marque BioLogic, dont la gamme de courants peut varier de 10 μA à 1 A. Les contacts électriques se font au niveau des pattes des collecteurs de courant, grâce à des pointes de cyclage en tungstène comme on peut le voir sur la Figure I-19. Une enceinte thermostatée à la température de 25°C a été utilisée pour les mesures.

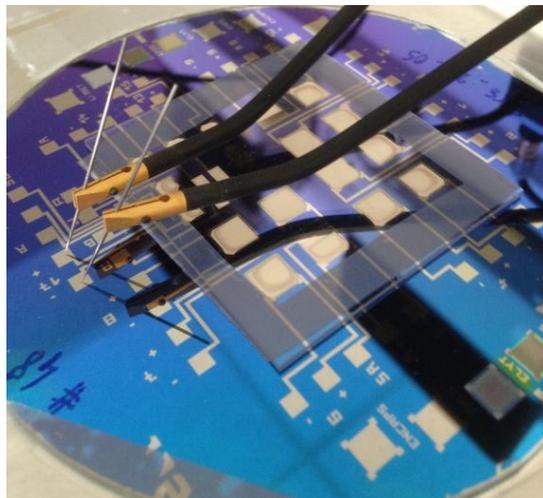


Figure I-19: Photo d'un empilement Li / LiPON / FeS₂ finalisé avec encapsulation parafilm évidé en son centre.

I.E.3.b.i. Cyclage galvanostatique

Pour ce type de caractérisations, un courant constant est appliqué aux bornes de l'accumulateur et le potentiel de la cellule est mesuré. Un courant négatif induit une réduction des matériaux de l'électrode positive (cathode), le lithium migre et s'insère dans le matériau étudié ; tandis qu'un courant positif provoque une oxydation du matériau et une extraction du lithium qui se redépose sur l'électrode de lithium métallique.

Afin de tester la réponse du matériau aux sollicitations en courant, un programme multi-régimes a été systématiquement appliqué en faisant varier la densité surfacique de courant de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour chaque valeur de courant, 5 cycles ont été systématiquement réalisés afin que la cellule atteigne un comportement électrochimique stationnaire. La cyclabilité des empilements a été évaluée, le plus souvent, à un régime de 1C^2 . Dans tous les cas, une période de relaxation de 15 min en fin de charge et de décharge a été imposée.

Ces données, une fois traitées, nous ont permis d'accéder à plusieurs caractéristiques des empilements comme la capacité de l'électrode positive et le rendement faradique. Il convient néanmoins de noter que ce rendement est dépendant de la calibration de l'appareil de mesure donnant la valeur du courant aux bornes de la cellule. En effet, la gamme de courant la plus faible disponible ($10 \mu\text{A}$) est parfois surévaluée au regard des courants effectivement délivrés ($0,25 \mu\text{A}$ pour une microbatterie de $0,25 \text{cm}^2$ cyclée à $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$), ce qui peut induire une incertitude sur la capacité mesurée.

$$Q = \int_0^t i \cdot dt$$

Ainsi, des résultats imprécis peuvent être obtenus avec des rendements faradiques supérieurs ou inférieurs à 100% sans dégradation de la capacité des cellules.

I.E.3.b.ii. Voltampérométrie cyclique

Aussi appelée voltammétrie cyclique, cette technique consiste à faire varier le potentiel de la cellule linéairement en fonction du temps et à suivre l'évolution du courant qui s'établit spontanément aux bornes de cellule. Chaque pic de courant met en évidence un processus d'oxydation

² Un régime de 1C correspond à la charge totale de la cellule en 1 heure, $\text{C}/2$ en deux heures, 4C en un quart d'heure, etc...

ou de réduction. Un courant négatif est mesuré lors d'une réaction de réduction du matériau ce qui correspond à une insertion de lithium. Un courant positif est caractéristique d'une extraction de lithium en oxydation. Pour chaque vitesse de balayage (en $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) plusieurs cycles ont été réalisés afin d'obtenir un comportement électrochimique stationnaire des microbatteries. Une analyse des courants de pics permet d'analyser le type de limitations cinétiques lors des réactions entre le matériau et le lithium.

I.E.3.b.iii. GITT

La technique de GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) ou technique de dosage intermittent galvanostatique, consiste à lithier ou délithier le matériau d'électrode par incréments de capacité. La cellule a généralement été délithiée (ou lithiée) en une vingtaine d'incrément. Une étape de relaxation fait suite à chaque incrément de courant, le critère d'équilibre du potentiel a été arbitrairement fixé à $0,8 \text{ mV}\cdot\text{heure}^{-1}$ (Figure I-20).

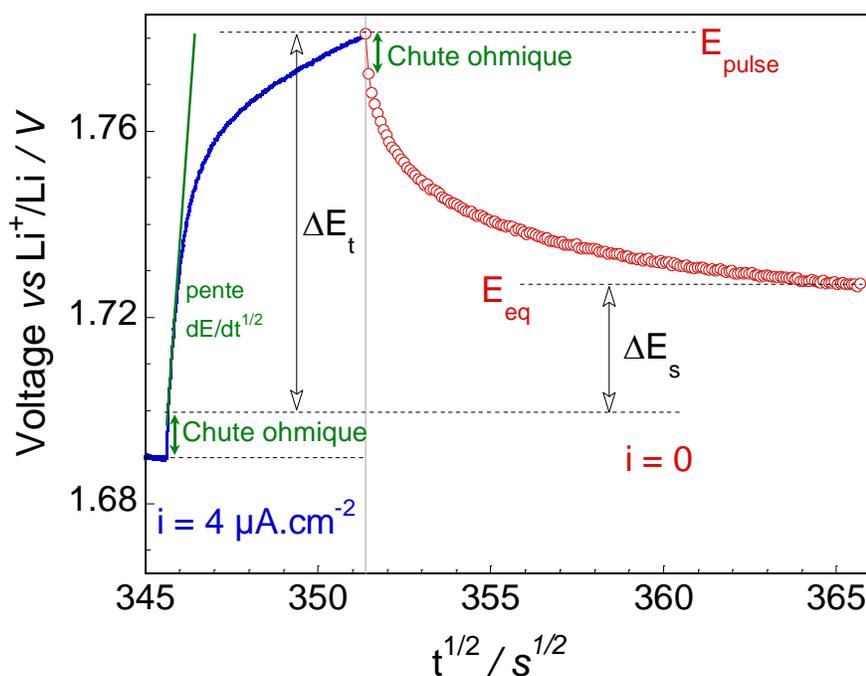


Figure I-20: Exemple du suivi du potentiel après un pic de courant en fonction de \sqrt{t}

Cette technique réalisée sur des batteries ayant déjà effectué plusieurs cycles, permet de connaître la tension de circuit ouvert (OCV) de l'empilement à différentes profondeurs de charge, d'équilibrer le profil de concentration du lithium dans le matériau et de déterminer des grandeurs cinétiques relatives au transport du lithium (*e.g.* coefficient de diffusion apparent du Li^+

dans le matériau). En effet, grâce aux équations simplifiées développées par Weppner et Huggins [96], nous avons pu étudier l'évolution du coefficient de diffusion apparent du lithium ($\overline{D_{Li}}$) dans les différents matériaux étudiés en fonction du taux de lithiation en charge et en décharge.

Dans les conditions appropriées, le coefficient de diffusion du lithium est donné par la relation :

$$\overline{D_{Li}} = \frac{4}{\pi\tau} L^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (t \ll \frac{L^2}{D})$$

Où ΔE_s est la variation de potentiel à l'équilibre résultant du pulse de courant ; ΔE_t correspond à la variation du potentiel au cours du pulse de courant ; L l'épaisseur de l'électrode de pyrite et τ la durée du pulse de courant.

Conclusion

Les microbatteries sont des sources d'alimentation adaptées à des circuits électroniques toujours plus miniaturisés. Alors que les technologies actuelles LiCoO₂ / LIPON / Li sont d'ores et déjà commercialisées, de nouveaux cahiers des charges émergent. Ainsi, cette étude est consacrée à l'étude de nouveaux matériaux d'électrode positive en rupture avec les composés traditionnellement rencontrés dans les microbatteries tout-solide au lithium. Il s'agit essentiellement d'une démarche exploratoire qui s'est focalisée sur des composés lithiés ou non, fonctionnant à un potentiel relativement faible par rapport au couple Li⁺/Li. Tous les matériaux étudiés présentent la caractéristique principale de pouvoir échanger plus d'un ion lithium par métal de transition. Les matériaux non lithiés étudiés sont des sulfures réagissant avec le lithium par un mécanisme de conversion.

Le disulfure de fer de structure pyrite a été en particulier étudié car sa capacité volumique de 435 μAh.cm⁻².μm⁻¹ est théoriquement la plus importante parmi tous les sulfures considérés. Les mécanismes mis en évidence nous ont encouragés à étudier un matériau dérivé de la pyrite contenant un composé conducteur mixte avec un mélange FeS₂:TiS₂. Nous nous sommes également orientés vers une caractérisation en microbatteries des monosulfures de métaux de transition que sont FeS, CoS et NiS.

Références

- [1] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ionics*, **53–56, Part 1** (1992) 647-654.
- [2] N.J. Dudney, *Materials Science and Engineering: B*, **116** (2005) 245-249.
- [3] C.C. Liang, J. Epstein, G.H. Boyde, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1452-1456.
- [4] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates, *Journal of the Electrochemical Society*, **147** (2000) 517-523.
- [5] K. Okita, K.-i. Ikeda, H. Sano, Y. Iriyama, H. Sakaebe, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 2135-2142.
- [6] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, **17** (2007) 3759.
- [7] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 13-24.
- [8] M.N. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2007) A849.
- [9] J. Vaughey, J. O'Hara, M. Thackeray, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (2000) 13-16.
- [10] J. Li, J. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2007) A156-A161.
- [11] H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-M. Lee, S.-J. Lee, H.-K. Baik, *Journal of Power Sources*, **112** (2002) 8-12.
- [12] J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P.L. Taberna, B. Scrosati, *Advanced materials*, **19** (2007) 1632-1635.
- [13] H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (2003) A218-A220.
- [14] T.T. Fister, J. Esbenshade, X. Chen, B.R. Long, B. Shi, C.M. Schlepütz, A.A. Gewirth, M.J. Bedzyk, P. Fenter, *Advanced Energy Materials*, **4** (2014).
- [15] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S. Zhong, S.X. Dou, H.K. Liu, *Journal of Power Sources*, **88** (2000) 278-281.
- [16] L. Wei, L. Wang, Z. Tao, J. Chen, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **35** (2014) 2425-2430.
- [17] R. Hu, H. Liu, M. Zeng, J. Liu, M. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012) 9539-9545.
- [18] V.P. Phan, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Advanced Functional Materials*, **22** (2012) 2580-2584.
- [19] F. Le Cras, B. Pecquenard, V. Dubois, V.-P. Phan, D. Guy-Bouyssou, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1-10.
- [20] M. Duclot, J.-L. Souquet, *Journal of Power Sources*, **97–98** (2001) 610-615.
- [21] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, **18** (1983) 189-193.
- [22] M. Menetrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *Journal of The Electrochemical Society*, **131** (1984) 1971-1973.
- [23] I. Seo, S.W. Martin, New developments in solid electrolytes for thin-film lithium batteries, *INTECH Open Access Publisher*, 2012.
- [24] H. Unuma, K. Komori, S. Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **95** (1987) 913-920.
- [25] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H.J. Sohn, *Solid State Ionics*, **160** (2003) 51-59.
- [26] R.K. Brow, M.R. Reidmeyer, D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **99** (1988) 178-189.
- [27] D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **112** (1989) 7-14.
- [28] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerai, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **103** (1988) 35-44.
- [29] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Journal of Power Sources*, **43** (1993) 103-110.
- [30] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, S.-M. Lee, *Journal of power sources*, **123** (2003) 61-64.
- [31] K.H. Joo, H.J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (2004) A256-A258.
- [32] M.S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 363-372.
- [33] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Materials Research Bulletin*, **9** (1974) 191-197.
- [34] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9–10, Part 2** (1983) 1445-1448.

- [35] K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, **18-19** (1986) 818-822.
- [36] D. Zehnder, C. Deshpandey, B. Dunn, R.F. Bunshah, *Solid State Ionics*, **18** (1986) 813-817.
- [37] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 10289-10296.
- [38] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) 3203-3213.
- [39] J. Molenda, A. Stokłosa, T. Bąk, *Solid State Ionics*, **36** (1989) 53-58.
- [40] J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, F. Hart, H. Jun, S. Hackney, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (2000) 59-70.
- [41] Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, *Journal of Power Sources*, **226** (2013) 186-190.
- [42] S.D. Jones, J.R. Akridge, F.K. Shokoohi, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 357-368.
- [43] F. Shokoohi, J. Tarascon, B. Wilkens, *Applied physics letters*, **59** (1991) 1260-1262.
- [44] F. Shokoohi, J. Tarascon, B. Wilkens, D. Guyomard, C. Chang, *Journal of The Electrochemical Society*, **139** (1992) 1845-1849.
- [45] K.H. Hwang, S.H. Lee, S.K. Joo, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 3296-3299.
- [46] N. Dudney, J. Bates, R. Zuhr, S. Young, J. Robertson, H. Jun, S. Hackney, *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (1999) 2455-2464.
- [47] S. Cotte, B. Pecquenard, F. Le Cras, R. Grissa, H. Martinez, L. Bourgeois, *Electrochimica Acta*, **180** (2015) 528-534.
- [48] K. West, B. Zachau-Christiansen, S.V. Skaarup, F.W. Poulsen, *Solid State Ionics*, **57** (1992) 41-47.
- [49] N. Kumagai, H. Kitamoto, M. Baba, S. Durand-Vidal, D. Devilliers, H. Groult, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1997) 41-48.
- [50] Jeanne M. McGraw, Christian S. Bahn, Philip A. Parill, John D. Perkins, Dennis W. Readey, David S. Ginley, *Electrochimica Acta*, **45** (1999) 187-196.
- [51] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, R.A. Zuhr, *Journal of Power Sources*, **54** (1995) 58-62.
- [52] C. Navone, S. Tintignac, J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, *Solid State Ionics*, **192** (2011) 343-346.
- [53] F. Coustier, S. Passerini, W.H. Smyrl, *Solid State Ionics*, **100** (1997) 247-258.
- [54] A. Gies, *Université Sciences et Technologies-Bordeaux I*, 2005.
- [55] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, A. Levasseur, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 7271-7281.
- [56] Y.-N. Zhou, M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, *Journal of Power Sources*, **234** (2013) 310-332.
- [57] W.C. West, J.F. Whitacre, B.V. Ratnakumar, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003) A1660-A1666.
- [58] D. Fujimoto, N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura, F. Kang, *Thin Solid Films*, **579** (2015) 81-88.
- [59] F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, *Electrochemical and solid-state letters*, **7** (2004) A15-A18.
- [60] J. Hong, C. Wang, N.J. Dudney, M.J. Lance, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2007) A805-A809.
- [61] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 4631-4637.
- [62] F. Leroux, G. Goward, W. Power, L. Nazar, *Electrochemical and solid-state letters*, **1** (1998) 255-258.
- [63] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496-499.
- [64] F. Wang, R. Robert, N.A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M.S. Whittingham, C.P. Grey, G.G. Amatucci, Y. Zhu, J. Graetz, *Journal of the American Chemical Society*, **133** (2011) 18828-18836.
- [65] G.G. Amatucci, N. Pereira, *Journal of Fluorine Chemistry*, **128** (2007) 243-262.
- [66] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dolle, L. Dupont, J. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) A627-A634.

- [67] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Solid State Sciences*, **5** (2003) 895-904.
- [68] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, *Advanced Functional Materials*, **13** (2003) 621-625.
- [69] A. Ponrouch, P.-L. Taberna, P. Simon, M.R. Palacín, *Electrochimica Acta*, **61** (2012) 13-18.
- [70] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv. Mater.*, **22** (2010) E170-192.
- [71] R.E. Doe, K.A. Persson, Y.S. Meng, G. Ceder, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 5274-5283.
- [72] N. Yamakawa, M. Jiang, B. Key, C.P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, **131** (2009) 10525-10536.
- [73] C.-X. Zu, H. Li, *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 2614.
- [74] D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (2003) A133-A139.
- [75] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature materials*, **4** (2005) 366-377.
- [76] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (2001) A285.
- [77] L. Dupont, S. Grugeon, S. Laruelle, J.M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, **164** (2007) 839-848.
- [78] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nature materials*, **5** (2006) 567-573.
- [79] M.M. Thackeray, J. Coetzer, *Materials Research Bulletin*, **16** (1981) 591-597.
- [80] F. Jiao, J. Bao, P.G. Bruce, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** (2007) A264.
- [81] P.C. Wang, H.P. Ding, T. Bark, C.H. Chen, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 6650-6655.
- [82] D. Larcher, G. Sudant, J. Leriche, Y. Chabre, J. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) A234-A241.
- [83] G. Binotto, D. Larcher, A. Prakash, R. Herrera Urbina, M. Hegde, J.-M. Tarascon, *Chemistry of materials*, **19** (2007) 3032-3040.
- [84] K.T. Nam, D.W. Kim, P.J. Yoo, C.Y. Chiang, N. Meethong, P.T. Hammond, Y.M. Chiang, A.M. Belcher, *Science*, **312** (2006) 885-888.
- [85] Z.-W. Fu, Y. Wang, Y. Zhang, Q.-Z. Qin, *Solid State Ionics*, **170** (2004) 105-109.
- [86] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, F. Le Cras, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 4421-4430.
- [87] L. Martin, *Université Pau*, 2013.
- [88] B. Pecquenard, F. Le Cras, D. Poinot, O. Sicardy, J.-P. Manaud, *ACS applied materials & interfaces*, **6** (2014) 3413-3420.
- [89] D. Poinot, *Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, 2011.
- [90] J. Rouxel, *Chem. Eur. J.*, **2** (1996).
- [91] R.A. Guidotti, F.W. Reinhardt, J. Dai, D.E. Reisner, *Journal of Power Sources*, **160** (2006) 1456-1464.
- [92] P.J. Masset, R.A. Guidotti, *Journal of Power Sources*, **178** (2008) 456-466.
- [93] Z. Tomczuk, B. Tani, N.C. Otto, M.F. Roche, D.R. Vissers, *Journal of the Electrochemical Society*, **129** (1982) 925-931.
- [94] R. Pollard, J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, **128** (1981) 491-502.
- [95] T.D. Kaun, P.A. Nelson, L. Redey, D.R. Vissers, G.L. Henriksen, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 1269-1287.
- [96] W. Weppner, R.A. Huggins, *Journal of The Electrochemical Society*, **124** (1977) 1569-1578.

Chapitre II : La pyrite de fer FeS₂

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement de la pyrite de fer FeS₂ comme électrode positive de microbatterie tout-solide au lithium. Ce matériau répond à toutes les exigences du cahier des charges avec un fonctionnement à relativement bas potentiel vis-à-vis du couple du lithium et présentant une capacité volumique théoriquement la plus importante. Une caractérisation physico-chimique des dépôts a été réalisée puis le comportement électrochimique des matériaux déposés évalué jusqu'à la préparation de microbatteries. Il s'agit là de la première étude d'un empilement FeS₂ / LiPON / Li jamais conduite.

II.A. Contexte bibliographique

II.A.1. Mécanismes électrochimiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la pyrite FeS₂ a depuis longtemps été envisagée comme matériau d'électrode positive dans les accumulateurs au lithium. Cependant, les réactions parasites de dissolution des polysulfures et les fortes variations volumiques subies par ces composés au cours des cycles répétés d'insertion / désinsertion du lithium conduisent systématiquement à une cyclabilité limitée dans les électrolytes liquides classiques. Ainsi, son utilisation a, dans un premier temps, été confinée aux accumulateurs fonctionnant à haute température en milieu sels fondus. Dans ces conditions ($T \geq 450^\circ\text{C}$), la réversibilité des réactions avec le lithium a pu être montrée et les mécanismes étudiés. Malheureusement, à température ambiante, les cinétiques plus faibles conduisent le matériau à suivre des chemins réactionnels différents et complexes encore mal élucidés.

- Mécanisme de première réduction

Lors de la première décharge, de nombreuses études montrent que le mécanisme d'insertion du lithium se fait en deux étapes. Un premier plateau à 1,7 V vs Li⁺/Li correspond à la formation d'un composé de formule Li₂FeS₂ [1-7] selon la réaction biphasée : $\text{FeS}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{FeS}_2$. Dans cette réaction à « haut potentiel », c'est le soufre, sous forme de paires disulfures (S₂)²⁻, qui est réduit en ions sulfures S²⁻. Il est intéressant de noter que Li₂FeS₂, composé de fer lithié a également été étudié comme électrode positive d'accumulateurs Li-ion, en tant que matériau d'intercalation dont on peut extraire jusqu'à 2 ions lithium. La deuxième étape de la réduction de la pyrite qui se fait autour de 1,5 V vs Li⁺/Li correspond à la réaction de conversion proprement dite, le fer Fe²⁺ est alors réduit en Fe⁰ selon la réaction : $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$.

Conditions expérimentales	Mécanisme de première lithiation de FeS ₂	Techniques de caractérisations	Référence
21°C Electrolyte liquide	$\text{FeS}_2 + 1.5\text{Li} \rightarrow 0.5\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ $0.5\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 + 2.5\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$ <i>Les réactions pouvant se faire au même potentiel.</i>	Analyses chimiques	[8]
20°C Electrolyte liquide	$\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{FeS}_2$ $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ <i>Les réactions pouvant se faire au même potentiel.</i>	DRX, ESCA, MEB, XPS	[6]
21-30°C Electrolyte liquide	$\text{FeS}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ à 1.5 V	DRX, Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe	[7]
37-75°C Electrolyte liquide	$\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{FeS}_2$ à 1.7 V $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ à 1.5 V	DRX, Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe	[7]
20-55°C Electrolyte liquide	$\text{FeS}_2 + 1.5\text{Li} \rightarrow 0.5\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ $0.5\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4 + 0.5\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{FeS}_2$ $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ <i>Les réactions pouvant se faire au même potentiel.</i>	Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe	[9]
25°C Electrolytes Liquide / Polymère	$2(1-2y)\text{Li} + (1-y)\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_{1-y}\text{S} + (1-2y)\text{Li}_2\text{S}$ $\text{Fe}_{1-y}\text{S} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + (1-y)\text{Fe}$ <i>Les réactions pouvant se faire au même potentiel.</i>	XAS, Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe, Electrochimie	[10,11]
60°C Electrolyte solide	$\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{FeS}_2$ à 1.7 V $\text{Li}_2\text{FeS}_2 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ à 1.5 V	Cyclage galvanostatique, voltammétrie cyclique HRMET	[22,23]

Tableau II-1: Récapitulatif des mécanismes de première lithiation de la pyrite FeS₂ (produits intermédiaires et potentiel) proposés dans la littérature d'après Shao-Horn *et al.*

Bien que ce mécanisme soit couramment accepté par la communauté scientifique, il n'en reste pas moins que la formation d'autres composés a pu être mise en évidence selon les conditions de cyclage (température, densité de courant)[8-11]. Shao-Horn *et al.* proposent le Tableau II-1 récapitulatif des différents mécanismes proposés dans la littérature [12].

- Mécanisme de première oxydation

Lors de la première charge, les nombreuses études établissent que la réaction de délithiation de l'électrode positive est non renversable, le matériau FeS₂ initial de structure pyrite n'étant pas obtenu en fin de charge (Tableau II-2). Les composés mis en évidence de fin de réaction sont la pyrrhotite, sulfure de fer déficitaire en soufre de formule FeS_{1+x} (avec x<1), le soufre élémentaire S et le FeS₂ de structure marcssite cristallisant dans une maille orthorhombique. De plus, Brec *et al.* ont reporté la création d'une phase de FeS₂ dans laquelle le fer est au degré d'oxydation +III et ayant pour formule $Fe^{3+}(S_2^{2-})_{1/2}S^{2-}$, mais ces résultats ont été obtenus à partir d'un matériau initial différent, le Li₂FeS₂ [13]. Tous cependant s'accordent sur l'existence du composé intermédiaire Li₂FeS₂ après ré-oxydation du Fe⁰ dispersé dans la matrice de Li₂S à un potentiel de 1,75 V vs. Li⁺/Li. Les mécanismes proposés dans le Tableau II-2, sont décrits comme réversibles, lors de la décharge suivante et au cours de cycles suivants. La formation de soufre élémentaire implique la formation d'espèces polysulfures de type Li₂S_n (2 ≤ n ≤ 8) en oxydation, solubles dans les électrolytes liquides classiques et conduisant à la dégradation du matériau d'électrode.

Conditions expérimentales	Mécanisme de première délithiation de FeS ₂	Techniques de caractérisations	Références
≤75°C Electrolyte liquide	$Fe + Li_2S \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Li$ $Li_2FeS_2 \rightarrow 0.8Li + Li_{1.2}FeS_2$ $Li_{1.2}FeS_2 \rightarrow 1.2Li + FeS_y + (2-y)S$ (y<1)	DRX, Spectroscopie Mössbauer ⁵⁷ Fe	[7]
135°C Electrolyte polymère	$Fe + Li_2S \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Li$ $Li_2FeS_2 \rightarrow 0.8Li + Li_{1.2}FeS_2$ (cyclé jusqu'à 2.25V)	XAS, Electrochimie	[19]
60°C Electrolyte solide	$Fe + 2Li_2S \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Li$ $Li_2FeS_2 \rightarrow Li_{2-x}FeS_2 + xLi$ (0,5<x<0,8) $Li_{2-x}FeS_2 \rightarrow yFeS_2$ (ortho) + (1-y)FeS _{1+z} + (1-y)(1-z)S + (2-x)Li	MEB, EELS, Electrochimie	[23]
25°C Electrolyte liquide	$Fe + 2Li_2S \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Li$ $Li_2FeS_2 \rightarrow Li_{2-x}FeS_2 + xLi$ (0,5<x<0,8) $Li_{2-x}FeS_2 \rightarrow yFeS_2$ (ortho) + (1-y)FeS _{1+z} + (1-y)(1-z)S + (2-x)Li	Electrochimie, SAED	[22]

Tableau II-2: Récapitulatif des réactions de première délithiation de la pyrite, proposées dans la littérature.

En conclusion, il est généralement admis que le mécanisme de première insertion / désinsertion du lithium à température ambiante dans la pyrite n'est pas réversible. Malgré les nombreuses tentatives pour améliorer les performances de ce matériau en jouant sur la morphologie des particules de matière active [14], la formation de polysulfures à la charge semble inévitable. La con-

séquence est la solubilisation de ces espèces dans l'électrolyte entraînant une perte rapide de capacité [15], de manière comparable aux phénomènes présents dans les accumulateurs Li/S. Pour prévenir ces phénomènes, l'abandon des électrolytes formulés à base de solvants organiques est nécessaire. Tomczuk *et al.* ont proposé l'emploi de sels fondus mais la très haute température requise (450°C) empêche tout développement pour le grand public [16-18]. Le système Li/électrolyte polymère/FeS₂ a été étudié par le groupe de Golodnitsky à des températures intermédiaires (60-135°C) mais les gains proposés par cette technologie sont trop faibles [19-21]. Enfin, récemment, une de l'Université de Boulder a mis au point des techniques de confinement des matériaux actifs, par l'utilisation d'une matrice polymère (polyacrylonitrile) [22] ou d'électrolytes solides soufrés (22,5 Li₂S - 77,5 P₂S₅) pour une utilisation à 60°C [23]. Cette configuration tout-solide est très prometteuse, avec un très bon maintien de la capacité sur une cinquantaine de cycles.

II.A.2. Couches minces de pyrite

FeS₂ sous forme de couches minces trouve son application principale dans les panneaux solaires photovoltaïques. Théoriquement la pyrite, semi-conducteur intrinsèque ($E_g = 0,95$ eV), possède un très fort coefficient d'absorption de la lumière dans le domaine du visible ($\alpha = 6 \cdot 10^5$ cm⁻¹) ce qui en fait un absorbeur idéal dans les cellules Grätzel sous forme de films ultra minces [24].

Concernant la réalisation de films minces de pyrite par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode à effet magnétron, des cibles de pyrite ont parfois été utilisées mais il est systématiquement reporté des écarts à la stœchiométrie dans les couches, le matériau déposé étant le plus souvent constitué d'un mélange de phases de FeS₂ (de structure marcassite et/ou pyrite), FeS (troilite) et pyrrhotite FeS_{1+x} ($x < 1$) [20]. La pulvérisation par faisceau d'ions a également été employée en utilisant des cibles de pyrite pure mais quel que soit le gaz de pulvérisation utilisé (Ar, H₂S ou un mélange de ces deux gaz) des dépôts multiphasés ont été obtenus [25]. D'autres techniques de synthèse parmi lesquelles la sulfuration thermique de couches minces de fer [26] ont été utilisées, conduisant aux mêmes résultats. Ces études confirment cependant qu'il est possible d'obtenir une structure de type pyrite FeS₂ majoritaire en optimisant les conditions de dépôt avec une bonne reproductibilité.

Très peu d'études relatent de l'utilisation de la pyrite sous forme de films minces pour des applications de stockage de l'énergie [21, 27]. Ce faible nombre de publications est certainement lié au mauvais comportement électrochimique de ce matériau dans les électrolytes liquides classiques. L'effet des réactions parasites (espèces solubles) et des variations volumiques subies au cours des cycles répétés d'insertion / désinsertion du lithium mises en évidence pour la pyrite sous forme massive étant sans doute amplifié par la faible quantité de matière active présente dans les couches minces (rapport surface / volume important). L'utilisation d'un électrolyte solide vitreux devrait donc permettre de limiter le phénomène de dissolution se produisant dans les électrolytes organiques. L'objet de ce travail a donc été la réalisation et l'étude des premières micro-batteries tout-solide FeS₂ / LiPON / Li.

II.B. Préparation des couches minces de pyrite

Les couches minces de pyrite ont été déposées à partir de cibles de pulvérisation préparées au laboratoire par pressage de poudre pyrite. Les conditions de dépôts des films ont été optimisées dans l'objectif d'obtenir un matériau de pyrite pur pouvant réagir électrochimiquement avec le lithium.

II.B.1. Préparation des cibles de pulvérisation

II.B.1.a. Caractérisation des précurseurs

La pyrite utilisée pour la fabrication des cibles est un produit commercial pur à 99,9% (Alfa-Aesar) manipulé uniquement en boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'analyse DRX permet de confirmer que la phase majoritaire dans celui-ci est la pyrite FeS₂ mais que des impuretés de soufre S₈ et de pyrrhotite FeS_{1+x} ($x < 1$) sont présentes (Figure II-1). La phase de pyrite FeS₂ cristallise dans une maille cubique, indexée dans le groupe d'espace $P \bar{a}3$, ayant pour paramètre $a = 5,42 \text{ \AA}$, en bon accord avec la littérature [28].

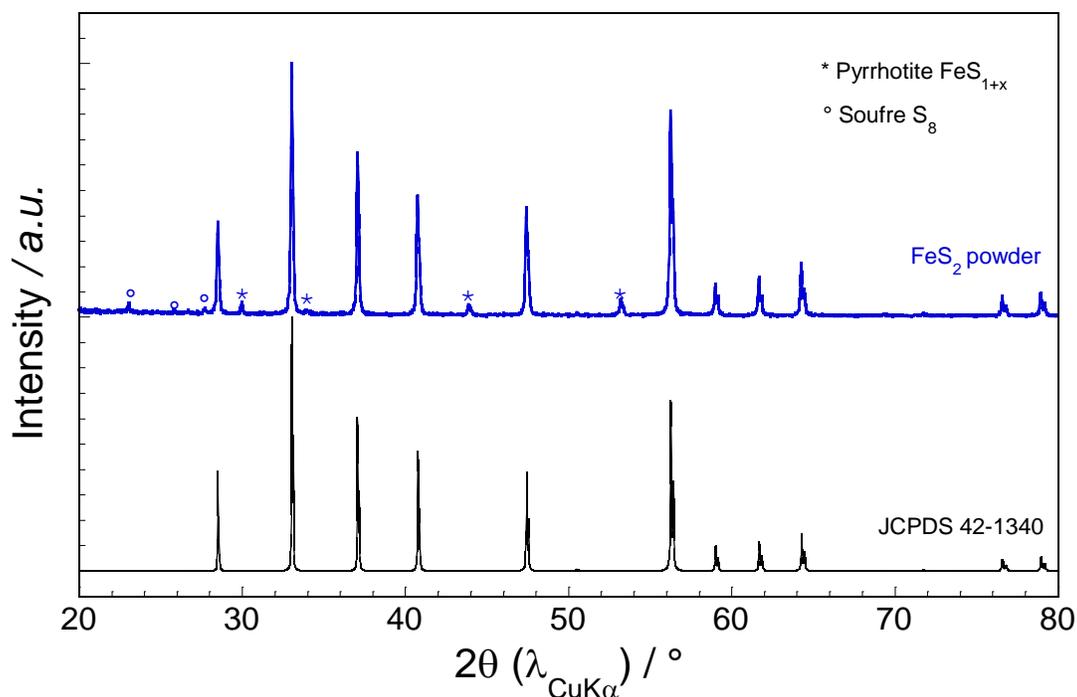


Figure II-1: Analyse structurale par diffraction des rayons X de la poudre de FeS₂ utilisée pour la préparation des cibles

II.B.1.b. Préparation des cibles

Plusieurs méthodes (pressage uniaxial, frittage SPS) ont été employées afin de préparer la cible la plus dense possible à partir d'environ 15 grammes de poudre de FeS₂ commerciale. A partir d'études antérieures menées au laboratoire, en particulier sur les couches minces d'oxysulfures de titane, nous avons cherché à obtenir une cible présentant une compacité importante afin d'améliorer la vitesse de dépôt, de limiter la présence éventuelle d'oxygène dans les couches minces et d'assurer une bonne reproductibilité des dépôts.

Une cible a été réalisée par pressage uniaxial à froid de la poudre. Après avoir appliqué une pression de 170 MPa pendant dix minutes, une pastille d'une compacité de 75% a été obtenue. Afin d'obtenir une plus grande compacité, un frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering) sous atmosphère inerte (vide ou Argon) a été envisagé. La compatibilité du matériau avec ce procédé a été vérifiée par une mesure thermo-gravimétrique (ATG) en coupelle ouverte d'alumine sous balayage d'argon en appliquant une rampe de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 700°C suivi d'une descente à température ambiante. La Figure II-2 montre une perte de masse d'environ 3% au-delà d'une température de 350°C puis une stabilisation jusqu'à 550°C. Cette perte de masse s'accompagne de la disparition des pics dus au soufre, initialement présents sur le diffractogramme de la

poudre non traitée thermiquement et a donc été interprétée comme une perte de soufre S₈. Au vu de la stabilité de la pyrite jusqu'à 550°C en ATG, une phase de tests pour le frittage par SPS a été mise en place. Des pastilles de 10 mm de diamètre ont été traitées par ce procédé jusqu'à 500°C pendant 1 minute avec une rampe de 33°C.min⁻¹ tout en appliquant une pression uniaxiale de 50 MPa.

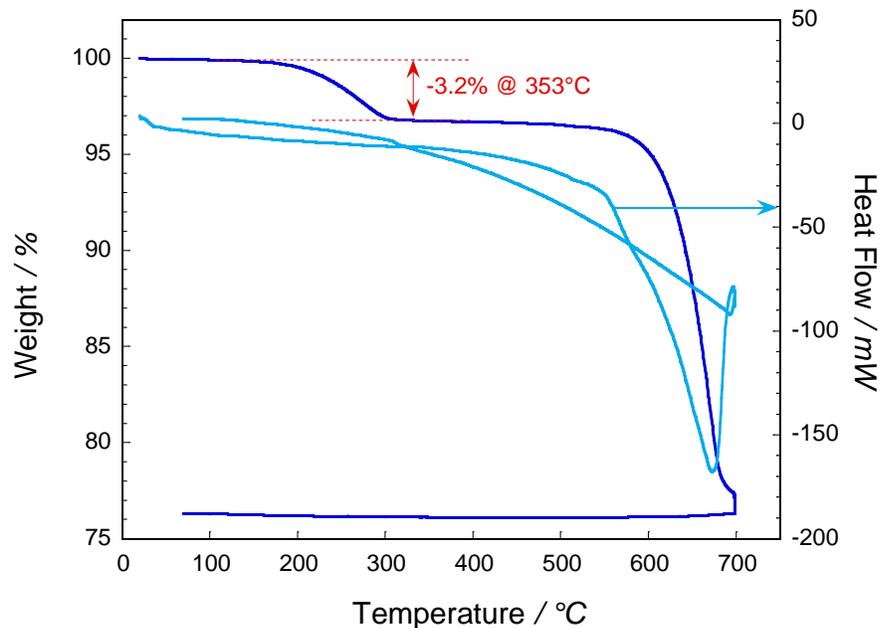


Figure II-2: Analyse thermo-gravimétrique de la poudre commerciale de FeS₂.

Après mise en forme, une compacité de 89% a été mesurée pour ces pastilles. Une composition déficitaire en soufre à la surface des pastilles (sur quelques micromètres d'épaisseur) a été détectée par spectroscopie Auger. En revanche, le cœur de la pastille ne semble pas subir de changement important, la composition moyenne déterminée par microsonde de Castaing étant de FeS_{1,95}. Ce résultat est en accord avec les analyses par diffraction des rayons X (Figure II-3) des pastilles broyées pour laquelle on remarque la disparition des pics du soufre mais aussi une augmentation de l'intensité relative des pics de pyrrhotite FeS_{1+x} (x<1), phase déficitaire en soufre.

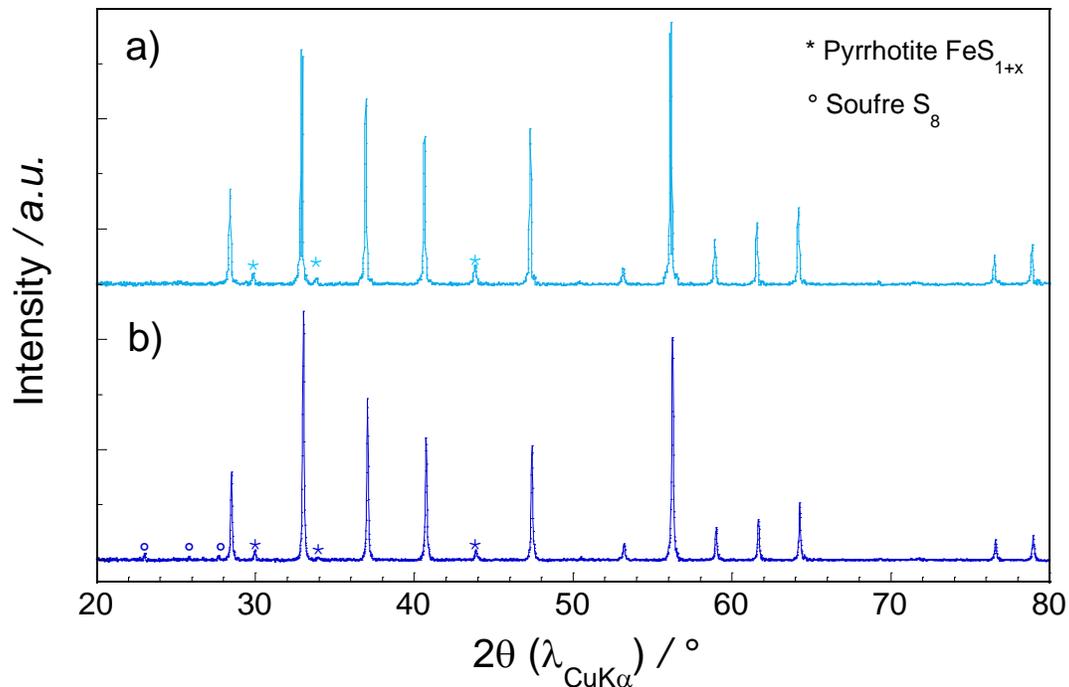


Figure II-3: (a) Diagramme RX d'une pastille de FeS₂ broyée ayant subi un traitement thermique SPS. (b) Diffractogramme RX de la poudre de FeS₂ avant traitement thermique.

Suite à cette validation, deux cibles de 50 mm de diamètre ont été préparées par le procédé de SPS avec une température de frittage fixée à 500°C pendant 30 minutes. Une première cible a été réalisée à l'ICMCB en appliquant une pression faible de 40 MPa (limite de l'équipement) sous vide. Une compacité de 82% a été atteinte pour cette cible de 2,5 mm d'épaisseur. Une seconde cible, réalisée à Dijon au sein de l'ICB sur un équipement permettant d'appliquer une plus forte pression uniaxiale. Une compacité de 88% a été atteinte pour cette cible après application d'une pression de 90 MPa sous une atmosphère d'argon. Dans les deux cas, une perte de masse importante d'environ 10% a été mesurée, cette dernière provient du départ de soufre élémentaire mais aussi d'une partie du soufre provenant de la phase FeS₂ pour former une phase de pyrrhotite, comme observé précédemment avec les pastilles de 10 mm. Pour l'utilisation dans la chambre de dépôt de cette cible, celle-ci a été collée sur un support de cuivre à l'aide d'une résine époxy conductrice chargée en carbone.

II.B.2. Vitesse de croissance et compacité des couches minces

L'optimisation des conditions de dépôt a été entreprise avec la cible réalisée par pressage uniaxial. Les cibles préparées par SPS ayant été obtenues plus tard dans l'étude. Plusieurs paramètres ont été étudiés vue d'obtenir des couches minces denses, homogènes et de composition proche de la stœchiométrie FeS₂ par pulvérisation cathodique à cathode à effet magnétron : en particulier la pression totale d'argon dans la chambre et la puissance appliquée à la cible. Les conditions sont précisées dans le Tableau II-3. Il a été choisi de travailler à deux puissances différentes 25 W et 40 W et de faire varier la pression totale d'argon dans l'enceinte de pulvérisation : 0,5 Pa, 1 Pa et 2 Pa.

Cible (compacité)	Puissance cible	Pression	Vitesse de dépôt	Compacité couche mince
Pressage uniaxial (75%)	25 W	0.5 Pa	2-3 nm.min ⁻¹	75%
	25 W	1 Pa	3-4 nm.min ⁻¹	75%
	25 W	2 Pa	5-6 nm.min⁻¹	74%
	40 W	2 Pa	5-6 nm.min ⁻¹	60%
SPS 1 ICMCB (82%)	25 W	2 Pa	6-8 nm.min⁻¹	90%
SPS 2 ICB (88%)	25 W	2 Pa	6-8 nm.min⁻¹	92%

Tableau II-3: Influence des paramètres de dépôt sur la croissance des couches minces de pyrite

Comme pour les oxysulfures de titane, on remarque qu'à conditions de dépôt identiques, plus la cible est dense plus la vitesse de croissance de la couche augmente. Deux phénomènes antagonistes sont à l'œuvre lorsque la pression est augmentée : d'une part le nombre d'ions Ar⁺ est augmenté ce qui accroît le nombre de chocs efficaces avec le matériau de cible mais, d'autre part, le libre parcours moyen des particules éjectées de la cible diminue. Pour la cible préparée par pressage uniaxial, une pression plus importante dans l'enceinte de pulvérisation favorise la croissance rapide des films. Dans ce cas, le phénomène prépondérant est donc l'augmentation du nombre de chocs efficaces. Les valeurs 2 Pa / 25 W (pression Ar / puissance cible) sont celles qui ont conduit aux résultats les plus encourageants, avec des dépôts à la fois compacts et une vitesse de dépôt relativement importante (Tableau II-3). La suite de l'étude s'est concentrée sur la caractérisation plus approfondie des couches minces déposées avec une puissance de 25 W et

une pression d'argon de 2 Pa (pour toutes les cibles). Il est à noter que les résultats varient quelque peu, la vitesse de croissance des films évoluant au cours de l'utilisation des cibles ce qui pose la question de la reproductibilité de la composition des couches minces.

II.B.3. Composition des couches minces

II.B.3.a. Composition chimique

Deux techniques ont été employées pour déterminer la composition chimique des couches minces. D'une part, la microsonde de Castaing sur des substrats de silicium avec des films de 500 nm d'épaisseur et, d'autre part, la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) sur des dépôts de 50 nm sur carbone vitreux. Dans tous les cas, les films considérés ici ont été déposés à partir de cibles neuves ayant effectué seulement une pré-pulvérisation de quatre heures.

Cible (compacité)	Composition μ sonde	Composition RBS
Pressage uniaxial (75%)	FeO _{0,1} S _{2,7}	FeO _{0,1} S _{2,7}
SPS 1 ICMCB (82%)	FeO _{0,1} S _{1,9}	FeO _{0,2} S _{1,8}
SPS 2 ICB (88%)	FeO _{0,2} S _{1,8}	FeO _{0,2} S _{1,8}

Tableau II-4: Compositions chimiques des couches minces déterminées par μ sonde de Castaing et par RBS

Les résultats présentés dans le Tableau II-4 montrent une forte influence de la méthode de mise en forme des cibles et de leur compacité sur la composition chimique des films obtenus. Un fort excès de soufre par rapport à la composition FeS₂ est mesuré pour les couches déposées à partir d'une cible n'ayant pas subi de traitement thermique (pressage uniaxial). La présence de soufre élémentaire dans la poudre commerciale pourrait être à l'origine de cet excès. A l'inverse, les couches minces élaborées à partir de cibles frittées présentent un défaut de soufre conformément aux observations de la littérature [29-31]. Dans ces films, le rapport S/Fe est légèrement inférieur à 2. Cette observation peut s'expliquer par la présence dans les cibles de phases défici-

taires en soufre de type pyrrhotite, ainsi que par l'élimination du soufre natif après traitement thermique des poudres.

Quelle que soit la cible utilisée, l'incorporation d'oxygène dans les films est systématique et résulte probablement du relargage pendant le dépôt d'espèces adsorbées sur les parois de la chambre de pulvérisation comme cela est généralement observé pour les couches minces de TiOS [32, 33]. Cette contamination est cependant relativement limitée puisque le rapport O/(S+O) est inférieur à 10%.

II.B.3.b. Profils de composition par spectroscopie Auger

Afin d'évaluer l'homogénéité de la distribution des espèces sur l'épaisseur des films, des analyses en spectroscopie Auger ont été réalisées par décapage des couches grâce à un canon à ions (argon). Cette méthode n'est que semi-quantitative, la sensibilité aux éléments légers tels que l'oxygène étant assez faible.

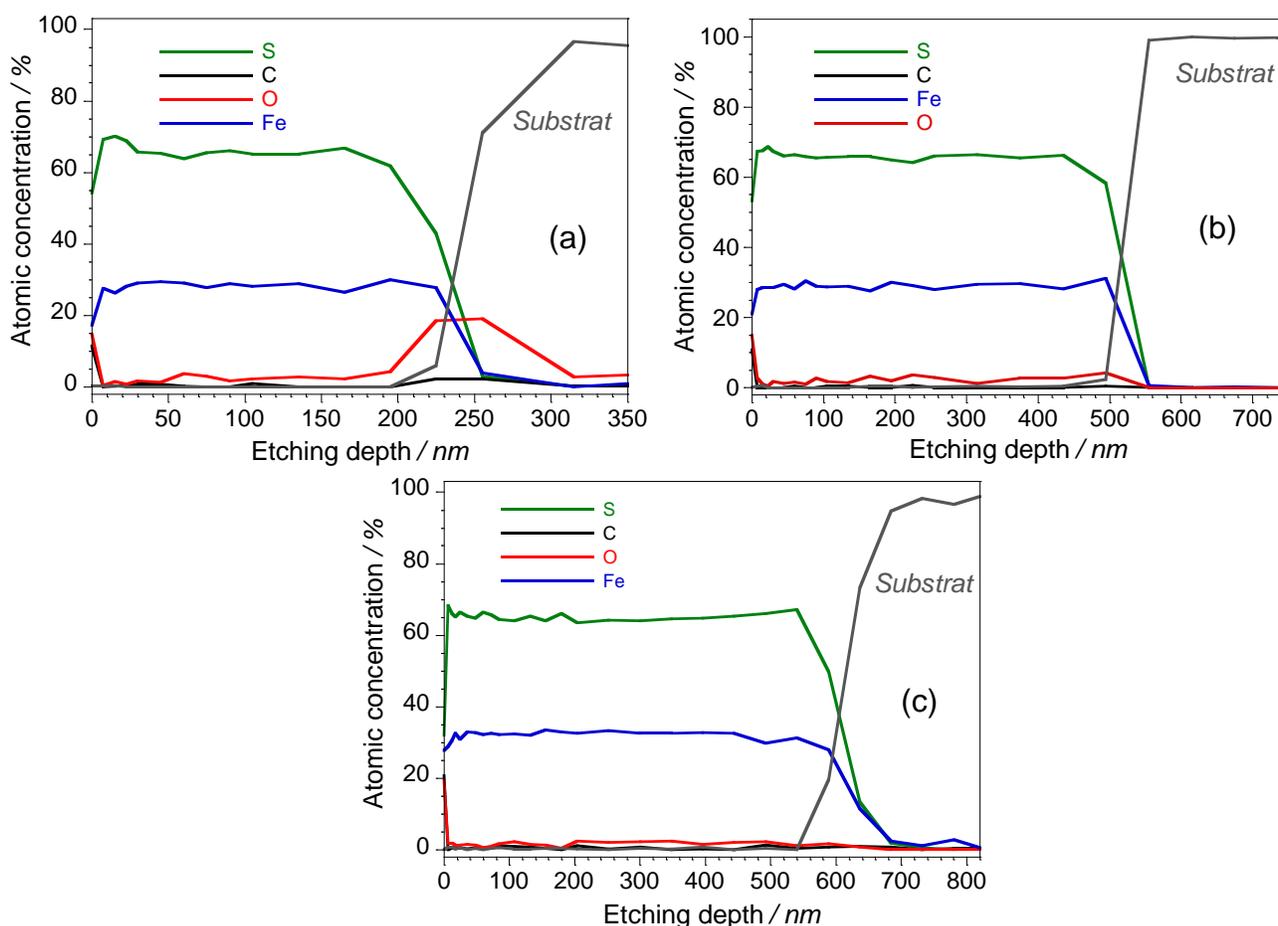


Figure II-4: Profils de composition pour les différentes couches minces déposées à 2 Pa / 25 W à partir des cibles (a) non frittée (75%) ; (b) frittée par SPS 1 (82%) et (c) frittée par SPS 2 (88%).

La tendance déduite des rapports atomiques confirme une teneur relative en soufre plus élevée pour les couches issues de la cible non frittée. D'après la Figure II-4, il ressort que la totalité des couches sont homogènes en composition sur l'ensemble de leur épaisseur mais présentent en surface une contamination à l'oxygène conduisant à la présence de sulfites / sulfates révélées par les analyses XPS.

Ces analyses préliminaires ont mis en évidence la variabilité des compositions de films suivant les cibles utilisées. Nous nous sommes donc attachés, par la suite, à évaluer la reproductibilité des compositions obtenues à partir d'une même cible après différents temps d'utilisation.

II.B.4. Reproductibilité des dépôts

Au fur et à mesure de l'utilisation des cibles, les compositions des films ont été déterminées par microsonde de Castaing. Ces caractérisations ont été effectuées sur deux cibles différentes : la cible pressée à froid et la cible réalisée par SPS à l'ICMCB.

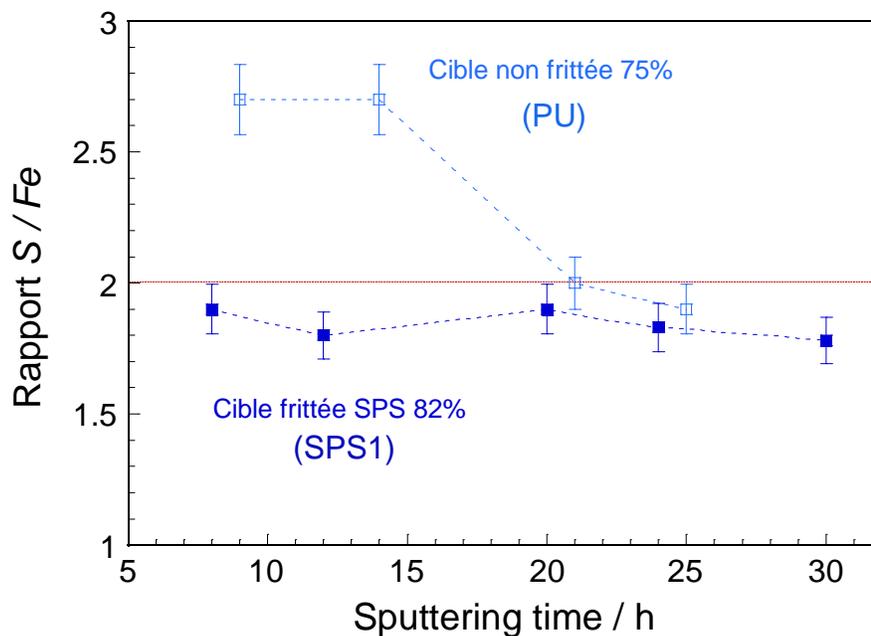


Figure II-5: Evolution du rapport S/Fe des couches minces déposées à 2 Pa / 25 W en fonction du temps d'utilisation total de la cible de pulvérisation.

La Figure II-5 montre clairement une forte évolution de la composition des couches minces déposées avec la cible non frittée pendant les premières heures d'utilisation. Aucun régime station-

naire n'a pas pu être atteint du fait de la rupture prématurée de la cible. On note qu'un excès très important de soufre est mesuré puis le rapport S/Fe tend à se rapprocher de la valeur théorique de 2. Deux phénomènes pouvant conduire à ces résultats sont évoqués. D'une part, le très bon rendement de pulvérisation du soufre élémentaire contenu dans la cible non traitée thermiquement conduit certainement à un appauvrissement de la surface de la cible en cet élément conduisant petit à petit à une augmentation relative de la teneur en fer des couches minces. D'autre part, sous l'effet des chocs avec le plasma, la surface de la cible s'échauffe fortement pouvant conduire avec l'effet combiné du vide, à un départ (sublimation) du soufre provenant du matériau de cible.

A contrario, la cible frittée donne des couches minces aux compositions très stables au fil des dépôts avec une concentration en soufre légèrement inférieure à celle de la pyrite. Ces résultats montrent clairement que l'utilisation du frittage SPS permet d'améliorer de la reproductibilité des dépôts. Dans la suite de ce travail, nous allons présenter parallèlement les résultats des analyses physico-chimiques des couches minces ainsi que la caractérisation électrochimique en électrolyte liquide et solide. Nous comparerons les résultats obtenus pour la cible préparée par pressage uniaxial (75%) notée PU et celle mise en forme par SPS (82%) notée SPS1.

II.C. Caractérisations physico-chimiques des couches minces

II.C.1. Structure des couches minces

Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante (DRX-IR) ont été réalisées dans une cellule étanche sous atmosphère d'argon sur un appareil Bruker D8 Advance® avec un angle d'incidence $\theta=1,0^{\circ}$ - $1,3^{\circ}$. L'examen des données DRX-IR sur les couches minces déposées dans les conditions 2 Pa / 25 W en Figure II-6, confirme la présence d'une phase de pyrite majoritaire quelle que soit la cible utilisée, dont les paramètres de maille sont identiques à ceux de la poudre commerciale. Des traces de pyrrhotite sont visibles vers $2\theta = 54^{\circ}$ pour la cible PU tandis que cette phase apparaît en plus grande quantité pour les films élaborés à partir de la cible SPS1. Cette observation confirme le défaut de soufre constaté lors de la détermination de la composition chimique des couches. La cristallinité des films est d'autant plus importante que la cible est den-

se, avec une taille de domaine cristallin estimée à environ $l_c = 20$ nm. De plus, la faible intensité relative de la réflexion (200) pour les films préparés avec la cible SPS1 semble indiquer une orientation préférentielle des plans (h00) perpendiculairement au substrat.

La présence majoritaire de pyrite a également été confirmée par diffraction électronique (SAED) pour des couches minces déposées avec la cible SPS1 (Figure II-6d). Ces caractérisations confirment que les couches minces sont obtenues cristallisées sans avoir recours à une étape de recuit comme cela est habituellement le cas pour les matériaux LiCoO₂ ou LiMn₂O₄.

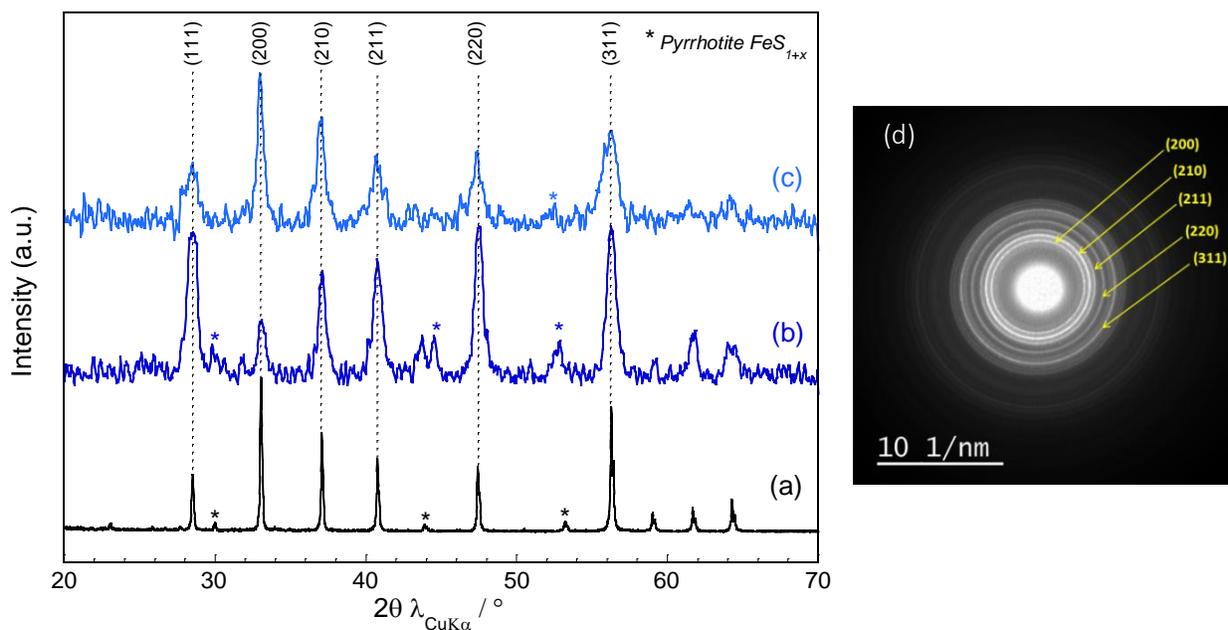


Figure II-6: Diffractogrammes RX (a) de la poudre de pyrite commerciale et des couches minces déposées à 2 Pa / 25 W avec (b) la cible SPS1 et (c) la cible PU. (d) Cliché de diffraction électronique sur une couche mince de pyrite de 50 nm d'épaisseur déposée avec la cible SPS1.

Les spectroscopies Raman et Mössbauer (Figure II-7) ont également été utilisées pour caractériser la structure du matériau. Les analyses par spectroscopie Raman ont été menées en collaboration avec Lydie Bourgeois de l'ISM (Institut de Spectroscopie Moléculaire de Bordeaux) et celles de spectroscopie Mössbauer avec Moulay Sougrati de l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier). Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées sur un appareil Horiba Jobin Yvon Labram HR-800 et les spectres enregistrés en mode réflexion en utilisant une source laser Ar⁺ émettant à 514,5 nm dotée d'une puissance de 50 μ W. Là-encore, les spectres de diffusion Raman confirment que les films sont constitués majoritairement d'une phase de pyrite bien cristallisée ; les valeurs de déplacement Raman pour les différents modes de vibration à 343 cm^{-1} (E_g), 379 cm^{-1}

(A_g) et 430 cm⁻¹ (T_g) étant en accord avec la littérature [34]. La largeur des bandes de vibration semble indiquer, comme pour la diffraction RX, que les dépôts réalisés avec la cible SPS1 montrent une meilleure cristallinité. Par ailleurs, un signal pouvant correspondre à du soufre S₈ vers 480 cm⁻¹ est visible pour la poudre commerciale ainsi que pour les dépôts issus de la cible PU [35]. Enfin, la spectroscopie Mössbauer menée sur un dépôt synthétisé à partir de la cible SPS1 montre la présence de Fe²⁺ dans le matériau conformément à ce qui est attendu pour la pyrite, la présence de Fe³⁺ n'a pas été détectée. Les valeurs de déplacement isomérique (δ) et d'éclatement quadrupolaire (Δ) sont en accord avec les données de la littérature concernant la pyrite FeS₂ [36].

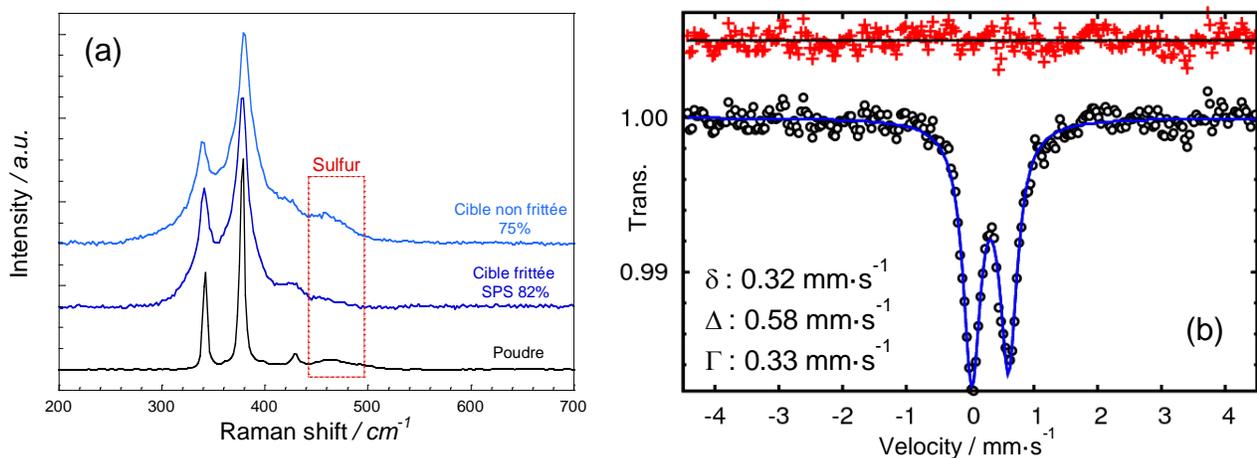


Figure II-7: (a) Spectres de diffusion Raman pour les couches minces de pyrite suivant la nature de la cible utilisée. (b) Spectre Mössbauer d'une couche mince de pyrite déposée à partir de la cible SPS1.

II.C.2. Morphologie des couches minces

Les clichés des sections des couches minces ont été réalisés par microscopie électronique à balayage après avoir clivé le substrat de silicium sur lequel le film a été déposé. Ces images révèlent une croissance colonnaire. La microstructure est relativement dense pour ce type de croissance ne laissant pas apparaître d'espace entre les colonnes. Une différence notable est la présence d'une texturation des colonnes sur la Figure II-8b non visible dans le premier type de dépôt. Cela est peut-être lié à l'orientation préférentielle que les données de DRX-IR ont mis en évidence lorsque le dépôt a été effectué avec une cible préparée par SPS. Cependant, par manque de temps, l'étude de la texture des films n'a pu être entreprise.

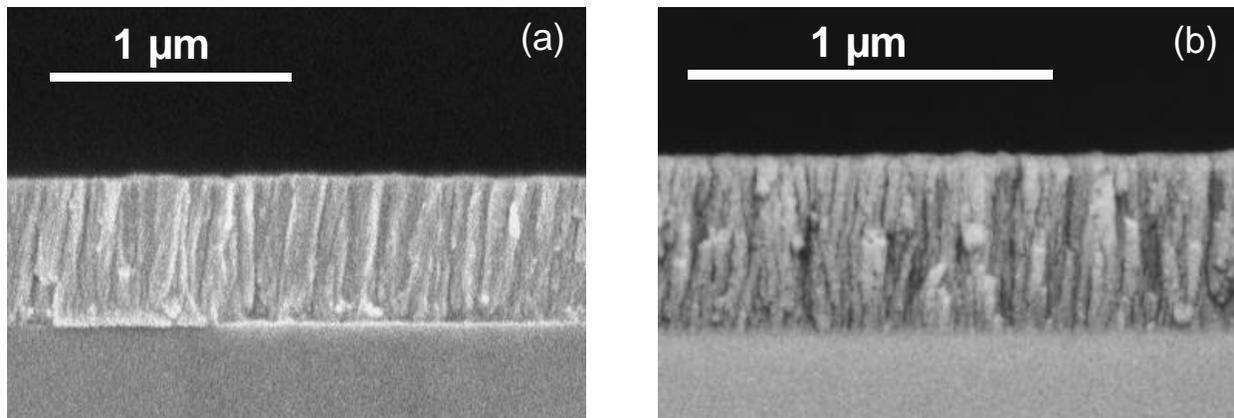


Figure II-8: Clichés MEB de films de pyrite déposés à partir de la cible (a) PU (x60k) (b) SPS1 (x80k)

La topographie de surface des couches minces est indépendante de la nature de la cible utilisée (Figure II-9). Aucun « accident » (whisker ou hillock) n'a été observé à de plus faibles grossissements. L'analyse des clichés indique une porosité et une rugosité limitées, toutes deux compatibles avec l'emploi d'un électrolyte solide pour la réalisation de microbatteries tout-solide. La rugosité des couches, qui semble légèrement plus élevée pour les couches déposées à partir de la cible mise en forme par SPS, n'a cependant pas pu être quantifiée car leur réactivité à l'air a rendu impossible l'analyse par AFM (Atomic Force Microscopy) au laboratoire.

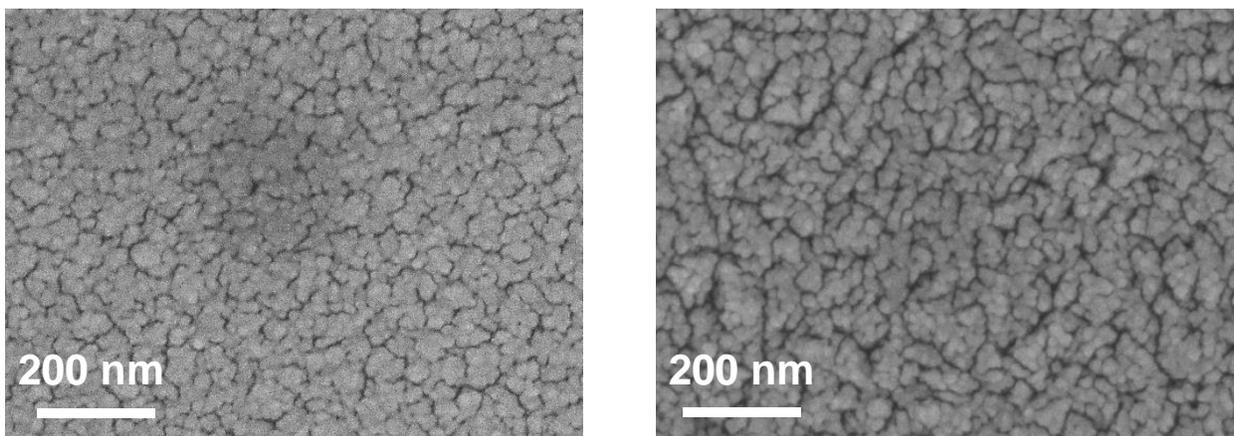


Figure II-9: Clichés MEB (x120000) de la surface de films de pyrite déposés à partir d'une cible (a) non frittée (b) frittée par SPS.

Ces caractérisations physico-chimiques ont permis de montrer que pour les deux modes de densification des cibles de pulvérisation, les conditions opératoires 2,0 Pa / 25 W conduisent après stabilisation à l'obtention de couches minces de structure majoritaire pyrite FeS₂. De plus, l'utilisation d'une cible mise en forme par SPS permet une excellente reproductibilité en termes

de composition malgré la présence d'une phase minoritaire de pyrrhotite FeS_{1+x} (Fe₇S₈ ou Fe₉S₁₀) soit présente dans les films.

II.D. Comportement électrochimique en électrolyte liquide

Afin d'étudier le comportement électrochimique des couches minces de pyrite, nous avons dans un premier temps effectué des mesures dans un électrolyte liquide. Pour cela, des accumulateurs au format pile bouton ont été montés avec un électrolyte de type 1M LiPF₆ / EC:DMC 1:1, l'électrode positive (FeS₂) étant le film mince déposé sur un substrat d'aluminium et l'électrode négative, du lithium métallique.

Pour le cyclage galvanostatique, les bornes de potentiel sont les suivantes [0,5 V; 3,5 V] vs Li⁺/Li. Toutes les électrodes positives ont une épaisseur voisine de 500 nm dans le but d'optimiser la reproductibilité des résultats. Les comportements observés doivent être analysés avec précaution, au regard de l'évolution des compositions chimiques des électrodes au fur et à mesure de l'utilisation des cibles, de la réactivité des matériaux dans l'électrolyte liquide. Malgré la faible reproductibilité des résultats à la charge (décollement du matériau du collecteur de courant), ces caractérisations nous permettent de valider l'aptitude du matériau déposé à insérer 4 ions Li⁺ comme attendu pour la pyrite. Plusieurs tentatives ont également été menées pour effectuer des analyses physico-chimiques sur les matériaux cyclés.

Quel que soit le mode de densification de la cible (frittée ou non), le nombre d'ions Li⁺ insérés en première réduction est légèrement supérieur à 4 (Figure II-10). Toutes les couches minces de FeS₂ montrent un comportement en insertion du lithium reproductible et proche de celui reporté pour le matériau massif : un premier plateau marqué en décharge à 1,6 V vs Li⁺/Li correspondant à une réaction biphasée menant à la formation d'un matériau de composition Li₂FeS₂ à mi-décharge. La présence de ce plateau indique une bonne cinétique de réaction [37] facilitée par le caractère nanostructuré du matériau. La position du point d'inflexion, correspondant au début de la réaction de conversion vers 1,55 V vs Li⁺/Li, est directement lié au taux de soufre dans la couche mince comme cela est visible sur la Figure II-10a. Cette étape du mécanisme mène à la formation de particules nanométriques de fer dispersées dans une matrice de sulfure de lithium. En fin de décharge à un potentiel de 0,9 V vs Li⁺/Li, la courbe s'infléchit conformément aux ob-

servations reportées pour tous les matériaux de conversion en électrolyte liquide ; l'origine de ce phénomène est soit la formation d'une interface par réduction de l'électrolyte [38], soit un stockage interfacial d'ions Li^+ [39].

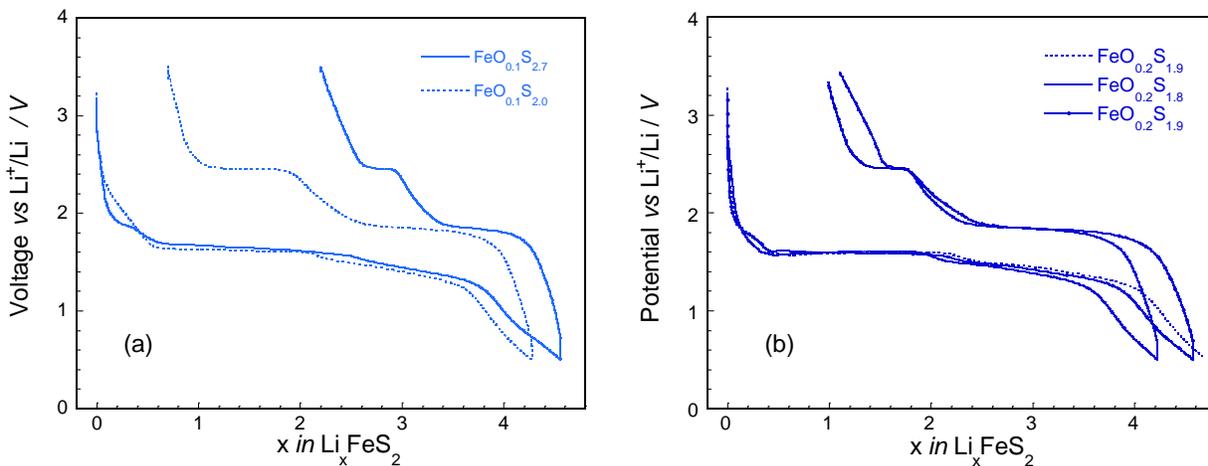


Figure II-10: Premier cycle galvanostatique des couches minces déposées pour des durées différentes d'utilisation de la cible (a) non frittée ; (b) frittée par SPS.

Durant la première charge, un plateau à bas potentiel ($\cong 1,9$ V vs Li^+/Li) associé à la réaction de « dé-conversion » du Fe^0 en Li_2FeS_2 , suivi par un second plateau à haut potentiel ($\cong 2,8$ V vs Li^+/Li) correspondant à l'oxydation des ions sulfures S^{2-} du Li_2FeS_2 en paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$. Le phénomène de dissolution / décomposition des polysulfures et le décollement du matériau depuis le collecteur de courant étant importants dans l'électrolyte utilisé, une capacité irréversible très importante est observée (Figure II-10.a.b). L'utilisation de l'électrolyte à base de glymes et dioxolane n'a permis d'amélioration significative du comportement électrochimique des couches minces en électrolyte liquide.

Par ailleurs, la deuxième insertion du lithium consécutive à la première charge se fait à un potentiel de 2,1 V vs Li^+/Li (Figure II-11), différent comparé à celui de la première décharge. Ceci semble indiquer que le matériau formé à la fin du premier cycle est différent du matériau initial ; la réaction d'insertion / désinsertion du lithium dans la pyrite n'est donc pas renversible. Le plateau correspondant à la réaction de conversion est quant à lui totalement réversible.

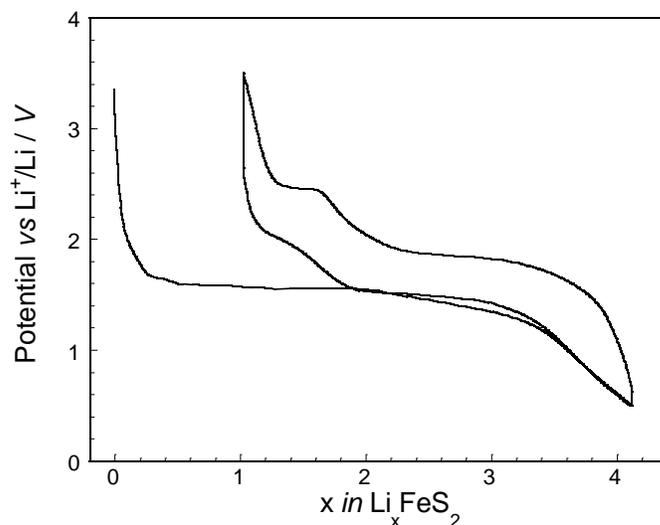


Figure II-11: 1^{er} cycle et 2^{ème} décharge galvanostatiques d'une couche mince de FeS₂ à un régime de C/20 en électrolyte liquide EC:DEC (1:1) / 1M LiPF₆.

Les faibles quantités de matériau impliquées et les réactions parasites prépondérantes ne nous ont pas permis une analyse fine des mécanismes. Malgré tous nos efforts, les analyses *post-mortem* de l'électrode positive cyclée : par microscopie électronique haute résolution (HRTEM) combinée avec des mesures EELS, par spectroscopie Mössbauer et par XPS n'ont pas pu être menées à bien. Cependant, le comportement électrochimique observé est en accord total avec les données de la littérature. Ces caractérisations électrochimiques nous permettent donc d'envisager l'utilisation de couches minces de pyrite en microbatterie tout-solide ; d'autant que l'emploi d'un électrolyte solide tel que du LiPON combiné à la géométrie plane des empilements devraient nous permettre de nous affranchir des principaux problèmes rencontrés (réactivité avec l'électrolyte liquide et variations volumiques).

II.E. Comportement électrochimique en microbatterie tout-solide

Dans un premier temps nous allons nous attacher à caractériser les mécanismes qui gouvernent aux réactions d'insertion / désinsertion du lithium dans les deux types de couches minces de FeS₂ en microbatterie tout-solide en configuration Li métal :

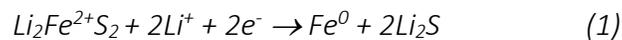
FeS₂ cible non frittée - PU (360 nm) / LiPON (1400 nm) / Li (3000 nm)

La composition des électrodes de pyrite est FeO_{0,1}S_{2,0}. Ces dernières ont été réalisées suivant les conditions 2,0 Pa / 25 W après une vingtaine d'heures d'utilisation de la cible préparée par pressage uniaxial (PU).

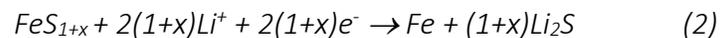
II.E.1. Processus électrochimique à l'électrode positive de FeS₂

II.E.1.a. Cyclage galvanostatique

La première décharge se déroule en deux étapes très marquées (A) à 1,7 V vs Li⁺/Li puis (B) entre 1,5 V et 1,4 V vs Li⁺/Li (Figure II-12). La présence d'un épaulement est observée vers 2,2 V vs Li⁺/Li lié à la réduction d'espèces polysulfures (S_n)²⁻ + 2(n-1)e⁻ → n.S²⁻ (n = 2..8) présentes dans le matériau déposé. Comme avec un électrolyte liquide, la fin du premier plateau correspond à l'obtention d'un composé Li₂FeS₂ dans lequel les paires disulfures (S₂)²⁻ de la pyrite ont été réduites en ions sulfures 2S²⁻. Lors de la deuxième étape à 1,5 V vs Li⁺/Li, Li₂FeS₂ est réduit selon la réaction :



Le matériau de l'électrode positive contenant de la pyrrhotite FeS_{1+x}, cette étape s'accompagne, à un potentiel proche, d'une réaction parallèle dont l'équation peut s'écrire :



En première décharge, la capacité volumique obtenue est supérieure à 330 μAh.cm⁻².μm⁻¹ soit environ 75% de la capacité théorique de 435 μAh.cm⁻².μm⁻¹. Nous pensons que cette différence provient d'une sous-estimation des quantités de matériau d'électrode positive effectivement déposées. En effet, les microbatteries ne peuvent être pesées individuellement, l'épaisseur de la couche est donc estimée à partir de la calibration réalisée sur les disques d'aluminium précédemment utilisés pour la caractérisation électrochimique avec un électrolyte liquide. Dans le cas du dépôt de l'électrode positive des microbatteries sur wafer, un masque rigide de 500 μm d'épaisseur est utilisé comme pochoir (procédé « shadow-masking »). Le bord du masque provoque un effet d'ombrage sur les bords de l'électrode positive et, par conséquent, la masse déposée est inférieure à l'estimation issue de la calibration (Figure II-13).

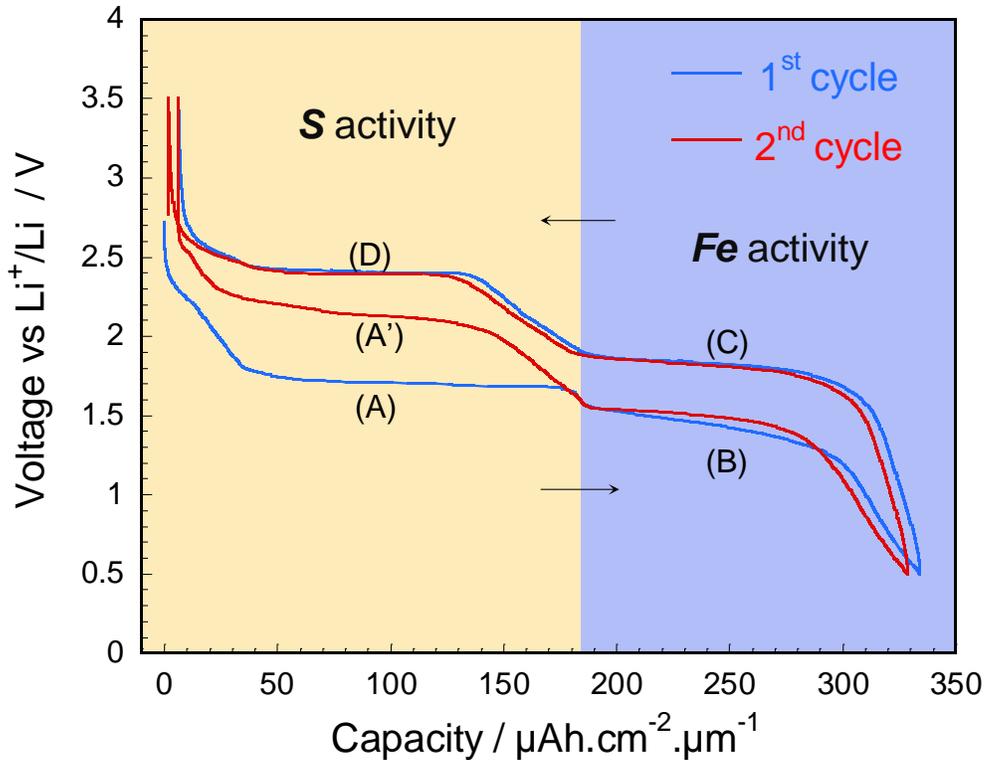


Figure II-12: Deux premiers cycles galvanostatiques d'un empilement tout-solide FeS₂ / LiPON / Li à une densité de courant de $i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Au retour, en charge, un premier plateau (C) est visible à 1,85 V vs Li⁺/Li. Il correspond à la « dé-conversion » du fer pour former Li₂FeS₂ et de la pyrrhotite selon les réactions inverses à (1) et (2). A plus haut potentiel (D) ce sont les espèces soufrées de Li₂FeS₂ qui sont oxydées, le potentiel varie quasi linéairement entre 1,9 V et 2,4 V vs Li⁺/Li, phénomène interprété par certains auteurs [7] comme un comportement de solution solide dont la réaction s'écrit :



Enfin sur le plateau (D) à 2,45 V vs Li⁺/Li, le composé Li_{2-x}FeS₂ est oxydé sans qu'on puisse conclure sur les espèces formées. Toutefois lors du deuxième cycle, le « chemin » suivi par la réaction de seconde insertion du lithium est très différent, la première étape se fait sur le plateau (A') à 2,1 - 2,2 V vs Li⁺/Li, indiquant que le composé majoritaire obtenu en fin de première charge ne correspond pas au composé de pyrite FeS₂ initialement déposé.

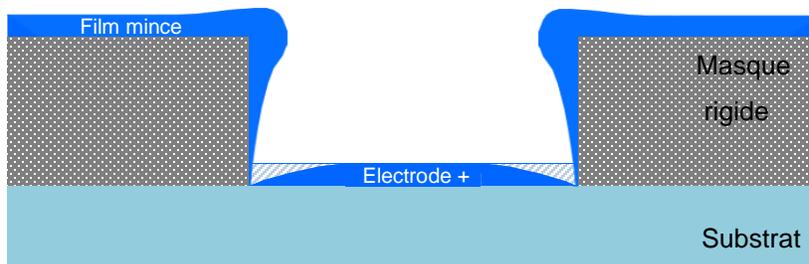


Figure II-13: Schéma du phénomène d'ombrage provoqué par l'utilisation d'un masque rigide lors du procédé de "shadow-masking"

II.E.1.b. Etude des processus d'oxydo-réduction par voltammétrie cyclique

Les courbes de voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage sont présentées en Figure II-14. Deux phénomènes principaux attribuables à l'activité rédox des différents couples participant aux réactions : à haut potentiel l'activité du soufre et à bas potentiel celle du fer, apparaissent clairement en oxydation et en réduction. La réduction du matériau ayant effectué un cycle (décharge puis charge) se fait en deux étapes à haut potentiel, à faible vitesse de balayage deux pics sont visibles à 2,19 V puis à 2,10 V vs Li^+/Li .

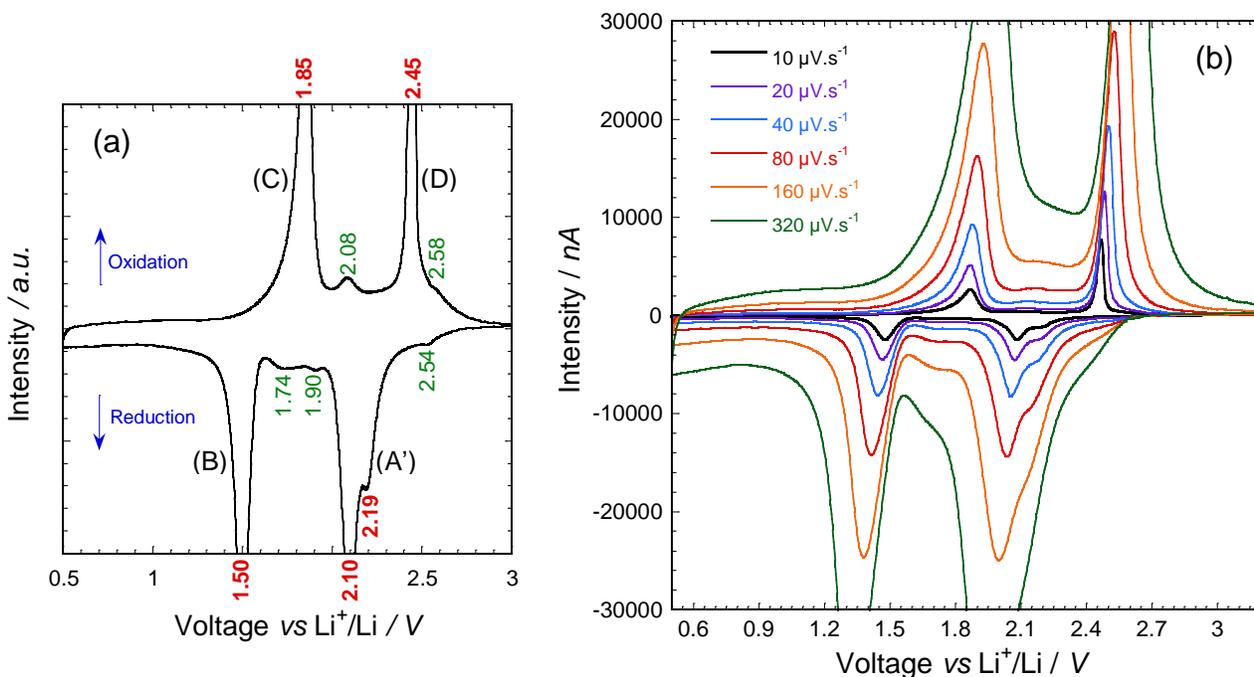
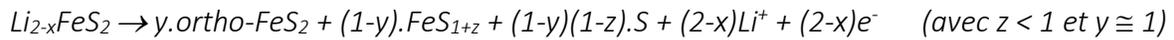


Figure II-14: (a) Courbe de voltammétrie cyclique de l'empilement complet tout-solide à électrode positive de pyrite à $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Evolution des courbes de voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage

La présence de ces deux pics en réduction sur le plateau correspondant à l'activité redox du soufre corrobore selon Yersak *et al.* l'hypothèse d'une dismutation partielle de Li_{2-x}FeS₂ au cours de la charge sous forme de soufre élémentaire, d'une phase de pyrrhotite et de FeS₂ de structure orthorhombique [23], selon la réaction :



Ainsi, le premier pic de réduction correspond à la réduction du soufre élémentaire S en paires disulfures (S₂)²⁻ à 2,19 V vs Li⁺/Li. Le deuxième pic correspond à la réduction de toutes les paires disulfures en ions disulfures S²⁻. Ainsi, à mi-décharge seul le composé Li₂FeS₂ est présent dans l'électrode et tout le soufre est réduit sous forme d'ions sulfures S²⁻.

Au vu de la séparation des pics associés à chaque processus, le système est décrit comme étant non-réversible. En effet les polarisations calculées pour les couples redox du matériau d'électrode positive sont très éloignées de la valeur $\Delta E_{pic} = 59/n$ mV (ici $n = 2$) d'un système considéré comme réversible. Dans ce calcul, il a été tenu en compte que les mesures sont faites sur un système à deux électrodes : le couple Li⁺/Li a été considéré comme réversible ($\Delta E_{pic(Li)} = 59$ mV). Les courbes d'évolution de l'intensité des pics en fonction de la racine carrée vitesse de balayage v sont présentées en Figure II-15. Dans le cas d'une réaction limitée par le transfert de masse, cette intensité devrait varier avec la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation (pour un système irréversible) :

$$|i_{pic}^{ox,red}| = F \cdot A \cdot C^* \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot (\alpha F / RT)^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot \chi(bt)$$

où $F = 96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, A est la surface active de l'électrode (m^2) ; D le coefficient de diffusion du lithium ($cm^2 \cdot s^{-1}$) ; v la vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$) ; C^* la concentration des espèces électroactives, α est le coefficient de transfert et $\chi(bt)$ est la valeur du courant normalisé pour un système irréversible en voltammétrie cyclique.

Dans notre cas, à l'exception de l'oxydation des espèces soufrées à haut potentiel dont l'intensité du pic varie selon $v^{1/2}$ toutes les intensités des autres pics varient approximativement en $v^{0,8}$ ce qui confirme que ces réactions ne sont pas contrôlées par un mécanisme de transfert de masse. Or, dans le cas d'un contrôle de type transfert de charge, l'intensité des pics devrait varier linéairement avec la vitesse de balayage v , avec un comportement de type capacitif. Les deux principaux processus électrochimiques ne peuvent donc pas non plus être considérés comme pure-

ment limités par le transfert de charge. Il s'agit certainement ici d'un mécanisme mixte entre ces deux types de limitations, de la même manière que certains matériaux nanostructurés pseudo-capacitifs utilisés dans certains supercondensateurs [40, 41].

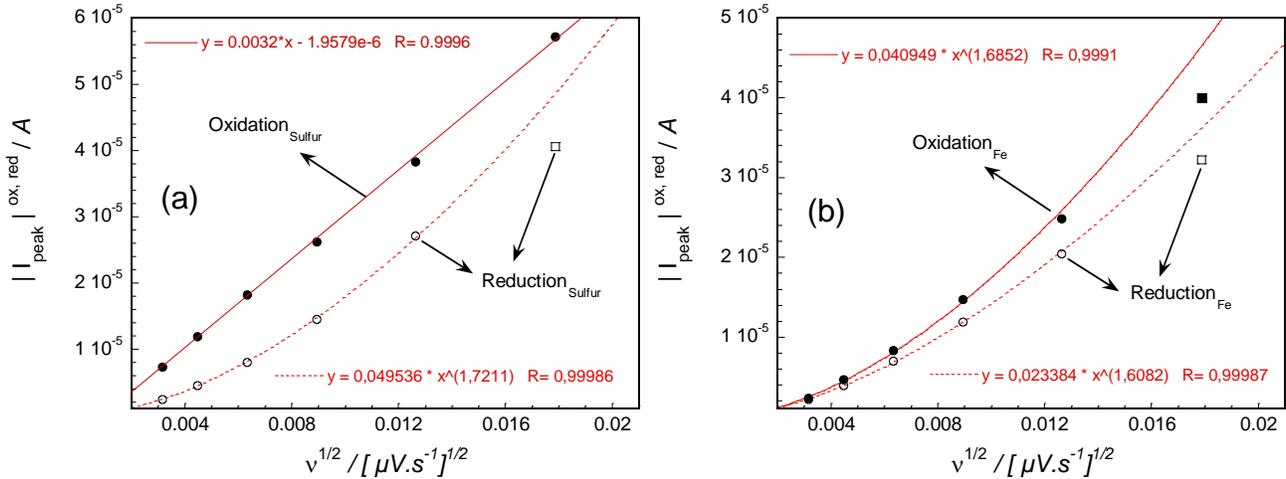


Figure II-15: Evolution des intensités de pics de réduction (pointillés) et d'oxydation (trait plein) des deux principales étapes de la réaction avec le lithium (a) S²⁻/(S₂)²⁻ et (b) Fe²⁺/Fe⁰ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

On remarque aussi, qu'à une forte vitesse de balayage de $v = 320 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, l'intensité du pic représentée par un carré (plein ou vide) sur la Figure II-15 s'éloigne de la courbe de tendance, prenant systématiquement une valeur plus faible. Ce phénomène résulte possiblement d'un mécanisme contrôlé par du transfert de masse indépendant de l'électrode positive et se produisant dans l'électrolyte (diffusion du Li⁺ dans le LiPON) ou bien à l'électrode négative de lithium.

II.E.1.c. Analyses des processus d'oxydo-réduction par GITT

Dans cette partie, nous avons basé nos interprétations sur les résultats présentés par Weppner et Huggins [42] ainsi que Wen [43]. Il faut toutefois noter que leur théorie a été établie pour des systèmes où la loi de Fick s'applique. Or, nous savons que pour les matériaux de conversion et la pyrite en particulier, de nombreux bouleversements du composé se produisent lors de l'insertion / désinsertion du lithium (transport d'espèces mobiles Fe et S, nucléation et ségrégation de phases). Les mécanismes réels sont assez éloignés d'une simple diffusion de Li⁺ dans une matrice homogène (transformations bi-/tri-phasées). Les résultats exposés décrivent donc des phénomènes apparents et doivent être considérés comme qualitatifs.

Pour ces expérimentations, le potentiel à l'équilibre a été mesuré après 3h30min de relaxation. La totalité de la capacité de l'empilement a été parcourue en 25 incréments avec des pics de courants de $i = 4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit un régime équivalent à $C/25$.

La courbe de tension à l'équilibre est présentée en Figure II-16. La valeur intrinsèque de l'hystérésis de potentiel est constante sur les plateaux de potentiel, environ 150 mV sur le plateau à haut potentiel et 180 mV sur celui correspondant à la réaction de conversion du fer. Celle-ci augmente sur la partie intermédiaire et prend une valeur de 400 mV, mais dans le même temps, la polarisation (sur-potentiel) due à l'application du courant (en pointillés noir sur la Figure II-16) est plus faible sur cette partie que sur les plateaux, indiquant une cinétique de réaction plus élevée dans cette zone de composition.

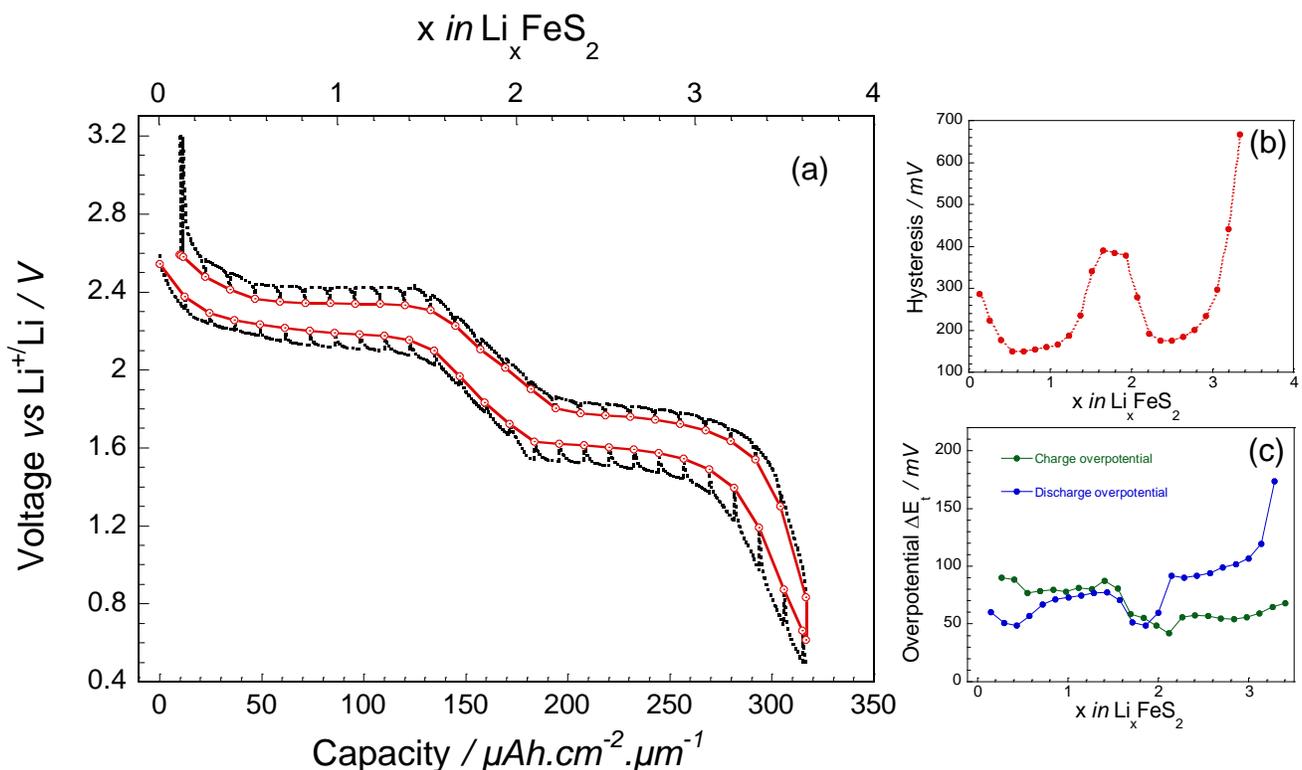


Figure II-16: (a) Potentiel à l'équilibre de la cellule FeS₂ / LiPON / Li en fonction de la composition et de la capacité estimée (en trait plein rouge). (b) Evolution de l'hystérésis en fonction de la composition du matériau d'électrode positive. (c) Evolution de la surtension ΔE_t pour chaque incrément de courant en fonction de la composition du matériau en charge et en décharge.

Grâce aux équations simplifiées développées par Weppner et Huggins, nous avons pu étudier l'évolution du coefficient de diffusion apparent du lithium ($\overline{D_{Li}}$) dans le matériau en fonction du taux de lithiation en charge et en décharge. Que ce soit en décharge ou en charge (Figure II-17),

le coefficient de diffusion du lithium apparent suit une courbe en forme de W. Chaque valeur minimale étant reliée à la présence d'un plateau de potentiel, correspondant à une réaction au minimum biphasée pour laquelle le modèle n'est pas valide. Intrinsèquement les valeurs sont faibles pour un matériau actif d'accumulateur au lithium et les variations sont très importantes suivant la composition moyenne du matériau (suivant l'état de (dé)charge), puisqu'elles oscillent dans la gamme 10^{-12} - 10^{-17} cm².s⁻¹. Sur la partie de transition entre les deux plateaux, celui-ci atteint un maximum pour les compositions Li_{2-x}FeS₂ ($x \leq 0,5$) où la réaction est monophasée (solution solide) et aux extrema de compositions 'Li₆FeS₂' et Li₄FeS₂'. Ces trois domaines sont les seuls où le modèle peut être considéré comme valide. Dans ce cas, la valeur du coefficient de diffusion du lithium dans la pyrite d'environ 10^{-13} cm².s⁻¹ est inférieure aux valeurs reportées pour LiCoO₂ (10^{-11} - 10^{-12} cm².s⁻¹) [44] ou encore LiMn₂O₄ (10^{-9} - 10^{-11} cm².s⁻¹) [45].

Quand les coefficients de diffusion en charge et en décharge sont comparés (Figure II-18), la réaction correspondant à l'activité du fer semble plus favorable en termes de diffusion du lithium en oxydation (charge) ; le coefficient D_{Li} étant près d'un ordre de grandeur plus élevé en début de « dé-conversion ». Comme proposé pour FeF₃ [46], cela peut être dû à une séparation de phase thermodynamiquement défavorable entre Fe⁰ et Li₂S lorsque le lithium est inséré. En revanche lors de la dé-lithiation, la recombinaison rapide à l'interface très développée Li₂S-Fe⁰ est plus favorable énergétiquement. En atteste le sur-potentiel plus faible appliqué à la « dé-conversion » comparativement à la conversion.

A plus faible taux de lithiation, lorsque les espèces soufrées sont impliquées, on remarque à l'inverse de l'activité rédox du fer que le coefficient de diffusion apparent en décharge (réduction – lithiation) est plus élevé qu'en charge (oxydation – dé-lithiation). En effet, la valeur minimum en charge de $3 \cdot 10^{-17}$ cm².s⁻¹ alors que le minimum atteint en décharge est de $2 \cdot 10^{-15}$ cm².s⁻¹. En décharge, la courbe présente un point d'inflexion suggérant deux étapes principales comme observé lors des voltammétries cycliques. Selon l'hypothèse admise, en charge lorsque le lithium est extrait, le composé Li_{2-x}FeS₂ ($x \approx 0,5$) subit une réaction de dismutation en FeS_{1+x} et S, très lente, liée au transport de ces espèces chimiques. Ceci semble confirmé par les voltammétries cycliques qui montrent un mécanisme limité par le transfert de masse (diffusif) en charge, à haut potentiel dans la zone d'activité du soufre. En décharge, nous pensons que la recombinaison S-

FeS_{1+z} , lors d'une première étape, est favorable à l'instar de la réaction de dé-conversion $\text{Li}_2\text{S}-\text{Fe}^0$. Dans la seconde étape à haut potentiel, le composé (ortho)- FeS_2 est à son tour réduit en $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$.

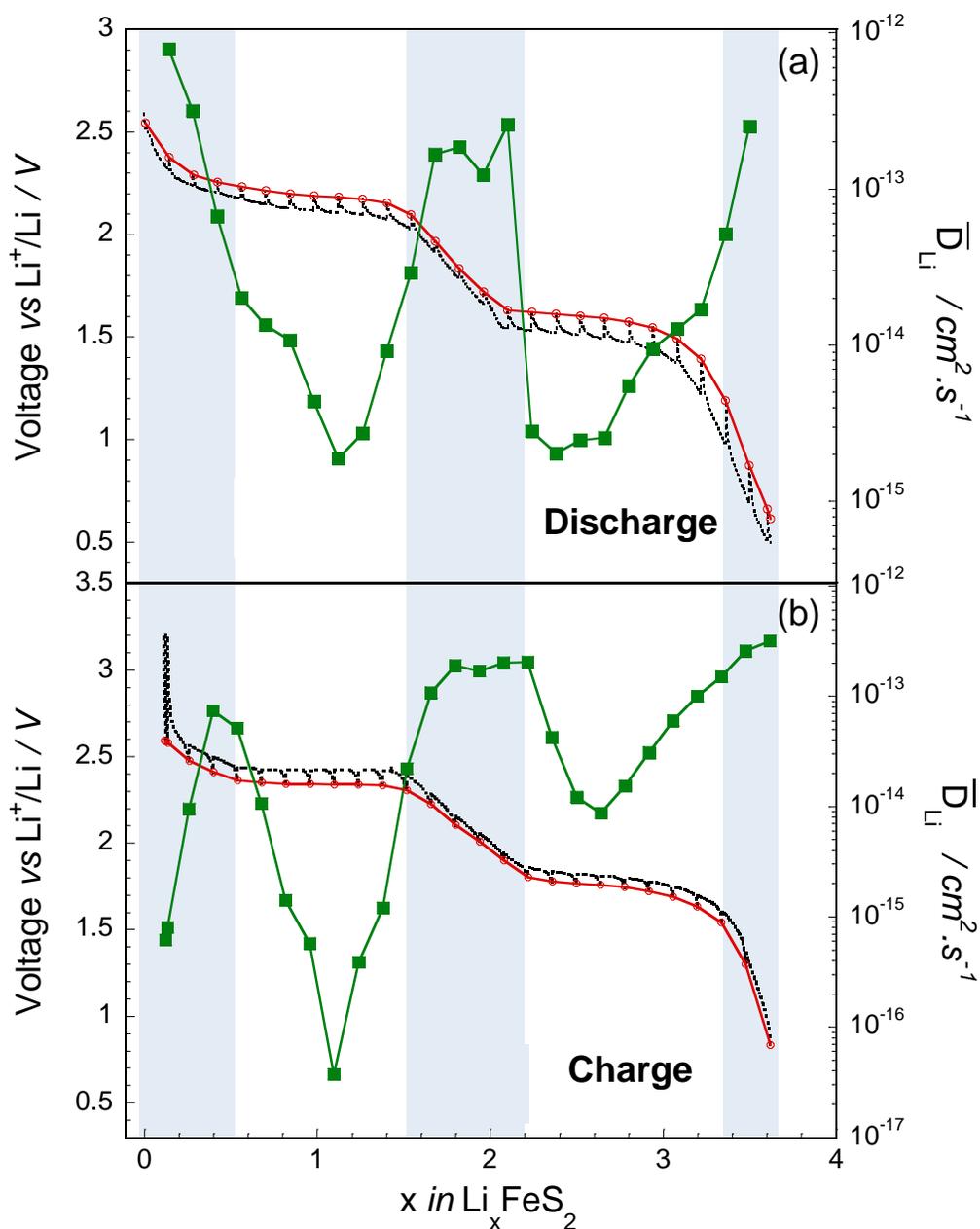
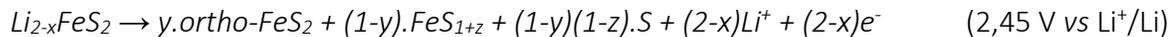


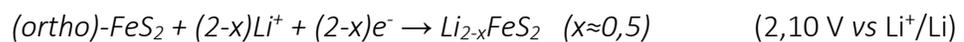
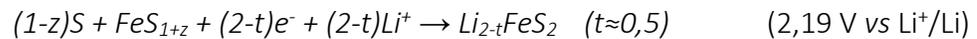
Figure II-17: Evolution du coefficient de diffusion apparent (en vert) dans le matériau d'électrode positive en fonction du taux de lithiation (a) en décharge et (b) en charge. En pointillé noirs, la courbe de cyclage par incréments de capacité, en rouge la courbe de dosage galvanostatique. Les zones en bleu indiquent les domaines de composition pour lesquelles le modèle Weppner et Huggins est valide.

En conclusion, à partir de ces caractérisations électrochimiques et des données de la littérature, les mécanismes de charge et de décharge suivants pourraient être proposés :

n^{ème} charge (n≥1)



n^{ème} décharge (n≥2)



$$x \approx t \approx 0,5 = r$$

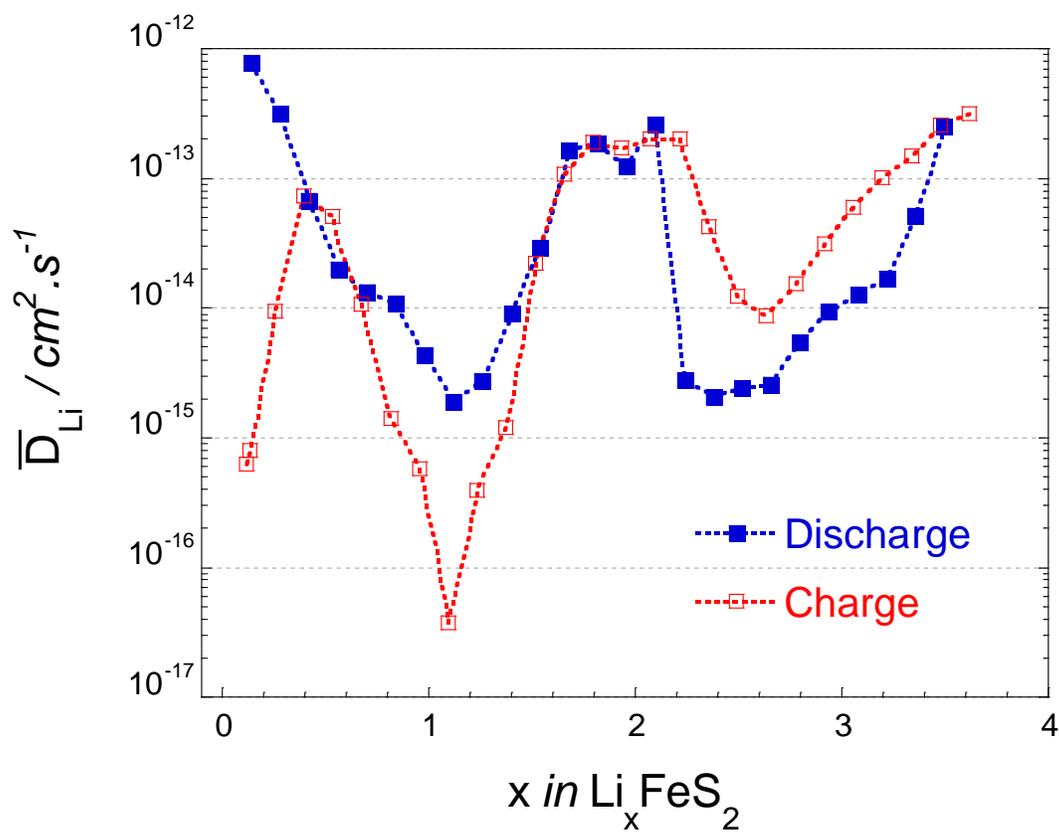
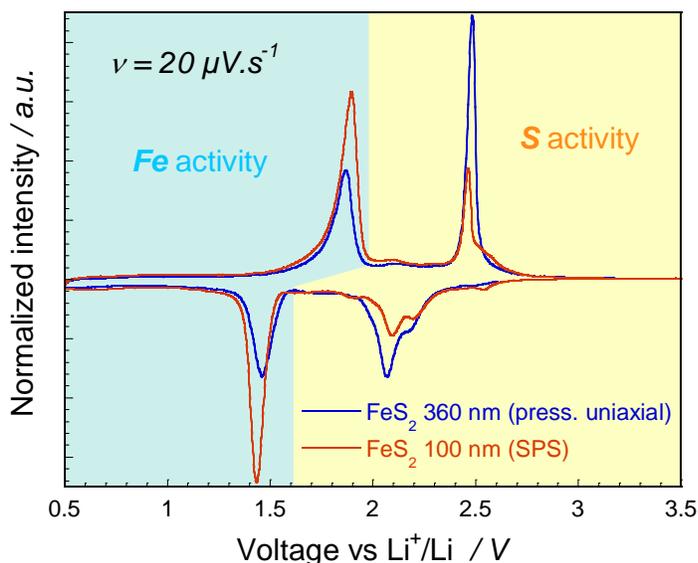


Figure II-18: Comparaison des coefficients de diffusion apparents du Li dans l'électrode en décharge et en charge en fonction du taux de lithiation du matériau d'électrode positive.

II.E.2. Reproductibilité des comportements électrochimiques

Deux types d'empilements complets FeS₂ / LiPON / Li ont pu être réalisés à partir de dépôts préparés soit avec la cible PU, soit avec la cible SPS1. Avec cette dernière, il n'a pas été possible de caractériser les microbatteries avec un dépôt de 360 nm comme pour l'autre, seules des électrodes de 100 nm ont pu être testées en cyclage.

Le potentiel initial en circuit ouvert (OCV) des microbatteries (non cyclées) est plus faible pour les dépôts de 100nm (2,1 V vs Li⁺/Li) que ceux pour les dépôts de 360 nm (2,5 V vs Li⁺/Li). Deux explications peuvent être avancées : d'une part la diffusion de lithium, injecté pendant le dépôt de LiPON, dans l'électrode de pyrite induit une diminution de la tension en circuit ouvert de l'empilement avec l'électrode positive la plus fine ; d'autre part le potentiel moyen de l'électrode de 100 nm est plus faible car elle contient relativement plus de pyrrhotite qui correspond à un état plus réduit du soufre. En première charge, la quantité de lithium récupérée pour l'électrode de 100 nm est plus importante que celle initialement insérée, ce qui confirme l'hypothèse d'une diffusion de lithium provenant du LiPON au niveau de l'interface électrode/électrolyte.



	FeS ₂ 360 nm	FeS ₂ 100 nm
$\frac{S}{S+Fe} \times 100$	57	42
$\frac{Fe}{S+Fe} \times 100$	43	58

Tableau II-5: Rapport des aires sous la courbe de CV correspondant à chaque domaine d'activité rédox.

Figure II-19: Courbes de voltammétrie cyclique à $v = 20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les deux empilements FeS₂ / LiPON / Li.

Après plusieurs cycles galvanostatiques effectués à un régime lent, les courbes de voltammétrie cyclique (Figure II-19) montrent une signature électrochimique très proche pour les deux types de films. Les mêmes réactions électrochimiques sont impliquées dans les deux types d'empilements. En second lieu, on remarque une activité moins marquée pour le soufre (pic moins intense) pour le film réalisé avec la cible SPS1, ce qui s'explique par la teneur en soufre relativement plus faible dans ce matériau.

En théorie, chaque domaine correspond à l'échange de deux ions lithium. Comme le montre le Tableau II-5, au lieu des 50:50 attendus, les valeurs montrent un excès de soufre dans le matériau déposé avec la cible non frittée (S:Fe, 57:43) tandis que le rapport s'inverse dans le cas de la cible mise en forme par SPS de 100 nm d'épaisseur (S:Fe, 42:58). Cette tendance est confirmée par le cyclage galvanostatique des couches de pyrite en microbatterie à un régime de 1C. La Figure II-20 montre que le plateau correspondant à la réduction du fer représente 56% de la capacité dans le cas des couches déposées à partir de la cible SPS1 à cause de la présence de pyrrhotite dans le matériau. En revanche, la capacité excédentaire sur le plateau à haut potentiel pour les couches minces déposées à partir de la cible PU est expliquée par un matériau contenant un léger excès de soufre, de composition FeS_{2+x}. Ce matériau, contiendrait un excès de soufre dont le potentiel en oxydation se situe aux alentours de 2,5 V vs Li⁺/Li.

Les caractérisations électrochimiques sur les empilements complets FeS₂ / LiPON /Li confirment la réversibilité des réactions d'insertion / extraction du lithium dans les deux types de couches minces de pyrite. Malgré la présence de pyrrhotite dans les couches minces de 100 nm qui modifie légèrement l'allure des courbes de cyclage à courant constant, les mécanismes semblent identiques (Figure II-20). Les performances électrochimiques ont été évaluées pour ces deux types d'électrodes positives ; les résultats obtenus sont comparables.

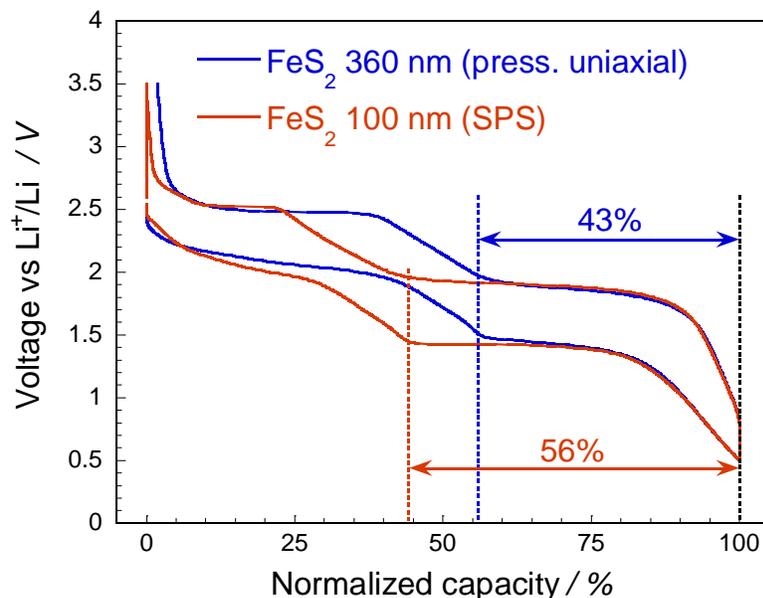


Figure II-20: Courbes de cyclage galvanostatique à un régime de 1C pour les deux empilements selon la nature du dépôt caractérisé.

II.E.3. Performances électrochimiques des microbatteries

II.E.3.a. Influence de la densité de courant

Les empilements FeS₂ (360 nm)/ LiPON /Li, ont été cyclés à courant constant sur plusieurs cycles avec des densités de courant croissantes afin d'évaluer leurs performances électrochimiques. La réponse aux sollicitations en puissance est excellente pour les couches minces de pyrite. Ainsi, la capacité réversible diminue de seulement 10% lorsque le régime de courant est multiplié par 100 (passant de 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou bien de C/100 à 1C) et s'accompagne d'une faible augmentation de la polarisation (Figure II-21), négligeable entre 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, de +150 mV lorsque la densité de courant est de 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

D'une part, une excellente réversibilité globale des processus électrochimiques, ce même à de forts régimes est observée. D'autre part, la capacité volumique qui avoisine les 300 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ à une forte densité de courant de 100 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, correspondant à un régime de 1C (\cong 1 électron / 15 minutes) est bien supérieure aux capacités mentionnées dans la littérature pour des microbatteries dont l'électrode positive est constituée d'un matériau d'insertion : 69 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ pour le système LiCoO₂ / LiPON / Li [47] ou 100 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ pour TiOS / LiPON / Li [48].

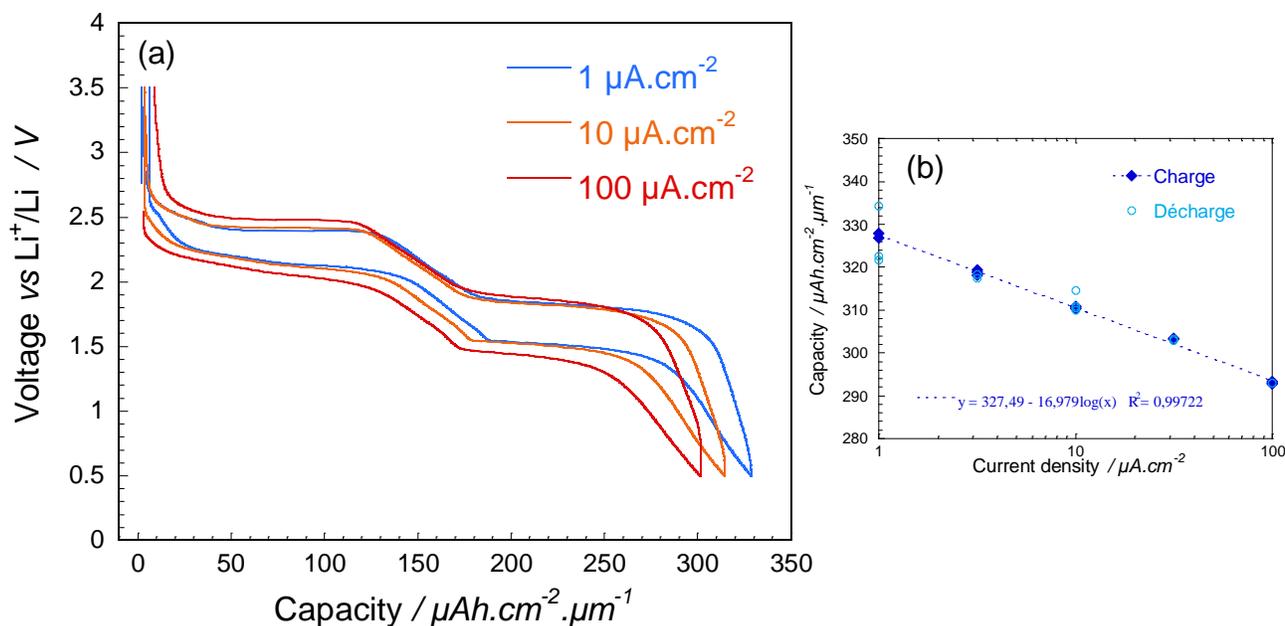


Figure II-21: (a) Courbes de cyclage galvanostatique en mode multi-régimes pour les empilements complets FeS₂ (360 nm) / LiPON / Li. (b) Evolution de la capacité en fonction de la densité de courant imposée.

La cyclabilité de cet accumulateur tout-solide a également été évaluée en maintenant une densité de 100 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ (Figure II-22). Dans un premier temps, plus de 500 cycles ont été réalisés dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 3,5] V vs Li⁺/Li, sur laquelle le matériau travaille dans sa globalité. La parfaite réversibilité des réactions conduit à une perte moyenne de capacité de seulement 0,0048 %. cycle^{-1} . Le rendement faradique, stable tout au long du cyclage, est de 99,8 %. La capacité de la microbatterie se maintenant, on peut considérer que cette valeur est due à une imprécision de mesure de l'appareillage, le rendement faradique est en réalité encore plus proche de 100 %.

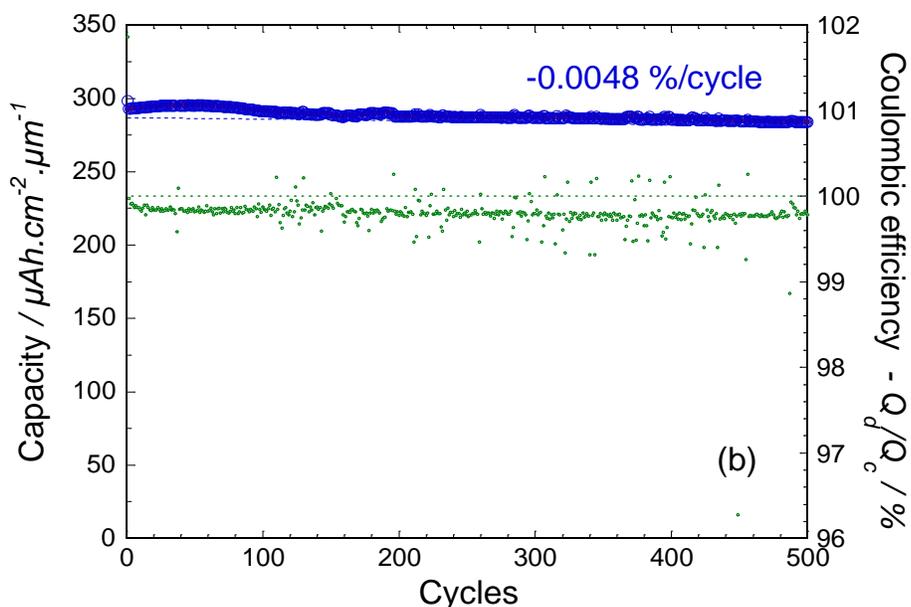


Figure II-22: Evolution de la capacité volumique de l'empilement FeS_2 / LiPON / Li en fonction du nombre de cycles réalisés à $i = 100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$

II.E.3.b. Influence de la fenêtre de potentiel

Nous avons vu que le cyclage sur la totalité de la capacité de la microbatterie conduisait à une excellente réversibilité des réactions lorsque la microbatterie est cyclée sur la totalité de sa capacité, se traduisant par une rétention de capacité exceptionnelle. Dans cette partie, nous avons choisi de faire cycliser l'empilement tout-solide préférentiellement dans certaines zones de potentiel de manière à faire participer un seul type d'espèce aux processus électrochimiques : le soufre à haut potentiel (mécanisme d'insertion) ou le fer à bas potentiel (mécanisme de conversion).

II.E.3.b.i. Cyclage dans la fenêtre de potentiel [1,5 ; 3,5] V vs Li^+/Li

L'influence d'un cyclage long dans la partie à haut potentiel de la courbe galvanostatique a été étudiée. Dans ces conditions, seul l'anion est censé participer aux processus rédox dans une gamme de composition comprise entre ' FeS_2 ' et ' Li_2FeS_2 '.

Après une vingtaine de cycles dans cette fenêtre de potentiel, la capacité déchargée se stabilise autour de $140 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (ou $348 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) soit environ la moitié de la capacité initiale (Figure II-23). Dans le même temps, le rendement faradique n'est pas affecté (99,85%), ce qui indique une bonne réversibilité des processus électrochimiques. L'enveloppe de la courbe stabilisée n'est que légèrement modifiée. Si le cyclage est élargi à la fenêtre $[0,5 ; 3,5]$ V vs Li⁺/Li, la nouvelle courbe devient parfaitement superposable à la courbe initiale après seulement quelques cycles (Figure II-24). La capacité initiale est ainsi intégralement recouverte.

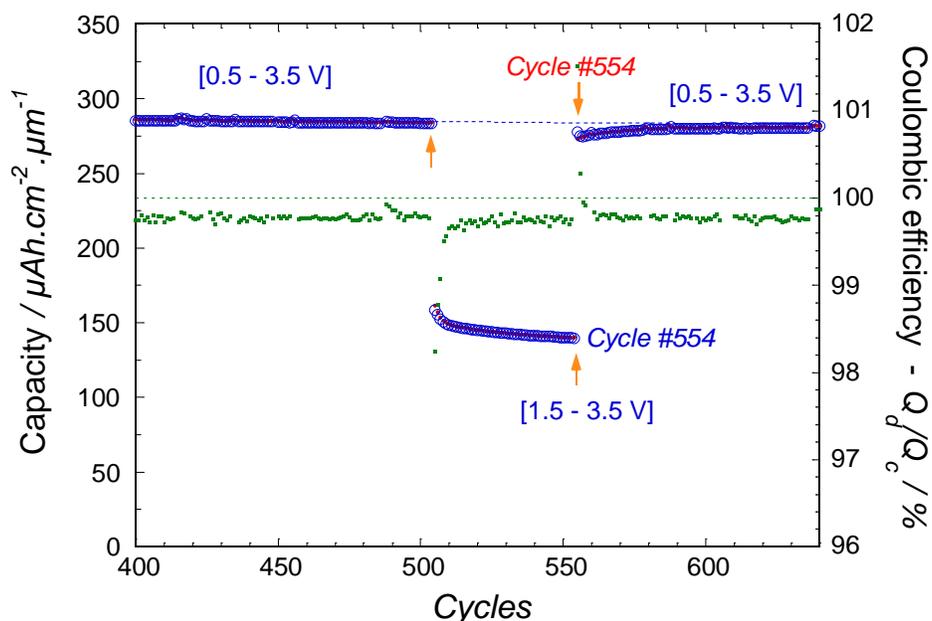


Figure II-23 : Influence d'un cyclage prolongé dans la fenêtre de potentiel $[1,5 ; 3,5]$ V vs Li⁺/Li sur les capacités chargées et déchargées et le rendement faradique des empilements FeS₂ / LiPON / Li

L'évolution des mécanismes électrochimiques est mise en évidence par l'évolution des courbes dérivées dQ/dV en Figure II-25. En charge, à partir d'une composition théorique 'Li₂FeS₂', et dès la première extraction de lithium dans cette gamme de potentiel, deux nouveaux pics apparaissent à 2,3 V vs Li⁺/Li et 2,55 V vs Li⁺/Li, tandis que l'intensité de la contribution principale à 2,45 V vs Li⁺/Li diminue et le pic se décale à plus haut potentiel. En décharge, lorsque le lithium est inséré dans le matériau, les deux pics initialement situés à 2,15 V et 2,05 V vs Li⁺/Li, se décalent à plus haut potentiel (2,20 V et 2,15 V vs Li⁺/Li). L'hypothèse envisagée est que les mécanismes d'oxydo-réduction évoluent pour se rapprocher progressivement du comportement du matériau massif Li₂FeS₂ proposé par Brec *et al.* [3, 49]. En effet, tous les pics enregistrés semblent compatibles avec cette hypothèse. La polarisation étant tout de même plus élevée que les valeurs reportées

dans la littérature (Figure II-24b). Ainsi la partie pentue dans le domaine de potentiel [1,7 ; 2,3] V vs Li⁺/Li semble correspondre à l'activité rédox du couple Fe³⁺/Fe²⁺. L'étape supplémentaire à 2,55 V vs Li⁺/Li résulte de l'oxydation d'une partie des ions sulfures S²⁻ en paires disulfures (S₂)²⁻. Cette oxydation, plus difficile en présence de Fe³⁺, engendre une augmentation de la polarisation de la cellule.

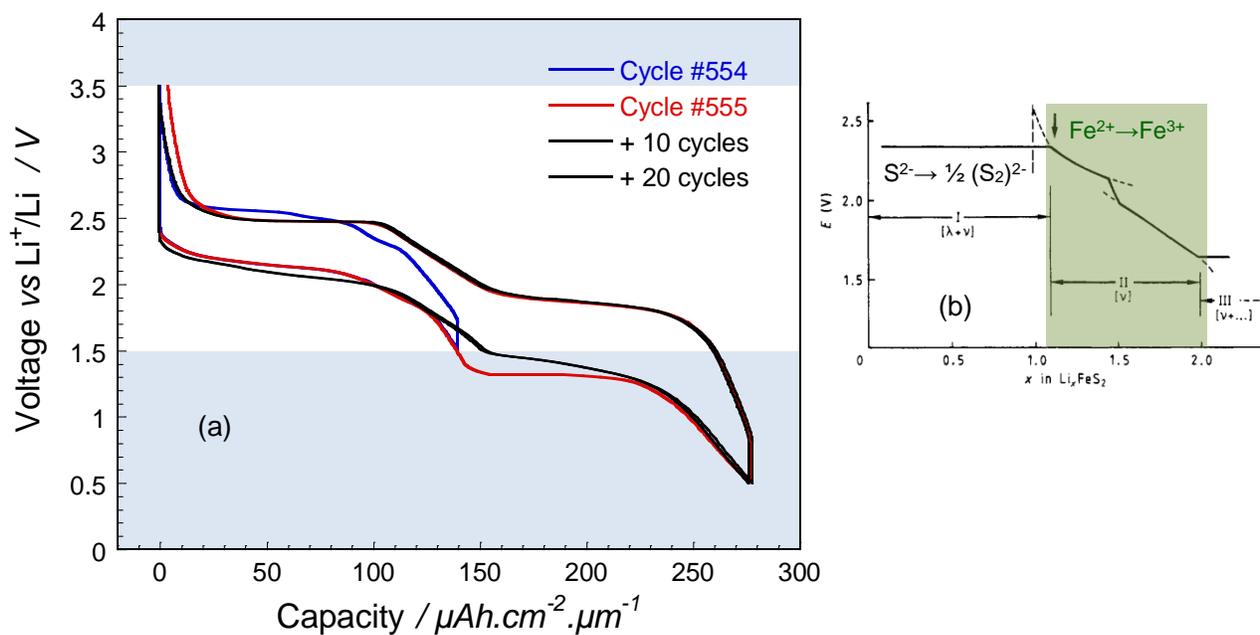


Figure II-24: Influence d'un cyclage prolongé dans la fenêtre de potentiel [1,5 ; 3,5] V vs Li⁺/Li sur l'allure de la courbe galvanostatique des empilements FeS₂ / LiPON / Li. (b) Comportement électrochimique de Li₂FeS₂ massif en charge d'après Brec *et al.* [3, 49]

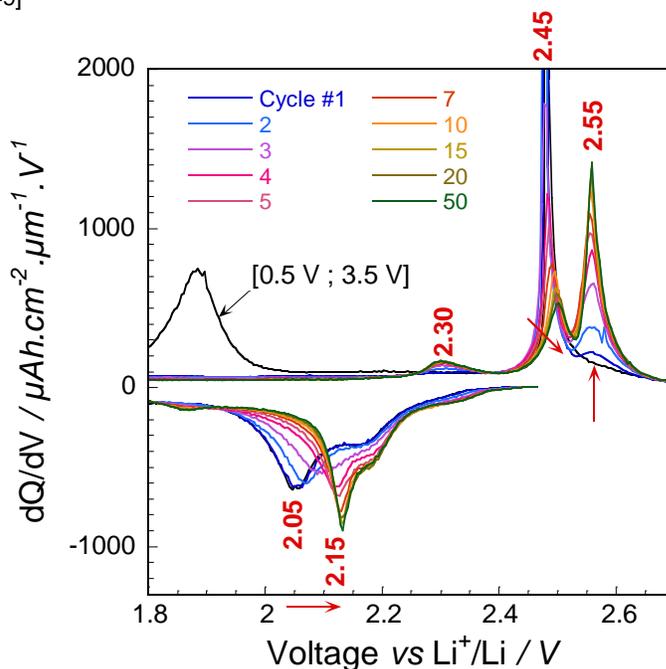


Figure II-25: Evolution des courbes dQ/dV en fonction du nombre de cycles réalisés sur la fenêtre de cyclage [1,5 ; 3,2] V vs Li⁺/Li

II.E.3.b.ii. Cyclage dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li⁺/Li

Une fois la capacité stabilisée dans la zone élargie de potentiel, la cellule électrochimique a été, cette fois, cyclée sur la partie à bas potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li⁺/Li, correspondant au mécanisme de conversion menant à l'obtention d'un matériau de nanoparticules de Fe⁰ dispersées dans une matrice de Li₂S.

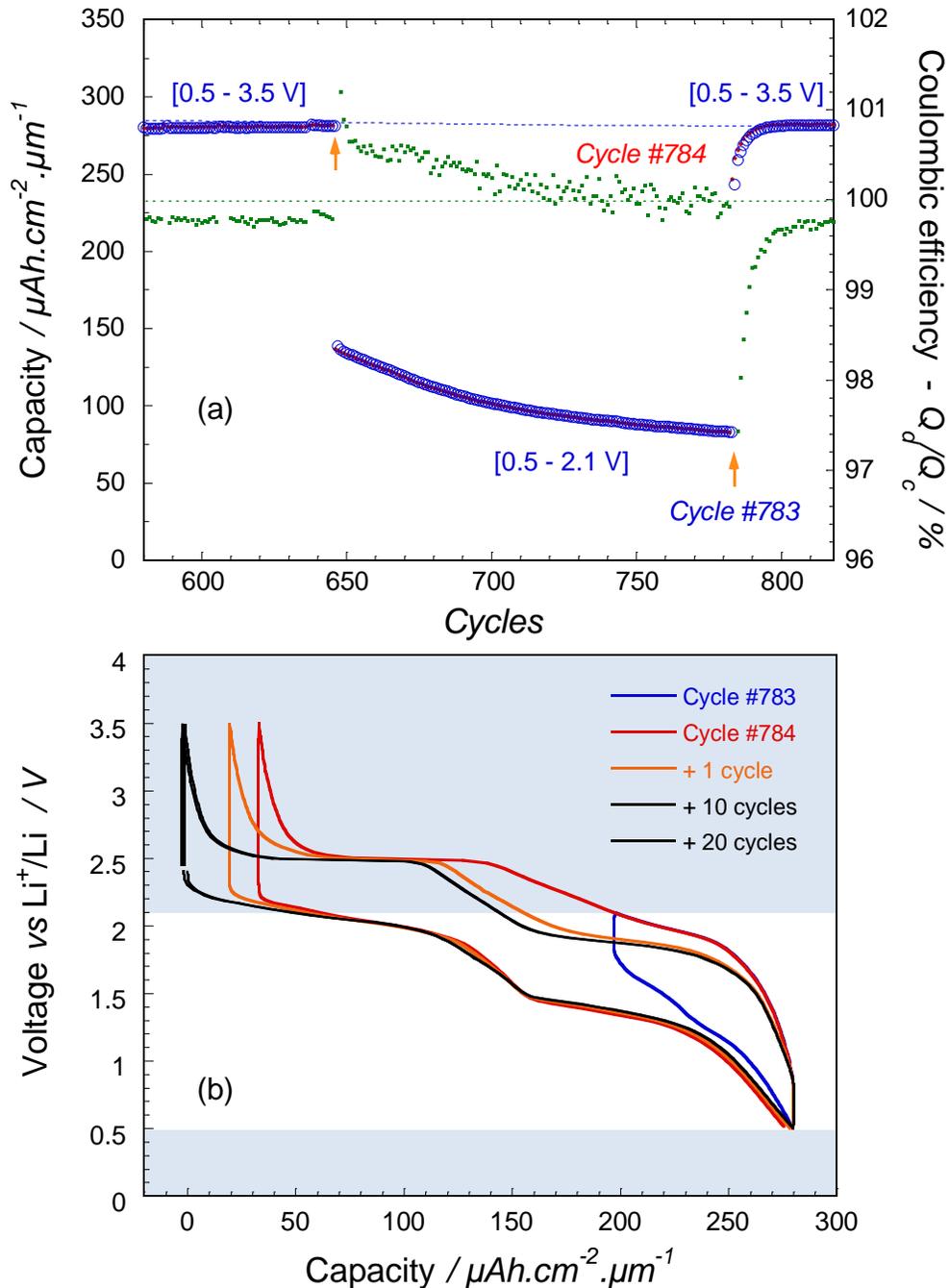


Figure II-26: Influence d'un cyclage prolongé dans la zone à bas potentiel sur les performances des empilements FeS₂ / LiPON / Li (a) sur l'allure de la courbe de cyclage galvanostatique et (b) sur l'évolution de la capacité volumique de l'électrode de pyrite.

Un cyclage long dans cette fenêtre conduit à une perte rapide capacité (Figure II-26a), qui chute de $140 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ à $80 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (soit de $340 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ à $200 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) en l'espace de 140 cycles. De plus, cette diminution va de pair avec un rendement faradique supérieur à 100%, indiquant qu'à chaque cycle, une partie du lithium inséré n'est pas extrait à la charge suivante.

Par ailleurs, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation progressive du potentiel en charge (Figure II-26b) comme on peut le voir au cycle #783 et attribuable à une augmentation de la polarisation de concentration, la chute ohmique restant constante en fin de décharge ($\cong 32 \text{mV}$). Lorsque la fenêtre de potentiel est de nouveau élargie sans que la capacité n'ait jamais été stabilisée, il suffit de très peu de cycles pour retrouver la courbe de décharge galvanostatique et le rendement faradique initiaux.

La chute de capacité s'accompagne d'une évolution apparente des réactions électrochimiques impliquées en décharge. Ce phénomène est clairement visible sur la courbe dérivée dQ/dV (Figure II-27). En premier lieu, contrairement à ce que montraient les courbes de voltammétrie cyclique, le mécanisme de conversion se déroule en deux étapes même lorsque la microbatterie est cyclée sur la totalité de la capacité. En effet, dans ces conditions, le massif de la courbe dérivée montre deux composantes à 1,45 V et 1,35 V vs Li⁺/Li. Il pourrait s'agir là d'un phénomène dynamique lié au fait que le système est cyclé hors équilibre. Quoiqu'il en soit, dès lors que la borne supérieure de cyclage est abaissée à 2,1 V vs Li⁺/Li, la réduction du matériau se fait également en deux étapes bien définies mais cette fois à 1,30 V et 1,55 v vs Li⁺/Li. Nous pensons que ces deux étapes sont identiques aux précédentes mais se déroulent à des potentiels différents à cause d'un changement de microstructure de l'électrode. Enfin, il semble que le mécanisme électrochimique impliqué à la charge n'évolue pas, bien que la polarisation liée à la « dé-conversion » du matériau augmente. Cependant, les seules mesures d'électrochimies ne peuvent nous en apprendre plus sur les mécanismes mis en jeu. Des techniques de caractérisation *operando* (EXAFS, XANES) seraient nécessaires pour étudier ce type de comportement uniquement observé hors équilibre (dynamique) et jusqu'ici non reporté pour les matériaux de conversion.

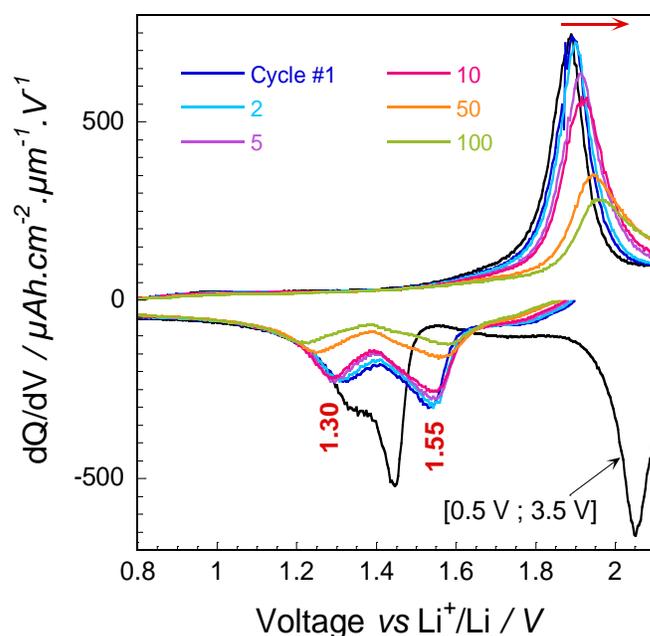


Figure II-27: Evolution des courbes dQ/dV en fonction du nombre de cycles réalisés dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li . La courbe noire correspond au cyclage sur la totalité de la capacité de la microbatterie.

Pour expliquer la perte de capacité, l'hypothèse évoquée est celle d'une évolution de la distribution de taille des domaines Li_2S et Fe^0 en fin de décharge. Ce changement de microstructure de l'électrode conduit à un réseau moins percolé par le fer, limitant de fait le transport des espèces actives ainsi que la cinétique de la réaction de conversion / dé-conversion. A 2,1 V vs Li^+/Li , lorsque l'accumulateur est cyclé au régime de 1C ($100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la réaction de « dé-conversion », cinétiquement lente, n'est pas complète et du fer métallique reste présent dans le matériau d'électrode. Au cours de la décharge suivante, ces domaines de Fe^0 toujours présents en faible quantité représentent des sites privilégiés de croissance (minimisation de l'énergie de nucléation), pouvant conduire à la formation de domaines plus étendus de fer métallique et une séparation plus importante des phases $\text{Li}_2\text{S}-\text{Fe}^0$ (Figure II-28). Cette augmentation de la taille des domaines métalliques est favorisée car elle permet une diminution de l'énergie interfaciale et pourrait se traduire par la diminution de la polarisation observée lors de l'insertion de lithium en réduction (étape à 1,55 V vs Li^+/Li). Lors de la charge, la diffusion des éléments « lourds » (Fe et S) se fait plus difficilement (transport à plus longue distance). La cinétique de réaction de dé-conversion diminue conduisant à une augmentation de la polarisation. Ce phénomène s'amplifie au cours des cycles conduisant à des pertes croissantes de capacités (dé-conversion incomplète).

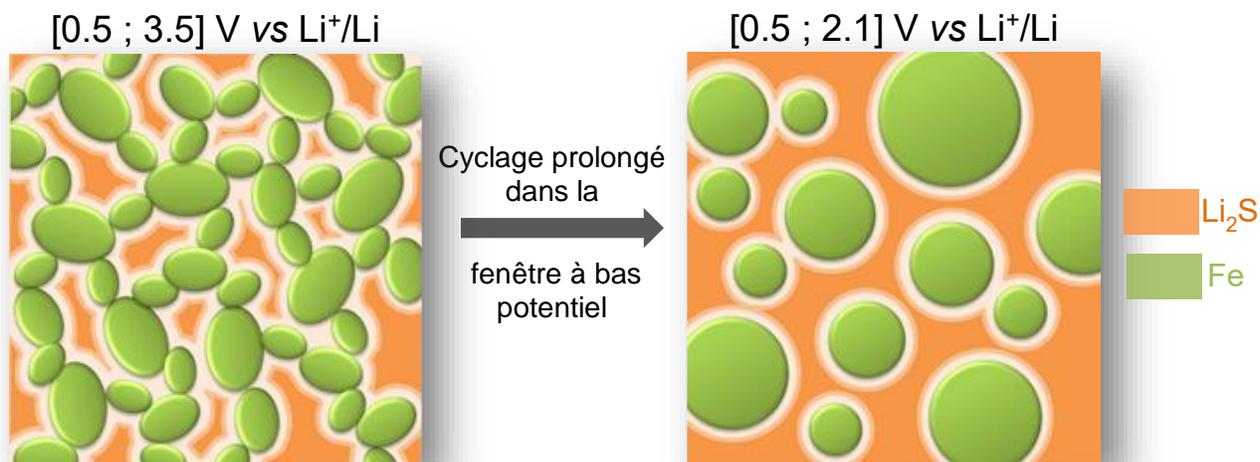


Figure II-28: Schéma du mécanisme proposé de coalescence de domaines de fer métallique expliquant le vieillissement accéléré de l'électrode lorsque la microbatterie est cyclée à bas potentiel.

II.E.3.b.iii. Cyclage dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 2,45] V vs Li^+/Li

Afin de vérifier l'hypothèse précédente une troisième fenêtre de cyclage a été envisagée, sur le domaine [0,5 ; 2,45] V vs Li^+/Li afin de s'arrêter avant le plateau correspondant à l'électroactivité de l'anion S. Toutes les microbatteries FeS_2 360nm / LiPON / Li ayant atteint leur fin de vie avant, cette expérimentation a été réalisée avec les empilements dont l'électrode positive de FeS_2 100 nm a été préparée à partir de la cible SPS1. Pour ces empilements, les mécanismes de vieillissement sur les différentes fenêtres de cyclage sont les mêmes que pour les précédentes microbatteries.

D'après la littérature, la zone comprise entre 2,1 V et 2,45 V vs Li^+/Li correspond à une désintercalation de lithium à partir du composé défini Li_2FeS_2 obtenu en fin de dé-conversion [7]. Le matériau ainsi obtenu possède une composition de type $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,8$) après oxydation partielle des ions S^{2-} de Li_2FeS_2 en paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$. Grâce aux meilleures cinétiques dans cette zone de potentiel, la réaction de dé-conversion peut se faire intégralement. En effet, dans ces conditions de cyclage, la capacité décroît à un rythme beaucoup moins élevé que lorsque la borne haute de potentiel est réduite à 2,1 V vs Li^+/Li . Ainsi, ici, il est peu probable que des agrégats de fer soient encore présents dans le matériau d'électrode en fin de charge à 2,45 V vs Li^+/Li . Bien que les premiers cycles s'accompagnent d'un rendement faradique supérieur à 100% (processus d'extraction du lithium non totalement réversible), celui-ci se stabilise à une valeur inférieure à 100% après environ 25 cycles (Figure II-29). Il faut également noter qu'aucune évolution

de la courbe de cyclage n'est observée en Figure II-30 (*i.e.* une augmentation de la polarisation en charge sur la partie de dé-conversion). Lorsque la batterie est à nouveau cyclée sur la totalité de sa capacité, la courbe retrouve son allure initiale en quelques cycles et le rendement faradique conserve la valeur de 99,85% calculé avant de réduire la fenêtre de cyclage.

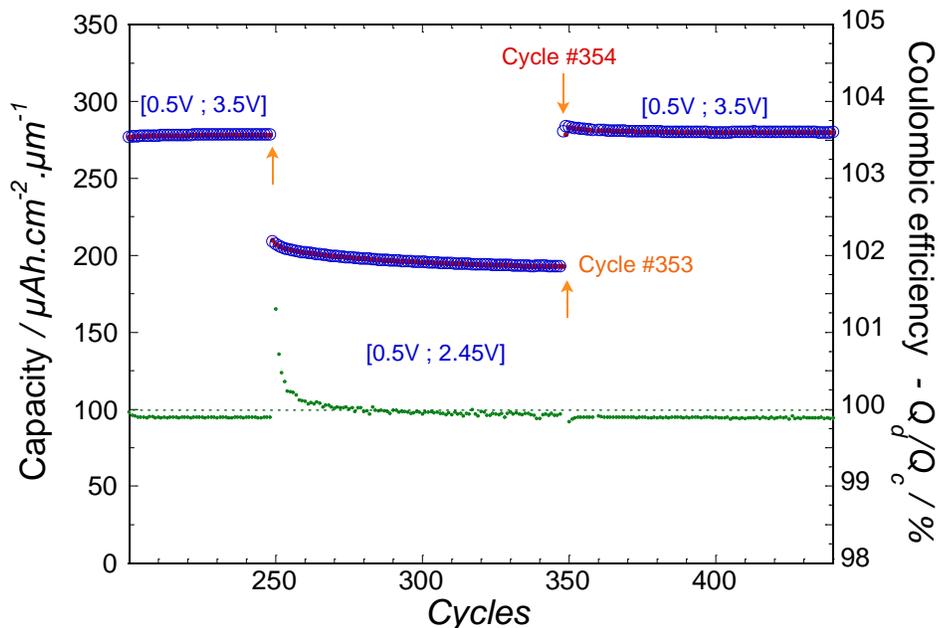


Figure II-29: Influence d'un cyclage prolongé sur la cyclabilité de l'empilement FeS₂ / LiPON / Li

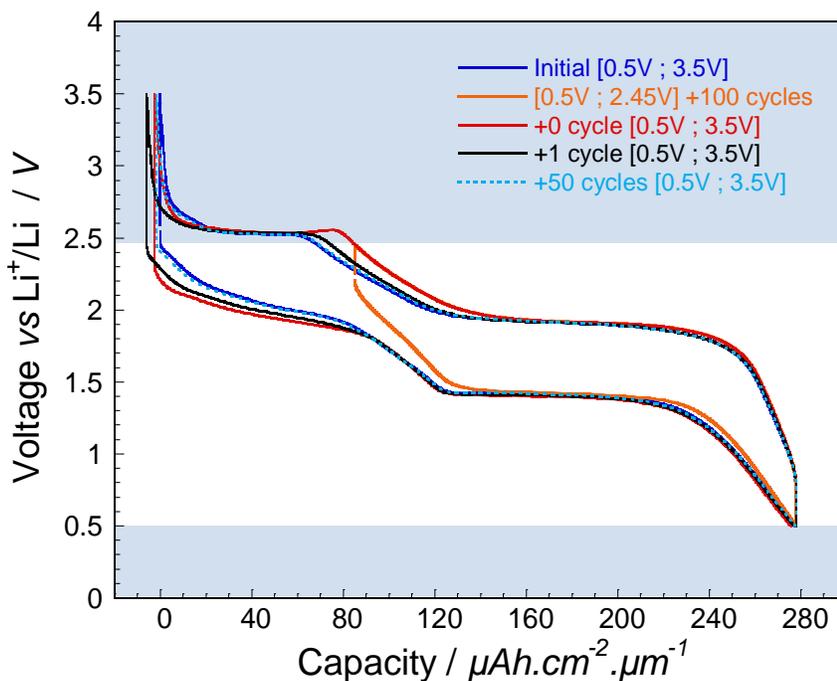


Figure II-30: Influence d'un cyclage prolongé dans la zone de potentiel [0,5 ; 2,45] V vs Li⁺/Li sur l'allure de la courbe galvanostatique des empilements FeS₂ / LiPON / Li

Conclusion

Nous avons montré dans cette partie qu'il était possible d'obtenir des couches minces de disulfure de fer de structure pyrite FeS₂ par pulvérisation cathodique non réactive à partir d'une cible du matériau massif. Deux techniques ont été utilisées pour mettre en forme la cible : le pressage uniaxial et le procédé SPS. Quelle que soit le mode de densification de la cible employée, des films bien cristallisés et électrochimiquement actifs ont pu être préparés sans recourir à un traitement thermique après dépôt. La difficulté à obtenir des compositions de couches minces reproductibles a pu être améliorée par l'emploi d'une cible dense préparée par SPS. Ces films contiennent néanmoins une phase secondaire de pyrrhotite FeS_{1+x} qui n'est cependant pas néfaste aux performances des microbatteries.

L'utilisation de techniques de voltammétrie cyclique et de GITT ont permis l'analyse approfondie des mécanismes se déroulant à l'électrode positive dans les empilements tout-solides FeS₂ / Li-PON / Li. Nous avons montré que malgré des cinétiques de réaction relativement lentes, la pyrite peut être cyclée de façon totalement réversible sur plusieurs centaines de cycles à forte densité de courant (1C ou 100 μA.cm⁻²). Par ailleurs, la capacité volumique de l'électrode de FeS₂, supérieure à 300 μAh.cm⁻².μm⁻¹, est l'une des meilleures jamais reportées en microbatterie, cinq fois supérieures à celle de LiCoO₂ [50], ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant pour une future application.

Cependant, dans l'optique du développement d'une microbatterie délivrant une tension de 1,5 V, un cyclage uniquement dans la gamme de potentiel correspondant à la réaction de conversion du fer doit être envisagé. Or, nous avons montré que dans cette zone à bas potentiel, un cyclage prolongé était néfaste à la réversibilité des réactions. Ainsi, nous allons étudier dans le chapitre suivant un matériau dérivé de la pyrite pouvant répondre à cette limitation.

Références

- [1] E. Kendrick, J. Barker, J. Bao, A. Świątek, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 6929-6933.
- [2] R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, C.H.W. Jones, R. Fong, J.R. Dahn, *Physical Review B*, **37** (1988) 3699-3702.
- [3] R. Brec, E. Prouzet, G. Ouvrard, *Journal of Power Sources*, **26** (1989) 325-332.
- [4] K. Takada, Y. Kitami, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (2001) A1085.
- [5] J. Barker, E. Kendrick, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 6960-6963.
- [6] C. Iwakura, N. Isobe, H. Tamura, *Electrochimica Acta*, **28** (1983) 269-275.
- [7] R. Fong, J.R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989) 3206-3210.
- [8] M. Clark, *Lithium Batteries*, Academic Press, New York, **115** (1983).
- [9] C.H.W. Jones, P.E. Kovacs, S. R.D., R.S. McMillan, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 774-779.
- [10] D.A. Tryk, S. Kim, Y. Hu, W. Xing, D.A. Scherson, *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 3732-3735.
- [11] D.A. Totir, I.T. Bae, Y. Hu, M.R. Antonio, M.A. Stan, D.A. Scherson, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101** (1997) 9751-9756.
- [12] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, Q.C. Horn, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2002) A1547.
- [13] L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec, J. Rouxel, *Journal of Physical Chemistry*, **20** (1987) 4271-4281.
- [14] L. Li, M. Caban-Acevedo, S.N. Girard, S. Jin, *Nanoscale*, **6** (2014) 2112-2118.
- [15] J. Gao, M.A. Lowe, Y. Kiya, H.c.D. Abruña, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 25132-25137.
- [16] Z. Tomczuk, B. Tani, N.C. Otto, M.F. Roche, D.R. Vissers, *Journal of the Electrochemical Society*, **129** (1982) 925-931.
- [17] R.A. Guidotti, F.W. Reinhardt, J. Dai, D.E. Reisner, *Journal of Power Sources*, **160** (2006) 1456-1464.
- [18] P.J. Masset, R.A. Guidotti, *Journal of Power Sources*, **178** (2008) 456-466.
- [19] D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochimica Acta*, **45** (1999) 335-350.
- [20] E. Strauss, D. Golodnitsky, K. Freedman, A. Melner, E. Peled, *Journal of Power Sources*, **115** (2003) 323-331.
- [21] E. Peled, D. Golodnitsky, E. Strauss, L. J., L. Y., *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 1593-1599.
- [22] S.-B. Son, T.A. Yersak, D.M. Piper, S.C. Kim, C.S. Kang, J.S. Cho, S.-S. Suh, Y.-U. Kim, K.H. Oh, S.-H. Lee, *Advanced Energy Materials*, (2013).
- [23] T.A. Yersak, H.A. Macpherson, S.C. Kim, V.-D. Le, C.S. Kang, S.-B. Son, Y.-H. Kim, J.E. Trevey, K.H. Oh, C. Stoldt, S.-H. Lee, *Advanced Energy Materials*, **3** (2013) 120-127.
- [24] A. Ennaoui, S. Fiechter, C. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bilker, M. Bronold, C. Hopfner, H. Tributsch, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **29** (1993) 289-370.
- [25] M. Birkholz, D. Lichtenberger, C. Höpfner, S. Fiechter, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **27** (1992) 243-251.
- [26] X. Wang, G. Wang, J. Chen, X. Zhu, J. Tian, C. Jiang, Y. Zhang, X. Liu, R. Wang, *Materials Letters*, **110** (2013) 144-147.
- [27] V. Yufit, K. Freedman, M. Nathan, L. Burstein, D. Golodnitsky, E. Peled, *Electrochimica Acta*, **50** (2004) 417-420.
- [28] G. Brostigen, A. KJEKSHUS, *Acta Chem Scand*, **23** (1969) 2186-2188.
- [29] K. Büker, N. Alonso-Vante, H. Tributsch, *Journal of applied physics*, **72** (1992) 5721-5728.
- [30] C. De las Heras, C. Sanchez, *Thin Solid Films*, **199** (1991) 259-267.
- [31] C. De las Heras, J. de Vidales, I. Ferrer, C. Sánchez, *Journal of materials research*, **11** (1996) 211-220.

- [32] F. Le Cras, B. Pecquenard, V. Dubois, V.-P. Phan, D. Guy-Bouyssou, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1-10.
- [33] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, **484** (2005) 113-123.
- [34] H. Vogt, T. Chattopadhyay, H.J. Stolz, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **44** (1983) 869-873.
- [35] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dörfler, J. Tübke, M. Hoffmann, H. Althues, S. Kaskel, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) A1205-A1214.
- [36] Y. Nishihara, S. Ogawa, *The Journal of Chemical Physics*, **71** (1979) 3796-3801.
- [37] Y. Shao-Horn, Q.C. Horn, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 2613-2621.
- [38] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dolle, L. Dupont, J. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) A627-A634.
- [39] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, *Advanced Functional Materials*, **13** (2003) 621-625.
- [40] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, *Science*, **343** (2014) 1210-1211.
- [41] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 14925-14931.
- [42] W. Weppner, R.A. Huggins, *Journal of The Electrochemical Society*, **124** (1977) 1569-1578.
- [43] C.J. Wen, B. Boukamp, R. Huggins, W. Weppner, *Journal of The Electrochemical Society*, **126** (1979) 2258-2266.
- [44] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, *Journal of Power Sources*, **159** (2006) 1422-1427.
- [45] J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, **180** (2008) 576-581.
- [46] P. Liu, J.J. Vajo, J.S. Wang, W. Li, J. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 6467-6473.
- [47] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) 3203-3213.
- [48] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 10289-10296.
- [49] P. Gard, C. Sourisseau, G. Ouvrard, R. Brec, *Solid State Ionics* **20** (1986) 231-238.
- [50] Pelé, V.; Flamary, F.; Bourgeois, L.; Pecquenard, B.; Le Cras, F., *Electrochemistry Communications*, **51** (2015) 81-84.

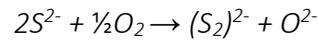
Chapitre III : Le matériau FeS_2 : TiS_2 (75 : 25)

Introduction

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes liés à la perte de capacité de la pyrite (lorsque celle-ci est cyclée dans le domaine de potentiel correspondant à la réaction de conversion) et éventuellement d'y remédier, nous avons choisi d'ajouter au FeS_2 du disulfure de titane TiS_2 . L'insertion du lithium dans ce matériau, est en effet possible dans la gamme de fonctionnement de FeS_2 . Elle s'accompagne notamment de la réduction des espèces de Ti^{4+} en Ti^{3+} et donc de la formation d'une valence mixte favorisant une bonne conductivité électronique. De plus, même à très bas potentiel, aucune réaction de conversion n'intervient pour le sulfure de titane. Le composé reste monophasé tout au long de l'insertion du lithium garantissant ces propriétés sur l'ensemble de la fenêtre de fonctionnement de FeS_2 . Ainsi, l'ajout de ce composé conducteur mixte devrait permettre d'améliorer la conductivité globale du matériau en fin de décharge et aider à la réversibilité des réactions. En fin de décharge, en plus des nanoparticules de fer dispersées dans la matrice de Li_2S , dont les domaines semblent s'agréger provoquant une diminution des performances, la structuration de l'électrode par le disulfure de titane lithié devrait permettre une meilleure percolation au sein du matériau. L'objectif de mélanger la pyrite FeS_2 avec ce matériau TiS_2 est de retirer les avantages de chacun des deux matériaux : la forte capacité de la pyrite et les bonnes propriétés de conduction de TiS_2 . De cette manière, il est attendu que les cinétiques globales de réaction de conversion / « dé-conversion » soient améliorées et conduisent à un cyclage prolongé sur la fenêtre de potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li .

Le disulfure de titane (TiS_2), qui a été un des premiers matériaux étudié en tant qu'électrode positive pour accumulateur au lithium dans les années 1970 [1-3], a également été étudié par la suite sous forme de film mince dans des microbatteries au lithium par Kanehori *et al.* [4] et à l'ICMCB [5]. Il a été mis en évidence que les couches de ce matériau se déposent systématiquement sous forme d'oxysulfures de titane TiO_xS_y lorsque le dépôt est effectué par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron [6]. Limité à l'insertion d'un seul ion Li^+ sous sa

forme massive (couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$), l'incorporation d'oxygène présent sous forme de traces dans l'enceinte de pulvérisation conduit à une oxydation du soufre et lui permet de participer à la réaction d'insertion du Li^+ . D'après la réaction suivante :



Les paires disulfures créées sont susceptibles de participer à la réaction d'insertion / désinsertion du lithium. Grâce à la participation des anions aux processus rédox, le matériau est capable de réagir avec une plus grande quantité d'ions Li^+ conduisant dans certains cas à des capacités voisines de $100 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ($1,2 \text{ Li}^+ / \text{TiO}_x\text{S}_y$) dans la gamme de potentiel [1,0 ; 3,0] V vs Li^+/Li [5]. Parallèlement, dans le domaine de potentiel qui nous intéresse [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li , Fleutot *et al.* ont montré que les couches minces de disulfure de titane partiellement lithiées possèdent un coefficient de diffusion du lithium de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, plusieurs ordres de grandeur plus élevé que ce que nous avons déterminé pour la pyrite (Figure III-1).

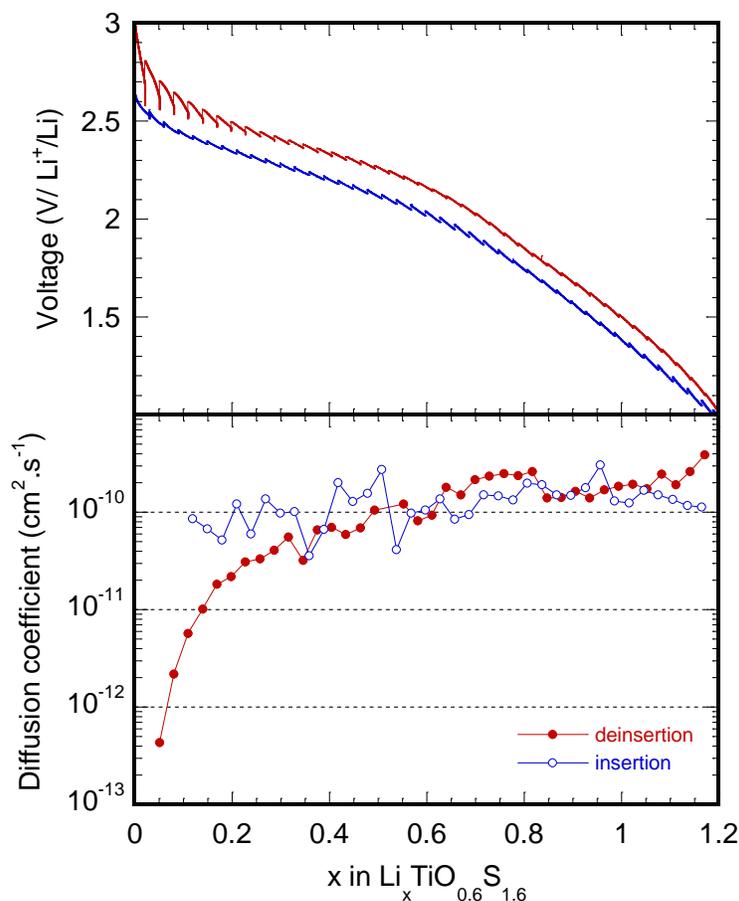


Figure III-1: Courbe de GITT du matériau $\text{Li}_x\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ et coefficient de diffusion du lithium en fonction du taux de lithiation (x) en charge et en décharge d'après Fleutot *et al.*

III.A. Couches minces de FeS_2 : TiS_2 (75 : 25)

Afin de préparer des couches minces de FeS_2 et TiS_2 , nous avons dans un premier temps mis en forme une cible de 50 mm de diamètre.

III.A.1. Cible de pulvérisation

Une seule cible de pulvérisation a été réalisée à partir de poudres commerciales FeS_2 (99,99%, Sigma-Aldrich®) et TiS_2 (99,9%, Sigma-Aldrich®). Les poudres ($\cong 20\text{g}$ au total) ont été mélangées au broyeur planétaire dans une jarre en agate hermétiquement fermée sous argon (18 billes en agate de 8 mm de diamètre, $m_{\text{billes}} = 25\text{g}$, 400 tr. min^{-1} , 30 minutes). A l'issue de ce broyage, la poudre a dans un premier temps été frittée par SPS en collaboration avec Fouad Naimi de l'ICB à Dijon, selon le même mode opératoire que celui décrit pour la pyrite dans le chapitre précédent. Cette procédure n'a pas permis l'obtention d'une cible possédant une bonne tenue mécanique. Il a fallu se résoudre à mettre en forme la cible par pressage uniaxial après un nouveau broyage de la poudre. Une cible de 72% de compacité a été préparée, puis celle-ci a été collée sur un support de cuivre grâce à une résine époxy chargée carbone (Figure III-2).



Figure III-2: Photographie de la cible FeS_2 : TiS_2 (75:25) de 50 mm de diamètre collée sur support de cuivre, après 4 heures de pré-pulvérisation.

La poudre de la cible, analysée par DRX, est constituée de deux phases majoritaires FeS_2 et TiS_2 . Comme cela avait été le cas pour la pyrite après le frittage SPS, une phase secondaire de pyrrhotite FeS_{1+x} est également présente dans le mélange (Figure III-3).

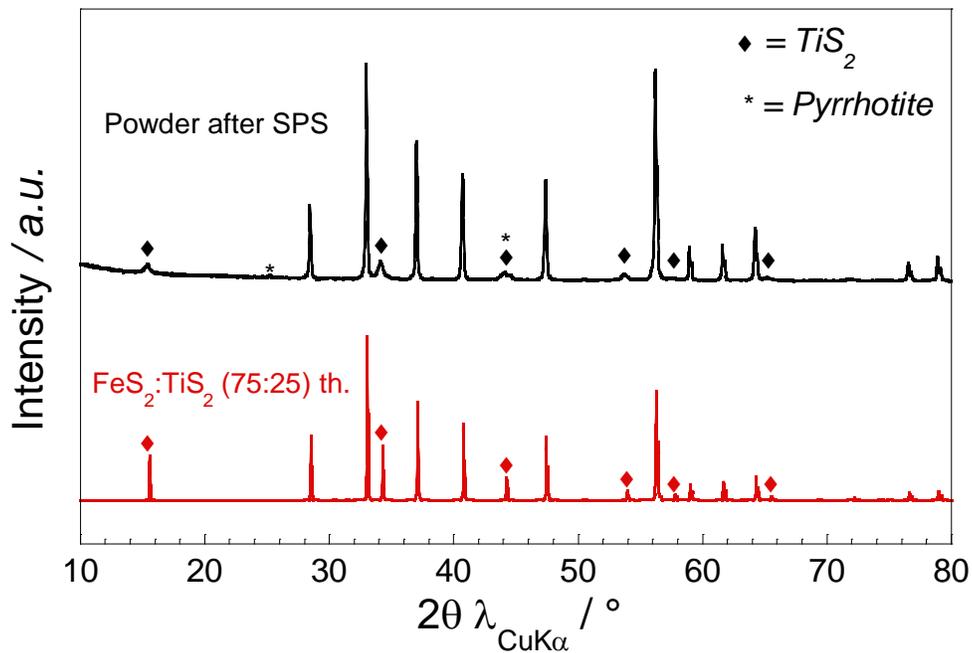


Figure III-3: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre après traitement comparée au diagramme théorique pour le mélange $\text{FeS}_2 : \text{TiS}_2$ (75:25)

III.A.2. Conditions de dépôt et composition des couches minces

Les trois (3) conditions suivantes ont été testées (pression partielle d'argon dans l'enceinte / puissance appliquée à la cible):

- 0,5 Pa / 25 W ;
- 1,0 Pa / 25 W ;
- 0,5 Pa / 40 W ;

Seuls les dépôts préparés à 25 W ont permis l'obtention de couches minces adhérentes sur un substrat de silicium. Les vitesses de croissance des films ainsi que l'estimation des masses volumiques en fonction des conditions de dépôt sont consignées dans le Tableau III-1. Seule la condition 0,5 Pa / 25 W permet d'élaborer des films dont la masse volumique voisine de celle du matériau initial (environ 90% de compacité). Contrairement à ce qui est attendu, la vitesse de croissance des films augmente quand la pression dans l'enceinte de pulvérisation passe de 0,5 Pa à 1,0 Pa. Toutefois, la vitesse de croissance élevée est associée à une très faible masse volumique, ce qui laisse présager d'une microstructure très poreuse peu adaptée à l'application visée. Nous

avons donc focalisé nos caractérisations sur les couches préparées à une pression de 0,5 Pa et une puissance appliquée à la cible de 25 W.

Conditions	Vitesse de croissance (nm.min ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
<i>0.5 Pa / 25 W</i>	4,8	4,2
<i>1.0 Pa / 25 W</i>	6,3	2,0

Tableau III-1: Vitesse de croissance et masse volumique des films minces déposés à partir de la cible FeS₂:TiS₂

La composition de ces films a été analysée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et par microsonde de Castaing. Il faut noter qu'il existe un défaut de soufre important dans les couches comparativement au rapport initial S:(Fe+Ti) = 2. La composition déterminée par la microsonde est la suivante Fe_{0,76}Ti_{0,24}O_{0,21}S_{1,37}, tandis qu'en RBS la simulation des données expérimentales aboutit à une composition de Fe_{0,77}Ti_{0,23}O_{0,29}S_{1,23}. Dans les deux cas, le rapport Fe:Ti est très proche de la valeur attendue de 3:1. La présence d'oxygène en quantité non négligeable est attribuable à la forte affinité du Ti⁴⁺ pour l'oxygène. Le défaut de soufre est imputable à l'utilisation du procédé SPS initialement employé pour préparer la cible. En effet, à haute température, une perte de masse est observée. Elle s'accompagne d'une augmentation de l'intensité relative des pics de la phase de pyrrhotite déficiente en soufre sur les diagrammes de diffraction des rayons X.

Les couches minces de (Fe,Ti)O_yS_z de 400 nm d'épaisseur déposées sur un substrat de silicium ont un profil de composition homogène en profondeur. Bien que ces résultats soient entachés d'une forte incertitude (≈20%) inhérente à la technique employée, une composition moyenne de Fe_{0,7}Ti_{0,3}O_{0,2}S_{1,2} a pu être déduite de ces mesures.

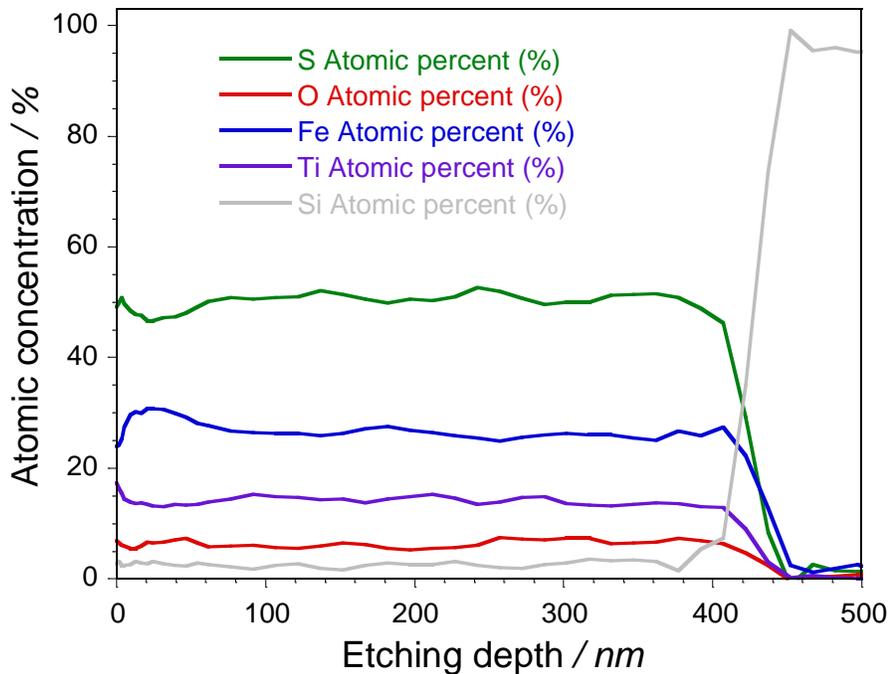


Figure III-4: Profil de composition en profondeur des couches de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ de 400 nm déposées sur silicium

III.A.3. Structure

L'analyse des données DRX (non présentées ici), révèle que la couche mince est très mal cristallisée, aucun pic de diffraction n'étant observé. L'analyse des données de spectroscopie Raman montre un signal large dans la zone caractéristique des matériaux TiS_2 et FeS_2 entre 300 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de la pyrite, bien définies pour la poudre de la cible cristallisée ne sont plus visibles sur le spectre de la couche mince. Il semble donc que la présence de titane et d'oxygène dans le film conduise à une désorganisation du matériau et donc à son amorphisation.

III.A.4. Morphologie

La morphologie des couches minces de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ a été visualisée par microscopie électronique à balayage. Les clichés montrent une microstructure assez dense. Cependant, la croissance de type colonnaire observée avec la pyrite n'est pas clairement visible sur le cliché de la section de la couche (Figure III-5).

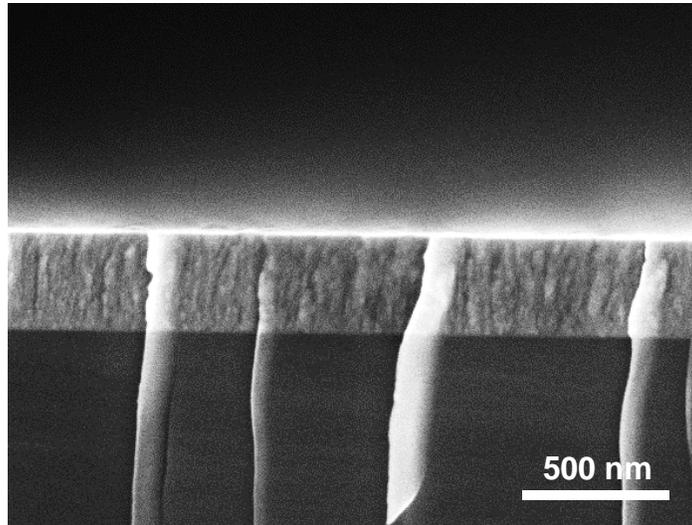


Figure III-5: Cliché de microscopie à balayage (grossissement $\times 40000$) des couches minces de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ déposées sur Si. L'épaisseur mesurée est de 350 nm.

III.A.5. Comportement électrochimique en électrolyte liquide

Le premier cycle à courant constant est sensiblement différent de celui observé pour les couches minces de pyrite FeS_2 . En effet, pour ces dernières deux étapes étaient visibles à 1,7 V et 1,5 V vs Li^+/Li lors de la première insertion de lithium. Ici, un épaulement entre 2 V et 1,7 V vs Li^+/Li est nettement visible. L'activité du titane (réduction Ti^{4+} en Ti^{3+}) étant reportée dans plusieurs travaux comme intervenant généralement en-deçà de 1,8 V vs Li^+/Li [5, 7], le pic (A) associé à cette étape sur le voltammogramme est attribué principalement à l'activité des espèces polysulfures. Cependant, la forme du massif (A) (Figure III-6b) indique une réaction de réduction complexe impliquant à la fois les espèces soufrées majoritaires et le titane (Ti^{4+}). A bas potentiel entre 1,4 V et 0,5 V vs Li^+/Li (pic (B)) se produit la réaction de conversion au cours de laquelle le fer est réduit. Lors de la première charge, l'étape (C) correspond à la réaction de « dé-conversion ». A haut potentiel, les espèces de type polysulfures ne sont pas reformées (probablement dissoutes dans l'électrolyte) et contribuent à la capacité irréversible observée (étape (D)).

Il convient de noter que la capacité initiale en décharge est de $270 \mu\text{Am}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. D'après la composition du matériau $\text{Fe}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}\text{O}_{0,29}\text{S}_{1,23}$, le matériau cycle sur 100% de sa capacité théorique. En effet, si l'on considère que toutes les espèces soufrées sont réduites sous forme de S^{2-} (0,58 e^- échangés), le titane réduit suivant la réaction $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ (0,23 e^- échangés) et le fer suivant $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^0$ (1,54 e^- échangés), 2,25 électrons peuvent être impliqués dans la réaction avec le

lithium, conférant au matériau une capacité théorique de 612 mAh.g^{-1} ou $260 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (en considérant la masse volumique expérimentale de $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Ces premières caractérisations électrochimiques confirment qu'il est possible de cycliser réversiblement ces dépôts en tant qu'électrode positive d'accumulateur au lithium. Le passage à une architecture tout-solide devrait limiter les pertes de capacités liées à la réactivité des espèces polysulfures avec l'électrolyte liquide.

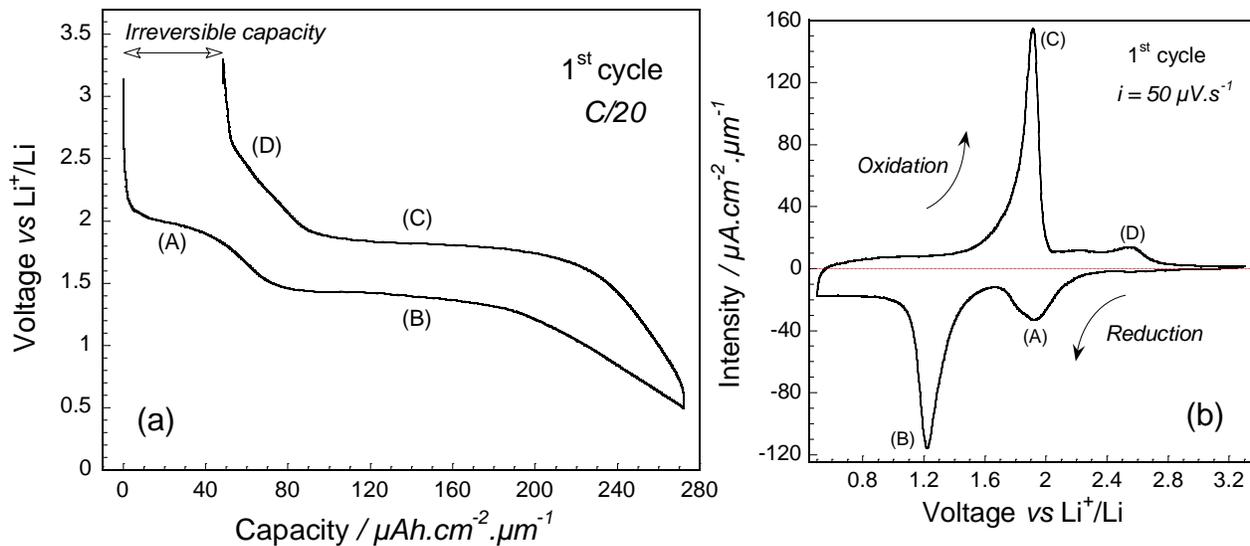


Figure III-6: Propriétés électrochimiques des couches minces de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_x\text{S}_z$ (a) premier cycle galvanostatique en demi-pile (b) courbe de voltammétrie cyclique au premier cycle enregistrée à une vitesse de balayage de $50 \mu\text{V.s}^{-1}$

III.B. Microbatteries $(\text{Fe,Ti})\text{O}_x\text{S}_y / \text{LiPON} / \text{Li}$

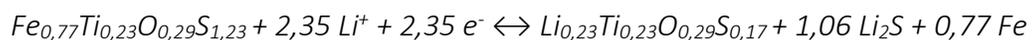
Des couches minces du matériau d'environ 60 nm ont été déposées sur des wafers de silicium recouverts de couches barrières $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ et d'un collecteur de courant en tungstène. Les dépôts de LiPON, de lithium et l'encapsulation ont été réalisés au CEA Grenoble. Les OCV des empilements complets ont été mesurés à réception des wafer finalisés. En moyenne, une valeur de $E_{oc} = 2,36 \text{ V}$ a été mesurée. Cette valeur est légèrement plus faible que celle mesurée pour les demi-piles en électrolyte liquide avec des électrodes de 350 nm ($3,15 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Il est probable qu'une diffusion de lithium provenant du LiPON dans les couches de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_x\text{S}_y$ se soit produite. Seules des microbatteries de 7 mm^2 ont pu être cyclées, celles de 25 mm^2 n'ont jamais pu effectuer plus

d'un cycle, la réaction de dé-conversion rendant systématiquement le système inopérant. L'origine de ce problème n'a toutefois pas pu être clairement identifiée.

III.B.1. Premiers cycles galvanostatiques

Le cyclage a été effectué à un courant de $i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 3,2] V vs Li⁺/Li. Comme on peut le voir sur la Figure III-7, au premier cycle plus de lithium peut être extrait du matériau en première charge par rapport à ce qui a été inséré en décharge, confirmant une diffusion initiale de lithium accompagnée d'une réduction partielle du matériau d'électrode positive au moment du dépôt de LiPON.

En première charge on obtient une capacité réversible très importante d'environ $270 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ qui se maintient au second cycle (Figure III-7). Bien que la capacité chargée soit stable, le rendement faradique est supérieur à 100% au deuxième cycle, avec une capacité en décharge de $260 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Ce phénomène est imputable à une mesure de courant pas suffisamment précise par l'appareillage à ces courants très faibles ($i = 70 \text{ nA}$). Cela confirme toutefois qu'il est possible de cycliser réversiblement ce matériau d'électrode positive sur la totalité de sa capacité en impliquant à la fois les cations (Fe²⁺ et Ti⁴⁺) mais aussi le soufre partiellement oxydé (S_x²⁻). En fin de décharge, on peut raisonnablement proposer une formule globale du matériau réduit : (Li⁺)_{2,35}(Fe⁰)_{0,77}(Ti³⁺)_{0,23}(S²⁻)_{1,23}. Le bilan global de réaction peut donc s'écrire :



Dans cette équation on remarque que la composition Li_{0,23}Ti_{0,23}O_{0,29}S_{0,17} est équivalente à 0,23·LiTiO_{1,26}S_{0,74} pour laquelle le rapport (O+S)/Ti = 2 comme pour le disulfure de titane Li_xTiS₂.

Conformément à ce qui avait été observé au premier cycle pour ce matériau en électrolyte liquide, la première partie de la décharge se fait à un potentiel élevé, entre 2,1 V vs Li⁺/Li et 1,5 V vs Li⁺/Li et non à 1,7 V vs Li⁺/Li comme c'est le cas pour la pyrite. Cependant, comme pour la pyrite, la courbe de cyclage galvanostatique laisse apparaître deux zones très distinctes. A bas potentiel, la zone correspondant à la (dé-)conversion du fer forme un plateau à 1,48 V vs Li⁺/Li en décharge et à 1,82 V vs Li⁺/Li en charge, soit une hystérésis de potentiel d'environ 340 mV, une valeur inférieure à celle qui avait été évaluée pour la pyrite (380 mV) à même densité de courant. La capacité déchargée dans ce domaine de potentiel ($\approx 167 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) représente 64% de la

capacité totale soit la quantité exacte d'électrons nécessaire pour réduire tout le Fe^{2+} en Fe^0 . Sur la partie à haut potentiel, le plateau observé pour la pyrite laisse place à une pente légère correspondant à l'activité des espèces sulfurées et du titane ($\approx 93 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ soit 34% de la capacité totale), la polarisation dans ce domaine atteint une valeur relativement faible de 230 mV comparativement au matériau FeS_2 pur (260 à 350 mV). Ces valeurs d'hystérésis semblent d'ores et déjà démontrer l'intérêt de l'ajout d'un composé conducteur dans les couches minces. Ces résultats demandent toutefois à être confirmés par des analyses électrochimiques plus approfondies.

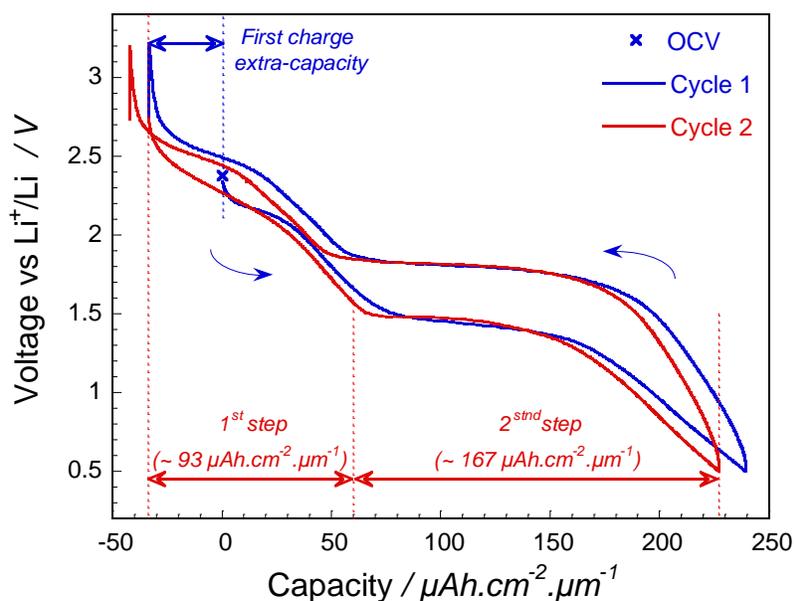


Figure III-7: Evolution du potentiel en fonction de la capacité pour des couches minces de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ cyclées à courant constant en empilement complet

III.B.2. Etude des processus d'oxydo-réduction par voltammétrie cyclique

Ces mesures ont été réalisées sur la même microbatterie de $0,07 \text{ cm}^2$ déjà cyclée en mode galvanostatique. Que ce soit en réduction ou en oxydation, les deux zones à haut et bas potentiel sont clairement visibles (Figure III-8a). L'activité à bas potentiel résulte d'un mécanisme d'oxydo-réduction unique qui se caractérise par un pic cathodique (B) à $1,43 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ et anodique (C) à $1,82 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ bien définis. En revanche, la partie à haut potentiel est constituée d'un massif de pics très élargi en insertion de lithium (A) dans la fenêtre de potentiel $[1,6 ; 2,6] \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ et relativement fin lors de son extraction (D).

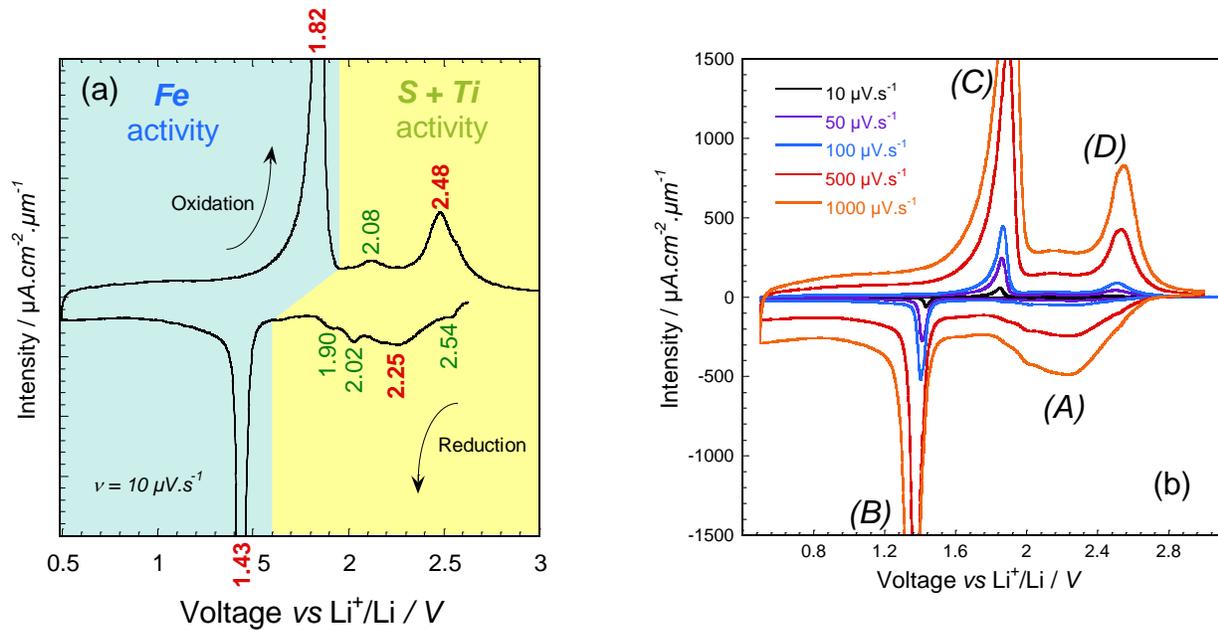


Figure III-8: Courbes de voltammétries cycliques réalisées à différentes vitesses de balayage. (a) $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ avec les domaines d'activité électrochimique (b) Comparaison des voltammogrammes à $v = 10, 50, 100, 500, 1000 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les Figures III-9 et III-10 montrent deux tendances très nettes concernant chacune des contributions principales en voltammétrie. Ces courbes montrent l'évolution de l'intensité de pic en fonction de la vitesse de balayage. Dans le cas de la réaction impliquant les états d'oxydation du fer (Figure III-9), à l'instar de la pyrite, une évolution de cette intensité non linéaire est notée (en réduction ou en oxydation) et peut être modélisée en $v^{0.85}$. Ainsi, le comportement électrochimique de ces couches minces peut être considéré comme pseudo-capacitif. Les limitations cinétiques relatives au cyclage Li du matériau étant dues, comme pour FeS₂, à la fois au transfert de charge et au transfert de masse.

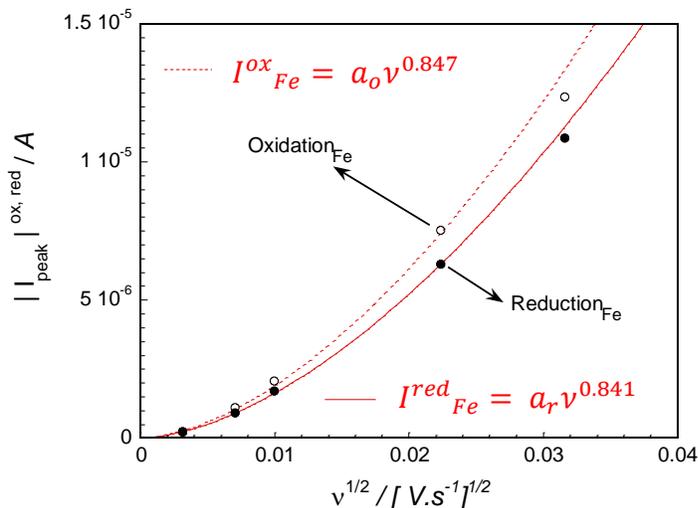


Figure III-9: Evolution de l'intensité de pic (réduction ou oxydation) de la contribution du fer observée en CV en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v .

A l'inverse, la position des pics constituant les massifs à haut potentiel caractéristiques de l'activité de l'anion et du titane (Figure III-10) reste quasi inchangée quand la vitesse de balayage varie. Ce type de comportement est caractéristique d'un système dit quasi-rapide. Aussi, l'augmentation de l'intensité du pic de la composante principale du massif est linéaire avec la vitesse de balayage. Il s'agit d'une réponse de type capacitive avec une limitation liée à la diffusion du lithium (transfert de masse). Ce phénomène est caractéristique d'un stockage en de lithium surface et laisse supposer une nanostructuration de l'électrode de $\text{Li}_x(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$. Ce comportement est connu pour de nombreux matériaux dont TiO_2 sous forme nanométrique[8]. Une telle réponse capacitive permet un cyclage ultra rapide de la microbatterie dans cette zone de potentiel, qui peut ici être comparée à un micro-supercondensateur. Il s'agit donc dans ce cas d'une différence importante en comparaison des caractéristiques électrochimiques reportées pour la pyrite, en particulier en réduction, et atteste de l'apport bénéfique du sulfure de titane sur le comportement de l'électrode à haut potentiel.

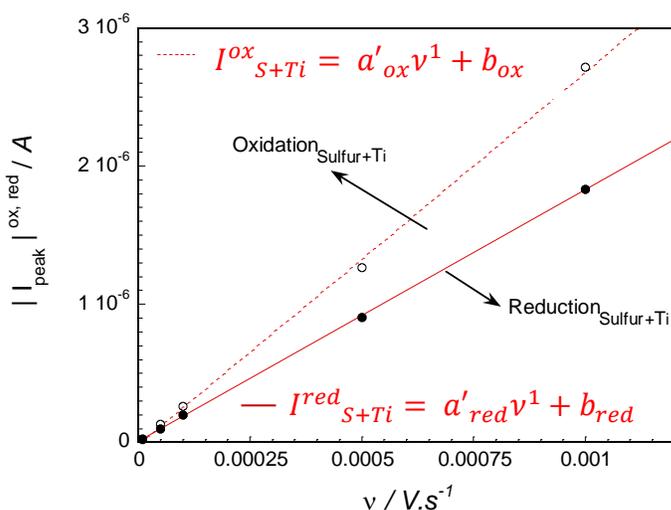


Figure III-10: Evolution de l'intensité de pic (réduction ou oxydation) de la contribution principale des espèces soufrées observée en CV en fonction de la vitesse de balayage v

III.B.3. Etude des processus d'oxydo-réduction par GITT

Les phénomènes de diffusion du lithium dans les électrodes de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ ont été analysés par GITT. Pour ce faire, la microbatterie a été déchargée et chargée à un régime de 1C ($i \approx 15 \mu\text{A.cm}^{-2}$) en 16 incréments de capacité. La condition appliquée pour atteindre le potentiel d'équilibre a été fixée arbitrairement à $0,8 \text{ mV.heure}^{-1}$. La même procédure que celle utilisée pour les électrode

de FeS_2 a ensuite été mise en place, basée sur la théorie de Weppner et Huggins[9], pour déterminer le coefficient de diffusion apparent du lithium dans notre matériau. Ce coefficient de diffusion, bien que considéré comme celui du lithium par simplification, prend en compte ici le transport de toutes les espèces mobiles et donc aussi celui des espèces diffusant suite à une rupture de liaison chimique conduisant à une réorganisation de leur environnement local (Fe et S).

La courbe de tension de la microbatterie à l'équilibre est présentée sur la Figure III-11a. Conformément à nos observations lors du cyclage à courant constant (système hors équilibre), la zone à haut potentiel est caractérisée par une hystérésis beaucoup plus faible (≈ 50 mV) que dans la zone d'activité du fer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ (170-200 mV).

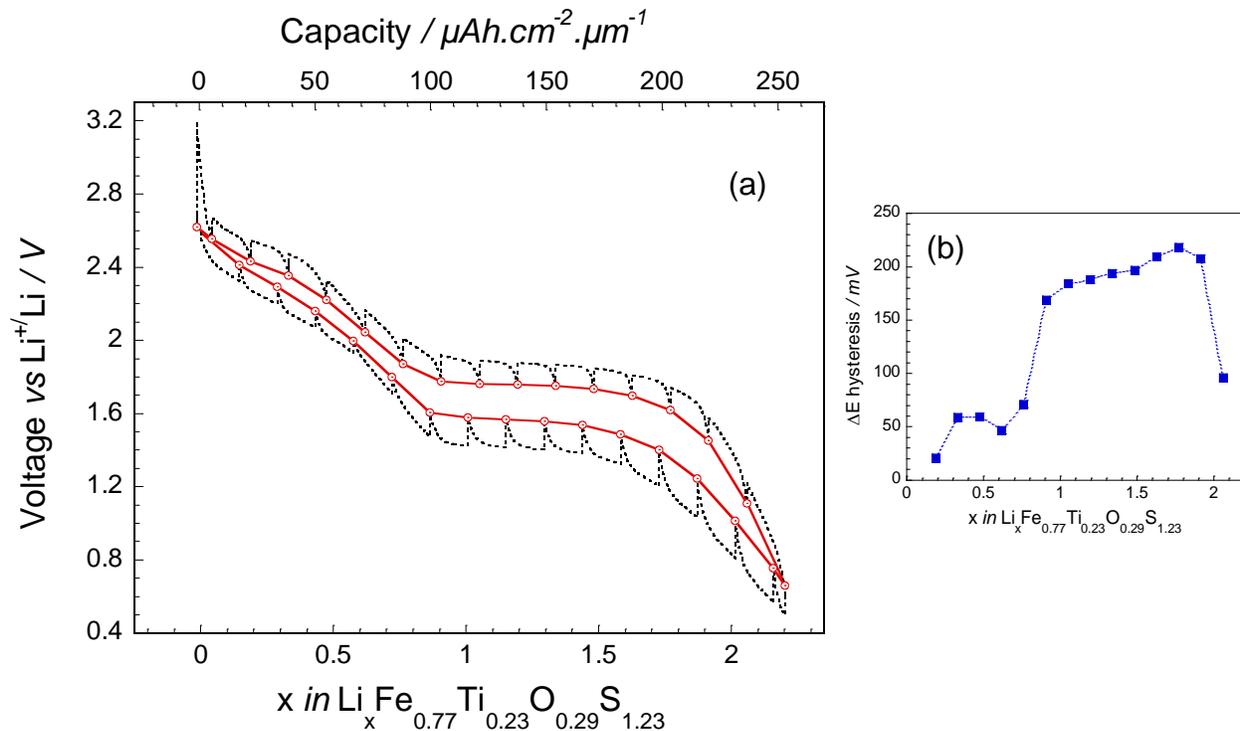


Figure III-11: (a) Courbe de dosage galvanostatique intermittent des électrodes de $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ en empilement complet tout-solide. (b) Evolution de l'hystérésis de potentiel en circuit ouvert en fonction du taux de lithiation du matériau.

A partir de ces mesures, nous avons pu tracer l'évolution du coefficient de diffusion apparent du lithium (\bar{D}_{Li}) dans le matériau en fonction du taux de lithiation. Les résultats sont présentés en Figure III-12. Comme pour FeS_2 la courbe présente un minimum dans le domaine lié au mécanisme de conversion. Dans cette partie du mécanisme de conversion, le modèle n'est pas valide avec la présence d'un front de phase (réaction triphasée) et le résultat doit être considéré d'un point de vue qualitatif. Dans cette zone, les valeurs prises par le coefficient \bar{D}_{Li} sont très proches

de celles obtenues pour la pyrite en microbatteries au lithium. À haut potentiel, sur la partie impliquant l'anion S, le coefficient de diffusion apparent est relativement stable et voisin de $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'évolution du coefficient de diffusion est identique en charge et en décharge. Les valeurs intrinsèques prises par le coefficient de diffusion du lithium dans ce matériau sont relativement faibles oscillant entre 10^{-13} - $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

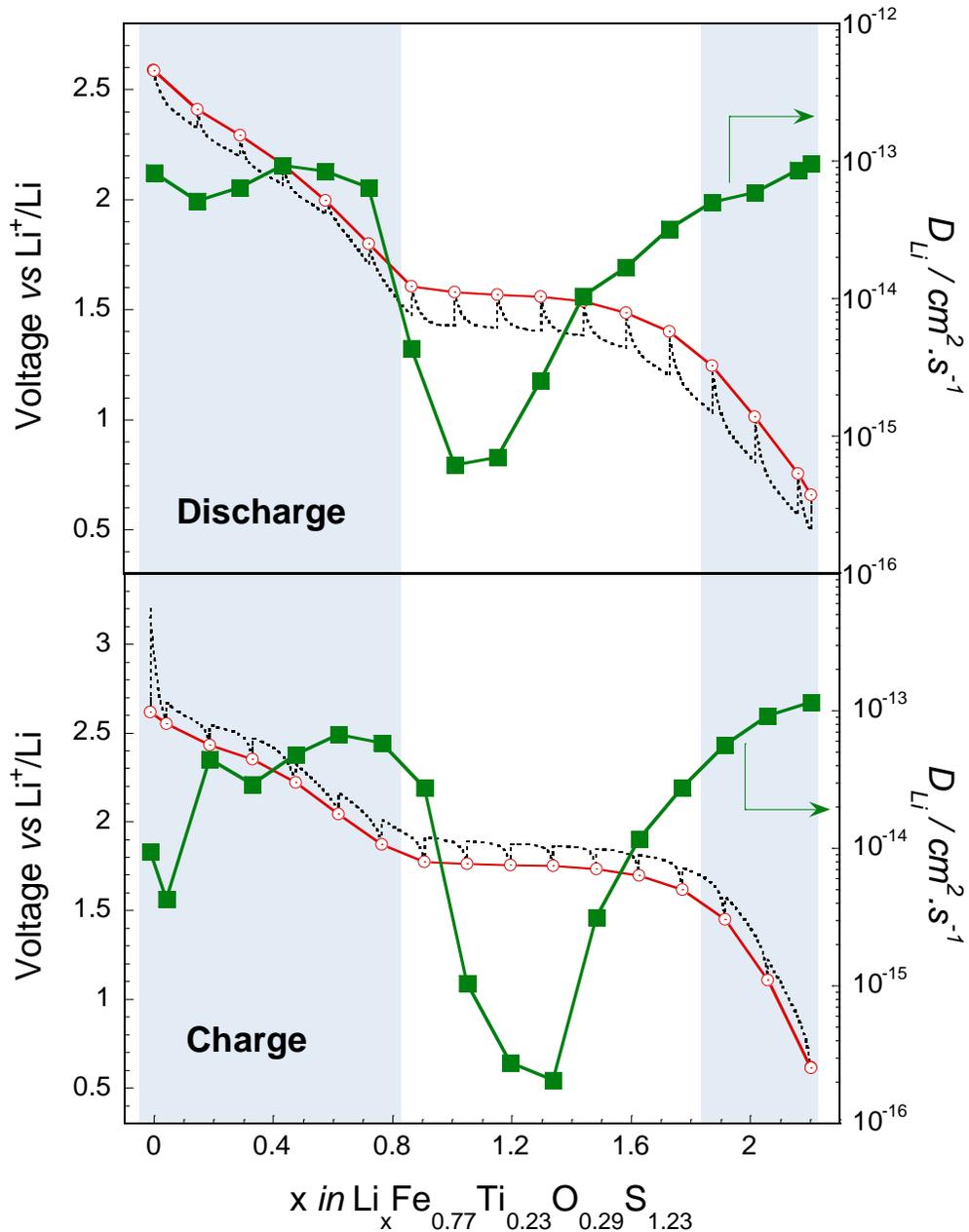


Figure III-12: Evolution du coefficient de diffusion apparent du lithium dans le matériau d'électrode positive $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ en microbatterie tout-solide.

Comme attendu, sur la partie de la courbe de cyclage à haut potentiel, les valeurs prises par \bar{D}_{Li} dans le matériau sont meilleures que pour la pyrite FeS₂ aussi bien en charge qu'en décharge. Cela s'explique par l'activité électrochimique dans ce domaine de potentiel du couple Ti⁴⁺/Ti³⁺ qui, partiellement lithié facilite le transport du lithium [5]. Comme nous avons vu avec l'analyse des données de voltammétrie cyclique, le stockage de type capacitif permet une très bonne cinétique et coïncide avec un coefficient de diffusion apparent élevé dans cette zone de potentiel.

Les valeurs prises par le coefficient de diffusion dans le domaine de conversion sont similaires en charge et en décharge (Figure III-13) et proches de celles déterminées pour la pyrite. Ainsi, la présence de Ti³⁺ ne semble pas influencer la cinétique de la réaction de conversion. De plus, la concentration de soufre par rapport au métal de transition impliqué dans le mécanisme de conversion (rapport S/Fe valant 1,38 pour (Fe,Ti)O_yS_z et 2 pour la pyrite) ne semble pas influencer le coefficient de diffusion apparent du lithium. Ce rapport n'influe pas non plus sur la valeur de l'exposant caractérisant le comportement pseudo-capacitif des matériaux en voltammétrie cyclique ($I_{pic} \propto v^{0,85}$). Ces grandeurs semblent, uniquement reliées au métal de transition subissant la conversion et donc à la taille et à la forme des nanoparticules dans le matériau réduit. La « dé-conversion » est légèrement plus favorable dans le cas de la pyrite. Dans ce matériau, la présence de sulfure de titane ne travaillant pas électrochimiquement dans cette fenêtre de potentiel, ne semble pas jouer pas de rôle sur la cinétique du mécanisme de « conversion /dé-conversion ».

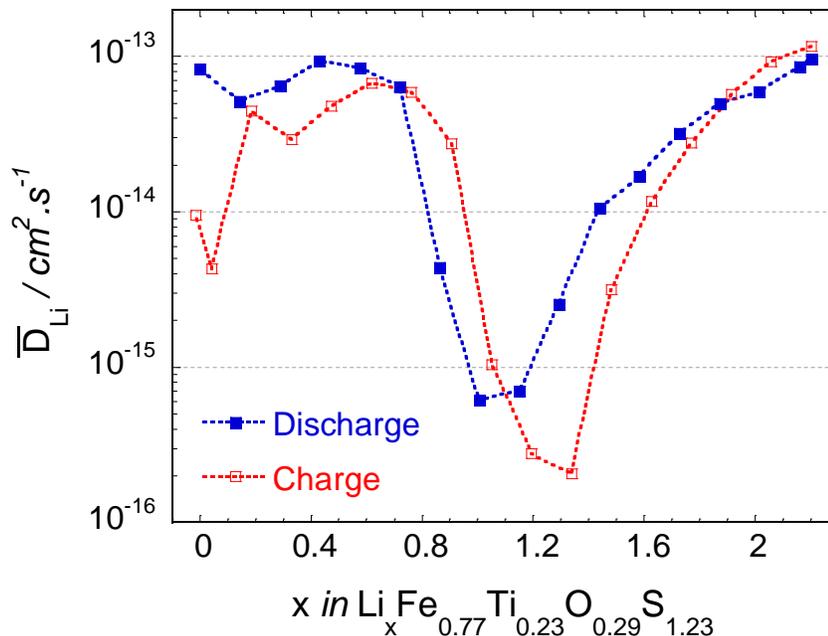


Figure III-13: Evolution du coefficient de diffusion du lithium en charge et en décharge en fonction du taux de lithiation.

III.B.4. Performances des microbatteries $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z / \text{LiPON} / \text{Li}$

III.B.4.a. Influence de la densité de courant

Pour évaluer la cyclabilité des couches minces, la réponse du matériau aux sollicitations de courant a été testée. Pour ce faire, au moins 5 cycles galvanostatiques ont été réalisés pour chaque incrément de courant. Le régime de courant initial de $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ a été multiplié par 100 pour atteindre $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ en fin de cyclage.

Tout d'abord, le maintien de la capacité déchargée est excellent. Bien que la densité de courant soit multipliée par 100, une diminution de seulement 5% de la capacité est observée. À $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, soit un régime de 7C (une charge en 8'30'') une capacité réversible de $245 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ peut être extraite de la microbatterie, ce qui représente une performance très intéressante pour un tel système (Figure III-14). Quel que soit le régime de cyclage, le rendement faradique est stable en cyclage et proche de 100%.

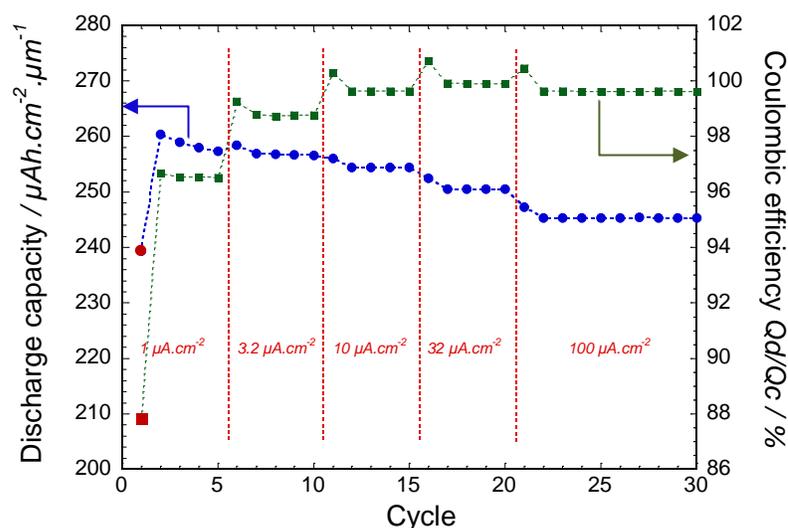


Figure III-14: Evolution des performances de la microbatterie en fonction du régime de courant appliqué.

La polarisation reste limitée à fort régime de courant. Celle-ci augmente relativement plus sur la partie correspondant au mécanisme de conversion passant de 355 mV à 478 mV pour la plus forte puissance (Figure III-15a). Dans le même temps, la chute ohmique en fin de décharge, passe de 0,1 mV à $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ à 22 mV à $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ (32 mV pour la pyrite à $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$). A haut potentiel, cette évolution est plus modérée. Lorsque la borne haute de potentiel est atteinte, la tension de circuit ouvert après la relaxation de 15 min est plus faible lorsque la densité de courant est

élevée (Figure III-15c). Ceci s'explique par la plus forte polarisation de concentration à ces courants, il en résulte à la décharge suivante, un décalage des réactions vers les bas potentiels.

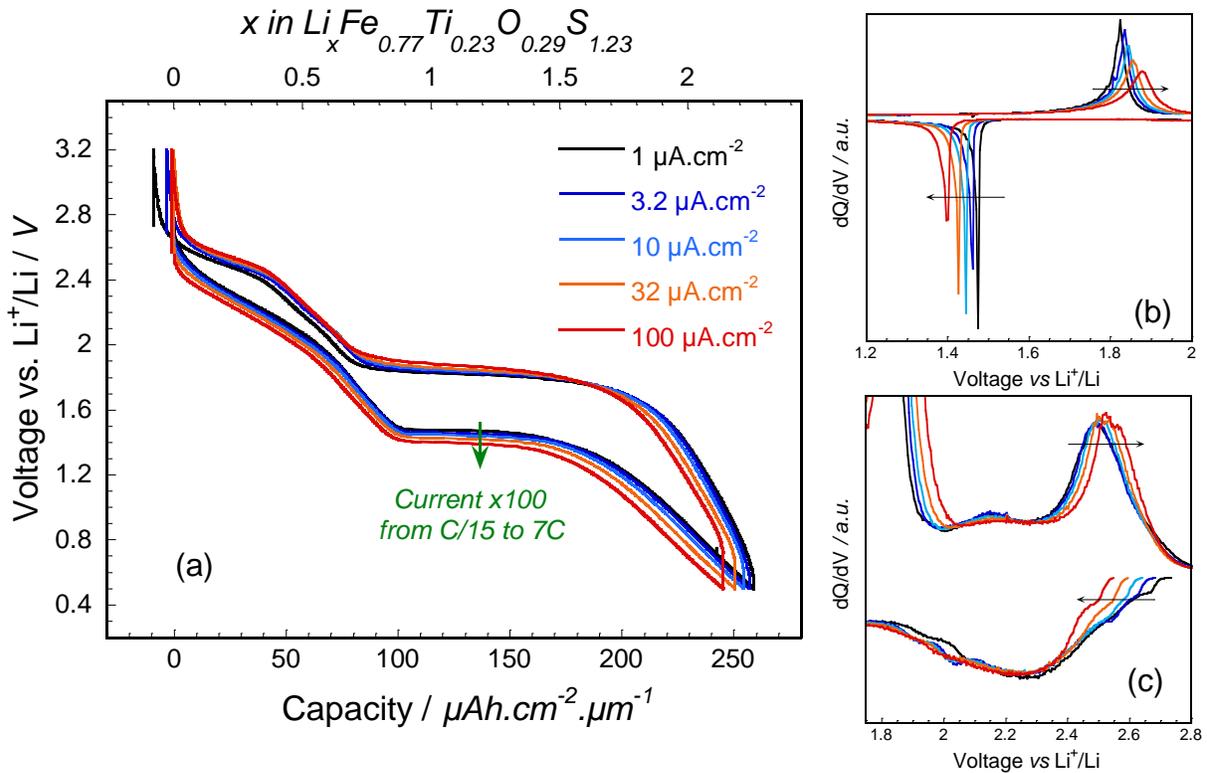


Figure III-15: (a) Courbe de cyclage galvanostatique en fonction du régime de courant (b) Courbe dérivée dQ/dV dans la fenêtre [1,2 ; 2,0] V vs Li^+/Li (activité Fe) (c) Courbe dérivée dQ/dV dans la fenêtre [1,7 ; 2,8] V vs Li^+/Li (activité Ti + S)

III.B.4.b. Cyclabilité

Les microbatteries ont été cyclées à un régime de 1C ($1\mu\text{A}$ ou $14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) pendant 150 cycles. Les bornes de potentiel ont été fixées comme précédemment à [0,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li . Là encore, la capacité se maintient avec quasiment aucune perte sur plus de 150 cycles avec un rendement faradique proche de 100%. En moyenne, à partir du 50^{ème} cycle et jusqu'au 150^{ème}, on note une diminution relative de -0,0025 %/cycle par rapport à la capacité déchargée initiale. Pour un cyclage que l'on peut considérer comme rapide (régime de 1C), une excellente capacité réversible de $252 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ est obtenue (Figure III-16). Bien que la capacité reste stable, il semble tout de même que la signature du cycle galvanostatique évolue en cours de caractérisation. La Figure III-17 montre qu'une partie de plus en plus importante provient de l'activité à haut potentiel

(soufre et titane). Il est probable qu'une réorganisation du matériau d'électrode positive se produise au cours du cyclage.

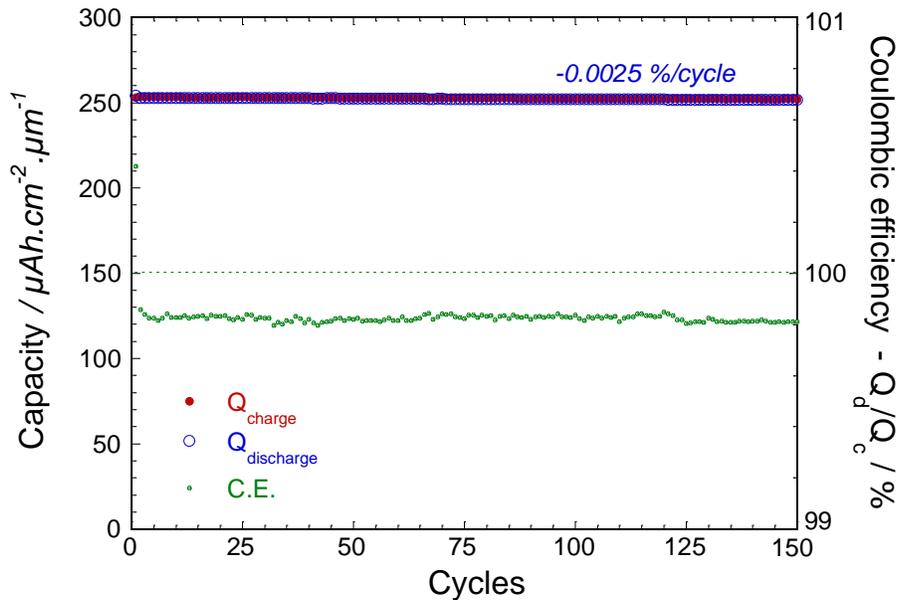


Figure III-16: Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les microbatteries $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z / \text{LIPON} / \text{Li}$ cyclées à 1C ($i = 14 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)

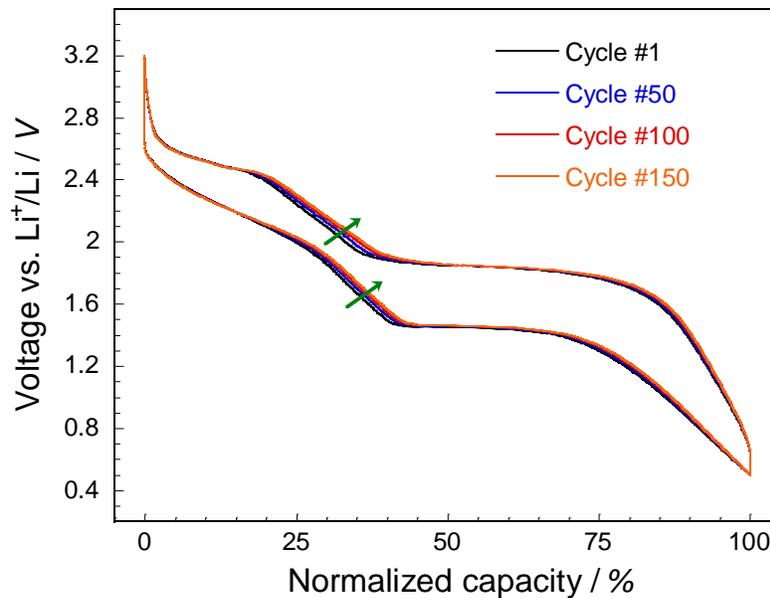


Figure III-17: Evolution de la courbe de cyclage galvanostatique en fonction du nombre de cycles.

Dans un second temps, nous avons choisi d'évaluer l'influence de la fenêtre de potentiel sur le comportement électrochimique des empilements complets. Comme pour la pyrite, la cyclabilité a été évaluée sur deux fenêtres de potentiel $[0,5 ; 2,1] \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ et $[1,5 ; 3,2] \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.

III.B.4.c. Influence de la fenêtre de cyclage

III.B.4.c.i. Fenêtre de cyclage [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li

La capacité réversible sur cette partie de la courbe à bas potentiel est d'environ $150 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (Figure III-18). Comme pour la pyrite pure, on observe dans cette gamme de potentiel une perte de capacité accélérée si on compare à ce que l'on obtient quand le cyclage est effectué sur la totalité de la capacité de la microbatterie. Cependant, ici, la capacité décroît à un rythme plus lent. En moyenne, à partir du 50^{ème} cycle dans cette gamme de potentiel, la perte relative est de $-0,11 \text{ \%}\cdot\text{cycle}^{-1}$, alors que la capacité dans cette fenêtre de potentiel est divisée par deux en l'espace de 100 cycles dans le cas de la pyrite ($-0,5 \text{ \%}\cdot\text{cycle}^{-1}$). Par ailleurs la signature électrochimique n'évolue quasiment pas et la polarisation reste constante sur l'ensemble des cycles réalisés. Le rendement faradique, après avoir subi une forte augmentation comme dans le cas de la pyrite, se stabilise autour de sa valeur initiale en une vingtaine de cycles seulement, signe d'une bonne réversibilité des réactions.

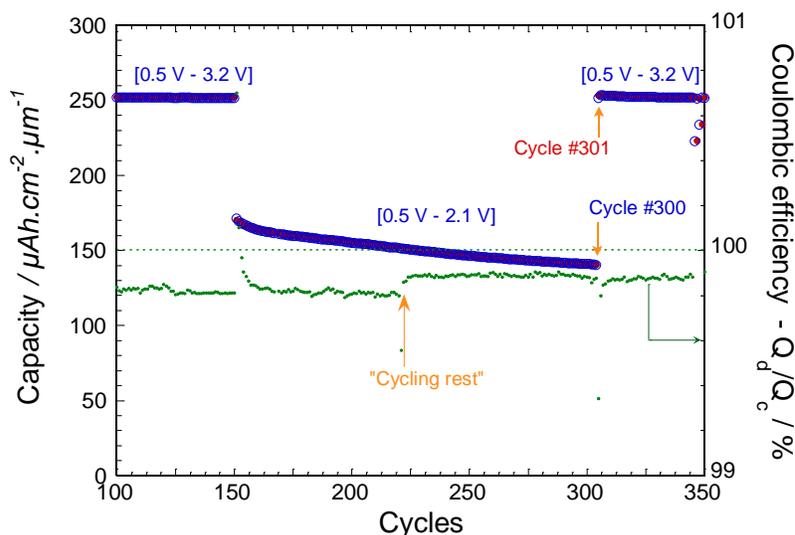


Figure III-18: Evolution de la capacité et du rendement faradique en cyclage en fonction du nombre de cycles effectués dans le domaine de potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li ($i = 14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Lorsque le domaine de potentiel est élargi [0,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li pour que le cyclage se fasse sur la totalité de la capacité de la microbatterie, l'allure de la courbe est légèrement modifiée. Il apparaît alors un plateau bien défini correspondant à l'oxydation du soufre en paires disulfures au même potentiel que pour la pyrite FeS_2 (Figure III-19). Un phénomène de ségrégation de phases avec « coalescence » des domaines de chaque matériau, avec d'un côté l'oxysulfure de titane

TiO_yS_z et de FeS_2 de l'autre, pourrait expliquer ce phénomène. A la reprise du cyclage sur la totalité de la capacité, la contribution des espèces est séparée le sulfure de fer réagirait comme de la pyrite laissant apparaître un plateau. Après quelques cycles seulement et le brassage des espèces, l'allure de la courbe de cyclage reprend son allure initiale.

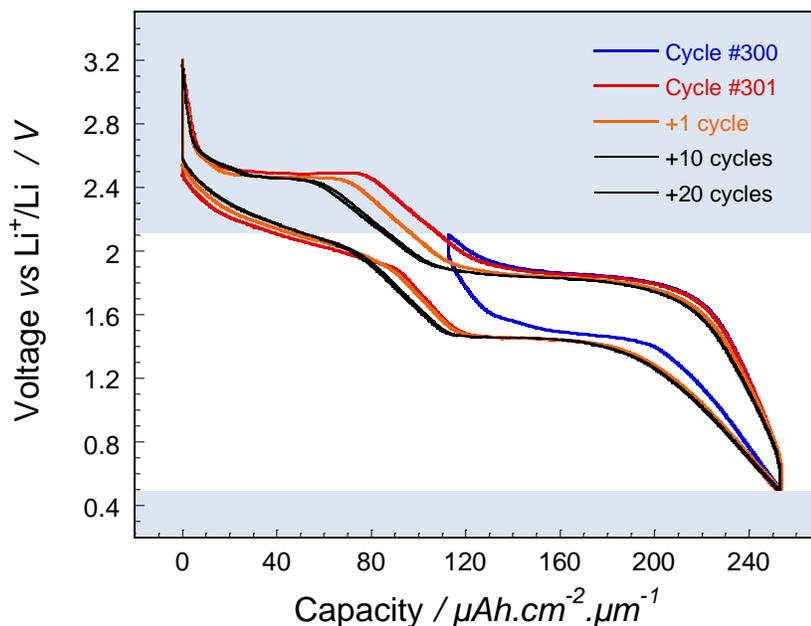


Figure III-19: Influence d'un cyclage prolongé dans le domaine à bas potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li des microbatteries $\text{Li} / \text{LiPON} / (\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ sur l'allure des courbes de cyclage galvanostatique.

Bien que l'apport de disulfure de titane soit indéniablement bénéfique aux performances à bas potentiel des microbatteries ($\approx 1,5$ V vs Li^+/Li), il est tout de même difficile de conclure sur la véritable origine de cette amélioration. Est-ce la microstructuration différente du matériau par l'oxysulfure de titane qui permet une meilleure cinétique réactionnelle ? Ou bien est-ce le défaut de soufre dans les couches minces qui serait responsable d'une moins grande concentration de disulfure de lithium (Li_2S) isolant en fin de réduction ? Cette concentration en Li_2S plus faible pourrait en effet permettre une meilleure percolation du matériau par les nanoparticules de fer métallique et donc une meilleure réversibilité des réactions.

III.B.4.c.ii. Fenêtre de cyclage [1,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li

Dans cette fenêtre à haut potentiel, la capacité est très stable. Après une baisse d'environ 10% de la capacité déchargée au cours des 10 premiers cycles, accompagnée d'un rendement faradique supérieur à sa valeur initiale, la perte de capacité se stabilise autour de $-0,035 \text{ \%} \cdot \text{cycle}^{-1}$ et le rendement faradique reprend sa valeur initiale. La capacité déchargée est alors d'environ 100

$\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (Figure III-20). La courbe de cyclage galvanostatique évolue très nettement, subissant une forte diminution de la polarisation à bas potentiel dans la fenêtre [1,5 ; 2,3] V vs Li^+/Li puis une augmentation en fin de charge conformément aux observations faites pour la pyrite (Figure III-21). Une évolution de la réactivité du fer est envisagée avec l'activation et la participation du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à bas potentiel. Lorsque la fenêtre de potentiel est élargie pour permettre à la microbatterie de cycliser sur la totalité de sa capacité, la courbe reprend son allure initiale dès les premiers cycles. Aucune perte de capacité n'est mesurée et le rendement faradique reste inchangé.

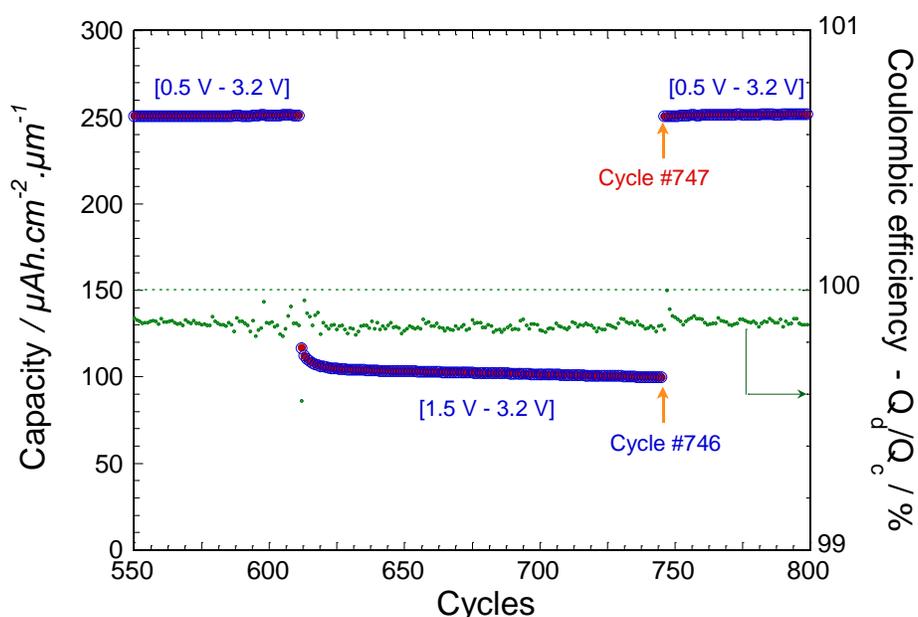


Figure III-20: Evolution de la capacité et du rendement faradique de la microbatterie $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_2 / \text{LiPON} / \text{Li}$ cyclée dans le domaine de potentiel [1,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li

Malgré une capacité moins élevée, l'ajout de sulfure de titane dans le matériau d'électrode positive est bénéfique aux performances de la microbatterie lorsque celle-ci est cyclée à haut potentiel. La rétention de capacité est meilleure et la polarisation moins importante grâce à l'introduction de ce composé conducteur mixte.

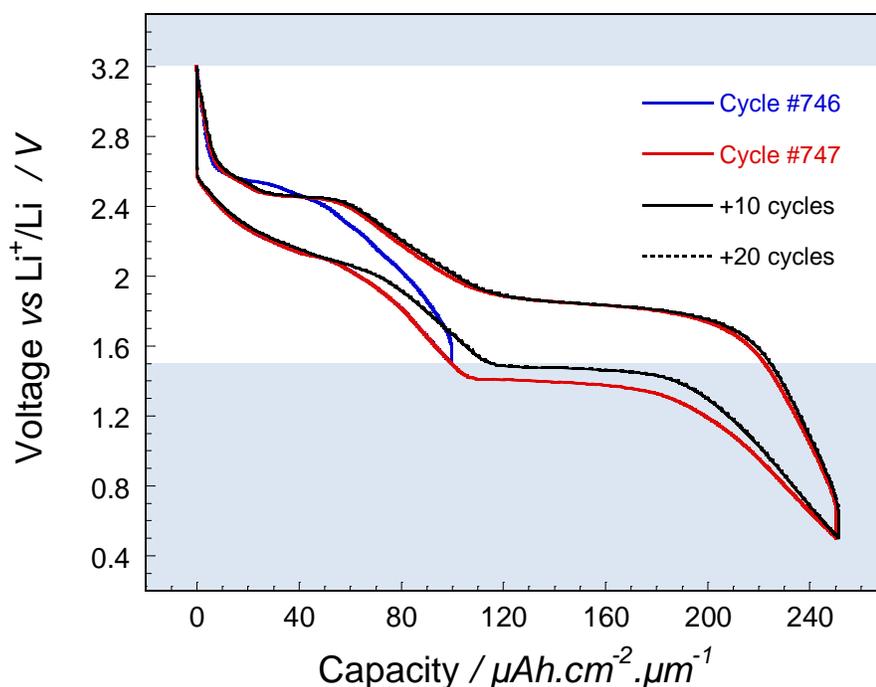


Figure III-21: Evolution de l'allure de la courbe de cyclage galvanostatique de la microbatterie $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z / \text{LiPON} / \text{Li}$ cyclée dans le domaine de potentiel [1,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié un nouveau matériau dérivé de la pyrite afin de mieux répondre aux exigences d'une microbatterie performante fonctionnant à 1,5 V. L'apport d'un conducteur mixte (TiS_2) électrochimiquement actif au matériau FeS_2 a été étudié. Bien que les couches minces déposées n'aient pas la stœchiométrie désirée ($\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{S}_2$) et soient peu cristallisées, les empilements complets présentent des performances exceptionnelles. La capacité volumique de l'électrode positive de $250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ au régime de cyclage de 1C est près de quatre fois plus importante que celle de LiCoO_2 . Les microbatteries au lithium ont pu être cyclées sur plusieurs centaines de cycles avec une polarisation limitée dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li . Au régime très rapide de 30C ($450 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), les microbatteries $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z / \text{LiPON} / \text{Li}$ ont pu effectuer plus de 2500 cycles sans perte de capacité (Figure III-22). La cyclabilité des microbatteries à bas potentiel, lorsque seul le mécanisme de conversion est impliqué, a pu être améliorée par rapport à la pyrite. La meilleure conductivité due à la présence de Ti^{3+} et la plus faible concentration en Li_2S dans l'électrode en fin de décharge sont probablement à l'origine de ces améliorations. Il convient maintenant d'approfondir cette étude en caractérisant la microstructure de l'électrode (répartition des particules de Fe^0 , de Li_2S et de sulfure de titane en fin de

conversion) par des analyses en microscopie électronique sur des matériaux cyclés en configuration tout-solide. Enfin, l'étude de matériaux réagissant selon un mécanisme de conversion et présentant une concentration en Li_2S plus faible en fin de décharge est susceptible de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises dans ce chapitre.

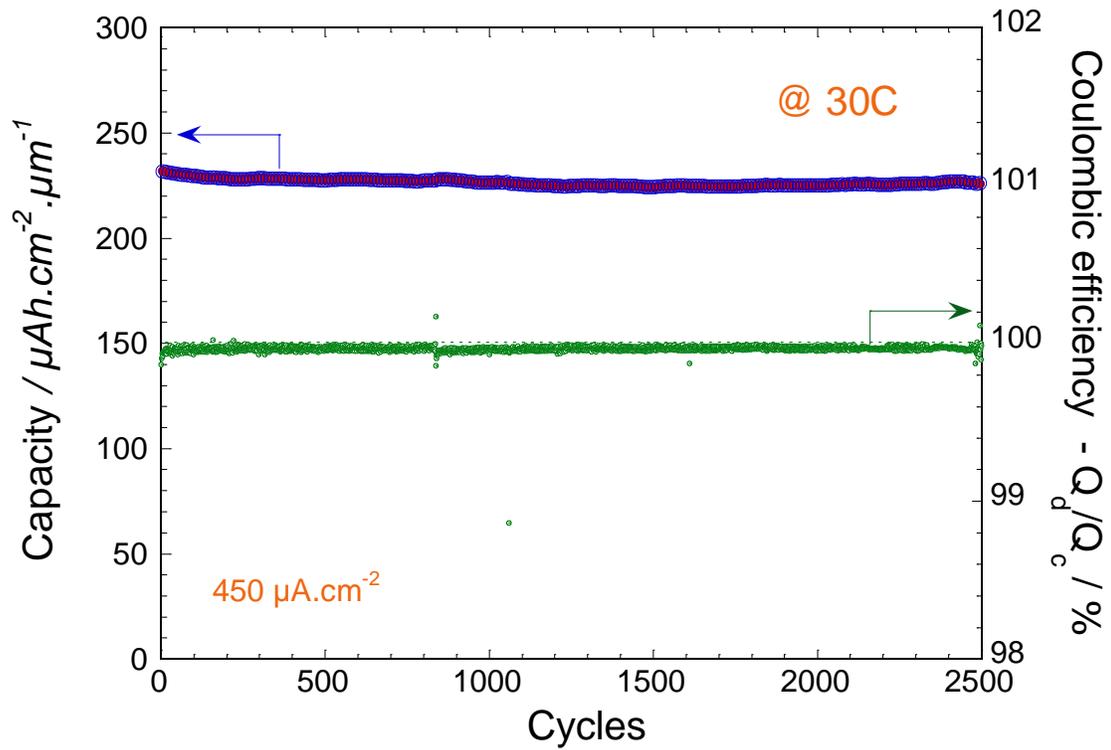


Figure III-22: Capacité et rendement faradique de l'empilement $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z / \text{LiPON} / \text{Li}$ à une densité de courant de $450 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit un régime de 30C (à 25 °C) dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 3,2] V vs Li^+/Li .

Références

- [1] M.S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 363-372.
- [2] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Materials Research Bulletin*, **9** (1974) 191-197.
- [3] M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 315-320.
- [4] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ionics*, **53–56, Part 1** (1992) 647-654.
- [5] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 10289-10296.
- [6] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, **484** (2005) 113-123.
- [7] F. Le Cras, B. Pecquenard, V. Dubois, V.-P. Phan, D. Guy-Bouyssou, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1-10.
- [8] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 14925-14931.
- [9] W. Weppner, R.A. Huggins, *Journal of The Electrochemical Society*, **124** (1977) 1569-1578.

Chapitre IV: Monosulfures de métaux de transition

Introduction

Ce chapitre concerne la préparation de couches minces de monosulfures de métaux de transition. Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de trois monosulfures de métaux de transition *3d* que sont FeS, CoS et NiS. Un protocole similaire à celui décrit dans les chapitres précédents a été appliqué. Tout d'abord, une optimisation de la préparation des couches minces a été réalisée. Leurs propriétés physico-chimiques ont été caractérisées. Le comportement électrochimique de chaque matériau a été évalué en électrolyte liquide puis les films minces ont été intégrés dans une microbatterie pour les caractérisations en électrolyte solide.

Comme il a été évoqué dans les chapitres précédents concernant le disulfure de fer et ses dérivés, la concentration de l'anion dans le matériau semble jouer un rôle important dans la cyclabilité des matériaux, dans la zone de potentiel où se déroule le mécanisme de conversion. Plus spécifiquement, il semble que plus le rapport S/Fe est élevé, moins la capacité des microbatteries se maintient au cours des cycles dans ce domaine de potentiel. Il apparaît donc nécessaire d'étudier des matériaux pour lesquels ce rapport est minimal : en l'occurrence les monosulfures de métaux de transition.

Ces matériaux présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de s'affranchir de la participation de l'anion aux processus d'oxydo-réduction et de ne travailler électrochimiquement que sur le mécanisme de conversion, donc à bas potentiel aux alentours de 1,5 V vs Li⁺/Li.
- Ils disposent malgré tout d'une capacité volumique très intéressante pour une application en tant que matériaux d'électrode positive de microbatteries (Tableau IV-1).

- Ils réagissent avec le lithium selon la réaction électrochimique : $M^{2+}S + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow M^0 + Li_2S$; ce qui permet de comparer l'influence de la nature du cation sur le comportement électrochimique des matériaux.

Matériau	Capacité massique / $mAh.g^{-1}$	Capacité volumique / $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$
CoS	545	289
NiS	591	345
FeS	610	280

Tableau IV-1: Capacités théoriques (massique et volumique) des matériaux CoS (d = 5,3 g.cm⁻³ ; NiS (d = 5,6 g.cm⁻³) ; FeS (d = 4,8 g.cm⁻³)

IV.A. Contexte bibliographique

IV.A.1. Généralités sur les sulfures simples

Après la mise en évidence par Poizot *et al.* de la réversibilité des réactions d'insertion du lithium dans les oxydes de métaux de transition nanométriques [1], plusieurs études ont été consacrées à la caractérisation en accumulateurs au lithium des sulfures de métaux de transition [2-4]. Par rapport aux oxydes, la nature plus covalente de la liaison M-S comparativement à la liaison M-O diminue le potentiel moyen des cellules électrochimiques. Les sulfures ont donc tantôt été considérés comme des matériaux d'électrode positive, tantôt comme des matériaux d'électrode négative. Comme tous les matériaux de conversion, l'intérêt qui leur a été porté est aujourd'hui retombé à cause du faible rendement énergétique de ce type de réaction lié à la forte hystérésis en cyclage d'environ 500 mV. Ces dernières années, avec l'avènement du graphène comme additif pour améliorer la conductivité électronique des électrodes, ces composés ont de nouveau été proposés en tant qu'électrode négative, avec l'espoir de minimiser les limitations liées au transfert de charge et à la diffusion du lithium inhérentes à leur utilisation. Les différentes stratégies mises en place pour améliorer le comportement électrochimique restent aujourd'hui insuffisantes avec des performances toujours médiocres dans des accumulateurs conventionnels comportant un électrolyte liquide.

De nombreuses compositions existent pour les sulfures de métaux de transition 3d avec autant de structures cristallographiques associées. Par exemple, sans être exhaustif, dans le cas des mé-

taux Fe, Co, Ni, respectivement les matériaux FeS, FeS₂ (pyrite), les pyrrhotites FeS_{1+x} parmi lesquelles Fe₃S₄ ou Fe₇S₈; NiS, Ni₃S₂, Ni₃S₄, NiS₂ (pyrite); Co₉S₈, CoS₂ (pyrite) sont tous capables de réagir avec le lithium. Il est difficile d'obtenir des monosulfures purs (de formule MS); ils sont en la plupart du temps constitués de mélanges de sulfures non stœchiométriques. FeS possède une structure cristalline de type NiAs (*P6₃/mmc*). Deux phases de NiS stœchiométriques sont reportées dans la littérature : la Millerite (β -NiS) de structure rhomboédrique (*R3m*) à basse température ou bien une structure de type NiAs (α -NiS) à haute température (*P6₃/mmc*). En ce qui concerne le cobalt, CoS₂ est caractérisé par une structure pyrite (*Pa-3*) et parmi les « monosulfures » seul le sulfure Co₉S₈ semble réagir réversiblement avec lithium, ce dernier cristallisant également dans une structure cubique (*Fm-3m*). Par souci de clarté, l'étude a été restreinte à ces trois métaux, dont les monosulfures correspondant sont déjà connus pour leur utilisation en accumulateur au lithium.

IV.A.2. Mécanismes électrochimiques

Pour tous ces matériaux, le potentiel en réduction est d'autant plus élevé que le numéro atomique Z de l'élément de transition est grand.

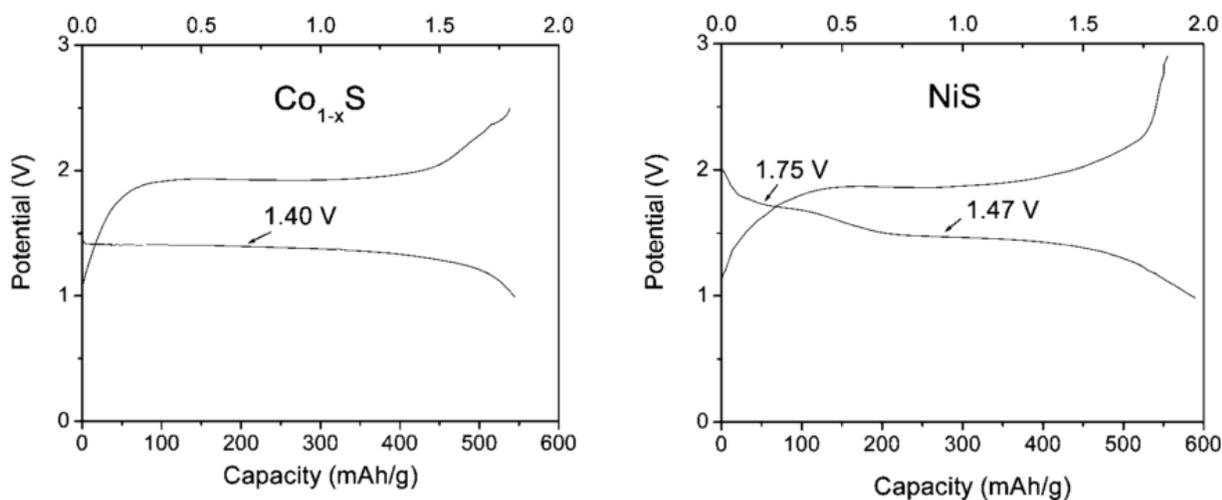
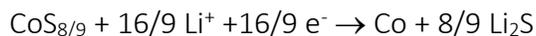


Figure IV-1: Caractéristiques du cyclage galvanostatique des sulfures Co_{1-x}S et NiS d'après Kim *et al.*³

A partir de 2002 au LRCS (Amiens), le sulfure de cobalt Co₉S₈ a été un des premiers monosulfures de métaux de transition à être étudié en accumulateur conventionnel au lithium [2, 5, 6]. Celui-ci

ne réagit avec le lithium qu'en une seule étape de conversion se déroulant sur un plateau marqué en première décharge à environ 1,4 V vs Li⁺/Li (Figure IV-1) selon la réaction :



Le matériau NiS a été proposé pour la première fois en 2003 pour son utilisation dans une cellule électrochimique par Han *et al.* [7, 8] faisant suite aux travaux de Poizot *et al.* sur les oxydes. Ce travail, mené sur du sulfure de nickel obtenu par mécano-synthèse, a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'insertion de lithium en réduction (Figure IV-1). Il a été mis en évidence qu'il s'agit ici d'un mécanisme en deux étapes à 1,8 V et 1,5 V vs Li⁺/Li se déroulant selon la réaction suivante :

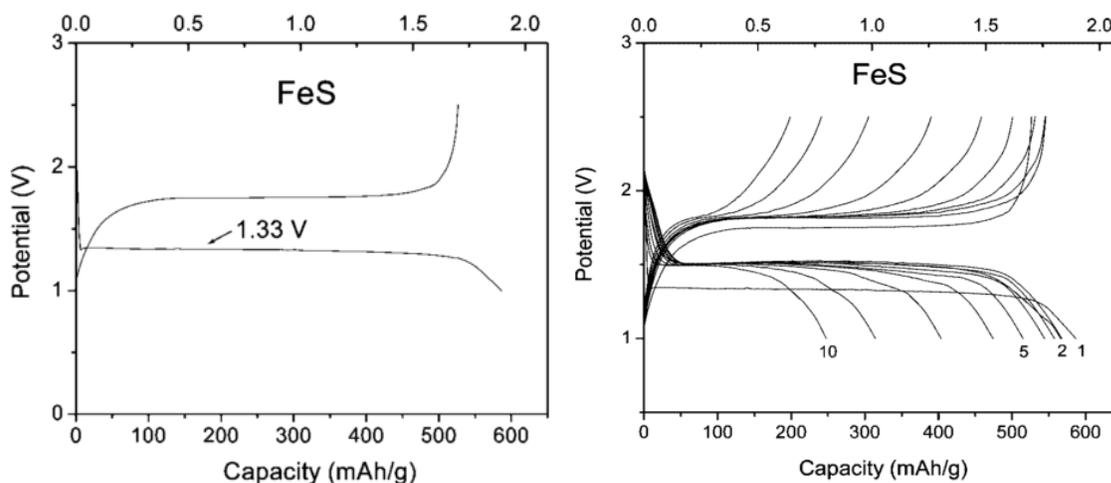
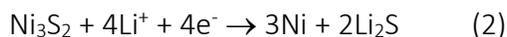


Figure IV-2: Caractéristiques du cyclage galvanostatique de FeS en accumulateur au lithium d'après Kim *et al.*³

Historiquement FeS est le premier matériau à avoir été utilisé pour sa capacité à réagir avec le lithium. Les études dont il a fait l'objet se sont concentrées dans les années 1970 systèmes rechargeables à haute température ($\geq 400^\circ\text{C}$) avec des électrolytes constitués de mélanges de sels fondus [9, 10]. La courbe de cyclage est caractéristique des matériaux de conversion avec un plateau unique vers 1,35 V vs Li⁺/Li aboutissant à la formation de nanoparticules de fer dispersées

dans une matrice de Li_2S (Figure IV-2). Un mécanisme en une seule étape sans autre sous-produit de réaction a été proposé :



Goodenough et Kim ont également étudié le matériau FeS [3] à température ambiante et ont conclu qu'il s'agissait du monosulfure de métal de transition pour lequel la réversibilité de l'insertion du lithium était la moins bonne. En effet, la première charge ne semble pas réversible. Au lieu de reformer FeS, il semble qu'une phase amorphe non identifiée est obtenue en fin d'oxydation. La présence de cette phase est ensuite néfaste à la migration du fer pour former les agrégats de Fe^0 .

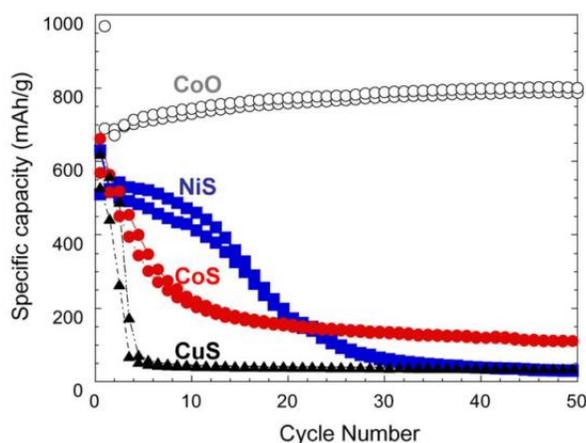


Figure IV-3: Comparaison de l'évolution de la capacité en cyclage de plusieurs sulfures simples de métaux de transition (NiS et CoS) à un régime de C/5 d'après Débart *et al.*

De manière générale, le cyclage des monosulfures (Figure IV-3) est problématique à cause de la réactivité avec les électrolytes liquides utilisés. Le nombre de cycles effectués reportés sous leur forme massive n'excède presque jamais les 100 cycles, essentiellement à cause de la dissolution d'espèces sulfurées dans l'électrolyte [6, 8] et des variations volumiques importantes subies lors des cycles répétés d'insertion / extraction du lithium. Afin d'améliorer les performances, diverses stratégies ont été envisagées. En premier lieu, la nanostructuration du matériau [4, 11, 12] permet une meilleure réponse cinétique aux fortes sollicitations de courant tout comme la synthèse de matériaux composites à base de carbone [13]. Les meilleurs résultats en termes de cyclabilité ont toutefois été obtenus en combinant tous ces aspects et en utilisant un électrolyte solide ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$) afin de prévenir les réactions parasites rencontrées avec les électrolytes liquides [14].

Parallèlement à ces recherches, peu d'études ont été consacrées à la préparation de couches minces de sulfure de métaux de transition, il s'agit essentiellement de méthodes de CVD [15, 16] et de dépôt électrolytique [17, 18]. Le recours à la pulvérisation cathodique comme méthode de préparation de couches minces de ces matériaux est marginal. Un des seuls matériaux à avoir été préparé par cette voie est le Fe_3S_4 dont les couches minces ont été enrichies en soufre pour former FeS_2 de structure pyrite [19, 20].

IV.B. Préparation des couches minces

Dans un premier temps, l'étude a été consacrée à l'optimisation de la préparation des couches minces de monosulfures de fer, nickel et cobalt. Ceci en vue de leur utilisation dans un second temps comme électrode positive de microbatterie au lithium.

IV.B.1. Cibles de pulvérisation

Les cibles ont été réalisées à partir de poudres commerciales suivantes : FeS (Alfa Aesar, 99,9%), $\text{NiS}_{1,4}$ (Alfa Aesar, 99%) et CoS (Alfa Aesar, 99,5%). Toutes ces poudres sont constituées d'un mélange de phases, NiS n'étant pas disponible commercialement. Dans un premier temps, nous avons essayé de réaliser les cibles par frittage SPS (450°C, sous vide). Cependant, les pertes de masses très importantes subies par les matériaux, associées à une forte évolution de la composition (e.g. pour FeS la composition après SPS est de $\text{FeS}_{0,5}$) nous ont conduits à abandonner cette voie et réaliser les cibles de 50 mm de diamètre par pressage uniaxial (170 MPa).

Initialement aucun collage n'avait été prévu mais la faible tenue mécanique de la cible constatée, du fait des contraintes thermiques subies au cours des dépôts nous a conduits à coller toutes les cibles (FeS, NiS, CoS) avec une résine époxy conductrice chargée en carbone graphite (Duralco 127, Cotronics®) sur un support de cuivre de 1,5 mm d'épaisseur.

Les compacités des cibles obtenues par ce mode de préparation est donnée ci-dessous :

- CoS : 68 %
- NiS : 58 %
- FeS : 72 %

IV.B.2. Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau IV-2. Par souci de clarté, nous avons choisi de nommer les monosulfures « CoS », « NiS » et « FeS » bien que leur composition ne soit pas exactement stœchiométrique. Durant ces essais, nous avons été confrontés à la difficulté d'obtenir des couches minces de CoS et NiS homogènes à forte puissance et/ou basse pression dans l'enceinte.

Matériau	Puissance cible	Pression	Vitesse de croissance (nm.min ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Compacité
CoS	40 W	0,5 Pa	} Couches minces craquelées	6,7	3,8
	25 W	1,0 Pa			
		2,0 Pa			
NiS	25 W	0,5 Pa	} Couches minces délaménées	4,9	6,3
		1,0 Pa			
		2,0 Pa			
FeS	40 W	0,5 Pa	10,2	3,8	79 %
		1,0 Pa	8,8	4,5	93 %
		2,0 Pa	7,7	4,4	91 %
	25 W	1,0 Pa	7,1	3,5	72 %
		2,0 Pa	7,0	3,5	72 %

Tableau IV-2: Récapitulatif des conditions de dépôt de couches minces de monosulfures de Ni, Co et Fe. En gras figurent les conditions de dépôt optimisées.

Pour CoS, une faible adhésion des couches minces aux différents substrats a été notée (Si, Verre, Aluminium) menant à leur délamination quelques minutes après dépôt. La pression totale d'argon dans l'enceinte a dû être fixée à 2,0 Pa et la puissance de cible fixée à 25 W (1,27 W. cm⁻²), seule condition viable pour la préparation des films. La compacité de la couche mince de CoS obtenue dans ces conditions est assez faible, de l'ordre de 72% de la densité théorique, cette valeur étant légèrement inférieure à celles obtenues avec les autres sulfures jusqu'ici.

Pour NiS, nous pensons que les fortes contraintes dans les couches ont systématiquement mené à l'obtention de dépôts craquelés (Figure IV-4). Les mêmes conditions de dépôt que pour CoS : 2,0 Pa / 25 W ont dû être appliquées pour préparer les couches minces. Notons que la densité

calculée du matériau de NiS déposé est d'environ $d_{\text{NiS}} = 6,34 \text{ g.cm}^{-3}$ soit environ 114% de la densité théorique du matériau massif ($d = 5,6 \text{ g.cm}^{-3}$).

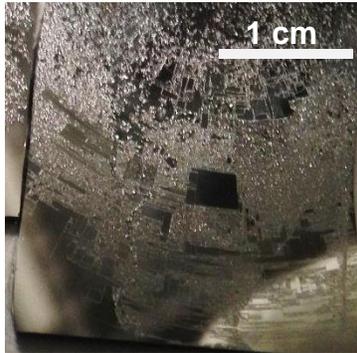


Figure IV-4: Couches minces craquelées de NiS déposées à 25 W / 0,5 Pa sur substrat de verre

S'agissant de FeS, l'optimisation des conditions de dépôt a été faite avec une cible non collée. Des couches visuellement homogènes ont alors été obtenues, quelles que soient les conditions de puissance / pression d'argon employées. Les conditions de dépôt suivantes : 40 W / 1,0 Pa correspondent au meilleur compromis pour l'obtention d'un matériau dense avec une bonne compacité par rapport au matériau FeS massif (93%). De plus, dans ces conditions, la vitesse de croissance du film est plus importante que pour les autres couches minces de sulfures de fer préparées jusqu'ici.

IV.B.3. Composition des couches minces

Les compositions des couches minces ont été évaluées par microsonde de Castaing et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-3. En ce qui concerne les dépôts de CoS et NiS, une divergence est observée dans les compositions obtenues avec les deux techniques (RBS et microsonde). Cette observation provient certainement de la différence d'épaisseur des couches analysées, 50 nm dans le cas du RBS et 500 nm pour la microsonde et est sans doute reliée à une inhomogénéité de composition entre la surface et l'intérieur de la couche. En RBS, le rapport $S/(\text{Co},\text{Ni})$ est plus élevé que celui fourni par la mesure en microsonde. Dans les deux cas, la concentration en oxygène dans les couches est très faible. Si on considère les mesures en microsonde, celles-ci donnent pour le rapport $(\text{S}+\text{O})/\text{Co}$ une valeur de 0,84 proche de 0,89 obtenue pour Co_9S_8 , tandis que la valeur $(\text{O}+\text{S})/\text{Ni} = 1,1$

semble plus proche de celle prise dans le matériau NiS égale à 1. Cette composition excédentaire en soufre s'explique par l'utilisation d'une cible de composition NiS_{1,4}.

<i>Matériau</i>	<i>Conditions dépôt</i>	<i>Composition μsonde (500 nm)</i>	<i>Composition RBS (50 nm)</i>
CoS	<i>2,0 Pa / 25 W</i>	CoO_{0,02}S_{0,82}	CoO_{0,04}S_{0,98}
NiS	<i>2,0 Pa / 25 W</i>	NiO_{0,05}S_{1,05}	NiO_{0,11}S_{1,15}
FeS	<i>0,5 Pa / 40 W</i>	FeO _{0,39} S _{0,98}	FeO _{0,41} S _{0,94}
	<i>1,0 Pa / 40 W</i>	FeO_{0,30}S_{1,06}	FeO_{0,38}S_{1,00}
	<i>2,0 Pa / 40 W</i>	FeO _{0,29} S _{0,93}	FeO _{0,33} S _{0,96}
	<i>1,0 Pa / 25 W</i>	FeO _{0,30} S _{1,07}	FeO _{0,35} S _{0,98}
	<i>2,0 Pa / 25 W</i>	FeO _{0,30} S _{0,99}	FeO _{0,39} S _{0,96}

Tableau IV-3: Compositions des couches minces de sulfures de Fe, Co, Ni en fonction des conditions de dépôt analysées en microsonde de Castaing et RBS

Les résultats sur le sulfure de fer indiquent que les conditions de dépôt ont peu d'influence sur les rapports atomiques des éléments qui composent ces films. Les conditions sélectionnées (1,0 Pa / 40 W) tendent à donner des films avec un léger excès de soufre par rapport au matériau FeS stœchiométrique utilisé pour la cible. La structure du matériau sera caractérisée dans la suite de ce chapitre. Comme attendu, la concentration en oxygène diminue avec la pression d'argon dans la chambre de pulvérisation. Cette valeur reste cependant relativement haute par rapport à la pyrite FeS₂ et témoigne probablement de la plus grande hygroscopicité du monosulfure FeS par rapport à FeS₂.

IV.B.4. Profil de composition en profondeur

Dans tous les cas, l'absence d'oxygène dans les dépôts est confirmée par les analyses de spectroscopie Auger en profondeur (décapage à l'argon) menées sur les dépôts de CoS et NiS. En moyenne, pour tous les dépôts sur l'épaisseur des couches, l'analyse semi-quantitative confirme un rapport M/S proche de 1. Ces mesures ont permis de constater dans le cas de FeS et NiS que la composition évolue au cours du dépôt. En effet, plus on se rapproche de la surface de la couche mince, plus l'anion est en excès par rapport au métal, s'éloignant progressivement de la composition stœchiométrique MS. A contrario, sur les premiers nanomètres des dépôts, le métal est en excès par rapport au soufre ce qui contredit le RBS. Dans le cas de CoS, une évolution brutale de la composition après le premier quart du dépôt est notée. La couche de CoS s'avère relativement plus riche en cobalt en surface. La présence de silicium dans l'épaisseur de la couche est erronée puisque les mesures RBS infirment clairement cette mesure.

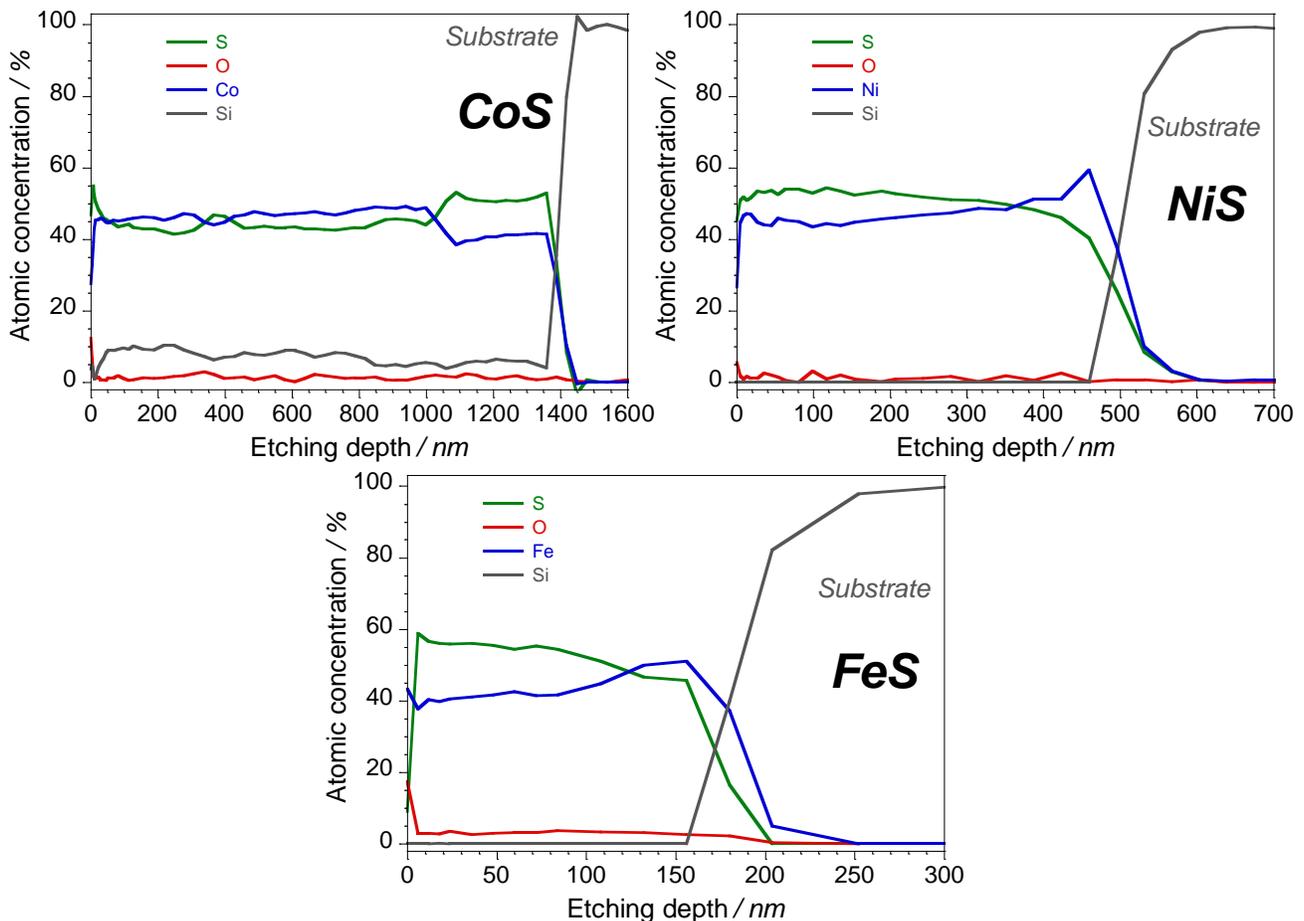


Figure IV-5: Profils de composition en profondeur des couches minces de FeS, CoS, NiS mesuré par spectroscopie Auger par décapage avec un canon à ions.

IV.B.5. Structure des couches minces

IV.B.5.a. Diffraction des rayons X

Les trois matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X en incidence rasante, dans une cellule sous atmosphère protectrice d'argon. Toutes les couches minces présentent des réflexions relativement intenses montrant une bonne cristallinité malgré l'absence de traitement thermique (tous les dépôts ont été préparés sans chauffage intentionnel du substrat).

Dans le cas de CoS (Figure IV-6), les pics sont relativement fins et ont approximativement tous la même largeur à mi-hauteur. Les couches de CoS sont donc bien cristallisées. La structure du matériau déposé est identique à celle de Co_9S_8 cubique ($Fm-3m$). L'affinement du paramètre de maille conduit à une valeur de $a = 9,867 \text{ \AA}$ très proche Co_9S_8 pour lequel $a = 9,927 \text{ \AA}$. Les intensités relatives des réflexions pour la couche mince étant très différentes comparées à celles de Co_9S_8 massif sembleraient indiquer une forte texturation des couches minces. De plus, l'absence de certains pics indique une orientation préférentielle du matériau déposé : les plans (hhh) sont perpendiculaires au substrat. Une analyse de texture (figure de pôles) n'a cependant pas pu être effectuée par manque de temps.

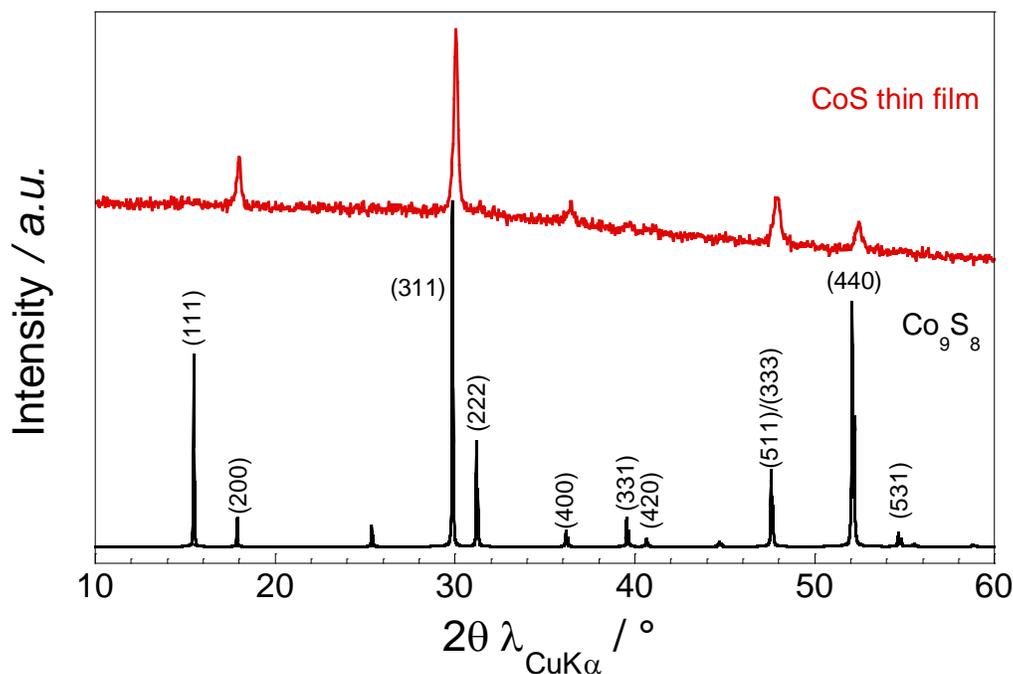


Figure IV-6: Diagramme DRX en incidence rasante de la couche mince de CoS déposée à 25 W / 2 Pa et comparaison avec la simulation du diagramme DRX de Co_9S_8 décrit dans la littérature.

Le matériau NiS (Figure IV-7) présente lui aussi une structure cristalline définie. Les réflexions pour ce matériau ont pu être indexées dans la même structure que la phase haute température métastable α -NiS ($P6_3/mmc$ avec $a = 3,42 \text{ \AA}$ et $c = 5,3 \text{ \AA}$), celle-ci ne se formant qu'entre 300°C et 400°C [21]. Ici, les pics montrent des profils très variés pour certains assez fins, pour d'autres extrêmement élargis. Les pics les plus fins correspondent aux plans (hk0) de la maille hexagonale. L'élargissement des pics n'est pas lié à l'angle de diffraction, montrant qu'il s'agit de l'effet des contraintes / défauts dans le matériau déposé qui est à l'origine de cette déformation. L'affinement Le Bail conduit aux paramètres de maille $a = 3,41 \text{ \AA}$ et $c = 5,31 \text{ \AA}$. Un seul pic n'est pas indexé dans la phase α -NiS à $2\theta = 26^\circ$ (symbolisé par un astérisque sur le diagramme), son origine n'est pas identifiée.

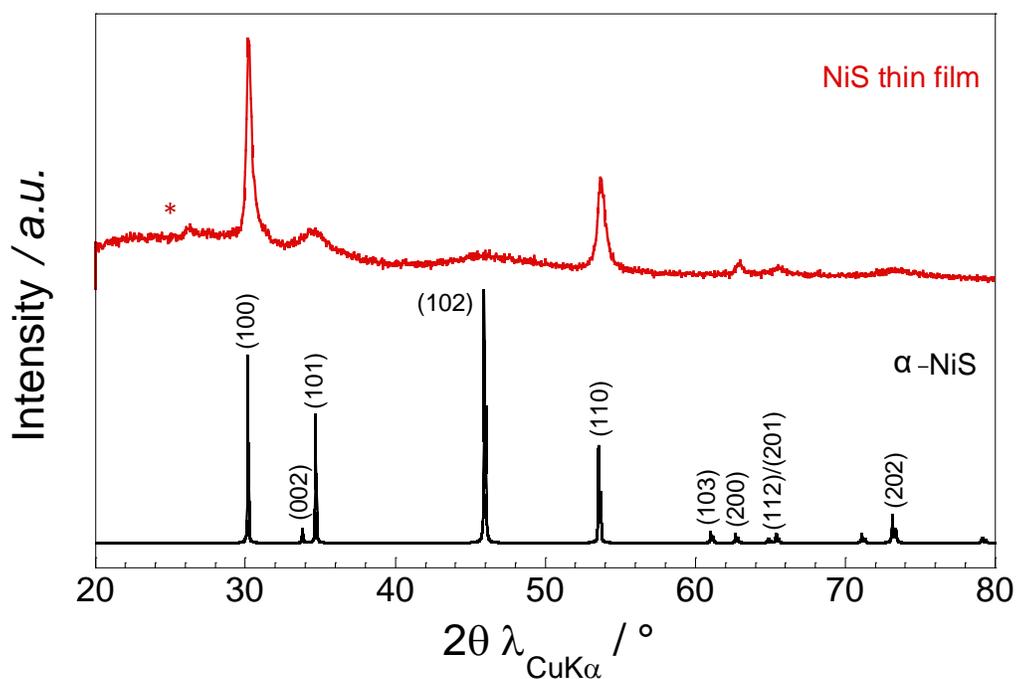


Figure IV-7: Diagramme DRX en incidence rasante de la couche mince de NiS déposée à 25 W / 2 Pa et comparaison avec la simulation du diagramme DRX de α -NiS décrit dans la littérature²¹.

Enfin, les films minces de FeS sont cristallisés mais seules trois réflexions à $2\theta = 26,5^\circ$, 30° et $53,5^\circ$ sont visibles (Figure IV-8). Malgré le faible nombre de pics, une seule phase connue dans la littérature pourrait correspondre. Il s'agit d'une phase de pyrrhotite de $3c\text{-Fe}_7\text{S}_8$ cristallisant dans le groupe d'espace $P3_121$ dont les paramètres de maille sont $a_{\text{hex}} = 6,9 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 17,28 \text{ \AA}$. Il s'agit d'une structure dérivée de la structure idéale de FeS (NiAs) présentant des défauts structuraux[22]. Dans le cas de nos films minces, seuls les plans (hk0) diffractent, le matériau

apparaît donc très fortement orienté de façon à ce que l'axe c de la maille hexagonale soit parallèle au substrat.

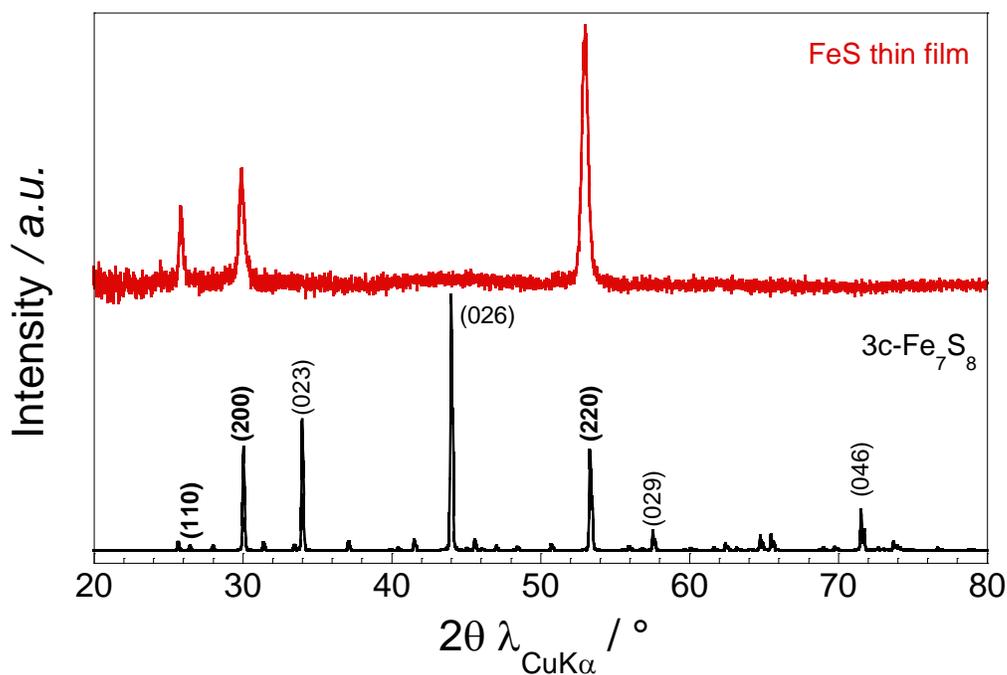


Figure IV-8: Diagramme DRX en incidence rasante de la couche mince de FeS déposée à 40 W / 1,0 Pa et comparaison avec la simulation du diagramme DRX de 3c-Fe₇S₈ décrit dans la littérature.

IV.B.5.b. Spectroscopie de diffusion Raman

Les différents échantillons de couches minces de monosulfures ont été analysés par spectroscopie Raman. Malheureusement, les signaux enregistrés pour les films minces de NiS et FeS sont très faibles avec un très mauvais rapport signal/bruit malgré une longue acquisition. Il n'est pas possible d'interpréter les spectres pour ces deux matériaux. CoS en revanche présente une réponse relativement peu bruitée. Deux bandes intenses sont visibles à 405 cm⁻¹ et 341 cm⁻¹ et sont en accord avec les données de la littérature sur Co₉S₈[23].

IV.B.6. Morphologie des couches minces

Les couches de sulfures simples de métaux de transition ont été observées par microscopie électronique à balayage.

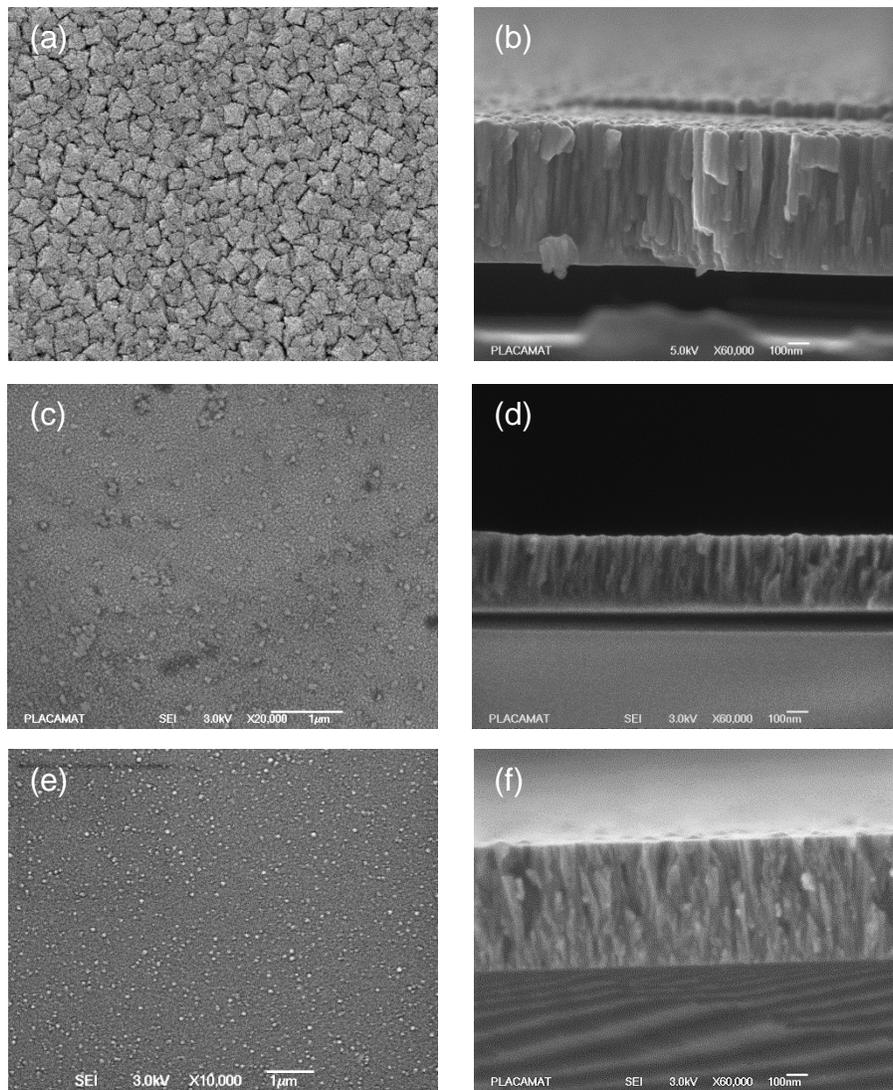


Figure IV-9: Clichés de microscopie électronique à balayage des couches minces de sulfures montrant (a), (c), (e) la surface et (b), (d), (f) les tranches de CoS, NiS et FeS respectivement.

Les couches de CoS présentent en surface un aspect rugueux mais très homogène. La morphologie du dépôt est colonnaire avec des colonnes très larges d'environ 100 nm et d'aspect assez peu rugueux.

Les couches minces de NiS ont un aspect rugueux avec la présence d'îlots de taille relativement importante (100 nm – 200 nm) dispersés de manière homogène en surface. La morphologie du film semble évoluer sur l'épaisseur du dépôt. La couche mince est très dense au niveau du contact avec le substrat sur environ 100 nm puis une morphologie colonnaire apparaît. Celle-ci est toutefois moins marquée que dans le cas de CoS.

Les dépôts de FeS ont un aspect de surface assez lisse mais avec la présence d'îlots sphériques d'environ 100 nm x 100 nm. Ici aussi, la morphologie des tranches est colonnaire. Les colonnes ont une forme d'aiguille et apparaissent très rapprochées donnant un aspect très dense au film mince. Le dépôt apparaît homogène sur l'ensemble de son épaisseur.

IV.B.7. Comportement électrochimique en électrolyte liquide

Le comportement électrochimique des couches minces de monosulfures de métaux de transition NiS, CoS et FeS a été caractérisé en électrolyte liquide en pile bouton face à une électrode négative de lithium. L'électrolyte de référence choisi est 1M LiPF₆, EC:DMC (1:1) et le régime de cyclage galvanostatique a été fixé à C/20. Dans cette configuration, une bonne cyclabilité n'est évidemment pas attendue, il s'agit de confirmer l'aptitude des matériaux déposées en couches minces à insérer réversiblement du lithium ainsi que de comparer les mécanismes électrochimiques par rapport au comportement des matériaux massifs correspondant.

Le matériau CoS permet de réagir lors de la première réduction avec une quantité importante d'ions Li⁺ (Figure IV-10). Bien que le maximum d'ions réagissant par métal de transition soit normalement de $n_{Li} = 16/9$ (1,78) étant donné la stœchiométrie proche de Co₉S₈, de manière surprenante près de trois ions lithium réagissent ici. Ceci s'explique en premier lieu par une étape entre 2,5 V – 1,3 V vs Li⁺/Li précédant le plateau caractéristique du mécanisme de conversion du cobalt. Cette réaction à haut potentiel est caractéristique de la réduction d'espèces de type polysulfures et traduit leur présence dans le matériau initialement déposé. Ces espèces ne semblent pas être reformées (capacité irréversible) après la première charge qui se fait à un potentiel d'environ 2 V vs Li⁺/Li, certainement à cause de leur réactivité (dissolution) avec l'électrolyte liquide. Le plateau de la réaction de conversion s'établit à 1,30 V vs Li⁺/Li en première réduction ce qui est cohérent avec les observations de Poizot *et al.* sur le même matériau sous sa forme massive[2]. Finalement, une forte capacité excédentaire a également été enregistrée pour ce matériau en fin de décharge, attribuée à la réactivité à bas potentiel avec l'électrolyte liquide [2, 5]. Les décharges suivantes se font à un potentiel plus élevé, à environ 1,4 V vs Li⁺/Li ; la réactivité du

matériau étant amplifiée par le broyage électrochimique subi au premier cycle du fait des fortes variations volumiques au cours de la réaction avec le lithium [24].

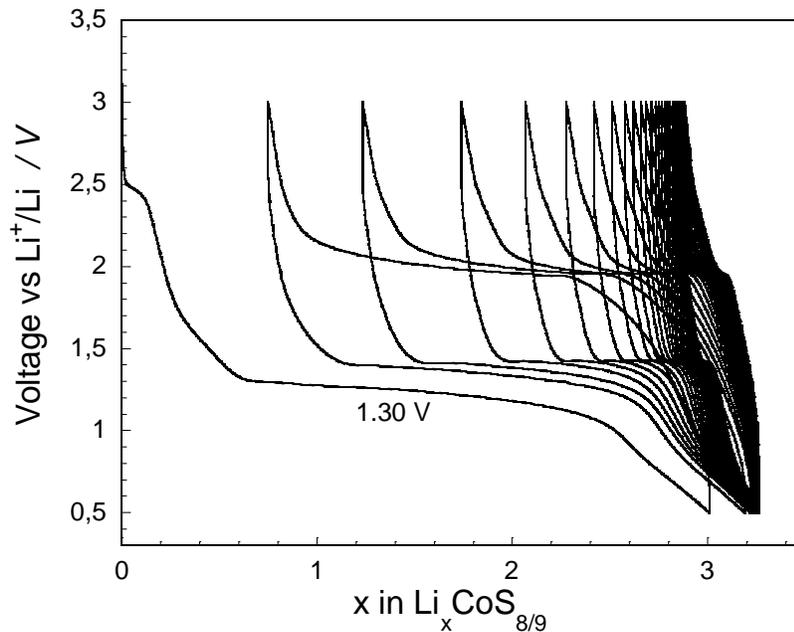


Figure IV-10: Evolution du potentiel de la cellule électrochimique contenant une électrode positive de CoS en couche mince en fonction du taux de lithiation.

NiS se comporte en réduction conformément à la description de la littérature [7, 8] *i.e.* en deux étapes successives respectivement vers 1,75 V vs Li⁺/Li puis 1,35 V vs Li⁺/Li (Figure IV-11). La première étape correspond à la formation des phases Ni₃S₂ et Li₂S. La seconde étape, sur le plateau à bas potentiel, est due à la réaction de conversion de Ni₃S₂ en Ni et Li₂S. A la première oxydation (charge), la réaction de « dé-conversion » semble totalement réversible tandis que la réaction Ni₃S₂ → NiS ne l'est pas, conduisant à l'isolement d'une partie du matériau (Li₂S inactivé) en fin d'oxydation accompagnée d'une augmentation de la polarisation.

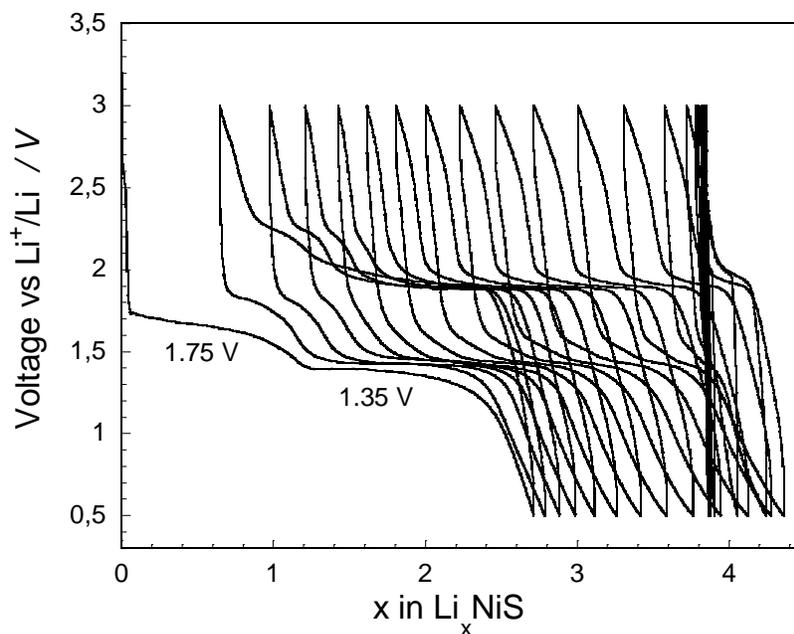


Figure IV-11: Evolution du potentiel de la cellule électrochimique contenant une électrode positive de NiS en couche mince en fonction du taux de lithiation.

Le mécanisme de première insertion du lithium dans FeS (Figure IV-12) est assez proche de celui se produisant dans CoS. Seules les caractérisations électrochimiques menées sur l'échantillon FeS préparé dans les conditions 40 W / 1,0 Pa sont présentées ici. Toutes les signatures électrochimiques des couches minces de FeS préparées dans les autres conditions sont semblables. Une seule étape est observée pour ce matériau correspondant au mécanisme de conversion du fer se déroulant à un potentiel moyen de 1,45 V vs Li⁺/Li. Comme pour les autres sulfures, la capacité déchargée est légèrement supérieure à la capacité théorique (2,4 ions Li⁺ insérés) du fait de la réactivité du matériau à bas potentiel avec l'électrolyte liquide. La polarisation au premier cycle, avec la première charge qui se fait à environ 1,85 V vs Li⁺/Li, est de 400 mV, donc moins importante que pour CoS (700 mV). En quelques cycles seulement la capacité de FeS devient nulle. Cette mauvaise cyclabilité avait été attribuée par Kim *et al.*[3] à la formation d'une phase indésirable lors de la charge mais semble surtout être le symptôme d'une réactivité exacerbée du sulfure de fer avec l'électrolyte liquide.

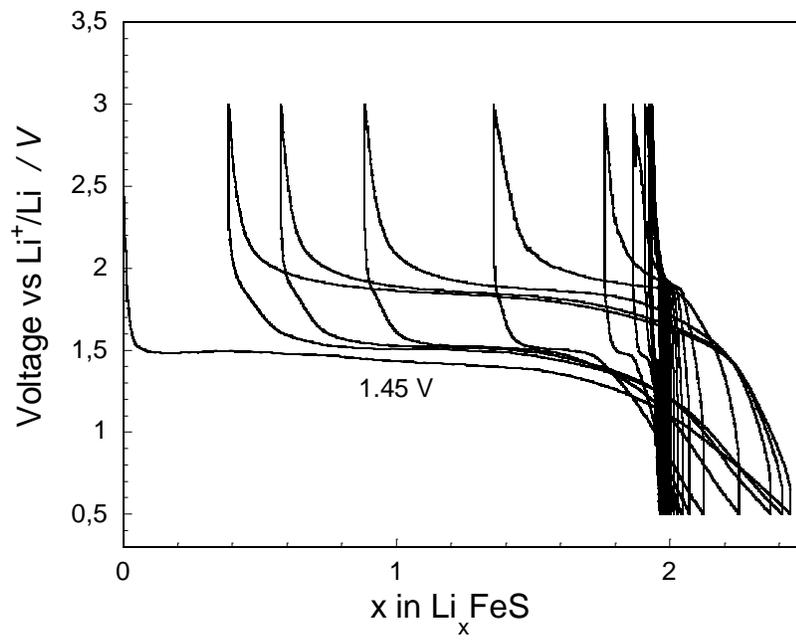


Figure IV-12: Evolution du potentiel de la cellule électrochimique contenant une électrode positive de FeS en couche mince en fonction du taux de lithiation.

La cyclabilité de ces matériaux est limitée par leur réactivité des matériaux dans l'électrolyte (Figure IV-13). Finalement, l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les sulfures NiS et CoS s'avère identique à celle reportée par Débart *et al.* pour les matériaux massifs [6].

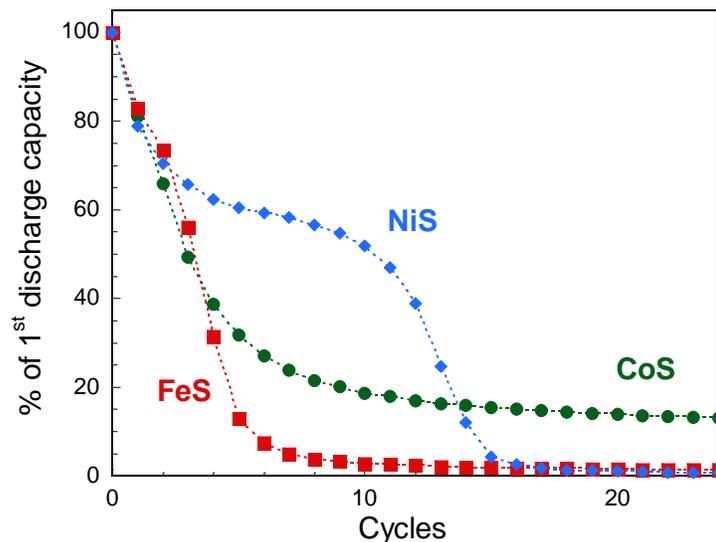


Figure IV-13: Evolution de la capacité en cyclage galvanostatique des couches de sulfures CoS, FeS et NiS en fonction du nombre de cycles en électrolyte liquide à un régime de C/20.

IV.C. Comportement des sulfures simples en microbatterie tout-solide

Les couches minces de monosulfures ayant démontré leur aptitude à réagir plus ou moins réversiblement avec le lithium en électrolyte liquide ont été, dans un second temps, intégrées en microbatteries au lithium. La configuration tout-solide planaire devrait permettre une amélioration du comportement électrochimique de ces matériaux comme cela a été constaté pour les autres sulfures étudiés.

IV.C.1. Sulfures de cobalt (CoS) et de nickel (NiS)

Pour ces deux sulfures de métaux de transition, les conditions de dépôt des couches minces intégrés dans les empilements tout-solide sont 25 W / 2,0 Pa. Pour ces deux matériaux, la plupart des microbatteries sont fonctionnelles. Les deux configurations suivantes ont été caractérisées électrochimiquement avec des microbatteries de 7 mm² :

CoS (100 nm) / LiPON / Li

NiS (50 nm) / LiPON / Li

IV.C.1.a. Premiers cycles galvanostatiques

Afin de caractériser les premiers cycles d'insertion/désinsertion du lithium une densité de courant relativement faible de $i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été appliquée. Pour chacun des deux matériaux, les deux premiers cycles à ce régime de courant sont présentés en Figure IV-14. Afin de conserver l'intégrité des batteries, les bornes de potentiel ont été fixées après plusieurs essais à [0,9 ; 3,0] V vs Li⁺/Li.

Le comportement électrochimique dans cette configuration est conforme à ce qui était attendu pour ces deux matériaux. Pour CoS, la première réduction du matériau se fait à un potentiel fixe de 1,32 V vs Li⁺/Li. La polarisation est là aussi élevée atteignant une valeur de 570 mV au premier cycle. Lors de la première charge du matériau, aucune capacité irréversible n'est observée. Cela confirme, le rôle bénéfique d'une configuration en électrolyte solide sur la réversibilité des réactions. La capacité en première décharge est de 200 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Cette capacité, plus faible que la capacité théorique ($\cong 67\%$) provient de la faible compacité des couches de sulfure de cobalt (estimée à 72%) et du probable effet d'ombrage reporté précédemment pour la pyrite. Concernant NiS, la première décharge se déroule en deux étapes réactionnelles, à 1,8 V vs Li⁺/Li et 1,45

V vs Li^+/Li et représentent, comme attendu, respectivement 33% et 67% de la capacité déchargée. La polarisation (430 mV) bien moins élevée que pour CoS et la capacité lors de l'insertion du lithium de $345 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, font de ce matériau une électrode positive de microbatterie potentiellement plus attractive que CoS. Néanmoins, il faut noter que contrairement à la plupart des matériaux testés en configuration tout-solide, la perte de capacité en décharge au second cycle est importante (environ 5,5%) ce qui fait craindre une mauvaise cyclabilité de ce composé.

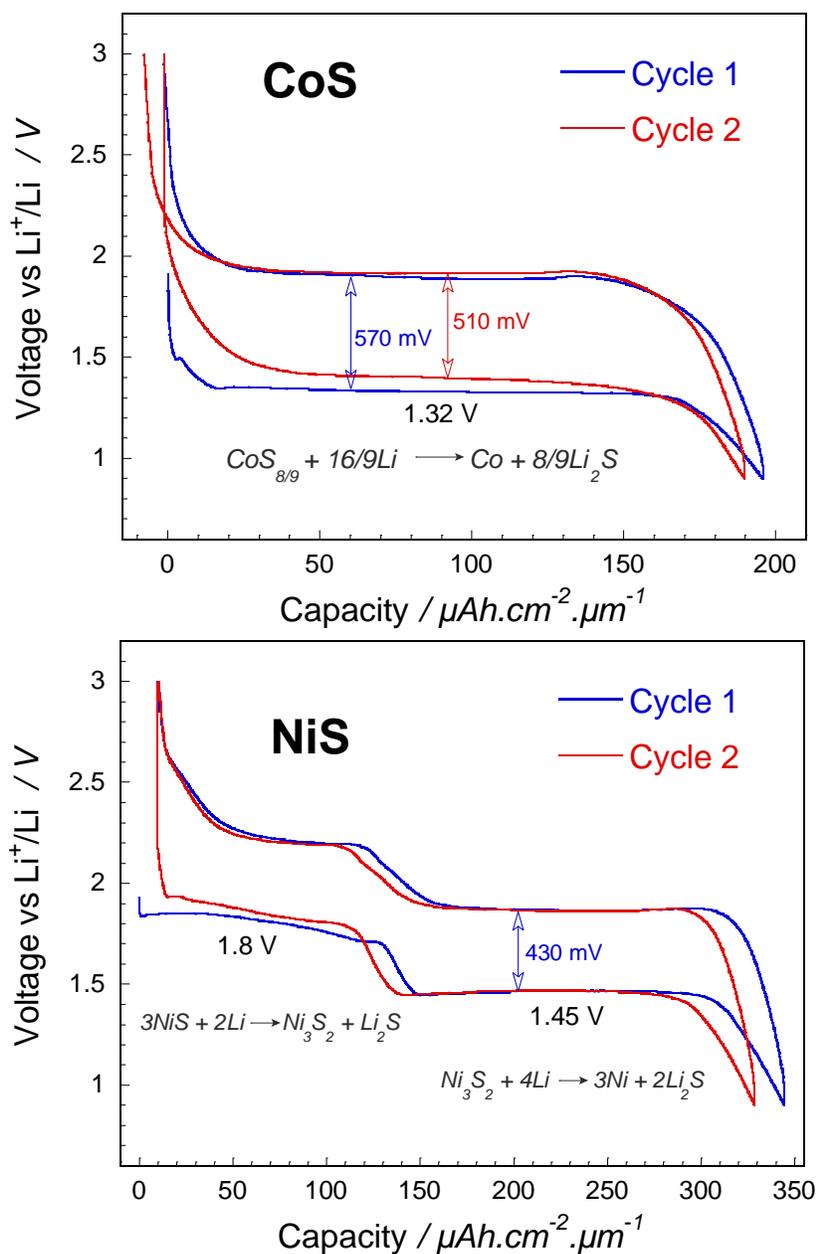


Figure IV-14: Deux premiers cycles galvanostatiques ($i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour CoS et NiS en configuration tout-solide (+) / LiPON / Li

IV.C.1.b. Cyclage multirégime

Pour ces caractérisations, les microbatteries ont été cyclées à des densités de courant allant de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ jusqu'à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Au moins cinq cycles ont été effectués à chaque incrément de densité de courant. Pour chacun des incréments, le troisième cycle a été tracé, bien que, comme nous allons le voir, le comportement des microbatteries n'ait pas pu être stabilisé pour chaque courant pendant ces caractérisations. Un courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond pour la microbatterie CoS / LiPON / Li à un régime de 5C par rapport à la capacité de première décharge. Dans le cas de NiS / LiPON / Li cela correspond à un régime de 6C.

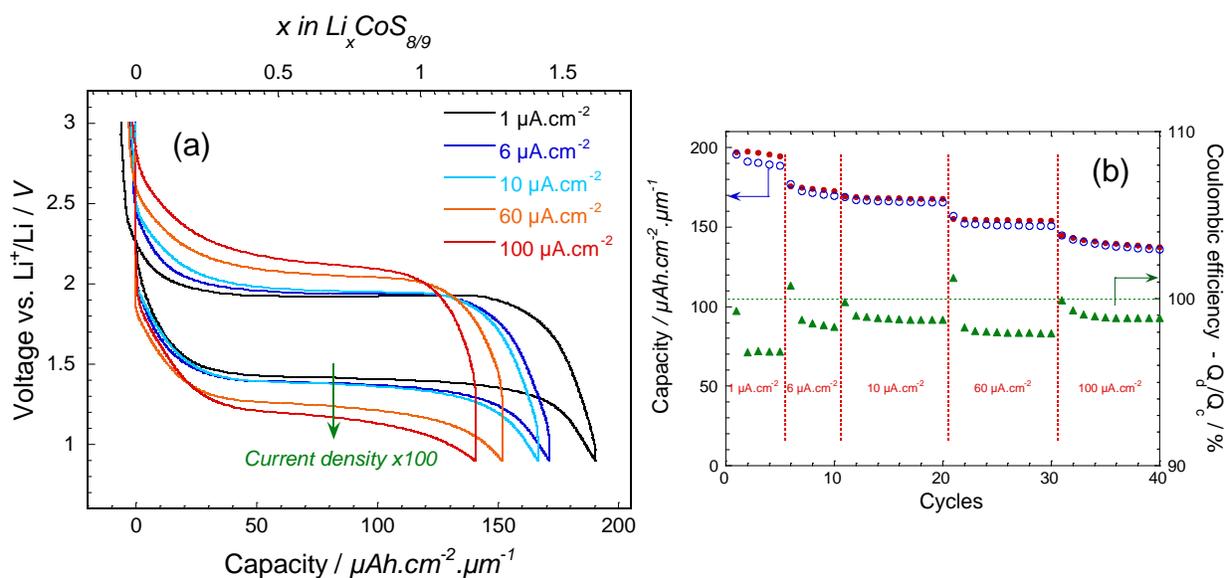


Figure IV-15: (a) Evolution du cyclage galvanostatique des empilements CoS / LiPON / Li lorsque la densité de courant est augmentée de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. (b) Evolution des capacités chargée (en rouge) et déchargée (en bleu) et du rendement faradique (en vert).

En ce qui concerne CoS, il semble qu'il n'y ait pas d'influence du régime de courant sur le mécanisme électrochimique. La courbe de cyclage montre un seul plateau correspondant à la réaction de conversion du matériau (Figure IV-15). On constate que pour ce matériau la perte de capacité est notable. A $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, une diminution de 26% est enregistrée par rapport à la capacité de première décharge à $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que cette dernière était limitée pour la pyrite FeS₂ à seulement 10%. Par ailleurs, le rendement faradique est inférieur à 99%, ce qui est caractéristique d'une mauvaise cyclabilité de l'empilement. La réaction de conversion du matériau se fait donc plus difficilement que sa « dé-conversion ». L'augmentation de la polarisation en fin de charge pour les forts courants, passant de 510 mV à $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 950 mV à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, pourrait être le

signe que le matériau reformé après désinsertion du lithium présente une moins bonne conductivité (ionique et électronique).

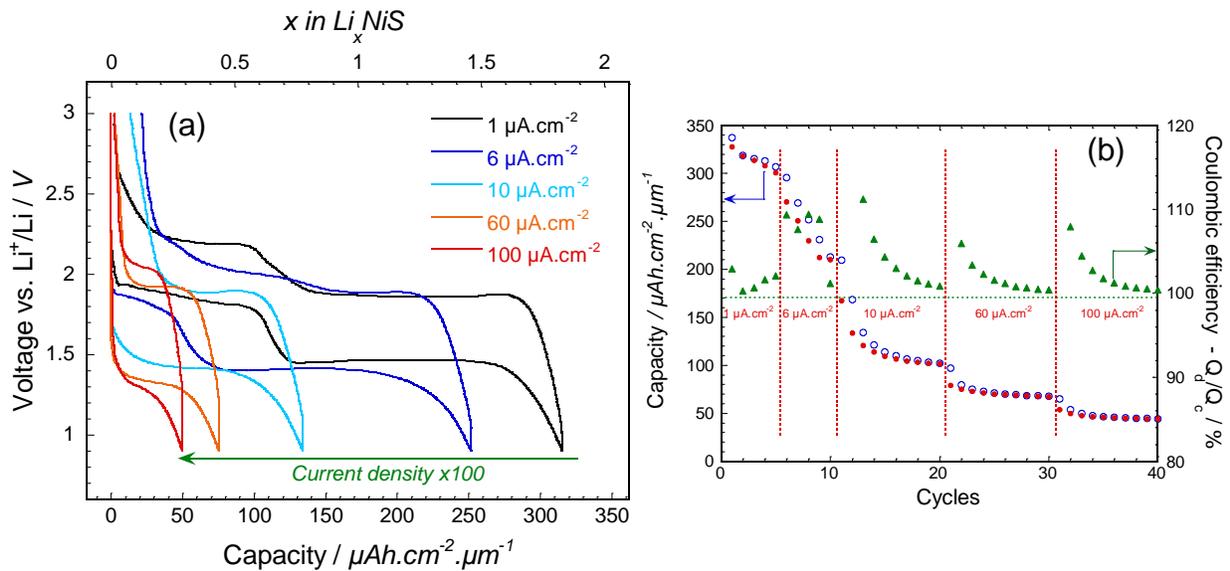


Figure IV-16: (a) Evolution de l'enveloppe de cyclage galvanostatique des empilements NiS / LiPON / Li lorsque la densité de courant est augmentée de 1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ à 100 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. (b) Evolution des capacités chargée et déchargée et du rendement faradique.

Les microbatteries à électrode positive de NiS sont caractérisées par un mauvais comportement en cyclage (Figure IV-16a). Les pertes de capacité ne sont pas directement imputables à l'augmentation de la densité de courant mais plutôt à la cyclabilité intrinsèque du matériau. Au vu des courbes de cyclage, il semble que la principale limitation provienne de la réaction d'oxydation du matériau à haut potentiel : $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{Li}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Li} + 3\text{NiS}$, qui s'avère peu réversible. C'est en premier lieu l'irréversibilité de cette réaction qui est à l'origine des pertes de capacité enregistrées à 1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. Le processus de désinsertion du lithium n'étant pas total, cela se traduit par un rendement faradique très supérieur à 100% en début de cyclage (Figure IV-16b). Au cours du cyclage une partie du matériau se retrouve isolée, Li_2S restant piégé dans l'électrode ce qui induit une moins bonne conductivité électronique (isolant). En décharge le Ni_3S_2 restant peut se « re-converter » en Li_2S et Ni ce qui explique que le plateau à bas potentiel reste actif. Quand un incrément de courant est imposé, ce phénomène est amplifié indiquant que les cinétiques de cette réaction sont particulièrement lentes. De plus, à une densité de courant donnée, la capacité du plateau à bas potentiel correspondant à la réaction de conversion diminue aussi. Cela signifie que la réaction $3\text{Ni} + \text{Li}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Ni}_3\text{S}_2$ est également faiblement réversible.

Après 250 cycles à un régime relativement lent de $i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure IV-17), la capacité des deux microbatteries est d'environ $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ce qui est insuffisant pour de tels matériaux utilisés en tant qu'électrode positive. L'évolution de la capacité de CoS et NiS présente une forte analogie avec celle observée dans le cas de CuF_2 . Dans ce matériau, la ségrégation de domaines du cuivre métallique (Cu^0) isolés et de grandes tailles est observée en fin de réduction. Cette agrégation est favorisée par la minimisation de l'interface Cu / LiF (minimisation de l'énergie) et est permise par la forte diffusivité du cuivre métallique. Cette morphologie du réseau métallique est défavorable à la percolation électronique et donc à la réversibilité des réactions [25]. Ce phénomène demande maintenant à être vérifié pour FeS.

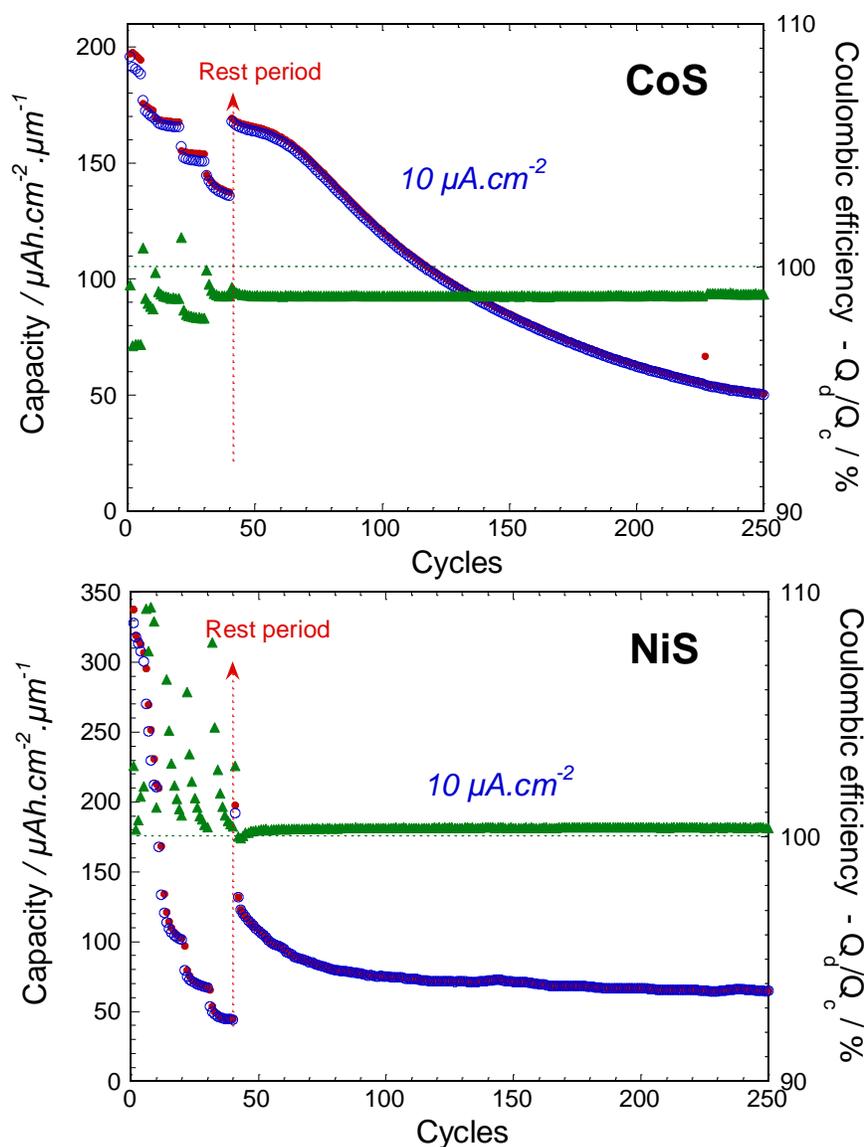


Figure IV-17: Evolution de la capacité des empilements complets comprenant une électrode positive de CoS ou NiS en fonction du nombre de cycles à $i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

IV.C.2. Sulfure de fer (FeS)

IV.C.2.a. Premiers cycles galvanostatiques

Les deux premiers cycles des microbatteries à électrode de positive de FeS (50 nm) ont été réalisés à un régime très lent. Les bornes de cyclage ont été fixées à [1,0 ; 3,0] V vs Li⁺/Li.

A ce régime très lent, la première décharge se fait à un potentiel relativement haut. Le plateau correspondant au mécanisme de conversion se situe à environ 1,48 V vs Li⁺/Li comme pour le cyclage en électrolyte liquide. La charge se fait à un potentiel de 1,77 V vs Li⁺/Li (1,83 V en électrolyte liquide), donnant lieu à une polarisation très faible d'approximativement 290 mV (Figure IV-18). Cette valeur est la plus faible observée parmi tous les matériaux étudiés dans ces travaux. Cela est à mettre principalement au crédit du régime de cyclage très lent.

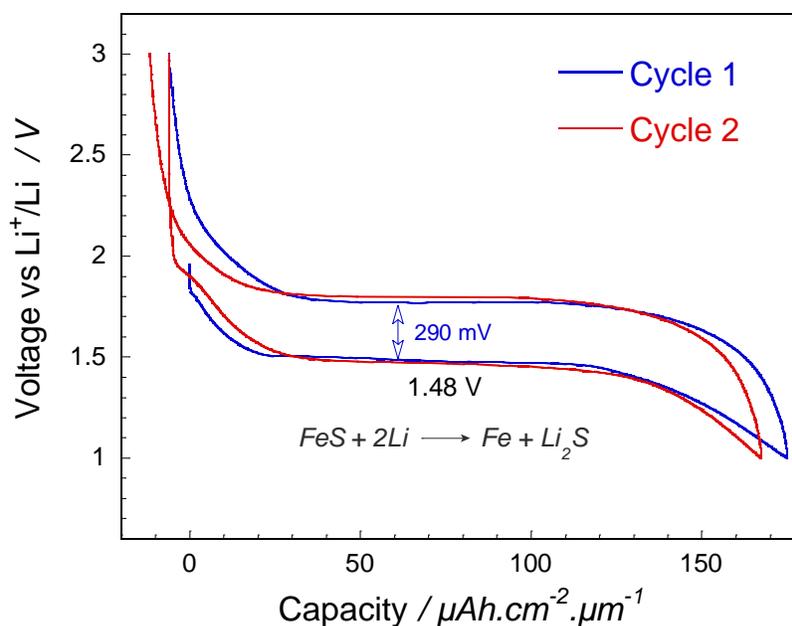


Figure IV-18: Deux premiers cycles galvanostatiques de la microbatterie FeS / LiPON / Li à un régime de 0,1 µA.cm²

La capacité reportée en première décharge de 175 µAh.cm⁻².µm⁻¹ est assez intéressante puisque près de 3 fois supérieure à la capacité volumique de LiCoO₂. Nous pensons que celle-ci est sous-estimée à cause des effets d'ombrage provoqué par les masques mécaniques utilisés pour le dépôt, qui conduit à une surestimation de la quantité de matériau déposé. Si on se réfère aux résultats obtenus en électrolyte liquide, la totalité du matériau semble travailler (environ 2 ions Li⁺

insérés par atome de Fe). La compacité de l'électrode positive de FeS étant de 93%, la capacité volumique devrait donc se situer plus raisonnablement autour de $260 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

Au cours du deuxième cycle, la polarisation augmente très légèrement. Le rendement faradique, identique pour chaque cycle est voisin de 100 %. Pour ces deux premiers cycles, les capacités en décharge sont égales (idem en charge), ce qui montre la bonne réversibilité effective des processus électrochimiques.

IV.C.2.b. Mécanismes électrochimiques

IV.C.2.b.i. Voltammétries cycliques

Ces caractérisations ont été effectuées dans la gamme de potentiel [0,5 ; 3,0] V vs Li⁺/Li sur une microbatterie « neuve » dont l'électrode positive est une couche mince de FeS de 100 nm.

A faible vitesse de balayage, $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure IV-19a), la signature électrochimique des empilements montre en décharge trois pics cathodiques correspondant à la réduction d'espèces électroactives. Le pic (A), le moins intense, à un potentiel de 1,77 V vs Li⁺/Li ne peut être attribué avec certitude mais correspond très probablement à la réduction de paires disulfures présentes en faible concentration dans le matériau. Le pic (B) très intense à 1,48 V vs Li⁺/Li correspond clairement à la réaction principale du mécanisme de conversion du matériau en Fe⁰ + Li₂S. A plus faible potentiel, le pic (C) à 0,89 V vs Li⁺/Li n'est pas attribué au matériau d'électrode. Le potentiel de cette réaction pourrait correspondre à l'insertion de lithium dans WS₂. Le collecteur de courant en tungstène ne serait donc pas stable au contact du matériau d'électrode positive (sulfuration). La cyclabilité de l'empilement diminue sensiblement lorsque cette réaction a lieu, c'est pourquoi la borne basse a été remontée à 1,0 V vs Li⁺/Li en cyclage galvanostatique. En oxydation, le pic (D) à 1,86 V vs Li⁺/Li est caractéristique de la réaction de « dé-conversion » du matériau d'électrode positive. A faible vitesse de balayage ($v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), la polarisation est donc de seulement 380 mV. Au-delà de 1,86 V vs Li⁺/Li, une large bosse (A') peu intense est visible et correspond à la réaction d'oxydation relative à l'étape (A).

Lorsque la vitesse de balayage est augmentée (Figure IV-19b), on remarque que le pic cathodique principal (B) se décale plus que le pic anodique (B') correspondant. Cela suggère comme dans le cas de la pyrite, que la réaction de « dé-conversion » est cinétiquement plus favorable que la réaction de conversion.

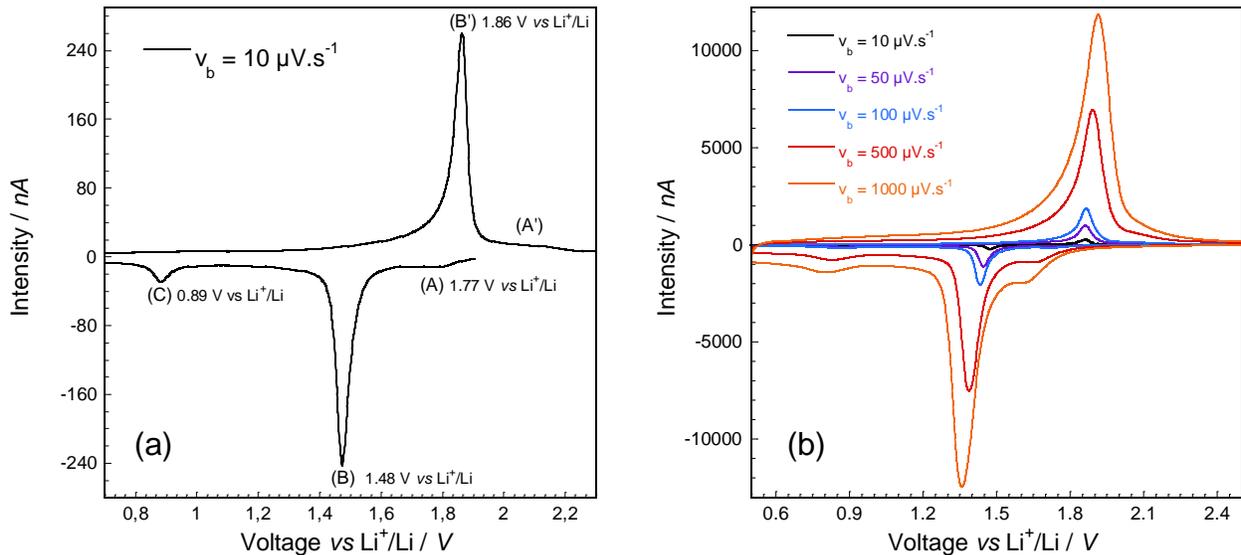


Figure IV-19: Courbes de voltammétrie cyclique des microbatteries FeS / LiPON / Li effectuées (a) $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ avec indexation des principales réactions et (b) en mode multirégime de $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ à $v = 1000 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'intensité des pics (B) et (B') a été suivie en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure IV-20). De manière quasi similaire aux autres matériaux à base de fer réagissant selon un mécanisme de conversion, cette intensité varie approximativement en $v^{0,82}$. Lorsque la vitesse de balayage est très rapide (500 et 1000 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), le comportement en réduction s'éloigne légèrement de la courbe de tendance. Comme cela a été précédemment décrit pour les autres matériaux, cette valeur d'exposant (0,8) indique un comportement de type « pseudo-capacitif » découlant d'une réaction limitée à la fois par le transfert de charges et le transfert de masses. Ainsi, le comportement mixte décrit indique que la réaction faradique de conversion / « dé-conversion » se produit dans une zone superficielle peu profonde et donc peu limitée par la diffusion ionique. La concentration en soufre dans l'électrode ne joue pas de rôle sur la valeur de cet exposant, celle-ci restant constante pour tous les sulfures étudiés (FeS_2 , FeS, $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$). La raison la plus probable est que cette valeur soit uniquement reliée à une zone interfaciale $\text{Li}_2\text{S} / \text{Fe}^0$ similaire dans les matériaux déchargés et donc directement à l'aspect géométrique des particules de fer. Quel que soit le sulfure de fer considéré (FeS_2 , FeS, $(\text{Fe,Ti})\text{O}_y\text{S}_z$), cette morphologie

des domaines métalliques semble être identique, sans dépendre de la quantité de sulfure de lithium (Li_2S) créée. Finalement, cela pourrait indiquer que le mécanisme de germination de croissance des particules de fer dans le matériau en cours de réduction suit un chemin réactionnel commun quel que soit le sulfure de fer considéré. Malheureusement, cette valeur n'a pas pu être calculée pour NiS et CoS à cause de la dégradation rapide du comportement des microbatteries.

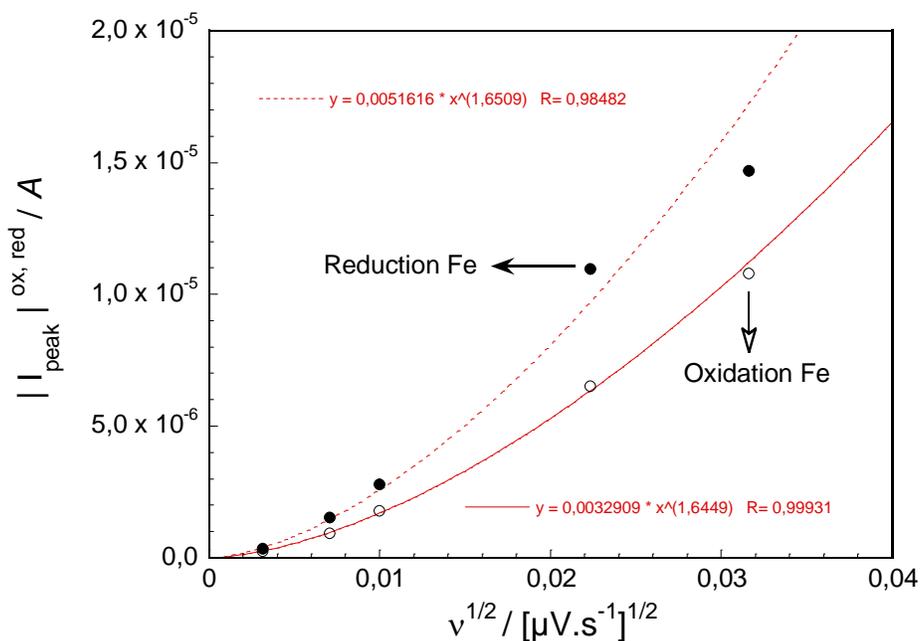


Figure IV-20: Evolution des intensités de pics de réduction (ronds et traits pleins) et d'oxydation (ronds vides et pointillés) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

IV.C.2.b.ii. GITT

La courbe de dosage galvanostatique a été réalisée sur une microbatterie de 7 mm^2 . Les bornes de potentiel ont été fixées à $[0,5 ; 3,0] \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ sans que cela ne nuise à l'intégrité de l'empilement. Des pulses de $i = 10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'une durée de 5 minutes ont été appliqués à chaque incrément de capacité. La condition d'équilibre a été fixée à $0,8 \text{ mV} \cdot \text{heure}^{-1}$.

Sur l'ensemble du plateau de conversion, la valeur de l'hystérésis est de l'ordre de 170 mV , soit proche des valeurs mesurées pour les autres sulfures de fer sur le plateau à bas potentiel, bien que celle-ci augmente avec le taux de lithiation du matériau d'électrode positive. Plus le mécanisme de conversion est avancé (Figure IV-21b) plus l'effet isolant du sulfure de lithium (Li_2S) apparaît prépondérant face à la percolation électronique créée par le réseau de fer métallique :

l'hystérésis augmente. Comme pour les autres sulfures de fer, la surtension mesurée lors de l'application du courant est légèrement inférieure en oxydation qu'en réduction, de l'ordre de 130 mV contre 150 mV respectivement à $i = 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

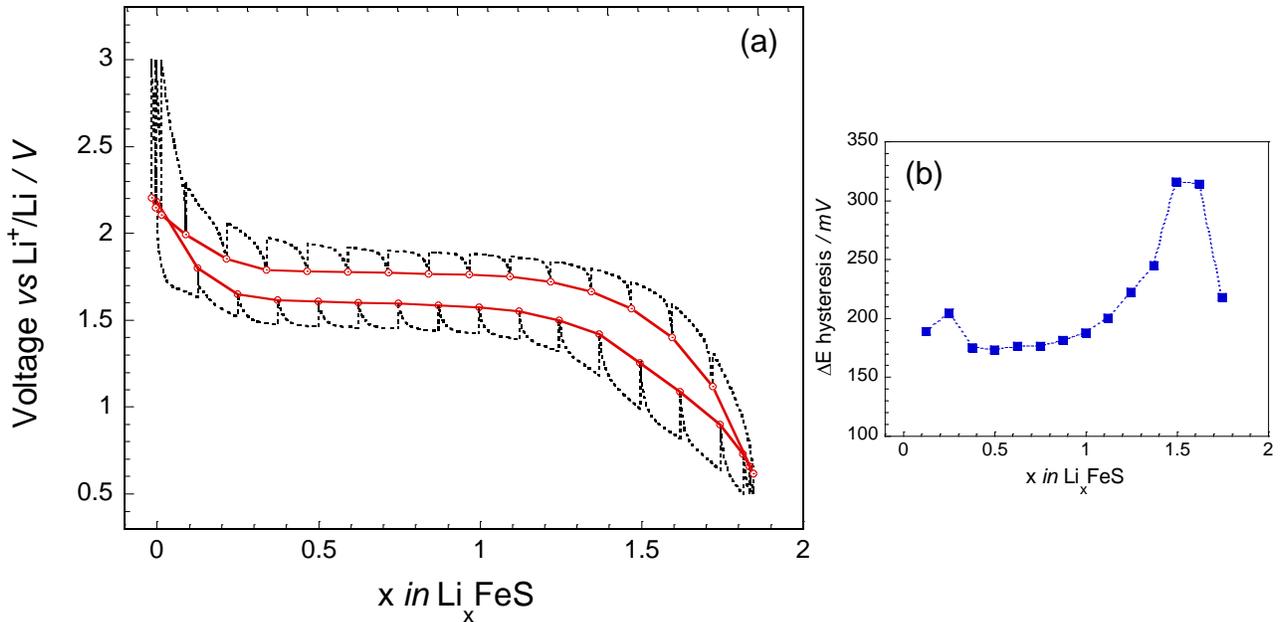


Figure IV-21: (a) Courbe de dosage galvanostatique de la microbatterie FeS / LiPON / Li. Un régime de 1C est employé pendant 5 minutes pour les incréments de capacité suivi d'une période de relaxation avec une condition d'équilibre fixée à $dV/dt = 0,8 \text{ mV}\cdot\text{heure}^{-1}$ (ou 24 heures). (b) Evolution de l'hystérésis en fonction du taux de lithiation du matériau d'électrode positive.

Un coefficient de diffusion apparent des espèces mobiles a pu, ici aussi, être calculé par la méthode développée par Weppner et Huggins [26] en se basant sur la courbe de dosage galvanostatique. Ce dernier montre un comportement proche de celui observé pour $(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_y\text{S}_z$ et FeS_2 . Pour $x = 0,3 - 1$, le plateau correspondant au mécanisme de conversion / « dé-conversion » du matériau en Fe et Li_2S , \bar{D}_{Li} atteint un minimum, dans une zone de composition où la réaction multiphasée rend le modèle initial non valide. Cette observation peut traduire la faible diffusivité des espèces Fe et S ainsi que la difficulté de nucléation des domaines de fer métallique. Une fois ces domaines créés, les chemins de percolation engendrés par les îlots métalliques permettent un transport plus rapide des espèces actives ainsi que des distances à parcourir moins importantes dans le matériau : \bar{D}_{Li} croît continuellement jusqu'à $x \cong 2$. En charge, le mécanisme de « dé-conversion » est facilité par la grande surface de contact des particules de Fe^0 et Li_2S , le coefficient de diffusion apparent est alors plus élevé qu'en réduction, pour $x = 1,8 - 1,2$ (Figure IV-22). Lorsque le taux d'insertion du lithium est quasi nul ($x \leq 0,3$), en charge ou décharge, la valeur relativement élevée du coefficient de diffusion du lithium est liée à l'oxydo-réduction des

espèces du soufre de type polysulfures, dans un domaine où le modèle utilisé est probablement valide (diffusion du lithium dans une matrice solide).

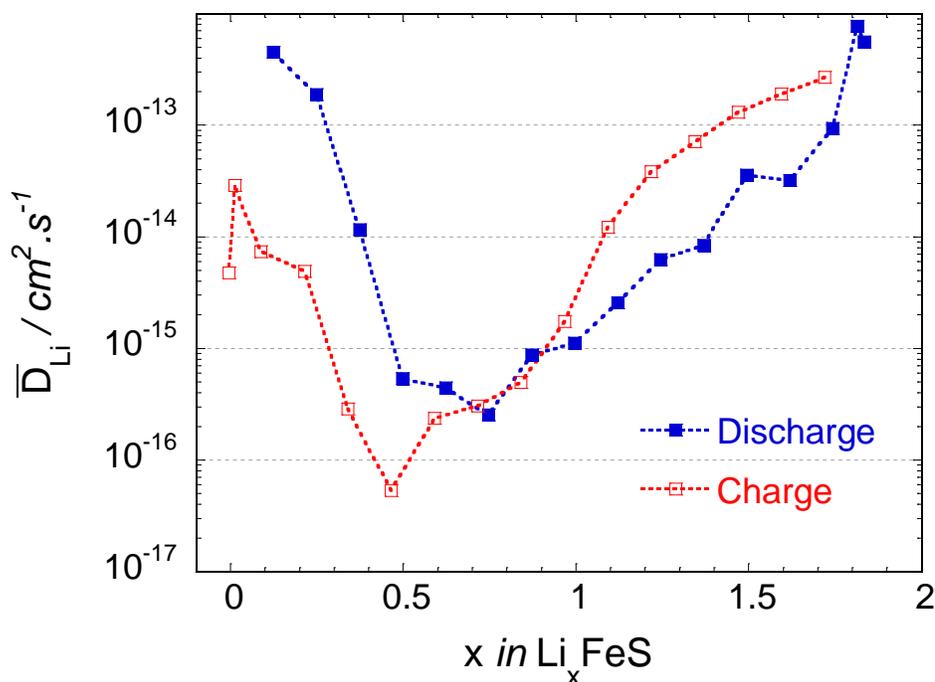


Figure IV-22: Comparaison des coefficients de diffusion apparents du lithium en charge et en décharge dans le matériau FeS.

IV.C.2.c. Cyclage multirégime

Les caractérisations électrochimiques en cyclage prolongé et en mode multirégime ont été effectuées sur des empilements de 25 mm² : FeS (50 nm) / LiPON / Li. La capacité surfacique de l'électrode positive est d'environ 8 μAh.cm⁻² à un régime de 1C. La réponse aux sollicitations en puissance a été évaluée en appliquant une densité de courant croissante allant de $i = 0,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ jusqu'à $i = 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le dernier cycle effectué pour chaque incrément de courant est présenté.

On constate que la capacité volumique de l'électrode positive reste élevée et ce, même à un régime très important de 12C (charge en 5 minutes). Une diminution de seulement 14% de la capacité déchargée est enregistrée lorsque la densité de courant est multipliée par 100 de $i = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et accompagnée d'un rendement faradique stable pour chaque incrément de courant (Figure IV-23). Il s'agit d'une amélioration notable comparativement à CoS (Co₉S₈)

dont le rendement faradique chute au cours des cycles. Dans le cas de FeS, ce rendement est stable dès le deuxième cycle de chaque incrément de courant. Pour un courant donné, la capacité déchargée se maintient parfaitement. Cependant, on note une augmentation marquée de la polarisation en cyclage, celle-ci étant relativement plus importante au niveau de la décharge. En effet, comme nous l'avons vu, la charge (délithiation) est vraisemblablement cinétiquement plus favorable du fait de la nanostructuration du matériau d'électrode après lithiation offrant une surface de contact Fe-Li₂S extrêmement développée et une bonne percolation électronique au sein de l'électrode grâce aux domaines de fer métallique.

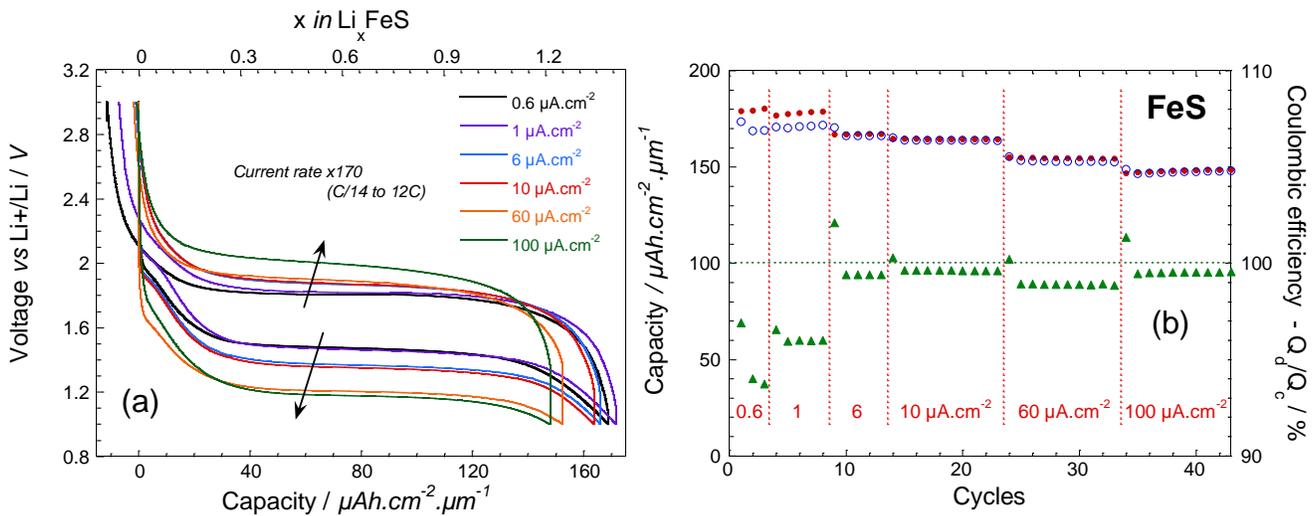


Figure IV-23: (a) Evolution de la courbe de cyclage à courant constant en fonction de la densité de courant imposée. (b) Evolution des capacités chargées (rouge) et déchargées (bleu) et du rendement faradique (vert) en fonction du nombre de cycles.

IV.C.2.d. Cyclage prolongé sur la fenêtre [1,0 ; 3,0] V vs Li⁺/Li

La même batterie que précédemment a ensuite été cyclée sur la même fenêtre de potentiel au régime de 1C soit une densité de courant de 8 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ pendant 500 cycles. Les résultats présentés en Figure IV-24 indiquent une excellente stabilité en cyclage. En effet, une baisse moyenne de la capacité déchargée de seulement $-0,001 \text{ \%.cycle}^{-1}$ est enregistrée sur les 200 derniers cycles. Le rendement faradique est constant tout au long de l'expérience prenant une valeur de 99,5% (en réalité certainement 100%). Une activation au cours des 50 premiers cycles a lieu dans ces conditions se traduisant par une augmentation progressive de la capacité et une diminution de la polarisation de 460 mV au 1^{er} cycle à 380 mV au 50^{ème} cycle (350 mV au 100^{ème} cycle). Cette évolution provient probablement d'une réorganisation progressive de la microstructure du matériau

d'électrode positive. Kim et Goodenough avaient formulé une hypothèse selon laquelle la formation d'une phase amorphe lors du cyclage de FeS vis-à-vis du lithium était néfaste en électrolyte liquide. Il semblerait que l'utilisation d'une configuration tout-solide en couche mince permette d'inhiber la décomposition de ce matériau (s'il est effectivement créé). Toutefois, pour mieux comprendre la bonne tenue en cyclage du matériau FeS, des analyses des cellules post-mortem *in situ* doivent être entreprises.

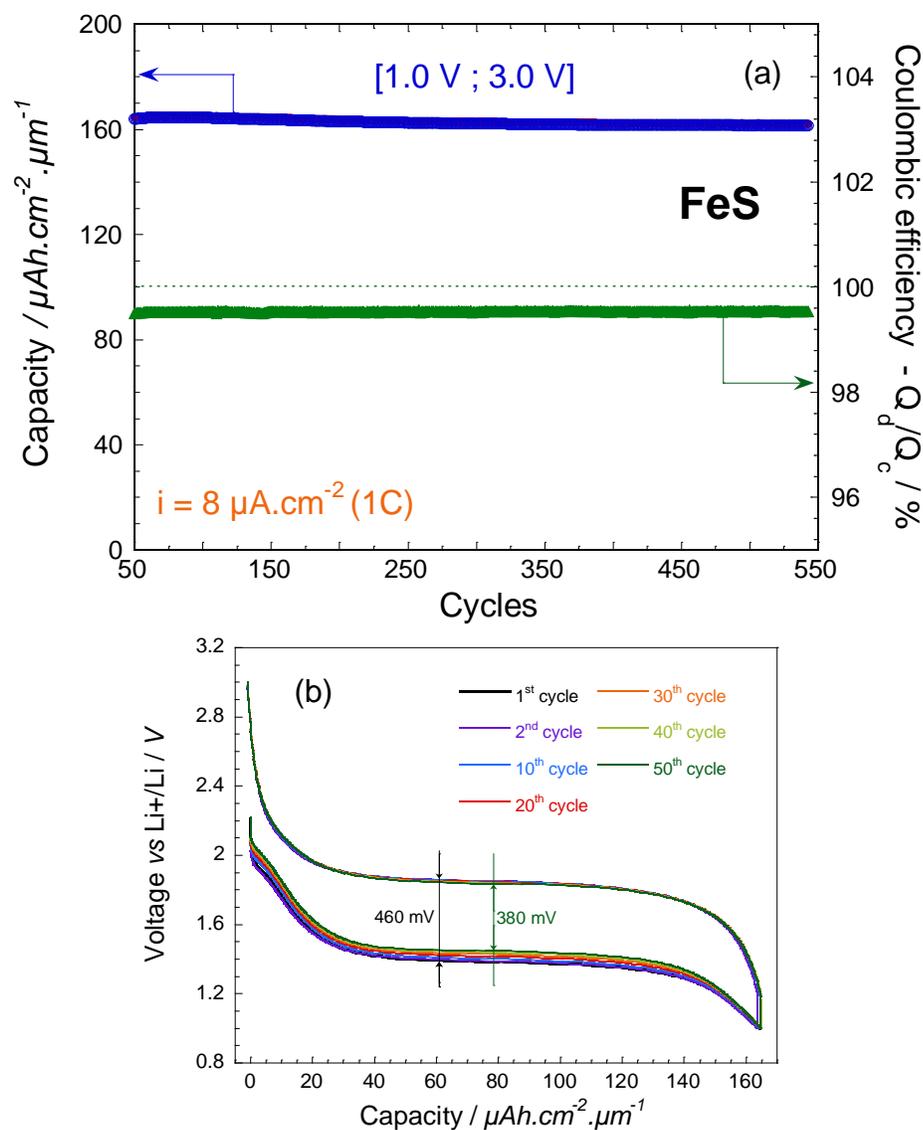


Figure IV-24: (a) Evolution de la capacité en cyclage à 1C ($8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) de la microbatterie FeS / LiPON / Li sur le domaine de potentiel (1 ; 3) V vs Li⁺/Li. (b) Evolution de l'enveloppe de cyclage galvanostatique en fonction du nombre de cycles effectués en début de cyclage.

En configuration tout-solide et en films minces, le comportement électrochimique de FeS est bien meilleur que pour les autres monosulfures de métaux de transition CoS et NiS. L'explication

la plus plausible est que le fer métallique formé au sein de l'électrode parvienne à former un réseau conducteur électronique percolant, mieux distribué et plus stable que le cobalt ou le nickel, permettant d'assurer un transport électronique et ionique rapide et une bonne réversibilité de la réaction de conversion.

Cette différence pourrait être liée à la minimisation de l'énergie de surface à l'interface $\text{Li}_2\text{S}/\text{M}^0$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$), peut-être moins défavorable dans le cas du fer permettant l'obtention d'un réseau très dispersé avec une grande surface de contact. Dans ce cas, la diffusivité des espèces métalliques doit jouer un rôle : une faible diffusivité pourrait limiter le transport à très longue distance et une diffusivité plus élevée pourrait mener à la formation de grands domaines métalliques. Dans le cas du fer, ces propriétés semblent optimales pour la création et le maintien au cours du cyclage d'un réseau métallique percolant idéalement la matrice Li_2S . A l'inverse, on peut supposer que l'utilisation de CoS et NiS mène à la formation de domaines métalliques plus volumineux et potentiellement déconnectés. A l'instar du cuivre dans le matériau CuF_2 , la moins bonne percolation du matériau conduit à une mauvaise réversibilité de la réaction de conversion et donc à une mauvaise cyclabilité.

Finalement, il est clair que la faible concentration en Li_2S en fin de réduction bénéficie au maintien de la capacité des microbatteries $\text{FeS} / \text{LiPON} / \text{Li}$. En effet, en considérant des matériaux pour lequel le rapport Fe/S diffère et l'étude de FeS_2 puis de $\text{Fe}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}\text{O}_{0,29}\text{S}_{1,23}$, il a été montré que l'augmentation de la fraction volumique de particules métalliques dans la matrice de Li_2S en fin de décharge (rapport Fe/S augmentant) permet de maintenir la capacité des empilements lorsque ceux-ci sont cyclés dans la fenêtre de potentiel où seul le mécanisme de conversion est impliqué. L'hypothèse d'une évolution de la distribution des phases (grossissement des domaines de Li_2S et Fe) évoquée pour la pyrite cyclée dans la fenêtre $[0,5 ; 2,1]$ V vs Li^+/Li semble pouvoir être en partie limitée par l'augmentation de la proportion de fer dans l'électrode.

Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'utilisation de sulfures simples de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité volumique pour microbatterie tout-solide au lithium. Les trois sulfures CoS , NiS , FeS ont été déposés sous forme de couches

minces présentant des caractéristiques idéales pour une utilisation en microbatterie : une rugosité assez faible et une bonne cristallinité. Après vérification de l'aptitude de ces matériaux à réagir réversiblement avec le lithium en électrolyte liquide, ces composés ont été intégrés à des empilements complets (CoS/NiS/FeS) / LiPON / Li. Les matériaux CoS et NiS ne présentent pas, dans cette configuration tout-solide, une cyclabilité suffisante. Leur comportement électrochimique se dégrade très vite malgré une capacité volumique très intéressante lors des premiers cycles. FeS, en revanche, montre une cyclabilité exceptionnelle atteignant une capacité réversible d'au moins $170 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ sur plus de 500 cycles sans perte de capacité, prouvant ainsi son applicabilité dans une telle configuration.

Les comportements variés des différents matériaux ont été expliqués par la différence dans les propriétés intrinsèques de chaque cation. En particulier, la morphologie des agrégats métalliques en fin de réaction de conversion joue probablement un rôle déterminant. Une ségrégation favorable de la phase métallique sous forme d'agrégats de grandes tailles (minimisation de l'énergie de surface, diffusivité élevée des espèces métalliques) conduit à un matériau mal percolé et au déclin de la réversibilité des réactions. Un phénomène identique à celui reporté pour les matériaux de conversion à base de cuivre (CuS , CuF_2), quoique plus limité est, selon nous, à l'origine des performances médiocres de CoS et NiS comparées à celles de FeS. Cette dernière hypothèse permet d'expliquer les excellentes performances des autres composés de sulfures de fer étudiés, pour lesquels le mécanisme de conversion apparaît similaire à celui de FeS (même distribution des particules de Fe^0).

De plus, par rapport à la pyrite FeS_2 cyclée uniquement sur la partie de conversion, le monosulfure de fer FeS présente une bien meilleure cyclabilité. Pour ce dernier, plus de 500 cycles ont été réalisés au régime de 1C, sans perte de capacité. Le potentiel en décharge de 1,5 V vs Li^+/Li est également un avantage par rapport aux autres sulfures de fer pour lesquels l'anion soufre est électrochimiquement actif. Les caractérisations électrochimiques ont également permis de mettre en évidence que la concentration en soufre dans le matériau et donc la fraction volumique de métal est déterminante pour maintenir la réversibilité des réactions et la capacité des microbatteries lorsque seul le mécanisme de conversion est impliqué. Plus le rapport Fe/S est grand, plus le comportement des matériaux est stable.

Références

- [1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496-499.
- [2] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2002) A1212.
- [3] Y. Kim, J.B. Goodenough, *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 15060-15064.
- [4] X. Rui, H. Tan, Q. Yan, *Nanoscale*, **6** (2014) 9889-9924.
- [5] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Solid State Sciences*, **5** (2003) 895-904.
- [6] A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, J.M. Tarascon, *Solid State Sciences*, **8** (2006) 640-651.
- [7] S.-C. Han, H.-S. Kim, M.-S. Song, P.-S. Lee, J.-Y. Lee, H.-J. Ahn, *Journal of Alloys and Compounds*, **349** (2003) 290-296.
- [8] S.-C. Han, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, J.-H. Ahn, J.-Y. Lee, *Journal of Alloys and Compounds*, **361** (2003) 247-251.
- [9] D. Vissers, Z. Tomczuk, R. Steunenbergh, *Journal of The Electrochemical Society*, **121** (1974) 665-667.
- [10] D.R. Vissers, Lithium-Aluminum/Iron Sulfide Batteries, *Materials for Advanced Batteries*, Springer, 1980, pp. 47-90.
- [11] J. Wang, S.Y. Chew, D. Wexler, G.X. Wang, S.H. Ng, S. Zhong, H.K. Liu, *Electrochemistry Communications*, **9** (2007) 1877-1880.
- [12] J.-Z. Wang, S.-L. Chou, S.-Y. Chew, J.-Z. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, H.-K. Liu, *Solid State Ionics*, **179** (2008) 2379-2382.
- [13] K. Aso, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochimica Acta*, **83** (2012) 448-453.
- [14] K. Aso, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *ACS applied materials & interfaces*, **5** (2013) 686-690.
- [15] M. Afzaal, M.A. Malik, P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010) 4031.
- [16] S. Sartale, C. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **72** (2001) 101-104.
- [17] H. Sun, D. Qin, S. Huang, X. Guo, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, *Energy & Environmental Science*, **4** (2011) 2630-2637.
- [18] H. Ruan, Y. Li, H. Qiu, M. Wei, *Journal of Alloys and Compounds*, **588** (2014) 357-360.
- [19] H. Liu, D. Chi, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **30** (2012) 04D102.
- [20] H. Liu, A. Huang, D. Chi, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43** (2010) 455405.
- [21] G. Kullerud, R.A. Yund, *Journal of Petrology*, **3** (1962) 126-175.
- [22] F. Keller-Besrest, G. Collin, R. Comes, *Acta Crystallographica Section B*, **39** (1983) 296-303.
- [23] C. Pichon, M. Pijolat, N. Millard-Pinard, A. Chevarier, P. Leverd, *XI^e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation.*, Société Française de Génie des Procédés, 2007, pp. ISBN= 2-910239-910270-910235.
- [24] Q. Su, G. Du, J. Zhang, Y. Zhong, B. Xu, Y. Yang, S. Neupane, K. Kadel, W. Li, *ACS nano*, **7** (2013) 11379-11387.
- [25] F. Wang, R. Robert, N.A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M.S. Whittingham, C.P. Grey, G.G. Amatucci, Y. Zhu, J. Graetz, *Journal of the American Chemical Society*, **133** (2011) 18828-18836.
- [26] W. Weppner, R.A. Huggins, *Journal of The Electrochemical Society*, **124** (1977) 1569-1578.

Chapitre V : Sulfures de titane lamellaires surlithiés

Introduction

Jusqu'ici notre étude a été consacrée aux sulfures de métaux de transition réagissant avec le lithium par un mécanisme de conversion. Ce type de mécanisme permet d'échanger plusieurs électrons par unité formulaire lors des réactions électrochimiques et donc d'atteindre une plus grande capacité spécifique. Cependant, même pour les matériaux d'intercalation, la participation additionnelle de l'anion aux processus rédox peut également permettre une augmentation de la capacité. Ce phénomène a été mis en évidence en microbatteries pour des matériaux d'électrode positive de type TiO_yS_z pour lesquels l'incorporation d'oxygène autorise une partie des ions sulfures à travailler en cyclage [1-3]. Bien que ces matériaux soient intéressants d'un point de vue applicatif, l'absence de lithium dans le matériau déposé empêche son développement en microbatteries Li-ion. Afin de parer à cette limitation, des matériaux lithiés de sulfures de titane ont été élaborés en couches minces par Dubois *et al.* à partir de cibles de pulvérisation constituées d'un mélange ternaire Li-Ti-S [4]. Ces matériaux ont démontré d'excellentes performances en microbatteries tout-solide $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ / LiPON / Si, ce même à de forts régimes de courant et pour des couches minces non cristallisées. La réalisation de cibles de composition allant de LiTiS_2 à $\text{Li}_2\text{S-TiS}_2$ a permis d'augmenter la teneur en lithium dans les dépôts ainsi que d'exacerber la contribution des processus rédox mettant en jeu les espèces anioniques. Parallèlement, ces études ont permis de mettre en évidence l'obtention d'une nouvelle phase Li_2TiS_3 de structure lamellaire particulière, différentes des phases connues de Li_xTiS_2 [5-8]. La nécessité de maîtriser la synthèse de ces cibles, ainsi que l'intérêt potentiel de ces matériaux pour accumulateurs tout-solide massifs, nous ont conduits à étudier une nouvelle famille de matériaux de sulfures de titane lamellaires massifs en nous focalisant particulièrement sur la description de leur structure et de leur comportement électrochimique.

V.A. Contexte bibliographique

V.A.1. Matériaux lamellaires de type LiMX_2 ($X = \text{O}, \text{S}$)

Le sulfure de titane lamellaire le plus connu est le disulfure de titane TiS_2 qui a été très étudié dans les années 1970 pour sa capacité à insérer réversiblement du lithium de manière topotactique selon la réaction :



Bien que présentant une excellente tenue en cyclage, il a été supplanté par de nouveaux matériaux lithiés d'oxydes de métaux de transition lamellaires insérant et désinsérant le lithium selon des mécanismes similaires (LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, ...). En effet, la liaison M-O (M= métal de transition) plus ionique que la liaison Ti-S, permet d'atteindre des potentiels plus élevés et donc de plus grandes énergies spécifiques.

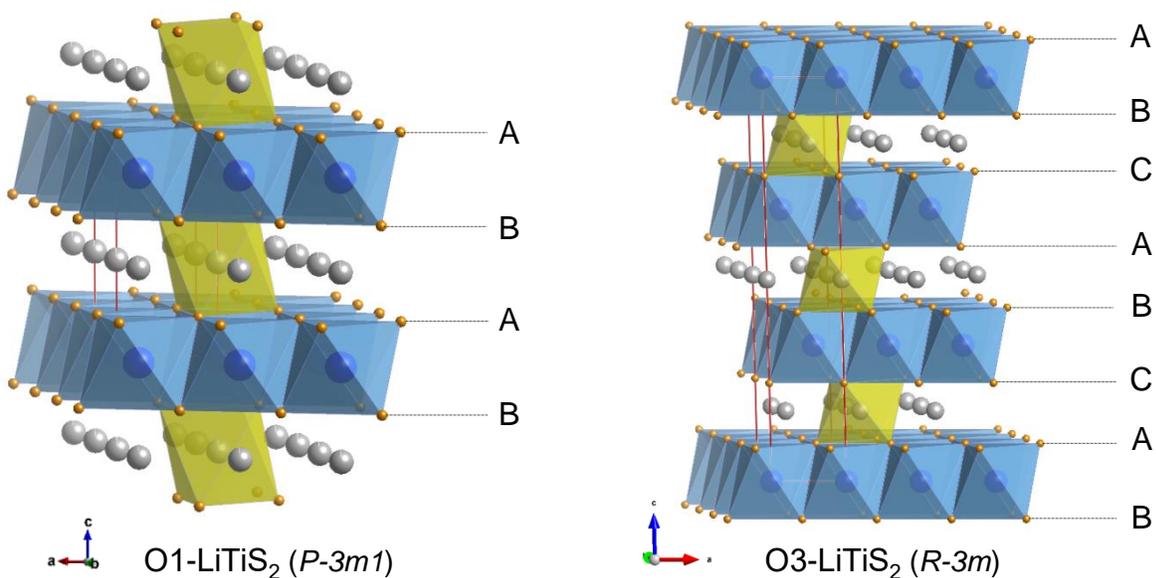


Figure V-1: Modèle structural de la phase O1-Li_xTiS₂ (x=1) et O3-Li_xTiS₂ cristallisant dans le groupe d'espace $P-3m1$ et $R-3m$ respectivement. Les octaèdres de TiS₆ sont représentés en bleu et ceux de LiS₆ en jaune.

De système cristallin trigonal, la structure de Li_xTiS_2 est constituée de feuillets d'octaèdres de TiS_6 partageant des arêtes communes. L'empilement des atomes de soufre est compact et la cohésion entre les feuillets TiS_2 est assurée par des forces de type Van der Waals. Les sites interstitiels inter-feuillets sont occupés par le lithium en coordinence octaédrique LiS_6 . Les sites interstitiels

tétraédriques sont laissés vacants car la taille du site (0,64 Å) [9] est trop faible par rapport au rayon ionique du lithium (0,74 Å) [10] dans cette coordinence. Les octaèdres de coordination du titane et du lithium partagent dans cette structure des faces communes (Figure V-1). Dans la notation proposée par Delmas *et al.* [11], la structure est de type O1 (1T dans une notation antérieure), c'est-à-dire qu'un seul feuillet est nécessaire pour décrire la séquence d'empilement des couches de métaux de transition et que le lithium occupe un site octaédrique (O pour octaédrique, P pour prismatique, T pour tétraédrique, ...). Un second polymorphe de la phase Li_xTiS_2 est également décrit dans la littérature. Il s'agit de la phase O3- Li_xTiS_2 métastable qui se forme entre 450°C et 750°C suivant le taux de lithiation x du matériau [12-14]. Dans ce cas de figure, les octaèdres des couches TiS_2 et LiS_2 ne partagent plus que des arêtes communes et trois feuillets sont alors nécessaires pour décrire la maille dans son ensemble. La structure rhomboédrique est alors décrite dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ identique aux oxydes de métaux de transition de type LiMO_2 . Un lien très clair s'établit donc entre ces deux types de composés lamellaires, qui va nous guider dans notre approche pour la suite de ces études.

V.A.2. Composés lamellaires surlithiés de type $\text{Li}[\text{Li}_t\text{M}_{1-t}]\text{O}_2$

A la suite de travaux précurseurs menés par Thackeray *et al.* sur les oxydes lamellaires de manganèse de type LiMnO_2 , une nouvelle famille de composés a vu le jour, les oxydes lamellaires surlithiés obtenus à partir d'un matériau connu : Li_2MnO_3 [15, 16]. Ces matériaux de formule $\text{Li}[\text{Li}_t\text{M}_{1-t}]\text{O}_2$ ($M = \text{Mn, Ni, Co, Ti, \dots}$) appartenant au système $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ sont capables d'échanger plus d'un ion Li^+ par métal de transition à un potentiel moyen en décharge de 3,6 V vs Li^+/Li lorsqu'ils sont chargés au-delà de 4,6 V vs Li^+/Li [17]. Ainsi, certains d'entre eux peuvent atteindre une capacité massique de près de 280 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [18].

Pour comprendre leur structure, il convient de s'intéresser en premier lieu à Li_2MnO_3 . Les relations structure - propriétés de ce matériau ont été intensément étudiées dans la littérature [18-24]. En fait, dans la notation conventionnelle sa formule s'écrit $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ et il est isostructural aux oxydes lamellaires de type LiMO_2 présentant un empilement atomique de type O3 (groupe d'espace $R\text{-}3m$). Les feuillets de métaux de transition $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ constitués d'octaèdres partagent des arêtes sont séparés par des couches de lithium occupant également

des sites octaédriques. Suivant les conditions de synthèse, la différence entre rayons ioniques de Mn^{4+} (0,53 Å) et Li^+ (0,76 Å) induit un ordre dans le feuillet (Li,Mn) avec une organisation en nid d'abeille suivant la séquence $(-\text{Li-Mn-Mn-})_n$. Cet ordre combiné à l'empilement suivant un même vecteur des feuillets de métaux (Li,Mn)_n conduit à une description monoclinique de la maille de $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ indexée dans le groupe d'espace $C2/m$. Représentée en Figure V-2, celle-ci a été décrite pour la première fois par Strobel *et al.* à partir d'études sur monocristaux [19].

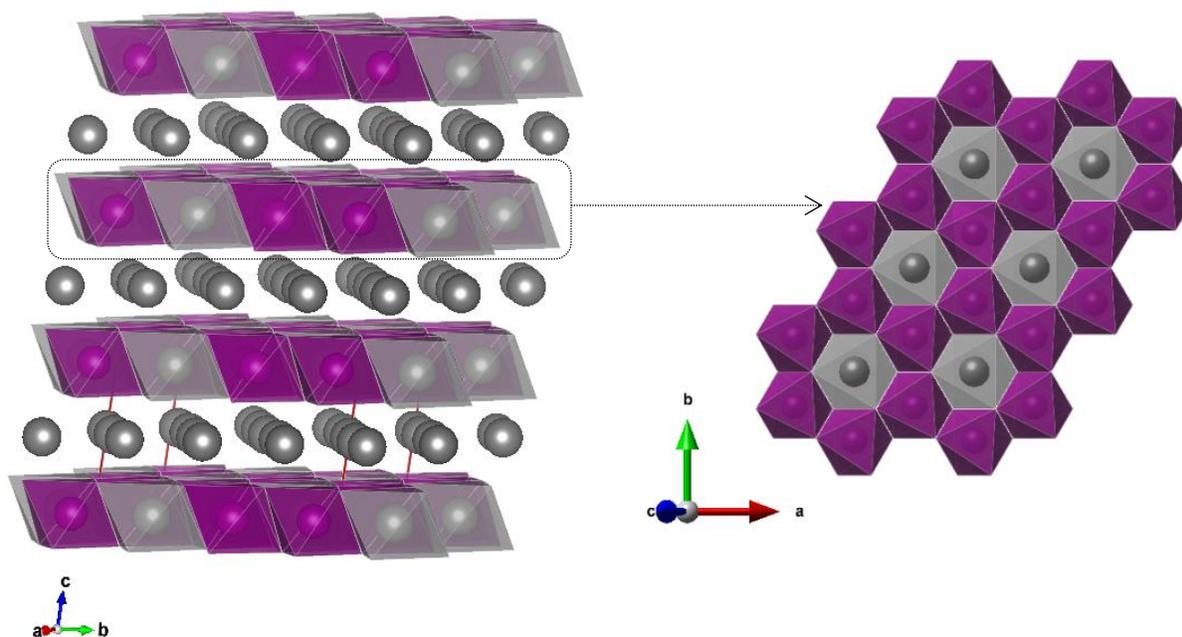


Figure V-2: Structure de Li_2MnO_3 ou $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ indexée dans le groupe d'espace $C2/m$. La maille unitaire est représentée en rouge. En violet, les octaèdres de Mn et en gris les atomes et octaèdres de Li. A droit de la figure est représentée une vue de dessus du feuillet $(\text{Li}_{1/3}, \text{Mn}_{2/3})$.

Ultérieurement, des composés appartenant au système $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ont été synthétisés. Leur structure est aujourd'hui encore l'objet de vifs débats dans la communauté scientifique. Certains considèrent qu'il s'agit d'une solution solide puisque les paramètres de maille varient de manière linéaire entre les deux composés extrêmes LiMO_2 et $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, tandis que d'autres y voient, en s'appuyant sur des analyses en microscopie électronique HAADF-STEM, la coexistence dans un même cristal, de nano-domaines de LiMO_2 et de $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ avec un paramètre c_{hex} moyenné entre ces deux phases. Quoiqu'il en soit, là-encore, un ordre peut apparaître suivant la taille des cations : petit cation (Co^{3+} , Mn^{4+} , ...) / gros cation (Li^+ , Ni^{2+}) [25, 26] laissant apparaître des pics de « surstructure » indexés dans une maille monoclinique ($C2/m$).

Ainsi, l'existence d'une phase de type Li_2MX_3 lamellaire est un prérequis indispensable à l'obtention d'un matériau surlithié de type $\text{Li}[\text{Li}_t\text{M}'_{1-t}]\text{X}_2$. En procédant par analogie, mais contrairement aux oxydes, très peu de phases de structure monoclinique A_2MS_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) sont référencées dans la littérature. Parmi celles-ci on trouve Li_2SnS_3 [27] décrite dans le groupe d'espace $C2/c$ et Na_2ZrS_3 [28], Li_2US_3 et Na_2US_3 [29] dans le groupe d'espace $C2/m$, aucune ne contenant de cation de métal de transition $3d$ intéressant d'un point de vue électrochimique. Aucune famille de composés lamellaires surlithiés de sulfure de métal de transition n'a donc été proposée dans la littérature. Il convient de noter par ailleurs qu'un composé de formule Li_2TiS_3 a récemment été évoqué dans un article par Ogumi *et al.* [30]. Ce matériau, synthétisé par voie mécanochimique, présente une capacité massique supérieure à 300 mAh.g^{-1} . Cependant, du fait des conditions de synthèse, il dispose d'une structure très désorganisée cubique ($Fm-3m$) et non lamellaire.

Un des matériaux de cible de formule globale Li_2TiS_3 synthétisé au laboratoire par Dubois *et al.* présentait des pics de diffraction « parasites » compte-tenu de la structure de type O3 ($R-3m$) attendue. L'analyse plus poussée des diffractogrammes montre que la majorité de ces réflexions « parasites » peuvent être attribués à un phénomène d'ordre dans le composé Li_2TiS_3 se révélant être isostructural à Li_2MnO_3 . L'étude de ce matériau présentée ci-après ouvre la voie à la description d'une nouvelle famille de composés de sulfures lamellaires surlithiés : $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($0 \leq t \leq 1/3$).

V.B. Li_2TiS_3

V.B.1. Synthèse

Afin de synthétiser le matériau Li_2TiS_3 , nous avons eu recours à un mode de synthèse par réaction à l'état solide à haute température suivant la réaction globale : $\text{Li}_2\text{S}_{(s)} + \text{TiS}_{2(s)} \rightarrow \text{Li}_2\text{TiS}_{3(s)}$. Tous les réactifs sont très hygroscopiques et facilement oxydés par la moindre trace d'oxygène présente à haute température. La présence de phases oxydées dans le produit final n'a d'ailleurs jamais pu être totalement évitée malgré les précautions drastiques prises.

Méthode	Température	Traitement	Réactifs	Impuretés
Tube d'or scellé sous argon	500 °C	1°C.min ⁻¹ / palier 96h	Li ₂ S + TiS ₂ (stœchiométrique)	●
	600°C			●
	700°C			●
	800°C			●
	900°C			● ●
Creuset carbone vitreux dans tube de silice sous vide	600°C	2°C.min ⁻¹ / palier 48h	Li ₂ S + TiS ₂ (stœchiométrique)	●
	800°C	1°C.min ⁻¹ / palier 96h		●
		2°C.min ⁻¹ / palier 48h		● ●
			Li ₂ S + 1.05 TiS ₂	● ●
			1.05 Li ₂ S + TiS ₂	● ●

Tableau V-1: Récapitulatif des différentes synthèses réalisées afin d'optimiser l'obtention de Li₂TiS₃ pur. Produit de réaction avec ●● = beaucoup d'impuretés ; ● = peu d'impuretés ; ● = très peu d'impuretés ; ●● = pas d'impureté.

Plusieurs conditions de synthèses ont été testées afin d'obtenir un produit le plus pur possible. La température de synthèse a été optimisée. Pour toutes ces synthèses, les impuretés obtenues sont des oxydes de titane Li₂TiO₃ et Li₄Ti₅O₁₂ (de manière simplifiée LTO). A 900°C, le produit de synthèse subit une fusion et réagit avec le tube d'or. Ainsi, toutes les synthèses effectuées en tube d'or scellé sous argon ont conduit à la présence d'impuretés en quantité non négligeable (> 10%). C'est pourquoi nous avons dû recourir à des synthèses en tube de silice sous vide ; dans ce cas les réactifs ont été placés dans un creuset de carbone vitreux. Pour cette méthode de synthèse, une pompe à palette a été utilisée et le tube scellé lorsqu'un vide limite de 2.10⁻⁵ atm est atteint. Soupçonnant un écart à la stœchiométrie et/ou une contamination des réactifs par des impuretés oxygénées (TiO₂, H₂O) plusieurs synthèses ont été envisagées en tube de silice en faisant varier les quantités relatives de précurseurs autour de la composition stœchiométrique. La synthèse réalisée à partir du mélange Li₂S + 1,05 TiS₂ produit une quantité relativement importante de TiO₂. Finalement deux synthèses à 800°C présentent très peu d'impuretés (uniquement visibles en DRX avec de longs temps d'acquisition). Le mélange non stœchiométrique 1,05 Li₂S + TiS₂ aboutit cependant à un produit dont les paramètres de maille obtenus par l'analyse des

données de diffraction des rayons X ne correspondent à aucune autre synthèse ; ce produit a donc été éliminé. La synthèse en tube de silice à 800°C avec une rampe de 2 °C.min⁻¹ et un palier de 48 heures à partir d'un mélange stœchiométrique des réactifs est la seule qui conduise de façon reproductible à l'obtention d'un produit final sans impureté détectable sur un diffractogramme de laboratoire.

V.B.1.a. Influence de la température de synthèse

Deux composés préparés à 600°C et 800°C en tube de silice ont été comparés afin d'étudier l'influence de la température sur la structure finale du matériau. Les échantillons ont été analysés sur un diffractomètre PANalytical X'pert3 (géométrie Debye-Scherrer en mode transmission) équipé d'un support pour capillaire animé d'un mouvement de rotation afin de limiter l'orientation préférentielle. La radiation utilisée est le doublet $K\alpha$ du cuivre opérant à 40 mA / 45 kV. Toutes les poudres hygroscopiques ont été tamisées à 40 μm puis scellées sous argon dans un capillaire en verre de 0,3 mm (paroi 0,01 mm). Les affinements des diffractogrammes (Le Bail) ont été réalisés avec l'utilisation du logiciel FullProf.

Sur les deux diffractogrammes, une bosse intense participe au fond continu dans le domaine angulaire 16°-27° $2\theta_{\text{Cu}K\alpha}$ correspondant à la zone caractéristique de l'ordre Li/Ti dans le feuillet et n'est pas due à la contribution du capillaire en verre. Celle-ci est d'autant plus prononcée que la température de synthèse est basse, indiquant un ordre entre cations (petit/gros) moins bien établi. Par ailleurs, les pics caractéristiques des plans présentant cet ordre sont d'autant mieux définis que la température de synthèse est élevée. Les réflexions $(-111)_{C2/m}$, $(021)_{C2/m}$ et $(111)_{C2/m}$ ne sont pas discernables lorsque la température de synthèse est fixée à 600°C. De même, dans ces conditions, les réflexions $(020)_{C2/m}$ et $(110)_{C2/m}$ totalement asymétriques et diffuses se chevauchent.

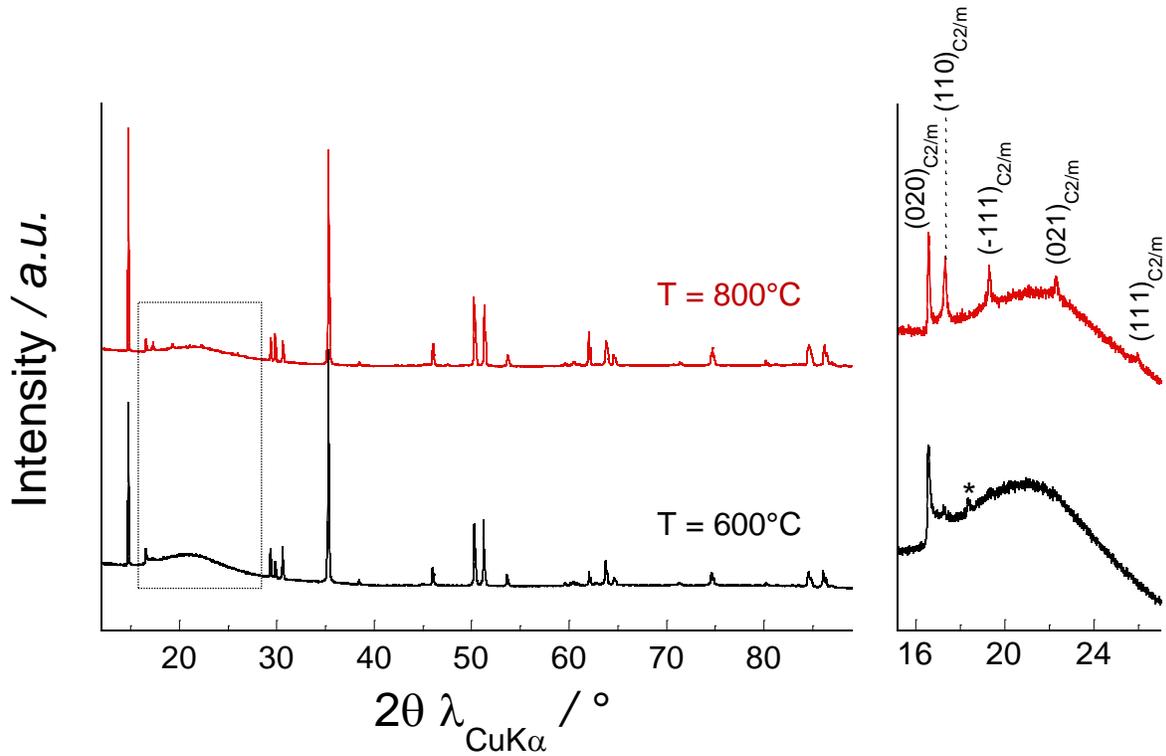


Figure V-3: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X pour les composés Li_2TiS_3 synthétisés par réaction à l'état solide en tube de silice sous vide à 600°C ou à 800°C ($2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ / 48 heures). L'astérisque marque la présence d'une impureté oxygénée de type LTO.

Un affinement du profil (Le Bail) a été effectué pour les deux poudres obtenues. Les paramètres de maille obtenus sont consignés dans le Tableau V-2. Pour comparer ces résultats, il est préférable de ramener les paramètres de maille obtenus dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ de symétrie hexagonale. Dans ce cas, $a_{\text{hex}}(600^\circ\text{C}) = 3,561\text{Å} > a_{\text{hex}}(800^\circ\text{C}) = 3,557\text{Å}$, correspond au paramètre de maille $b_{\text{C2/m}}/3$. Parallèlement $c_{\text{hex}}(600\text{C}) = 17,921\text{Å} < c_{\text{hex}}(800\text{C}) = 17,931\text{Å}$, correspond à la transformation du paramètre de maille $c_{\text{hex}} = 3 \cdot c_{\text{C2/m}} \cdot \cos(\beta-90)$. Ainsi, il apparaît que l'augmentation de température induit une relaxation de la structure avec une expansion suivant l'axe c_{hex} et une compression suivant l'axe a_{hex} . Cette observation pourrait correspondre, comme l'ont noté Boulineau *et al.* [24], à une structure globalement mieux définie du fait d'un plus faible échange entre sites cationiques $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ avec l'augmentation de la température. Ainsi, l'augmentation du paramètre c_{hex} pourrait provenir de la plus grande proportion de Li^+ dans l'espace interfeuillet (rayon ionique plus grand). Le facteur d'accord plus élevé pour la phase synthétisée à 800°C est essentiellement dû au fait que la structure est plus ordonnée (le profil des pics dans le domaine angulaire $16^\circ\text{-}28^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$, absents à plus basse température, est difficile à affiner).

Température	Paramètres de maille				Facteur d'accord
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	χ^2
600°C	6.1676	10.6841	6.3179	109.00	2.82
800°C	6.1572	10.6699	6.3239	109.07	3.73

Tableau V-2: Comparaison des paramètres de maille issus de l'affinement Le Bail de Li_2TiS_3 suivant la température de synthèse dans le groupe d'espace $C2/m$.

V.B.2. Caractérisations structurales

Nos efforts se sont concentrés sur la compréhension et la caractérisation de la structure de Li_2TiS_3 présentant le moins de défauts structuraux, *i.e.* possédant un ordre ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}$) dans le feuillet *a priori* bien défini d'après la diffraction des rayons X. Ainsi, seuls les résultats correspondant à la phase synthétisée à 800°C sont présentés ici.

V.B.2.a. Analyse par diffraction

Li_2TiS_3 synthétisé a été analysé par diffraction des rayons X au synchrotron (spXRD) sur la ligne 11BM à Argonne National Laboratory (USA) en collaboration avec M. Suchomel et également par diffraction des neutrons (ND) à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec E. Suard. L'acquisition des données au synchrotron s'est faite à une longueur d'onde de $\lambda = 0,41421$ Å avec une résolution angulaire de $\theta = 0,005^\circ$, en utilisant un échantillon préalablement scellé sous argon dans un capillaire de Kapton® de diamètre $\Phi = 1,5$ mm. A l'ILL, l'échantillon a été placé sous atmosphère inerte d'argon, dans un tube de vanadium scellé de diamètre $\Phi = 5$ mm. Un fichier de résolution instrumentale a été utilisé pour chacun des deux diagrammes de diffraction affinés ici.

Dans cette partie, nous avons procédé à un affinement Rietveld combiné neutrons/rayons X (Figure V-4). Cette technique permet en effet d'avoir un meilleur contrôle sur les déplacements et positions atomiques pour les éléments légers (Li) non détectés par diffraction des rayons X ayant une forte réponse en diffraction des neutrons. En diffraction des rayons X, le facteur de diffusion atomique varie approximativement avec le carré du numéro atomique Z de l'élément, ainsi le contraste entre Li ($Z^2=3^2=9$) et Ti ($Z^2=22^2=480$) est très grand (rapport d'environ 50) ; tan-

dis qu'en diffraction des neutrons chaque élément bénéficie de sa propre section efficace (non lié à Z). Dans ce cas, les longueurs de diffusion pour Li et Ti sont légèrement négatives et proches, -1,9 pour le lithium et -3,5 pour le titane. Le contraste entre ces deux éléments est donc beaucoup plus faible ce qui explique la disparition des pics de surstructure dus à l'ordre Ti/Li dans le feuillet sur les données de l'ILL. Dans un premier temps, une seule phase majoritaire cristallisant dans le groupe d'espace $C2/m$ a été introduite pour laquelle nous avons successivement affiné : (i) décalage dans le placement de l'échantillon (ii) paramètres de maille (iii) paramètres microstructuraux (iv) facteurs d'échelle (v) positions atomiques (vi) paramètres isotropes d'agitation thermique. Les points du fond continu ont été sélectionnés manuellement puis ce dernier a été modélisé par interpolation. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas obtenus de résultats probants lorsque l'affinement a été mené en utilisant la distribution cationique idéale de formule $\{(Li_2)_{2c}(Li_4)_{4h}\}_{interfeuillet}\{(Li_2)_{2b}(Ti_4)_{4g}\}_{feuillet}(S_{12})_{4i,8j}$. Avec cette description les facteurs d'accord R_{Bragg} en diffraction de neutrons ou rayons X est supérieur à 15%. Comme pour les matériaux Li_2MnO_3 [24], Li_2PtO_3 [31] ou même Li_2SnS_3 [27], le matériau Li_2TiS_3 ne possède pas une structure monoclinique idéale, les profils des pieds de certains pics sont très diffus. L'élargissement à la base de ces réflexions n'évoluant pas de façon monotone avec 2θ , leur affinement n'est pas parfait (affinement Le Bail perfectible) ; ceci induit par la suite (en Rietveld) des paramètres de maille et des intensités (relatives à l'occupation atomique) légèrement faussés.

Toujours en considérant une phase unique de groupe d'espace $C2/m$, de l'échange cationique a été introduit sur tous les sites cationiques et l'algorithme a été laissé libre de converger en maintenant une occupation maximale des sites cationiques et une formule globale $Li[Li_{1/3}Ti_{2/3}]S_2$ avec une distribution ionique s'écrivant cette fois : $\{(Li_2)_{2c}(Li_{4-y}Ti_y)_{4h}\}_{interfeuillet}\{(Li_{2-z}Ti_z)_{2b}(Ti_{4-y-z}Li_{y+z})_{4g}\}_{feuillet}(S_{12})_{4i,8j}$. Dans ce cas de figure, les intensités des réflexions calculées sont en meilleur accord avec les intensités expérimentales. La quantité d'ions titane du feuillet (site 4g) dans les sites des ions lithium de l'interfeuillet est très faible, de l'ordre de 2,4% ; alors que près de 25,6% des ions titane occupent les sites du lithium au sein du feuillet ordonné ($Li_{1/3}Ti_{2/3}$). Malgré toutes les améliorations permises par cette description de la structure moyenne de Li_2TiS_3 (représentée en Figure V-5), les facteurs de mérite sont élevés pour considérer la résolution structurale comme aboutie. Comme indiqué dans le Tableau V-3, les valeurs des R_{Bragg} sont respectivement de 10,5% et 13,4% pour les diffractogrammes de rayons X et de neutrons. En effet, certaines in-

tensités calculées restent éloignées de celles observées, ce qui montre les limites de ce modèle structural. Les analyses par microscopie à très haute résolution, montrent clairement les différences existant entre la réalité de l'agencement atomique dans le matériau et la description proposée ici basée sur un échange cationique.

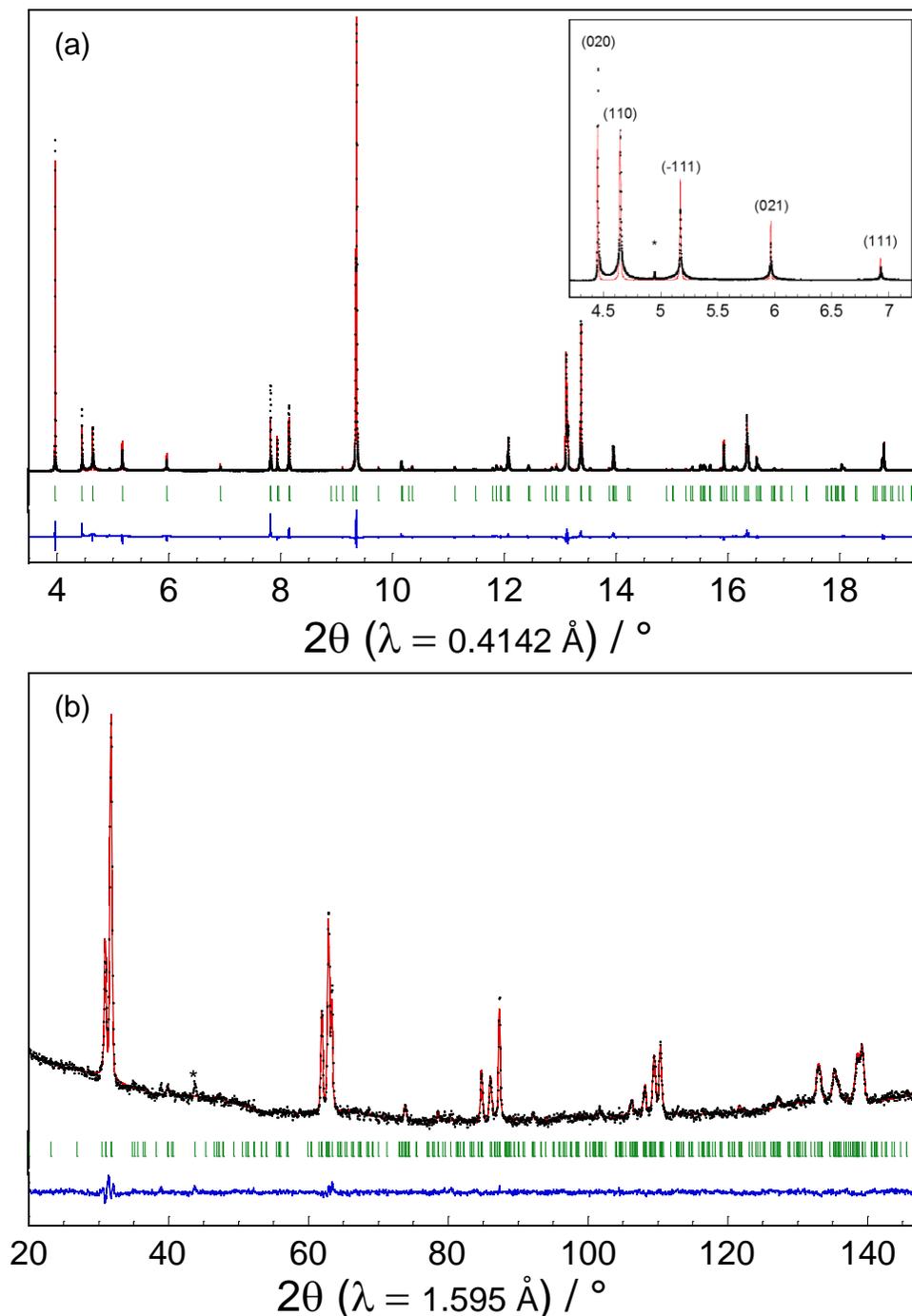


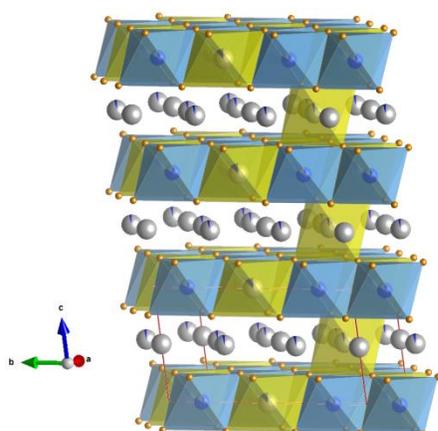
Figure V-4: Affinements combinés par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction (a) des rayons x (synchrotron) et (b) de neutrons (ILL) du Li_2TiS_3 synthétisé en tube scellé de silice sous vide recuit à 800°C . En encart figure le détail des réflexions dues à l'ordre Li/Ti dans le feuillet ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}$)

Li₂TiS₃ synthétisé à 800°C

Groupe d'espace : <i>C2/m</i> a = 6.159 Å b = 10.672 Å c = 6.326 Å β = 109.086°	Contraintes : <ul style="list-style-type: none"> • Sites entièrement occupés • Composition globale Li₂TiS₃ • Echange Li / Ti entre sites 4g et (2b, 4h)
---	---

Atome	Site	Position de Wyckoff			Taux d'occupation	B _{iso} (Å ²)
Li (1)	2b	0	1/2	0	0.874	0.5
Ti (1)	2b	0	1/2	0	0.126	0.5
Li (2)	2c	0	0	1/2	1	0.67
Li (3)	4h	0	0.6804	1/2	0.964	1.62
Ti (2)	4h	0	0.6804	1/2	0.036	1.62
Li (4)	4g	0	0.1677	0	0.164	0.56
Ti (3)	4g	0	0.1677	0	0.837	0.56
S (1)	4i	0.2296	0	0.2328	1	0.65
S (2)	4j	0.2522	0.3262	0.2319	1	0.73

Facteurs de mérite conventionnels avec contribution de BraggspXRD : R_{wp} = 23.4 % ; R_{Bragg} = 10.5 %pND: R_{wp} = 17.8 % ; R_{Bragg} = 13.4 %Tableau V-3: Détail des paramètres structuraux de l'affinement par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction de Li₂TiS₃ synthétisé à 800°C.



Distances interatomiques							
		LiS ₆			TiS ₆		
		2c	4h	2b	4g		
Li(2)-S(1)	2.533(7) Å	Li(3)-S(1)	2.738(3) Å	Li(1)-S(1)	2.559(1) Å	Ti(3)-S(1)	2.452(3) Å
Li(2)-S(1)	2.533(7) Å	Li(3)-S(1)	2.738(3) Å	Li(1)-S(1)	2.559(1) Å	Ti(3)-S(1)	2.452(3) Å
Li(2)-S(2)	2.637(8) Å	Li(3)-S(2)	2.649(6) Å	Li(1)-S(2)	2.553(3) Å	Ti(3)-S(2)	2.439(1) Å
Li(2)-S(2)	2.637(8) Å	Li(3)-S(2)	2.649(6) Å	Li(1)-S(2)	2.553(3) Å	Ti(3)-S(2)	2.439(1) Å
Li(2)-S(2)	2.637(8) Å	Li(3)-S(2)	2.436(8) Å	Li(1)-S(2)	2.553(3) Å	Ti(3)-S(2)	2.436(7) Å
Li(2)-S(2)	2.637(8) Å	Li(3)-S(2)	2.436(8) Å	Li(1)-S(2)	2.553(3) Å	Ti(3)-S(2)	2.436(7) Å

Figure V-5: Représentation de la structure de Li₂TiS₃ obtenue par l'affinement Rietveld combiné des diffractogrammes sur poudre et distances interatomiques correspondantes

V.B.2.b. Analyses par microscopie électronique en transmission

Cette étude a été menée en collaboration avec A. Boulineau (CEA LITEN). Les clichés de HR-STEM (microscopie électronique en transmission à balayage haute résolution) ont été enregistrés sur un microscope FEI Titan Ultimate équipé d'un monochromateur et de correcteurs d'aberration sphériques doubles (Cs). La tension d'accélération utilisée est de 200 kV avec un demi-angle de convergence de 20 mrad. Les images STEM ont été collectées avec un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field), pour lequel le contraste est proportionnel à la densité électronique (Z) sondée. Cette technique permet la visualisation de la densité électronique de chaque atome. Ainsi, chaque point blanc constitue une zone sondée de densité électronique non nulle. Les zones riches en lithium sont donc très faiblement voire pas du tout lumineuses, tandis que le soufre et le titane tous deux visibles avec une intensité plus accentuée pour le second. En se plaçant dans une direction cristallographique donnée, chaque tâche correspond donc à une colonne atomique.

Une analyse EDX a été réalisée sur un cristal représentatif de l'échantillon. Les résultats indiquent un rapport atomique (Ti : Si) de (76,1 : 23,9) proche de la valeur théorique (75 : 25). Les clichés ont ensuite tous été enregistrés sur cette particule (Figure V-6).

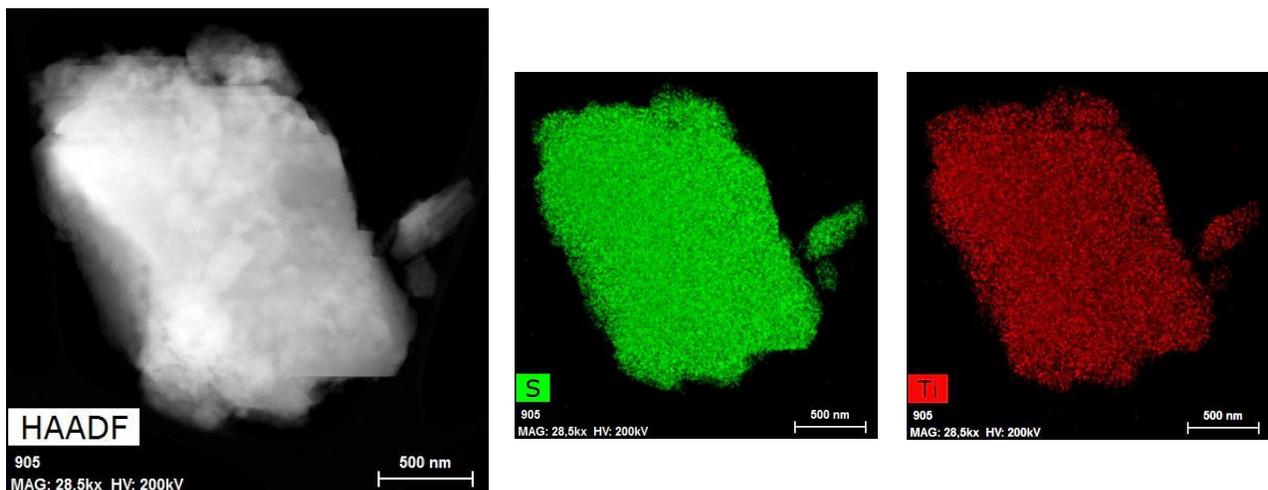


Figure V-6: Image HAADF-STEM de la particule de Li_2TiS_3 analysée (grossissement x28500)

La structure est observée en Figure V-7 dans une direction perpendiculaire à l'axe c_{hex} de la structure rhomboédrique. Lorsqu'un fort grandissement est appliqué, on constate clairement que la structure présente toutes les caractéristiques décrites jusqu'à présent *i.e.* (i) une structure lamellaire (ii) un ordre bien établi Li / Ti dans le feuillet ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}$). Chaque plan sombre correspond à l'interfeuillet $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_{4-z})_{4h}\}$ constitué principalement de lithium. Il est difficile de conclure dans ce cas sur la probabilité d'un échange avec le titane dans le feuillet, l'intensité lumineuse étant quasi nulle.

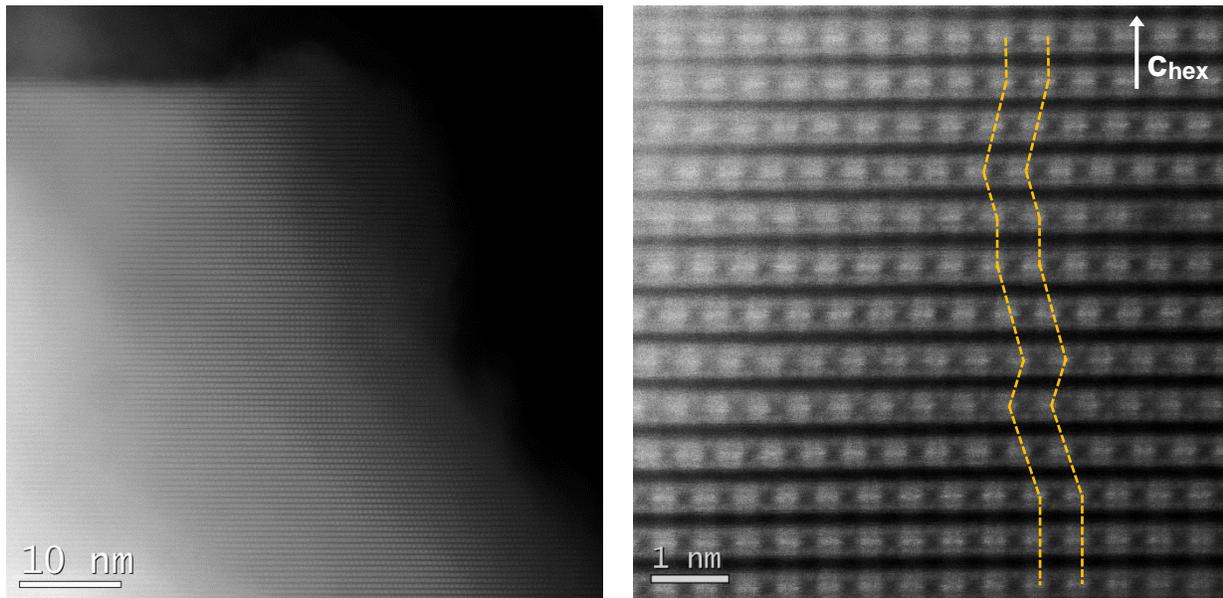


Figure V-7: Images HAADF-STEM à fort grandissement de la particule de Li_2TiS_3 .

L'image à plus fort grandissement nous en apprend beaucoup plus sur l'ordre dans les feuillets et sur l'ordre des feuillets entre eux. Les images révèlent un ordre quasi parfait entre les petits cations Ti^{4+} et les gros cations Li^+ . Chaque feuillet $[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$ apparaît totalement ordonné selon une organisation en nid d'abeille révélée par la présence de deux tâches blanches séparées par un espace noir qui correspond à la séquence (Ti-Ti-Li). On constate cependant de nombreux changements de direction dans l'empilement des feuillets le long de l'axe c_{hex} . Dans la structure $C2/m$ idéale définie précédemment, tous les plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}$) s'empilent le long de l'axe c monoclinique selon le même vecteur. Ainsi, un plan ordonné ($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}$) se déduit du plan le plus proche par la translation définie par ce vecteur. Ce modèle a été appliqué jusqu'ici. Or, on sait qu'il est possible de définir deux autres vecteurs d'empilement. Si un seul de ces trois vecteurs est répété systématiquement alors la structure idéale Li_2TiS_3 est obtenue [32, 33]. Dans le sys-

tème monoclinique, les coordonnées de ces vecteurs sont $(0;0;1)$, $(1/2;1/6;1)$ et $(1/6;1/6;1)$. Bréger *et al.* ont montré, dans le cas de Li_2MnO_3 , que ces trois vecteurs d'empilement peuvent intervenir aléatoirement sans trop modifier l'énergie de l'empilement idéal. Le terme dédié à ce phénomène est la « faute d'empilement ». Quand une faute d'empilement se produit, une modification dans la direction d'empilement des feuilletts est observée. Il est à noter que le réseau anionique n'est pas modifié par une « faute d'empilement », celui garde sa symétrie trigonale et la séquence d'empilement compact ABCABC.

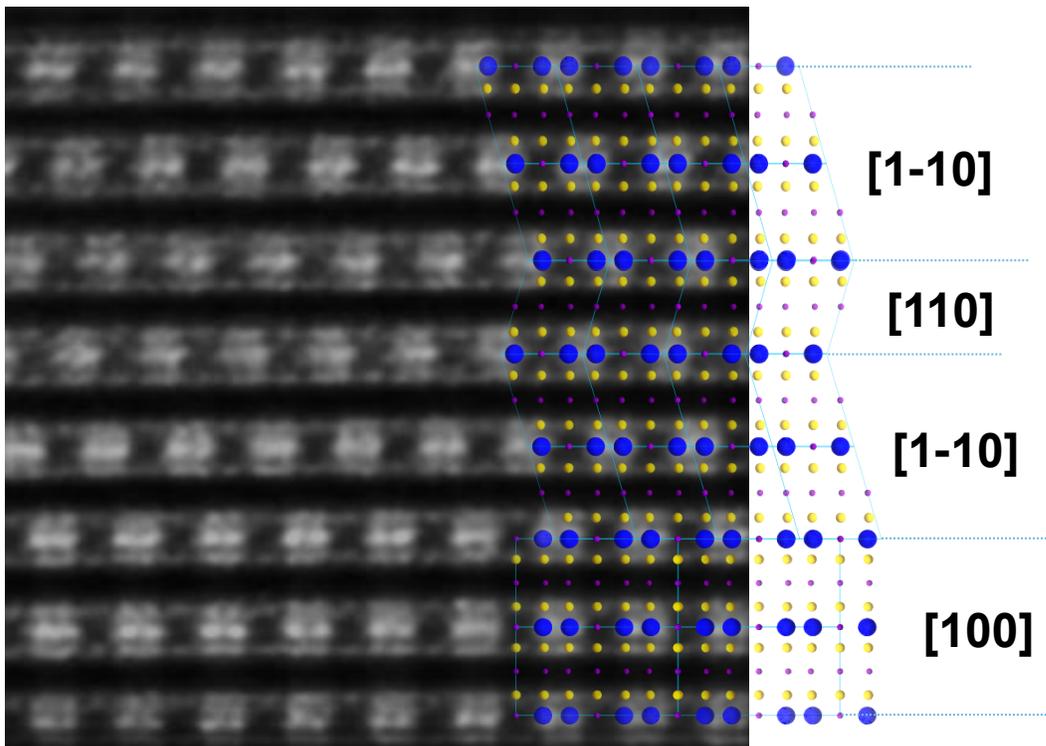


Figure V-8: Fautes d'empilements dans Li_2TiS_3 . La direction d'observation alterne suivant les axes $[110]$, $[1-10]$ et $[100]$ selon les rotations $(2\pi/3)$ subies par le feuillet $(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})$.

C'est exactement l'observation qui est faite ici. Aucun ordre à très longue distance n'est observé selon l'axe c_{mono} . Les nombreuses fautes d'empilement visibles aboutissent à la formation de macles par rotation d'un angle $2\pi/3$ autour de l'axe c_{hex} dans la structure rhomboédrique. Boulianeau *et al.* ont conclu que l'élargissement des réflexions sur les diffractogrammes X est directement lié à ce phénomène dans Li_2MnO_3 . Ainsi, l'interprétation considérant une forte proportion d'échange cationique entre les sites Li / Ti n'est pas erronée (puisque les atomes changent de position si on considère la structure $C2/m$) mais ne convient pas à la description rigoureuse de la réalité physique de la structure.

V.B.3. Propriétés électrochimiques

L'étude du comportement électrochimique de Li_2TiS_3 a été réalisée en accumulateur au lithium avec un électrolyte liquide. Pour ces caractérisations, des électrodes de 14 mm de diamètre ont été réalisées selon un procédé sans solvant. Elles contiennent 80% de matière active, 7,5% de noir de carbone, 7,5% de graphite (KS6, Timcal®) et 5% de poudre de PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) en masse pour un grammage d'environ 10 mg.cm^{-2} . Les électrodes ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'électrolyte utilisé est composé du sel LiTFSI (1M) dans un mélange de solvants organiques TEGDME : Dioxolane (1 : 1).

V.B.3.a. Cyclage galvanostatique

V.B.3.a.i. Mécanisme électrochimique

Les cellules électrochimiques ont été cyclées galvanostatiquement entre 1,8 V et 3 V vs Li^+/Li en utilisant un régime de courant de C/50 par rapport à la capacité théorique de Li_2TiS_3 (de 339 mAh.g^{-1} pour 2 Li^+ retirés) soit environ 6 mA.g^{-1} .

La capacité en première charge obtenue est étonnamment très faible comparativement à la capacité théorique attendue, puisqu'elle est de seulement 40 mAh.g^{-1} soit approximativement $0,15\text{Li}^+ / \text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{0,67}\text{S}_2$ (Figure V-9). La courbe de cyclage galvanostatique se compose d'une montée très rapide à partir de l'OCV qui est de 2,3 V vs Li^+/Li vers un plateau unique à 2,85 V vs Li^+/Li . Ce comportement est ainsi très similaire à celui obtenu pour Li_2MnO_3 qui n'est que très peu actif sous forme de poudre micrométrique et dont la courbe de cyclage est constituée d'un plateau vers 4,5 V vs Li^+/Li [20]. Le titane étant au degré d'oxydation théorique +IV dans le matériau, la seule possibilité pour retirer le lithium est d'oxyder les ions sulfures S^{2-} partiellement sous forme de paires disulfures (S_2)²⁻. A ces potentiels, une réactivité de l'électrolyte est peu envisageable, ni même un mécanisme navette rencontré dans les accumulateurs Li/S [34]. On remarque cependant une très faible activité redox dans la zone 2,3 V - 2,5 V vs Li^+/Li liée à la présence en très faible quantité de Ti^{3+} dans notre matériau non cyclé, ce qui a été confirmé par des mesures de résonance paramagnétique électronique.

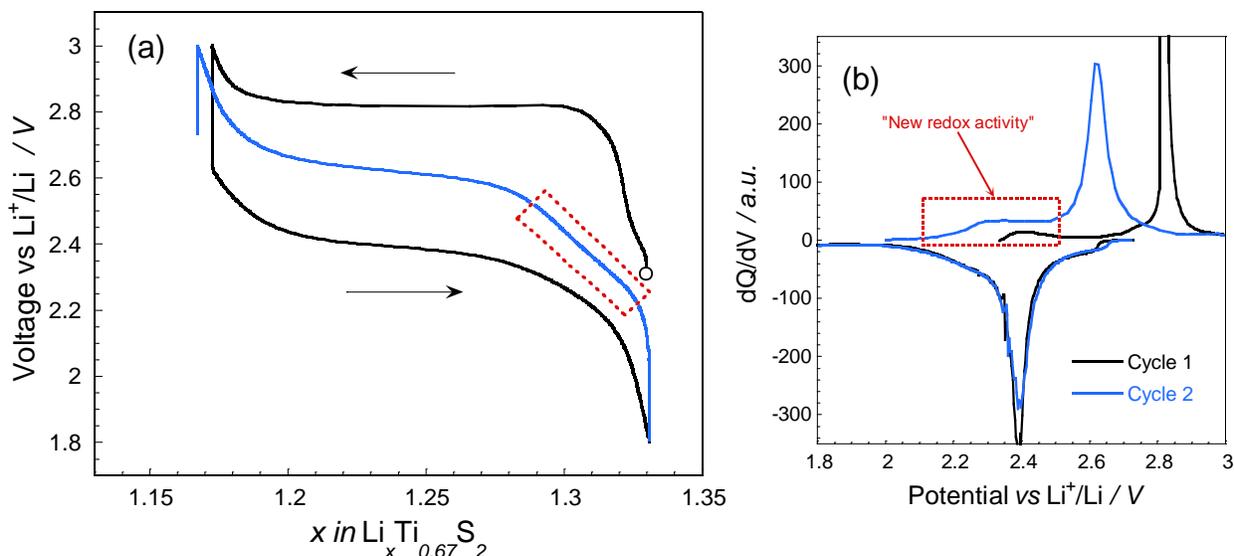


Figure V-9: (a) Premier cycle galvanostatique de charge/décharge et seconde charge de Li_2TiS_3 ($\text{Li}_{1,33}\text{Ti}_{0,67}\text{S}_2$). (b) Courbes dQ/dV correspondantes.

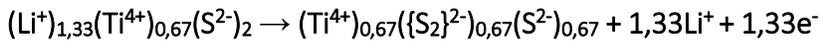
L'activité électrochimique des anions dans les matériaux lamellaires surlithiés a été très étudiée pour les oxydes de type $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{M}_{2/3}]\text{O}_2$. Il a été montré une évolution du degré d'oxydation de l'oxygène [26, 35] vers avec des anions de type $\text{O}^{(2-\delta)-}$ et pour certains oxydes de métaux 4d la présence d'espèces de type peroxydes $\text{O}-\text{O}^-$ [36, 37]. Dans ces matériaux l'activité de l'oxygène s'accompagne de réarrangements structuraux avec un départ d'oxygène en surface des particules accompagné d'une forte capacité irréversible en première charge. Dans notre cas, pour Li_2TiS_3 , aucune perte de capacité n'est observée et le lithium désinséré peut être intégralement réinséré. En s'appuyant sur ces différentes études, et connaissant la forte tendance des ions sulfures à créer des liaisons S-S [38], nous pensons que les espèces sulfures sont en effet partiellement oxydées en paires disulfures sans départ de soufre. La faible conductivité électronique du matériau due à la présence prépondérante de Ti^{4+} limite cette réaction à la seule surface des particules, conduisant à une faible capacité.

Lors de la deuxième charge, le chemin réactionnel est différent. La polarisation y apparaît beaucoup plus faible et la courbe dQ/dV (Figure V-9b) indique clairement un mécanisme de désintercalation en deux étapes principales dont une première se situe entre 1,8 V vs Li^+/Li et 2,5 V vs Li^+/Li . Au vu des espèces en présence, il est probable que le Ti^{3+} soit impliqué lors de cette étape. Nous pensons que l'oxydation des ions sulfures en paires disulfures en première charge n'est pas réversible. Lors de la première intercalation de lithium, une partie des paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ for-

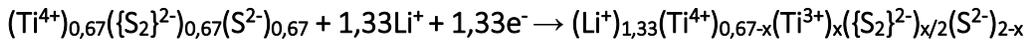
mées est réduite à son état initial S^{2-} . L'autre partie du lithium intercalé conduit à la réduction d'une partie des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} . Au cours de la seconde charge (en bleu sur la Figure V-9) les ions Ti^{3+} sont oxydés en Ti^{4+} sur la fenêtre [1,8 ; 2,5] V vs Li^+/Li puis les espèces anioniques participent à la réaction dans le domaine de potentiel [2,5 ; 3,0] V vs Li^+/Li . La disparition du plateau à 2,85 V vs Li^+/Li , serait due à la présence de cations de valence mixte Ti^{3+}/Ti^{4+} , de paires disulfures et d'ions sulfures dans le matériau facilitant la désintercalation du lithium.

Le mécanisme global de la réaction pouvant alors s'écrire (en considérant comme totale la réaction à la surface de la particule) :

1^{ère} charge :



1^{ère} décharge :



V.B.3.a.ii. Comportement en cyclage

Comme le montre la Figure V-10, on assiste à une activation spectaculaire du matériau au cours du cyclage, la capacité étant multipliée par 2,5 en 150 cycles. L'augmentation de la conductivité du matériau en fin de décharge grâce à la formation d'espèces Ti^{3+} semble permettre à cette réaction au départ limitée à la surface des particules, de se propager au cœur de la matière active au fur et à mesure des cycles.

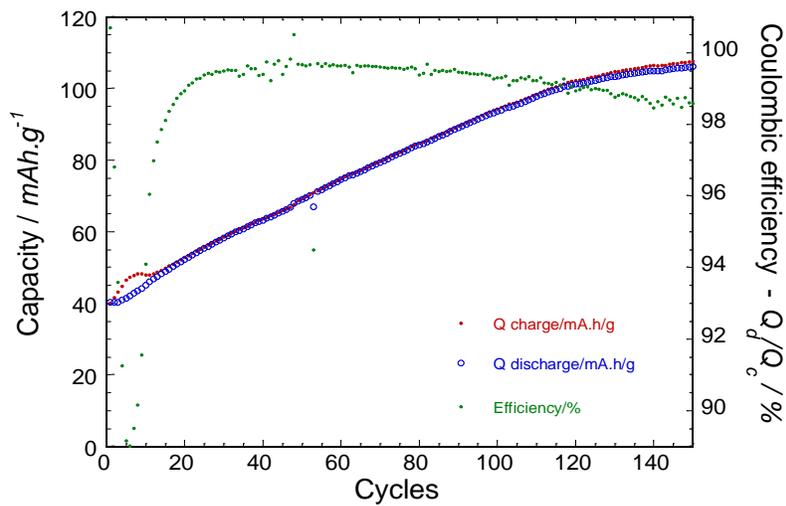


Figure V-10: Evolution de la capacité déchargée au cours du cyclage de la demi-pile Li / LiTFSI (1M) TEG-DME:Dioxolane (1 : 1) / Li_2TiS_3

L'évolution de l'allure des courbes de cyclage galvanostatique a par ailleurs été étudiée (Figure V-11). De la même manière que pour d'autres matériaux de type Li_2MX_3 , le potentiel moyen en charge et en décharge diminue lors d'un cyclage long. Pour Li_2RuO_3 , Sathya *et al.* ont conclu que cette diminution était directement liée à l'apparition d'une phase de type spinelle en surface des particules gouvernant le potentiel de surface des particules [37]. Dans leur cas cependant, cette observation est liée au départ d'oxygène de la structure, phénomène que nous n'avons pas pu suivre pour le soufre ici. Comparativement aux oxydes surlithiés appartenant à la famille $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$, ce phénomène est beaucoup plus limité [18, 25].

En charge, la Figure V-11e nous permet de confirmer l'évolution des mécanismes se produisant lorsque le lithium est extrait de la structure. En effet, à faible nombre de cycles, la tendance est clairement à l'augmentation sur la partie de courbe attribuée à la participation du Ti^{3+} entre 2,2 V vs Li^+/Li et 2,5 V vs Li^+/Li . Il apparaît ainsi que la proportion de la capacité attribuable au métal de transition augmente au cours du cyclage. Par la suite, le recouvrement entre les contributions de chaque étape devient de plus en plus important et il est difficile d'analyser cette évolution. En décharge, bien que le potentiel moyen diminue, la Figure V-11f, semble confirmer une relative stabilité des processus électrochimiques mis en jeu, par rapport à la charge. Le pic principal se décale comparativement beaucoup moins vers les bas potentiels.

En conclusion, sur le plan purement électrochimique, Li_2TiS_3 est un matériau instable. Alors que la structure du matériau initial indique un degré d'oxydation maximum du titane contrebalancé par des ions disulfures S_2^{2-} , l'extraction suivie de l'insertion de lithium semble privilégier un mécanisme mixte aboutissant à un matériau totalement lithié comprenant à la fois du titane Ti^{3+} et des paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ non totalement réduites (issues de la première oxydation). Le mécanisme électrochimique est étudié plus en détail grâce à des caractérisations physico-chimiques par spectroscopie XPS.

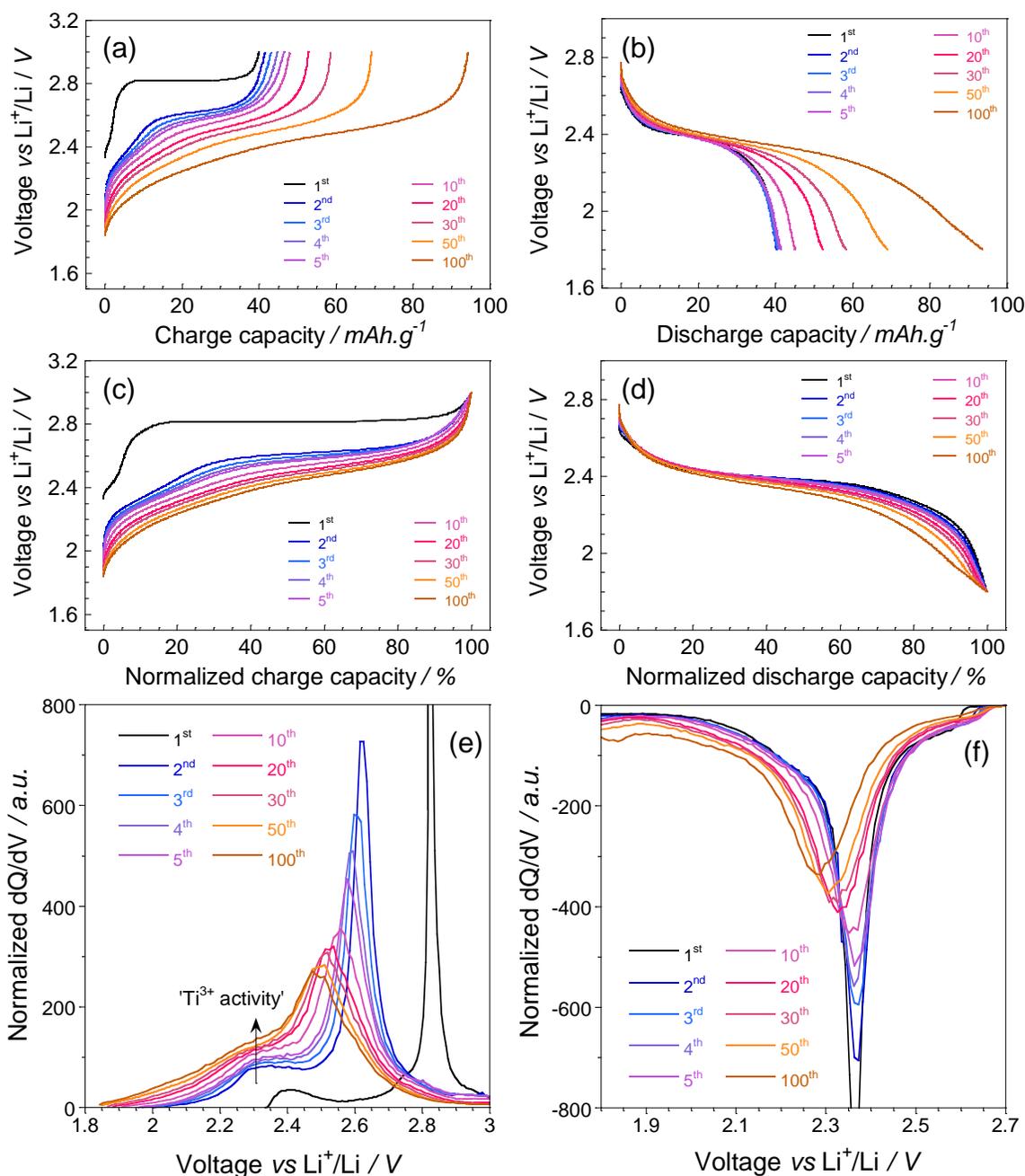


Figure V-11: Evolution des courbes de cyclage galvanostatique en fonction du nombre de cycles. (a),(b) Potentiel en charge et en décharge en fonction de la capacité massique. (c),(d) Potentiel en charge et en décharge en fonction de la capacité normalisée et (e),(f) Courbes dQ/dV en charge et en décharge correspondantes normalisées par rapport à la capacité.

V.B.3.b. Etude des mécanismes d'oxydo-réduction par spectroscopie XPS

Les analyses XPS ont été réalisées collaboration avec le Pr. H. Martinez de l'IPREM (Pau) avec un spectromètre de type Thermo Scientific K-alpha X-ray, utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). L'appareil est directement relié à une boîte à gants sous argon afin d'éviter la moindre exposition des échantillons à l'humidité ou à l'oxygène. La largeur à mi-

hauteur de la raie d'émission Ag 3d5/2 a été mesurée à 0,50 eV dans les conditions opératoires et le faisceau focalisé a une résolution latérale de 400 μm . Une valeur de vide limite de $2 \cdot 10^{-8}$ Pa a été atteinte. Les pics ont été attribués en se basant sur des échantillons de référence analysés dans les mêmes conditions. Le fond continu a été modélisé en utilisant une fonction de Shirley non linéaire. Les positions et les aires des pics ont été optimisées avec la méthode des moindres carrés avec un profil à 70% Gaussien et 30% Lorentzien. Les mesures quantitatives ont été faites en se basant sur les facteurs de sensibilité relative de Scofield. Afin d'améliorer la statistique de mesures, plusieurs points ont été pris à différents endroits du matériau.

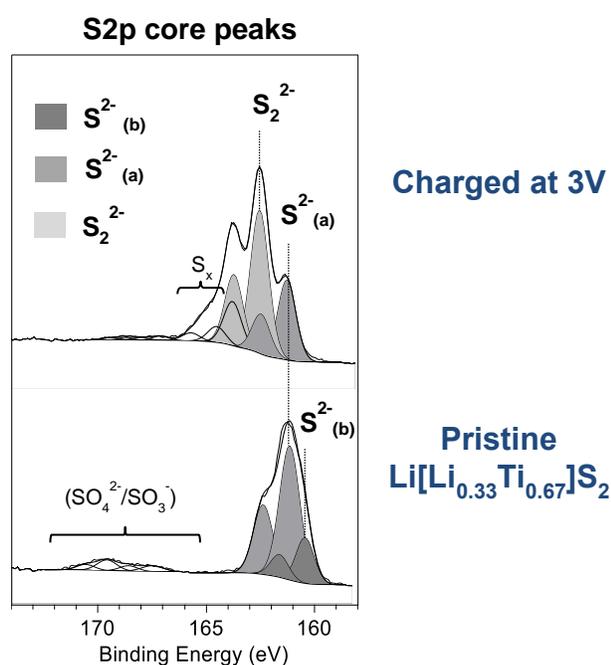


Figure V-12: Spectres XPS des pics de cœur du soufre dans Li_2TiS_3 initial synthétisé à 800°C et après une charge à 3 V vs Li^+/Li

Sur la Figure V-12, on peut voir les pics de cœur du soufre à deux états de charge différents. Le matériau initial présente deux composantes principales toutes deux attribuées à des anions disulfures S^{2-} . Le doublet principal à 160,9-162,2 eV, noté (a) est attribué aux anions disulfures localisés dans un environnement similaire à celui de la référence TiS_2 . L'autre doublet noté (b) est observé à une énergie de liaison plus faible (160,2-161,4 eV) similaire à celle mesurée pour le soufre dans Li_2S et pourrait donc correspondre à des anions sulfures situés dans un environnement riche en lithium. Le pourcentage atomique dans le matériau initial non cyclé donne un rapport $\text{S}(\text{a}+\text{b}) / \text{Ti}$ égal à 2,1 pour une valeur théorique de 2. Lorsque le lithium est extrait de la structure après une charge à 3 V vs Li^+/Li , un doublet correspondant à du soufre sous forme de paires disulfures

$(S_2)^{2-}$ apparaît à une énergie de liaison de 162,4-163,6 eV [39]. Le rapport $(S_2)^{2-} / S^{2-}$ donne une valeur approximative de 1,8 indique que le matériau Li_2TiS_3 est totalement délithié en surface (TiS_3). On peut en conclure que la majeure partie du lithium extrait provient de cette zone superficielle et que seuls les anions sont électrochimiquement actifs lors de la charge. La présence d'espèces SO_x montre la réactivité du matériau dans l'électrolyte liquide. Pour la même raison, l'analyse des pics de cœur du Ti n'a pas permis de mettre en évidence de Ti^{3+} en fin de décharge.

Li[Li_{0.33}Ti_{0.67}]S₂		Li[Li_{0.33}Ti_{0.67}]S₂ charged at 3 V		Assignment
B.E. (FWHM) / eV	Rel. %	B.E. (FWHM) / eV	Rel. %	
160.2 (1.0) – 161.4 (1.0)	23			S²⁻(a)
160.9 (1.1) – 162.2 (1.1)	77	161.2 (1.0) – 162.4 (1.0)	27	S²⁻(b)
		162.4 (1.0) – 163.6 (1.0)	48	S₂²⁻
		163.7 (1.0) – 164.9 (1.0)	21	S_x
		164.4 (1.0) – 165.6 (1.0)	4	(SO₄²⁻/SO₃⁻)

Tableau V-4: Energies de liaisons, pourcentages relatifs et attributions des différentes composantes du spectre de cœur S2p dans le matériau Li_2TiS_3 initial et chargé.

Conclusion sur Li_2TiS_3

Dans cette première partie, nous avons confirmé l'existence d'une nouvelle phase de Li_2TiS_3 synthétisée à partir d'un mélange équimolaire Li_2S-TiS_2 par réaction à l'état solide. Comme la phase 3R- $LiTiS_2$, ce matériau présente une structure lamellaire de type O3. Dans le feuillet de métal de transition $[Li_{1/3}Ti_{2/3}]S_2$, l'ordre cationique induit par la différence de rayon ionique entre Li^+ et Ti^{4+} génère une mise en ordre parfaite dans les plans à l'origine de réflexions supplémentaires comparativement à la phase 3R- $LiTiS_2$. Ce nouveau matériau Li_2TiS_3 ($Li[Li_{1/3}Ti_{2/3}]S_2$) est isostructural à Li_2MnO_3 , cristallisant dans une maille monoclinique dans le groupe d'espace $C2/m$. La microscopie électronique a par ailleurs mis en évidence de nombreuses fautes d'empilements des feuillets par rapports à la structure idéale. L'analyse des mécanismes d'oxydo-réduction, limités à la surface des particules à cause la faible conductivité du matériau, semble montrer que l'activation observée est liée à la participation croissante de Ti^{3+} , initialement absent, dans le matériau cyclé.

La forte similarité entre ce matériau et Li_2MnO_3 nous a conduits par la suite à étudier les sulfures lamellaires surlithiés du système $\text{LiTiS}_2\text{-Li}_2\text{TiS}_3$ en faisant un parallèle avec les oxydes lamellaires surlithiés du système $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$.

V.C. Matériaux surlithiés $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$

Les oxydes lamellaires surlithiés de métaux de transition font actuellement l'objet de nombreuses études du fait du gain substantiel d'énergie massique qu'ils sont susceptibles d'apporter dans les batteries Li-ion. Ces matériaux appartiennent au système $x\text{Li}_2\text{MnO}_3.(1-x)\text{LiMO}_2$ et peuvent être décrits par la notation générale $\text{Li}[\text{Li}_t\text{M}_{1-t}]\text{O}_2$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Al, ...}$). Ces matériaux cristallisent dans une structure de type O_3 , de la même manière que les matériaux extrêmes dont ils sont composés.

En dépit des attentes concernant les performances de ces matériaux, des problèmes spécifiques ont été mis en évidence lors de leur utilisation. Ceux-ci restent mal compris et non résolus, empêchant de ce fait toute commercialisation. En termes d'avantages, ces matériaux offrent la possibilité de désintercaler plus d'un ion Li^+ par métal de transition à haut potentiel ce qui leur confère une énergie massique inégalée (jusqu'à 800 Wh.kg^{-1}). En effet, contrairement aux oxydes lamellaires LiMO_2 , une première charge au-delà de 4,5 V vs Li^+/Li révèle un plateau permettant l'extraction de tout le lithium de la structure. Cependant, cette désintercalation excédentaire de lithium s'accompagne généralement d'une évolution au niveau des ions oxygène et d'une forte capacité irréversible en première décharge. Il est maintenant clairement établi que la première charge se déroule en deux étapes : tout d'abord, les cations de métaux $3d$ sont oxydés à l'état tétravalent puis vient ensuite l'oxydation des anions oxygène. Lors de cette deuxième étape, une réorganisation irréversible de la structure se produit, caractérisée par une perte d'oxygène (O_2 , CO_2) et une migration définitive des cations vers les feuillets inoccupés du lithium. Cette évolution conduit à une densification des matériaux en surface, le cœur des particules étant semble-t-il préservé de ces changements structuraux. Cette dernière étape du mécanisme électrochimique de désintercalation du lithium a longtemps été sujette à débats. Il semblerait qu'au centre de la matière les espèces anioniques puissent adopter une configuration de type « peroxy » passant de O^{2-} à $\text{O}^{(2-\delta)-}$ dans les oxydes de métaux de transition $3d$, tandis que dans les oxydes de métaux

4d l'observation directe d'ions peroxydes (O_2^{2-}) a été clairement montrée. Finalement, la formation de domaines de type « spinelle » dans ces matériaux cause une diminution du potentiel moyen en décharge qui conduit lors d'un cyclage prolongé à une perte accélérée de capacité.

Les sulfures de titane lamellaires surlithiés appartenant au système $LiTiS_2$ - Li_2TiS_3 de composition $Li[Li_tTi_{1-t}]S_2$ ont pu être synthétisés. Leur structure ainsi que leur comportement électrochimique en font des matériaux modèles. De plus, ils ne comprennent qu'un seul type d'élément de transition 3d : le titane, simplifiant leur caractérisation. Jusqu'ici, seuls des oxydes lamellaires de métaux 4d présentant ces caractéristiques avaient pu être analysés. Ainsi, l'étude de cette nouvelle famille de composés est susceptible d'apporter de nouveaux éléments de réponse dans la compréhension des mécanismes de vieillissement des oxydes lamellaires surlithiés.

V.C.1. Synthèse des matériaux

V.C.1.a. $LiTiS_2$

La synthèse a été réalisée par intercalation chimique de lithium en solution à partir de disulfure de titane TiS_2 . Le protocole expérimental a été calqué sur celui de Dines *et al.* [40]. En boîte à gants, sous atmosphère d'argon, une solution de 50 mL d'hexane anhydre contenant 5 g TiS_2 (99,9% Aldrich) a été agitée et du n-butyllithium ($1,6 \text{ mol.L}^{-1}$) a été ajouté goutte à goutte. Un excès de 50% de n-butyllithium par rapport aux conditions stœchiométriques a été employé afin de s'assurer que la réaction soit totale. La suspension a ensuite été agitée pendant 5 jours et la température du milieu réactionnel fixée à 50°C . La poudre obtenue a été filtrée sur fritté, rincée au moins trois fois avec de l'hexane anhydre puis séchée pendant 24 heures à 120°C sous vide.

L'avancement de la réaction dans le produit final a été évalué en se basant sur les travaux de Whittingham *et al.* [6] Le paramètre de maille c_{hex} dans la maille hexagonale du matériau après réaction avec le n-butyllithium est de $6,187 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec un matériau totalement lithié (la fiche JCPDS donne un paramètre de maille $c_{\text{hex}}(LiTiS_2) = 6,1876 \text{ \AA}$). Le Tableau V-5 montre une forte expansion de la maille selon l'axe c_{hex} qui traduit l'augmentation de l'encombrement entre les feuillets créé par l'insertion du lithium dans les sites octaédriques interstitiels.

Composé	Paramètres de maille (<i>P-3m1</i>)	
	a_{hex}	c_{hex}
TiS ₂ commercial	3,406 Å	5,699 Å
LiTiS ₂ synthétisé	3,456 Å	6,187 Å

Tableau V-5: Paramètres de maille du matériau avant et après lithiation chimique.

V.C.1.b. Li[Li_tTi_{1-t}]S₂ ($0 \leq t \leq 1/3$)

Les sulfures surlithiés ont été préparés par réaction en voie céramique en mélangeant intimement les poudres de Li₂TiS₃ et LiTiS₂ précédemment synthétisées. Le mélange (1 gramme) a été pressé sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre puis introduit soit en creuset de carbone pour les synthèses en tube de silice sous vide, soit en tube d'or. En effet, pour les composés à faible teneur en lithium (ϵ -Li₂TiS₃), une réactivité avec le tube de silice a été notée (oxydation du matériau synthétisé). La température de synthèse a été portée à 800°C avec une rampe relativement lente de 2°C.min⁻¹ (en chauffe et en refroidissement). Afin de balayer toute la gamme des compositions Li_{1+t}Ti_{1-t}S₂ ($0 \leq t < 1/3$), nous avons fait varier le rapport (Ti+Li):Li dans le feuillet de métal de transition pour sept compositions différentes, résumées dans le Tableau V-6.



Température de synthèse 800°C

- En tube d'or = ●
- En creuset carbone sous vide = ●

$$x = \frac{3t - 1}{t - 1}$$

Composition	t	x	{(Ti+Li)/Li} _{feuille}	Creuset
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,29} <i>Ti</i> _{0,71}] <i>S</i> ₂	0,286	0,20	3,5	●
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,25} <i>Ti</i> _{0,75}] <i>S</i> ₂	0,25	0,33	4	●
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,20} <i>Ti</i> _{0,80}] <i>S</i> ₂	0,20	0,50	5	●
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,17} <i>Ti</i> _{0,83}] <i>S</i> ₂	0,167	0,60	6	●
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,08} <i>Ti</i> _{0,92}] <i>S</i> ₂	0,083	0,82	12	●
<i>Li</i> [<i>Li</i> _{0,04} <i>Ti</i> _{0,96}] <i>S</i> ₂	0,042	0,91	24	●

Tableau V-6: Résumé des différentes synthèses des matériaux $\text{Li}_{1+t}\text{Ti}_{1-t}\text{S}_2$ synthétisés en voie céramique

V.C.2. Caractérisations structurales

Les échantillons ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X au laboratoire. Là encore, afin d'éviter toute exposition à l'air des composés, ces derniers ont été conditionnés dans des capillaires en verre de 0,3 mm scellés sous atmosphère d'argon et analysés par diffraction des rayons X en transmission (géométrie Debye-Scherrer). Dans un but de simplification Li_2TiS_3 a été indexé dans la suite du paragraphe avec une maille hexagonale de groupe d'espace $R\bar{3}m$, *i.e.* l'ordre Ti/Li n'a pas été considéré. Pour toutes les compositions, aucune réflexion correspondant aux réactifs n'est observée. Les diagrammes de diffraction sont présentés en Figure V-13. Pour les composés présentant un très faible taux de lithium dans le feuillet ($t \approx 0,04$), deux phases de structure O1 et O3 coexistent, tandis qu'à plus forte concentration de lithium ($0,08 \leq t \leq 0,33$) seul des composés monophasés de structure O3 sont obtenus. On remarque également l'atténuation très importante des pics de « sur-structure » dus à l'ordre Ti/Li dans le feuillet dès qu'on s'éloigne de la composition extrême $\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}]\text{S}_2$. En effet, seule une légère variation du

fond continu est notée pour les matériaux $\text{Li}_{1,25}\text{Ti}_{0,75}\text{S}_2$ et $\text{Li}_{1,29}\text{Ti}_{0,71}\text{S}_2$, ce qui indique qu'il n'existe pas d'ordre à très grande distance dans les feuillets $[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ pour ces matériaux. Pour cette raison, tous ces composés de structure O3 ont été indexés dans la maille hexagonale ($R\text{-}3m$). Sur toute la gamme de composition, les paramètres de maille (distance interfeuillelet = $c_{\text{hex}}/3$) suivent la loi empirique de Vegard, révélant un comportement de solution solide (Figure V-14).

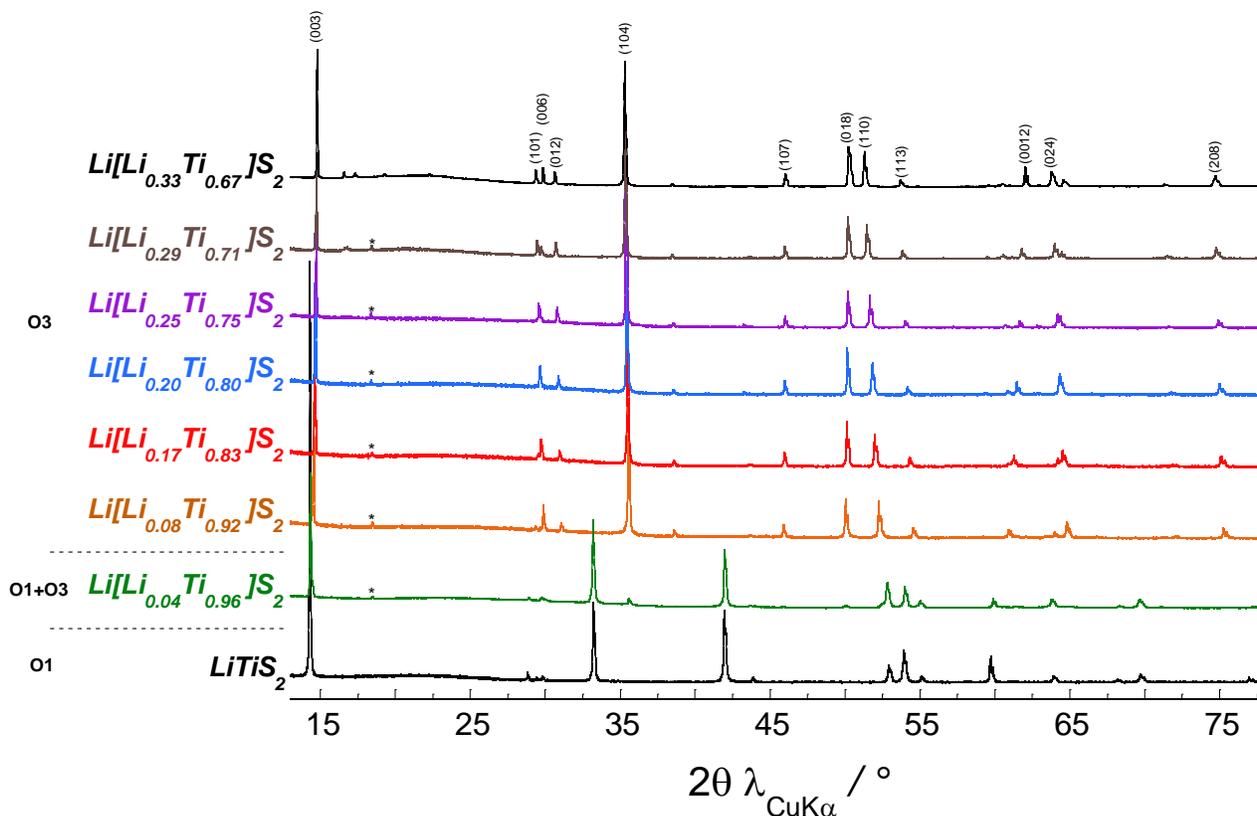


Figure V-13: Comparaison des diffractogrammes de rayons X des différents matériaux $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ synthétisés. Les indexations sont reportées uniquement dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ pour les composés de structure O3.

Pour rappel, dans la structure de type O1, les octaèdres LiS_6 de l'espace interfeuillelet partagent des faces avec les octaèdres TiS_6 du feuillet. Ainsi lorsque t est petit, la forte covalence des liaisons Ti-S qui diminue la charge portée par le titane, minimise la répulsion électrostatique due aux ions Li^+ et par voie de conséquence autorise les octaèdres à partager des faces. Inversement, lorsque la substitution des ions du titane par le lithium augmente, l'ionicité moyenne des liaisons dans le feuillet $[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$ augmente, empêchant les octaèdres de partager des faces communes. Dans ce cas, lorsque t est grand, les phases de types O3 ne contenant que des octaèdres

partageant des arêtes, sont stabilisées. Ceci explique l'existence d'un domaine biphasé quand la concentration de lithium dans le feuillet augmente.

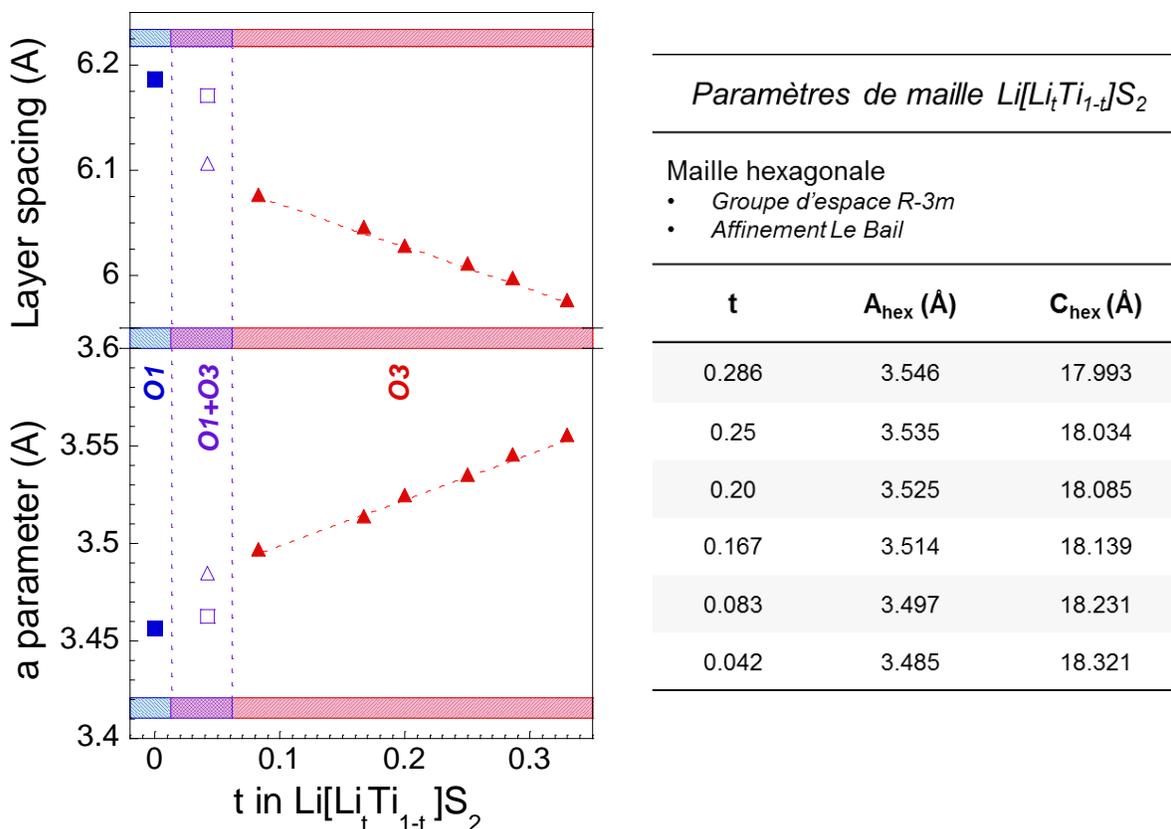


Figure V-14: Evolution des paramètres de maille pour tous les composés. Les marqueurs pleins représentent les composés monophasés. Les carrés désignent les phases de structure O1 et les triangles, celles de structure O3. Sont consignés dans le tableau les valeurs de paramètres de maille des phases indexées dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$.

Le paramètre a_{hex} croît avec t . Ceci est une conséquence de la substitution de 3Ti^{3+} dans LiTiS_2 par $2\text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+$ dans Li_2TiS_3 qui aboutit à la distribution cationique formelle suivante $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}^{4+}\text{Ti}_{2t}^{3+}\text{Ti}_{1-3t}^{3+}]\text{S}_2$. Dès lors, l'effet de l'encombrement stérique du lithium prévaut sur la diminution du rayon ionique du titane dont le degré moyen d'oxydation augmente ($r_{\text{Ti}^{3+}}=0,75 \text{ \AA}$ contre $r_{\text{Ti}^{4+}}=0,67 \text{ \AA}$). Ce phénomène est observé pour les oxydes lamellaires dont la composition est comprise entre LiMnO_2 et Li_2MnO_3 [41, 42]. La distance interfeuillet ($d = c_{\text{hex}}/3$) diminue brusquement à la transition O1-O3 à cause de la réorganisation de l'empilement des octaèdres. Aux plus grandes valeurs de t , celle-ci décroît progressivement du fait de la relaxation de la structure.

V.C.2.a. Analyses par diffraction sur grands instruments

V.C.2.a.i. Comparaison des diffractogrammes

Comme pour Li_2TiS_3 , les matériaux synthétisés ont été analysés par diffraction sur grands instruments : grâce au rayonnement synchrotron (rayons X) à Argonne National Laboratory sur la ligne 11BM et par diffraction des neutrons sur la ligne haute résolution D2B à l'Institut Laue Langevin à Grenoble. L'échantillon $\text{Li}[\text{Li}_{0,29}\text{Ti}_{0,71}]\text{S}_2$ n'a pas pu être analysé car sa synthèse a été postérieure aux créneaux de temps de faisceau obtenus sur ces instruments. En revanche tous les autres matériaux préparés ont été analysés. Par manque de temps cependant, mais aussi à cause des données synchrotron très complexes à analyser, les affinements de structure par la méthode de Rietveld en combinant les analyses de diffraction des neutrons / rayons X n'ont pas pu être réalisés. En effet, tous les composés sont très fautés et présentent des impuretés non observées sur les données de laboratoire. En particulier, de nouvelles réflexions très larges dont l'origine n'est pas connue apparaissent et contrarient le traitement des diffractogrammes. Pour l'instant, le groupe d'espace de cette (ces) phase(s) n'a pas pu être déterminé bien qu'il semblerait s'agir d'une maille de structure hexagonale. Cette observation est visible au niveau du pied de pic de la réflexion très intense $(104)_{R-3m}$ pour les composés $\text{Li}[\text{Li}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}]\text{S}_2$, $\text{Li}[\text{Li}_{0,17}\text{Ti}_{0,83}]\text{S}_2$ et $\text{Li}[\text{Li}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}]\text{S}_2$ sur la Figure V-16. Ces impuretés peuvent provenir d'une certaine métastabilité de nos matériaux qui ont subi un refroidissement lent et ont peut-être évolué au cours du traitement thermique, mais aussi du TiS_2 de départ dont on sait par la littérature qu'il est généralement obtenu sous forme non stœchiométrique $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ [43]. Le LiTiS_2 synthétisé (non représenté pour plus de visibilité) n'ayant subi aucun traitement thermique montre en effet de nombreux défauts structuraux après examen des données du synchrotron. Le composé $\text{Li}[\text{Li}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}]\text{S}_2$ est quant à lui très désordonné à cause des deux phases de structure O1 et O3 qui le composent dont les réflexions sont diffuses et totalement asymétriques. Ces défauts structuraux ne sont pas visibles sur les diffractogrammes de neutrons en Figure V-15, certainement du fait de la moins bonne résolution angulaire inhérente à cette technique mais aussi au rapport signal / bruit beaucoup plus faible des diffractogrammes. La diffraction de neutrons ne donne ainsi l'information que sur la phase majoritaire de chaque matériau.

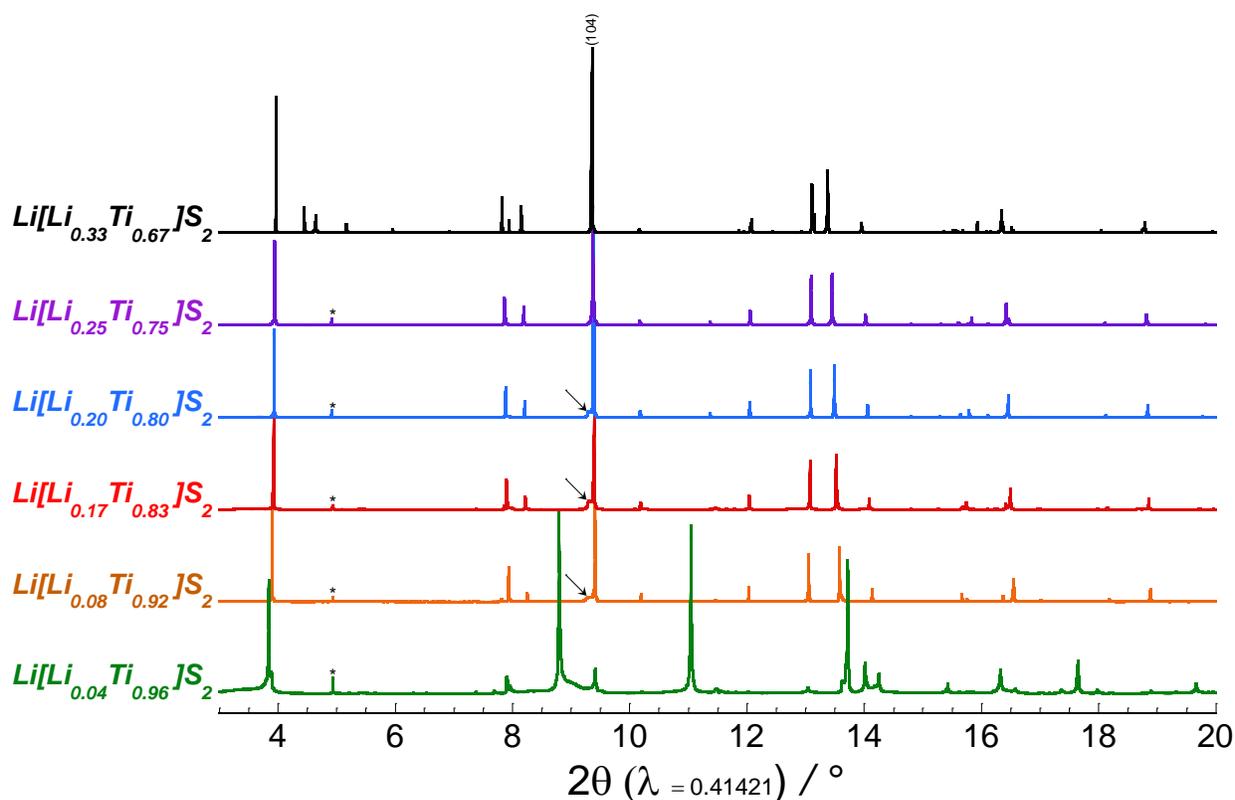


Figure V-16: Comparaison de diffractogrammes de rayons X obtenus au synchrotron des composés $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{S}_2$. Les astérisques indiquent une impureté oxygénée de type titanate lithié (LTO). Les flèches pointent les pieds des réflexions où la phase inconnue apparaît la plus intense.

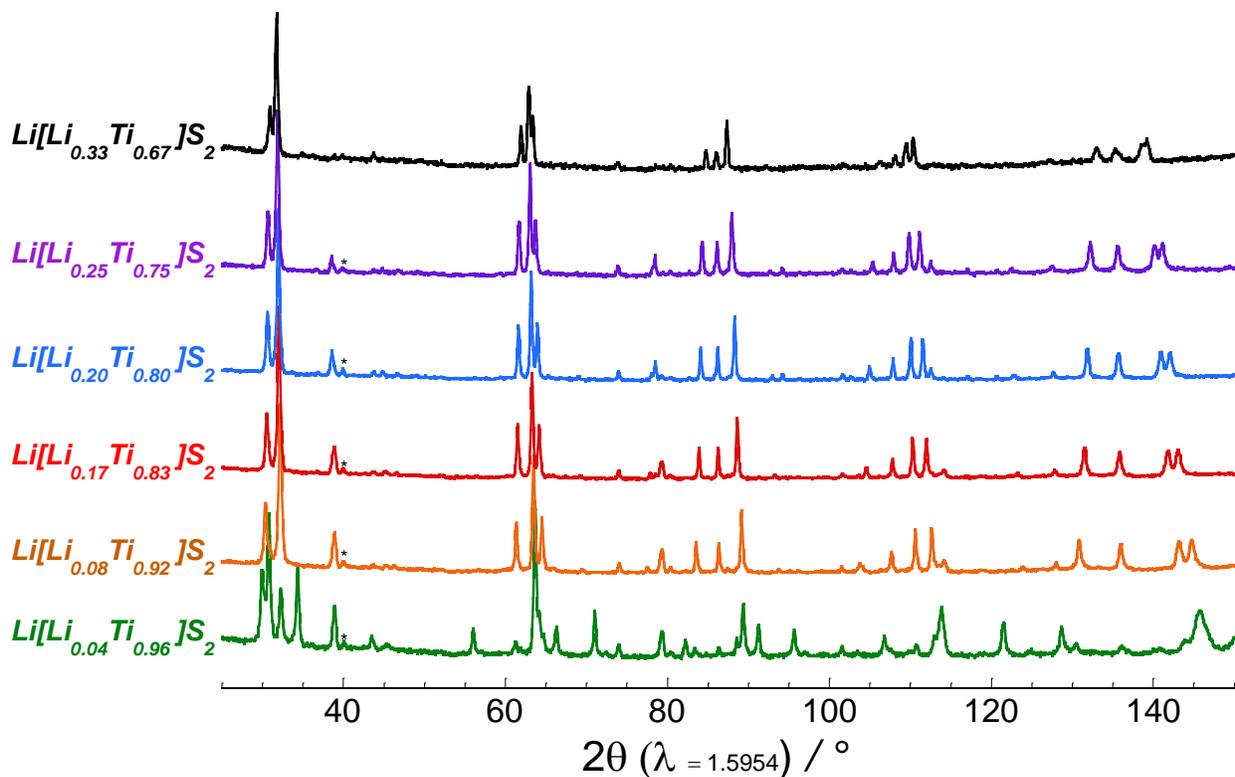


Figure V-15: Comparaison de diffractogrammes de rayons X obtenus au synchrotron des composés $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{S}_2$. Les astérisques indiquent une impureté oxygénée de type titanate lithié (LTO). La faible résolution et la faible intensité inhérente à la diffraction de neutrons des raies de diffraction empêchent l'observation de la phase inconnue détectée au synchrotron.

V.C.2.b. Analyse par microscopie de $\text{Li}[\text{Li}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}]\text{S}_2$

Le matériau synthétisé a été analysé par microscopie électronique à balayage en mode HAADF-HRSTEM avec les mêmes moyens mis en œuvre pour $\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}]\text{S}_2$ en collaboration avec A. Boulineau (CEA Grenoble). Une première image de la particule a été prise selon l'axe $[110]$ de la maille hexagonale dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$. Dans ces conditions, aucun ordre n'apparaît, ce qui est logique puisque dans cette orientation les colonnes du feuillet de métal de transition $[\text{Li}_{1-t}\text{Ti}_t]\text{S}_2$ contiennent à la fois Li et Ti. Seuls les interstices noirs correspondent à des colonnes uniquement constituées de lithium. On constate que l'intensité lumineuse due aux colonnes de soufre sont aussi brillantes que celles mixtes de (Ti,Li). Cela s'explique par le fait que le contraste en HAADF-STEM varie selon $Z^{1,7}$ où Z est le numéro atomique de l'élément. Dans une colonne $(\text{Li}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})$, le Z moyen est de 17,25 ($Z_{\text{Li}} = 3$, $Z_{\text{Ti}} = 22$), la valeur du contraste atomique est alors de 127. Dans les colonnes atomiques purement constituées de soufre ($Z=16$) cette valeur atteint 111, donnant un rapport proche de 1 et donc des intensités comparables.

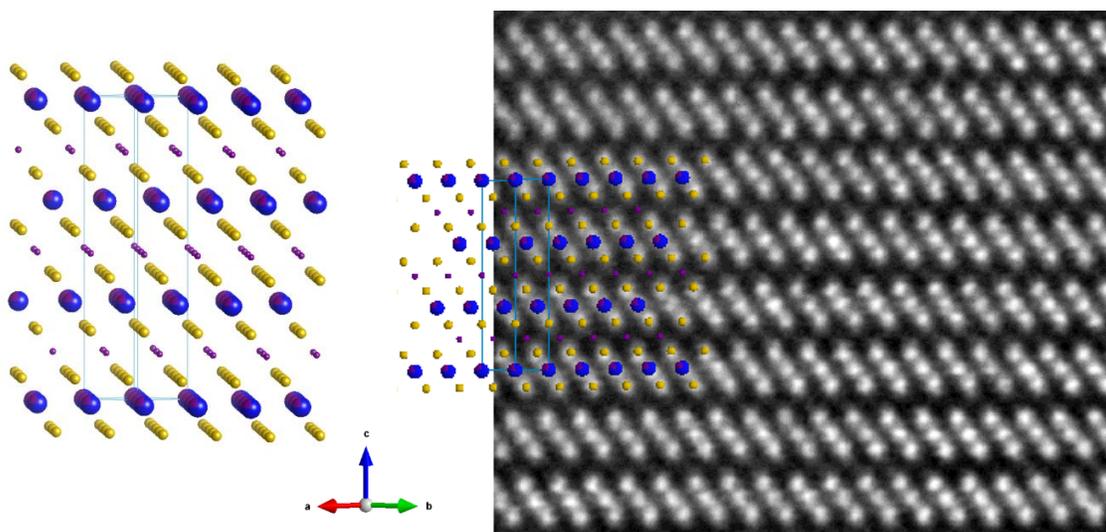


Figure V-17: (a) Schéma de la structure observée suivant la direction $[110]$ de la maille $R\text{-}3m$. (b) Image HAADF-HRSTEM de la particule orientée suivant cette direction. Les sphères bleues et violettes représentent les atomes aléatoirement répartis dans le feuillet (Li,Ti), en jaune, les atomes de soufre et ceux de lithium en violet.

Par rotation autour de l'axe c_{hex} , d'autres clichés ont pu être obtenus. Là-encore, le caractère lamellaire du composé est clairement visible. Par ailleurs, un ordre partiellement établi dans les feuillets (Li,Ti) a pu être observé localement. A l'inverse des oxydes toutefois, cet ordre n'existe pas dans tout le plan d'un feuillet [44] mais semble apparaître puis disparaître au sein d'un même feuillet. Ces nano-domaines organisés présentant une structure en nid d'abeille comme pour

$\text{Li}[\text{Li}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}]\text{S}_2$ sont entourés dans le cristallite de zones dans lesquelles aucun ordre Li/Ti n'existe. Ceci se traduit par des intensités observées moyennées plus faibles que celle des nano-domaines organisés. Cependant comme nous l'avons vu plus tôt, le matériau cristallise dans le groupe d'espace $R-3m$ et non $C2/m$. Bien que le rapport signal/bruit des données de diffraction au synchrotron soit exceptionnellement élevé, seule une très légère variation du fond continu est observée dans la zone correspondant aux pics dus à l'ordre Li/Ti. Nous pensons que la très faible longueur de cohérence des nano-domaines de type $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$, proche de celles des rayons X utilisés, ne suffit pas à générer suffisamment de diffraction pour être observé sur les diffractogrammes. Seule la microscopie électronique peut sonder ce type d'organisation (représentative de tous les cristallites). De plus, comme nous l'avons noté précédemment, l'ordre Ti/Li dans Li_2TiS_3 est la conséquence du rapport idéal $1/3 = \text{Li}^+ / (\text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+)$ et de la différence des rayons ioniques de ces espèces. Pour cette composition de la solution solide, ce rapport est plus petit que $1/3$ et le rayon ionique de Ti^{3+} ($0,75 \text{ \AA}$) plus grand. Ces deux paramètres diminuent la force motrice à l'origine de la mise en ordre cationique. La délocalisation électronique entre les ions Ti^{3+} et Ti^{4+} , comme dans les matériaux de type Li_xTiS_2 (comportement semi-métallique) peut également sous-tendre ce phénomène.

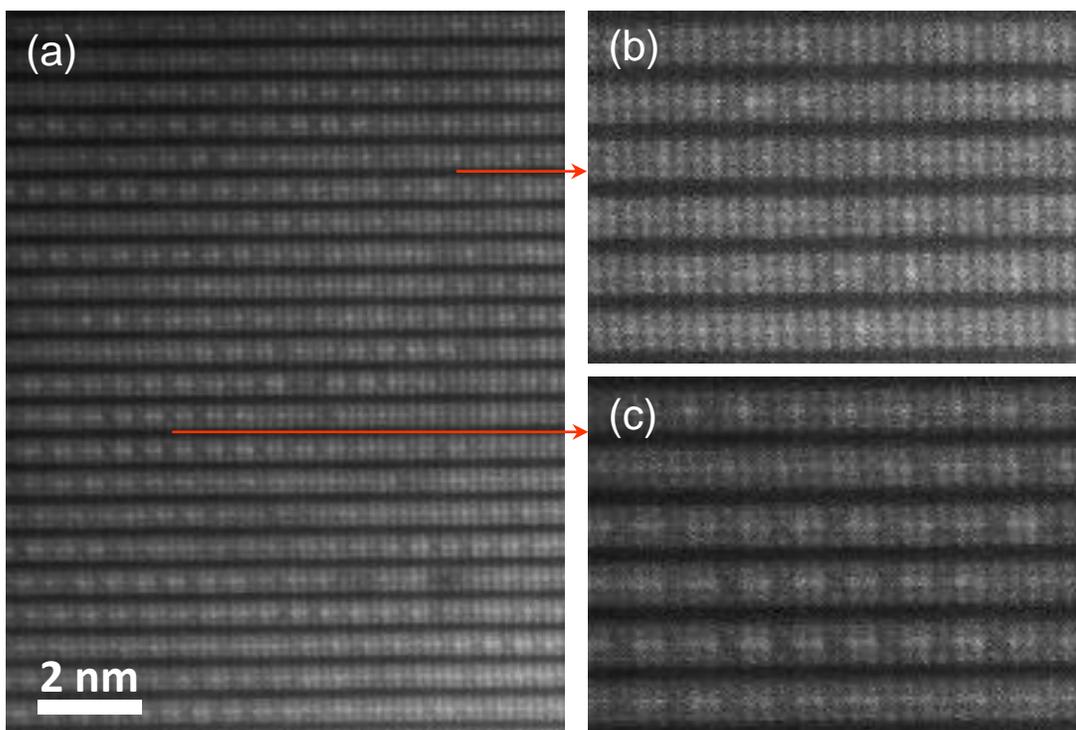


Figure V-18: (a) Image HAADF-HRSTEM de la particule de $\text{Li}[\text{Li}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}]\text{S}_2$ montrant deux zones: (b) une zone complètement désorganisée et (c) une zone très organisée selon l'ordre $-(\text{Li}-\text{Ti}-\text{Ti})-$

V.C.3. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($0 \leq t \leq 0,29$) a été évalué en électrolyte liquide suivant protocole expérimental rigoureusement identique à celui mis en place pour Li_2TiS_3 .

V.C.3.a. Cyclage galvanostatique

V.C.3.a.i. Mécanisme électrochimique

Pour ces caractérisations, nous nous sommes plus longuement intéressés au comportement des matériaux de la solution solide dont la concentration en lithium était la plus grande, *i.e.* $\text{Li}_{1+t}\text{Ti}_{1-t}\text{S}_2$ avec $t = 0,17 ; 0,20 ; 0,25$ et $0,29$. Les autres matériaux à plus faible teneur en lithium ($t = 0,08$ et $0,04$) ont également été caractérisés mais ces composés apparaissent bien moins stables en cyclage. L'élucidation de ce phénomène, une étude à part entière, n'a pas encore pu être réalisée.

Contrairement à Li_2TiS_3 , près de 1,1 ions Li^+ par unité formulaire ont pu être extraits de la structure de ces composés (Figure V-19). Ainsi, la capacité en première charge de ces sulfures lamellaires surlithiés presque totalement désintercalés est très intéressante. Celle-ci reste cependant très légèrement inférieure à la capacité théorique attendue qui correspond à la désintercalation de $(1+t)$ ions Li^+ par $\text{Li}_{1+t}\text{Ti}_{1-t}\text{S}_2$. Cela prouve malgré tout qu'une partie importante du lithium peut être extraite du feuillet $[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$.

Il est à noter qu'avant toute oxydation du matériau, une décharge initiale a été réalisée. Celle-ci a permis pour tous les composés d'insérer du lithium en faible quantité. Cela montre que les matériaux et notamment les ions Ti^{3+} sont partiellement oxydés par l'électrolyte, ce qui crée des lacunes avant le cyclage. La réactivité du Ti^{3+} vis-à-vis de l'électrolyte a également été mise en évidence pour les matériaux de type $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [45, 46]. Les courbes de cyclage, réalisées à un régime lent de C/50, montrent en première charge un comportement très spécifique en deux étapes. Entre 2,3 V vs Li^+/Li et 2,6 V vs Li^+/Li , une première étape en pente douce est observée ; suivie par un plateau remarquable à 2,8 V vs Li^+/Li . Connaissant le mécanisme d'intercalation du lithium dans TiS_2 [9], ce résultat suggère que le Ti^{3+} est initialement oxydé en Ti^{4+} au cours de la première étape. S'ensuit l'oxydation des ions sulfures S^{2-} en paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ sur le plateau à haut potentiel, comme décrit pour Li_2TiS_3 . Cette analyse s'appuie également sur la longueur relative

de l'étape à bas potentiel qui est directement proportionnelle au taux de Ti^{3+} initialement présent dans le matériau. Plus la proportion de Ti^{3+} est grande, plus cette partie représente une fraction importante de la capacité chargée.

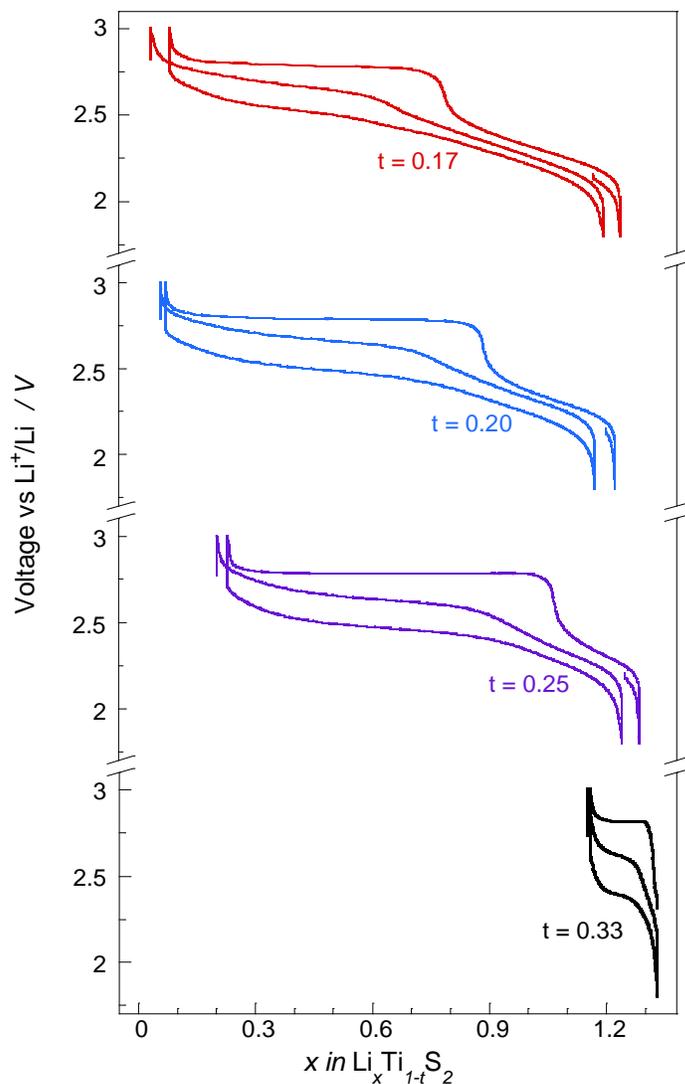


Figure V-19: Comparaison des comportements électrochimiques des matériaux surlithiés de sulfures lamellaires cyclés en pile bouton à un régime de C/50

Les analyses XPS sur le matériau $\text{Li}_{1,25}\text{Ti}_{0,75}\text{S}_2$ partiellement ou totalement désintercalé (Figure V-20 et Tableau V-7) ont permis de confirmer ce mécanisme électrochimique. Elles montrent très clairement que les ions sulfures S^{2-} sont oxydés uniquement à partir de 2,6 V vs Li^+/Li essentiellement sur le plateau à 2,8 V vs Li^+/Li . En fin de charge, en considérant qu'il reste environ 0,15 ions Li^+ par unité formulaire, la distribution d'espèces suivante peut être formulée : $\text{Li}_{0,15}[\square_{0,25}(\text{Ti}^{4+})_{0,75}](\text{S}^{2-})_{1,15}(\{\text{S}_2\}^{2-})_{0,425}$ avec un feuillet de métal entièrement désintercalé.

L'hypothèse est faite que les paires disulfures (S_2)²⁻ sont localisées autour des lacunes de lithium, puisque c'est l'absence de liaison chimique Li-S qui déclenche l'oxydation des espèces sulfurées. Cette observation s'accorde parfaitement avec les récentes publications sur les oxydes lamellaires surlithiés [47]. Comme pour Li_2TiS_3 , l'analyse des pics de cœur du titane n'a pas été possible étant donné la forte réactivité du Ti^{3+} avec l'électrolyte.

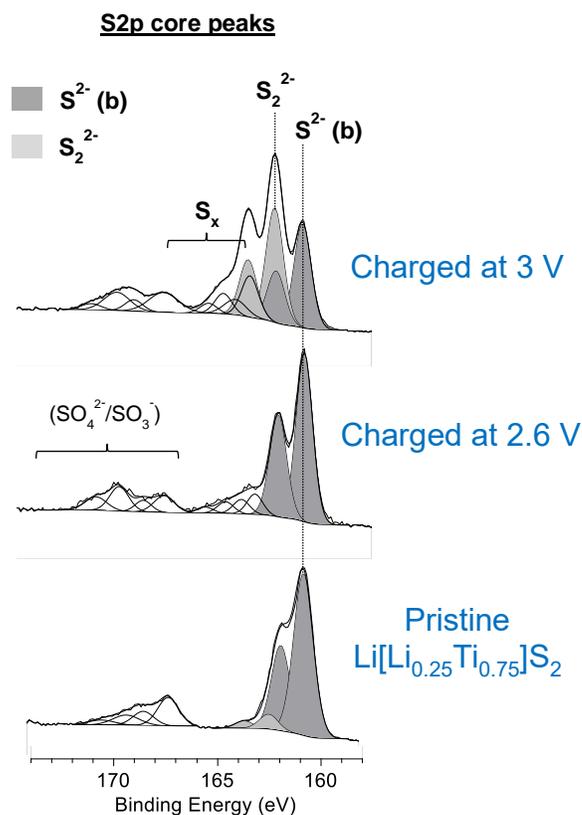


Figure V-20: Analyses XPS ex situ du matériau $Li_{1,25}Ti_{0,75}S_2$ à différents états de charge.

$Li[Li_{0,25}Ti_{0,75}]S_2$		$Li[Li_{0,25}Ti_{0,75}]S_2$ charged at 2.6 V		$Li[Li_{0,25}Ti_{0,75}]S_2$ charged at 3 V		Assignment
B.E. (FWHM) / eV	Rel. %	B.E. (FWHM) / eV	Rel. %	B.E. (FWHM) / eV	Rel. %	
160.9 (1.1) – 162.0 (1.0)	73	161.0 (0.9) – 162.2 (0.9)	67	161.1 (0.9) – 162.3 (0.9)	32	$S^{2-}(b)$
162.5 (1.0) – 163.7 (1.0)	6	163.0 (0.8) – 164.2 (0.9)	14	162.4 (0.9) – 163.6 (0.9)	33	S_2^{2-}
		163.8 (0.9) – 165.1 (0.9)	19	163.1 (0.9) – 164.3 (0.9)	18	S_x
	21			164.0 (1.2) – 165.2 (0.9)	17	(SO_4^{2-}/SO_3^-)

Tableau V-7: Energies de liaison, pourcentages relatifs et attributions des différentes composantes du spectre de cœur S2p dans le matériau $Li[Li_{0,25}Ti_{0,75}]S_2$ initial et chargé à 2,6 V vs Li^+/Li et à 2,8 V vs Li^+/Li .

En première décharge, pour tous les matériaux surlithiés, une capacité d'environ 240 mAh.g^{-1} est atteinte. Plus remarquablement encore, la réduction ne met en évidence aucune capacité irréversible ou presque. Il s'agit là d'une différence notable avec les observations faites pour les oxydes lamellaires surlithiés. En effet, pour ces derniers l'oxydation des ions O^{2-} , très difficile à haut potentiel, conduit à une évolution de la répartition des espèces oxygénées en surface avec, la plupart du temps, un départ d'oxygène de la structure qui par réaction avec l'électrolyte donne du CO_2 [48, 49]. Dans le cas des sulfures toutefois, l'oxydation en paires disulfures très stables à $2,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ est beaucoup plus facile. De fait, il n'y a aucune tendance à former des chaînes polysulfures par le mécanisme navette ou même du S^0 comme dans les accumulateurs Li/S . Ainsi, la première charge se fait sans perte de soufre ce qui permet d'éviter la densification en surface des particules de matière active. On remarque en seconde charge que le point d'inflexion correspondant à la succession des deux étapes électrochimiques (Ti ou S) n'est pas tout à fait situé au même endroit qu'en première charge. Cependant, comme pour Li_2TiS_3 , il est possible que cela soit le résultat d'une première réduction préférentielle des ions Ti^{4+} plus favorable que celle des paires disulfures en première décharge à bas potentiel. Dans ce cas, la proportion relative de Ti^{3+} s'accroît dans le matériau déchargé et l'étape entre $2,3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ et $2,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ représente par la suite une capacité plus importante en charge. Ces caractérisations montrent que la présence de Ti^{3+} est indispensable à la propagation de la réaction électrochimique jusqu'au cœur des particules de matériaux actifs.

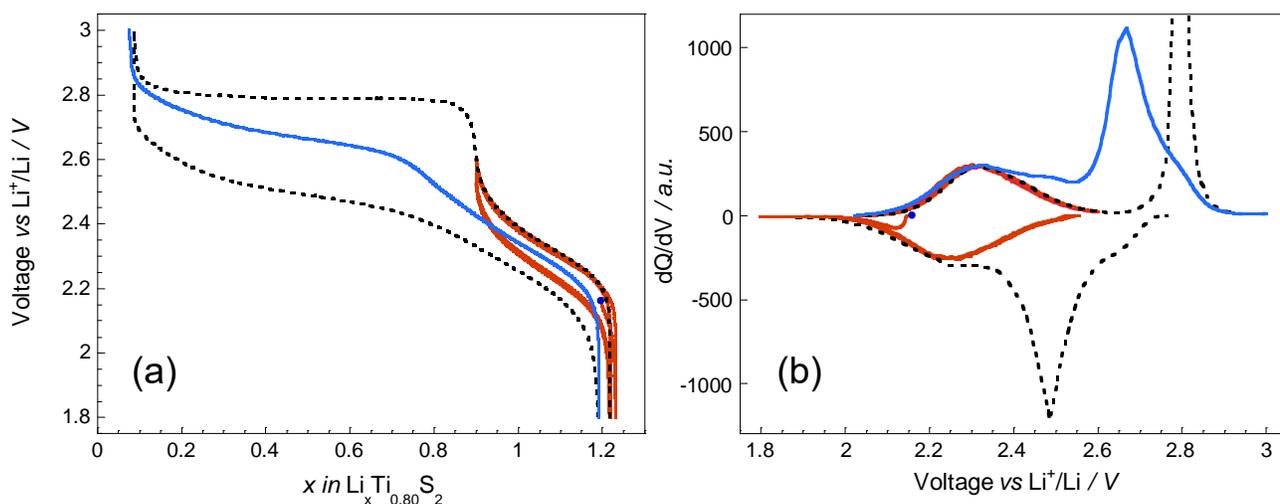


Figure V-21: (a) Cyclage du matériau $\text{Li}_{1,20}\text{Ti}_{0,80}\text{S}_2$ avec quatre cycles dans le domaine de potentiel $1,6\text{-}2,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (en orange), puis deux charges et une décharge dans la zone $1,6\text{-}3,0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. (b) Courbes dQ/dV correspondantes.

Afin de mieux comprendre, le recouvrement des réactions électrochimiques imputables à chaque espèce électroactive, un cyclage spécifique a été mené sur le matériau $\text{Li}_{1,20}\text{Ti}_{0,80}\text{S}_2$ (Figure V-21). Après une décharge préliminaire, celui-ci a subi quatre cycles dans la zone de potentiel [1,8 ; 2,6] V vs Li^+/Li , correspondant à la seule activité du couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Dans ce domaine de potentiel, le matériau montre une parfaite réversibilité des processus électrochimiques sans aucune perte de capacité. Le matériau a ensuite été cyclé dans le domaine élargi de potentiel [1,8 ; 3,0] V vs Li^+/Li , incluant le plateau lors d'une première charge totale. La première décharge décrit alors une forme classique en S, avec un recouvrement entre les étapes dues au titane Ti^{4+} et au soufre $(\text{S}_2)^{2-}$. A l'endroit de ce recouvrement est susceptible de se produire la réduction préférentielle du Ti^{4+} en Ti^{3+} au lieu de la réduction totale des paires disulfures $(\text{S}_2)^{2-}$ stables en ions sulfures S^{2-} . Ce résultat montre qu'il est relativement difficile d'oxyder les ions sulfures S^{2-} en première charge ; en effet, quand tous les ions Ti^{3+} sont oxydés, la conductivité électronique décroît menant à une grande polarisation. Les oxydations suivantes du matériau sont facilitées par la plus grande proportion de Ti^{3+} dans celui-ci et la présence conjointe de paires disulfures et d'ions sulfures.

Pour finir, on remarquera la très forte similarité dans la forme de la courbe de cyclage galvanostatique de ces matériaux avec d'autres composés très proches reportés dans la littérature. En particulier la phase 3R-LiTiS_2 n'est pas stable en charge lorsque le lithium était extrait de la structure [50]. Un saut de potentiel est alors observé à $\approx 2,8$ V vs Li^+/Li . Celui-ci est, dans ce cas, attribué à une transition de phase irréversible due à la réorganisation du sous-réseau de soufre qui adopte une structure de type O1. Nous avons dans notre cas confirmé par diffraction des rayons X *ex situ* que les matériaux sont stables en cyclage et que le saut de potentiel observé à 2,8 V vs Li^+/Li n'est pas relié à une réorganisation structurale mais bien à l'activité des espèces soufrées. Bien que la structure soit moins bien définie à cause du broyage électrochimique, l'empilement de type O3 (avec une maille indexée dans le groupe d'espace $R-3m$) est conservé pour le matériau $\text{Li}[\text{Li}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}]\text{S}_2$ chargé à 3 V vs Li^+/Li (Figure V-22).

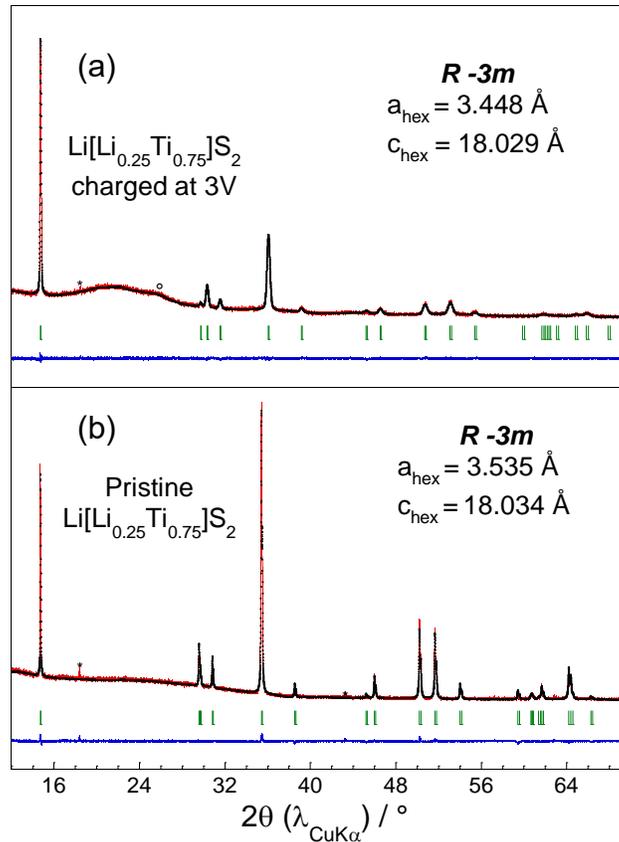


Figure V-22: Comparaison des diffractogrammes du matériau Li_{1,25}Ti_{0,75}S₂ à l'état initial et chargé à 3 V vs Li⁺/Li. En rouge : les intensités observées, en noir : les intensités calculées et en bleu la différence $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$.

V.C.3.a.ii. Cyclage prolongé

Le cyclage prolongé des matériaux Li[Li_tTi_{1-t}]S₂ en Figure V-23, montre une meilleure rétention de capacité pour les matériaux dont le taux de lithium (dans les feuillets cationiques) est le plus élevé. Les caractérisations électrochimiques menées sur le composé Li_{1,17}Ti_{0,83}S₂ prouvent que la perte de capacité est directement corrélée à une diminution du potentiel moyen en décharge (Figure V-24a). On remarque aussi que plus la concentration *t* augmente, moins le potentiel moyen en décharge a tendance à diminuer au cours d'un cyclage prolongé (Figure V-24.c.d.e.f). Pour le moment, aucune explication n'a pu être avancée quant à l'origine de ce phénomène. Est-ce la plus grande concentration de paires disulfures en fin de décharge dans les matériaux riches en lithium qui permet de stabiliser la structure ? On observe également pour le composé Li_{1,17}Ti_{0,83}S₂ un mécanisme électrochimique en décharge beaucoup plus complexe que pour les autres compositions de sulfures de titane lamellaires surlithiés (Figure V-24.b). L'hypothèse généralement évoquée pour les oxydes d'une évolution de la structure en surface des particules n'a pas pu être vérifiée ici par manque de temps.

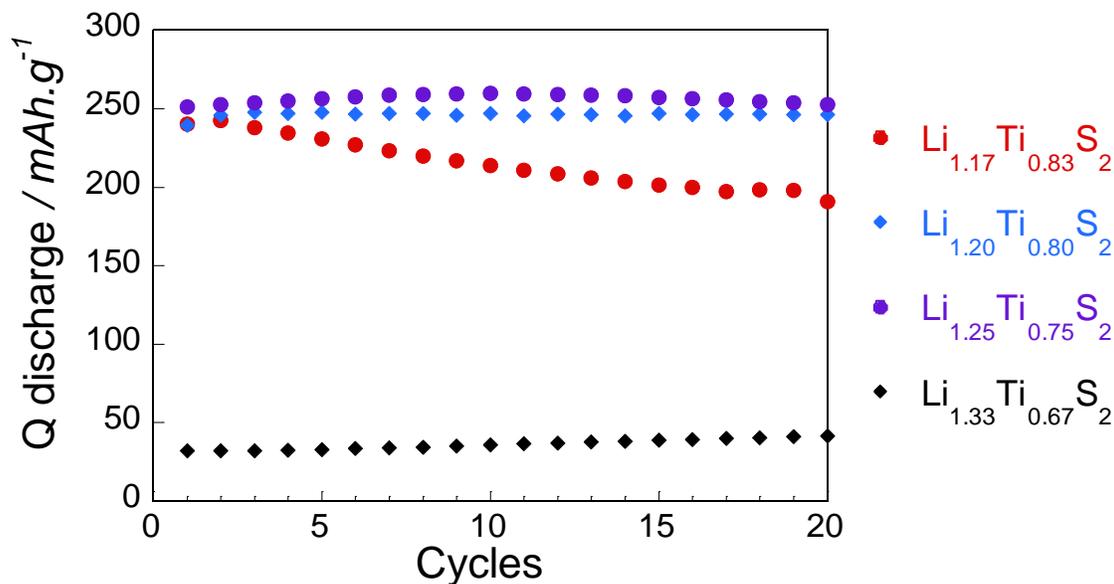


Figure V-23: Evolution de la capacité en cyclage au régime de C/50 des sulfures de titane lamellaires surlithiés en fonction du nombre de cycles sur les 20 premiers cycles. En violet : $\text{Li}_{1,25}\text{Ti}_{0,75}\text{S}_2$; en bleu : $\text{Li}_{1,20}\text{Ti}_{0,80}\text{S}_2$; en rouge: $\text{Li}_{1,17}\text{Ti}_{0,83}\text{S}_2$; en noir Li_2TiS_3

Pour les compositions $t \geq 0,20$, on observe la présence d'un phénomène d'activation important. La stabilisation à la capacité maximale apparaît alors d'autant plus retardée que le taux de Ti^{3+} initialement présent dans le matériau est faible. Cette activation semble provenir de l'oxydation des ions sulfures en paires disulfures à haut potentiel (cf. plateau en première charge). Ce phénomène est visible sur la Figure V-21b, montrant la courbe dérivée dQ/dV pour le matériau $\text{Li}_{1,20}\text{Ti}_{0,80}\text{S}_2$. On constate sur celle-ci la présence d'un épaulement sur la courbe dQ/dV à 2,75 V vs Li^+/Li lors de la seconde charge, qui correspond à une capacité chargée supplémentaire au deuxième cycle.

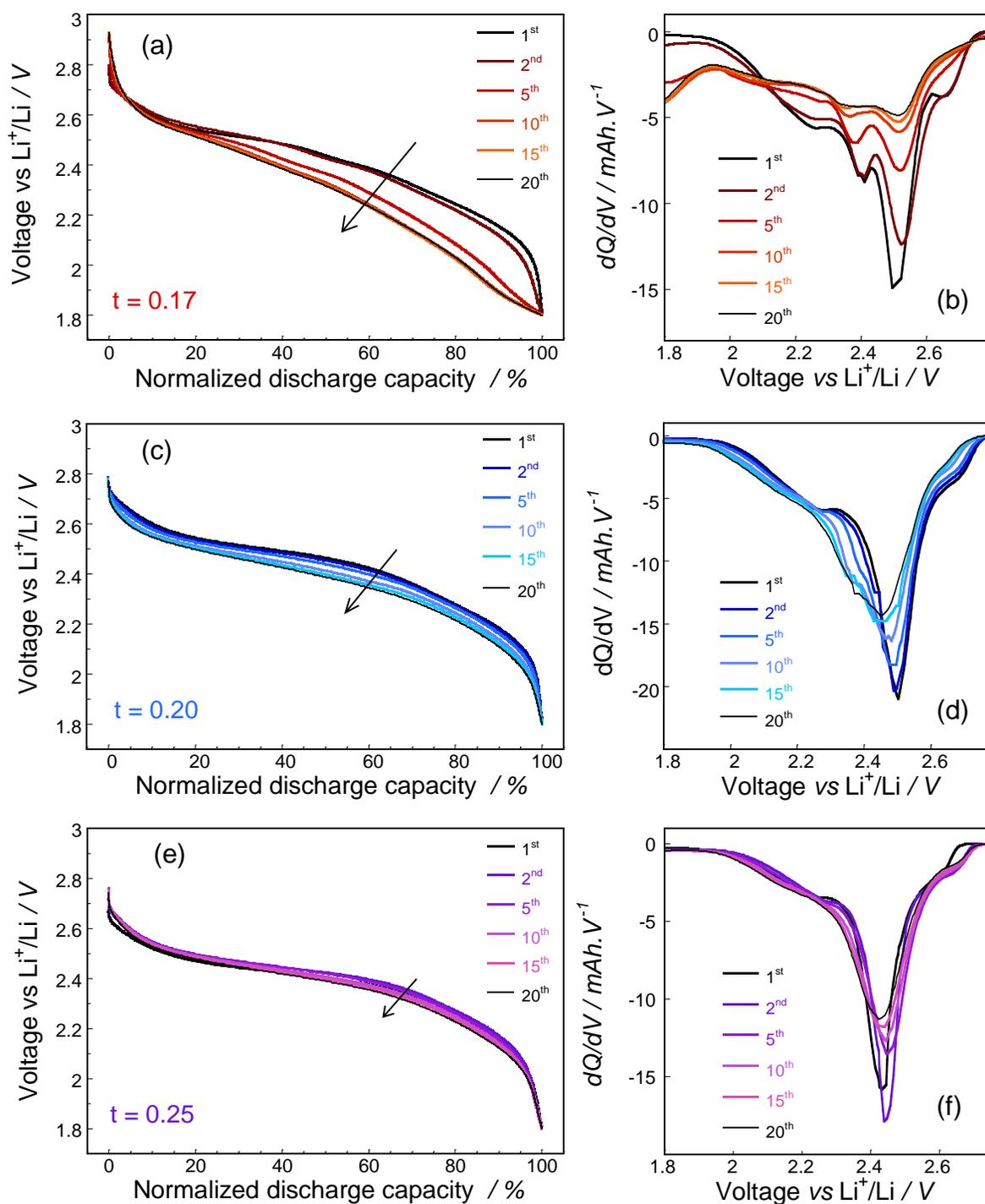


Figure V-24: (a,c,e) Courbes normalisées de décharge des composés $\text{Li}_{1+t}\text{Ti}_{1-t}\text{S}_2$ ($t = 0,17; 0,20; 0,25$). (b, d, f) Courbes dQ/dV correspondantes.

V.C.3.a.iii. Cas du $Li_{1,29}Ti_{0,71}S_2$

Le matériau de composition $Li_{1,29}Ti_{0,71}S_2$ ($t = 0,29$) présente plusieurs caractéristiques exacerbées parmi tous les matériaux de sulfures de titane surlithiés étudiés, en particulier :

- Une très forte activation au cours des 50 premiers cycles. La capacité durant ce phénomène transitoire passe de 180 mAh.g^{-1} en première décharge à plus de 265 mAh.g^{-1} au 50^{ème} cycle (Figure V-25).
- Une évolution des processus à la charge. Le pic à 2,6-2,8 V vs Li^+/Li qui disparaît progressivement peut être assimilé à un résidu du plateau à haut potentiel en première charge qui n'aurait pas été 'activé'. De plus, la polarisation diminue de manière très importante au cours des cycles.
- Une diminution du potentiel moyen en décharge presque totalement inhibée.

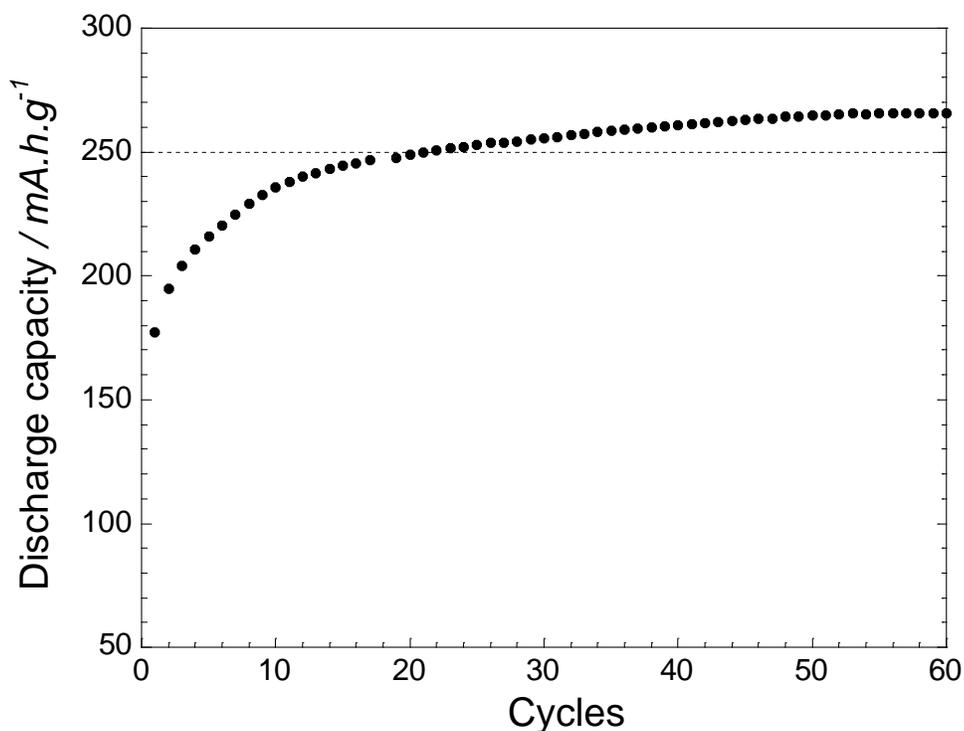


Figure V-25: Evolution de la capacité de $Li_{1,29}Ti_{0,71}S_2$ en cyclage à un régime de C/50

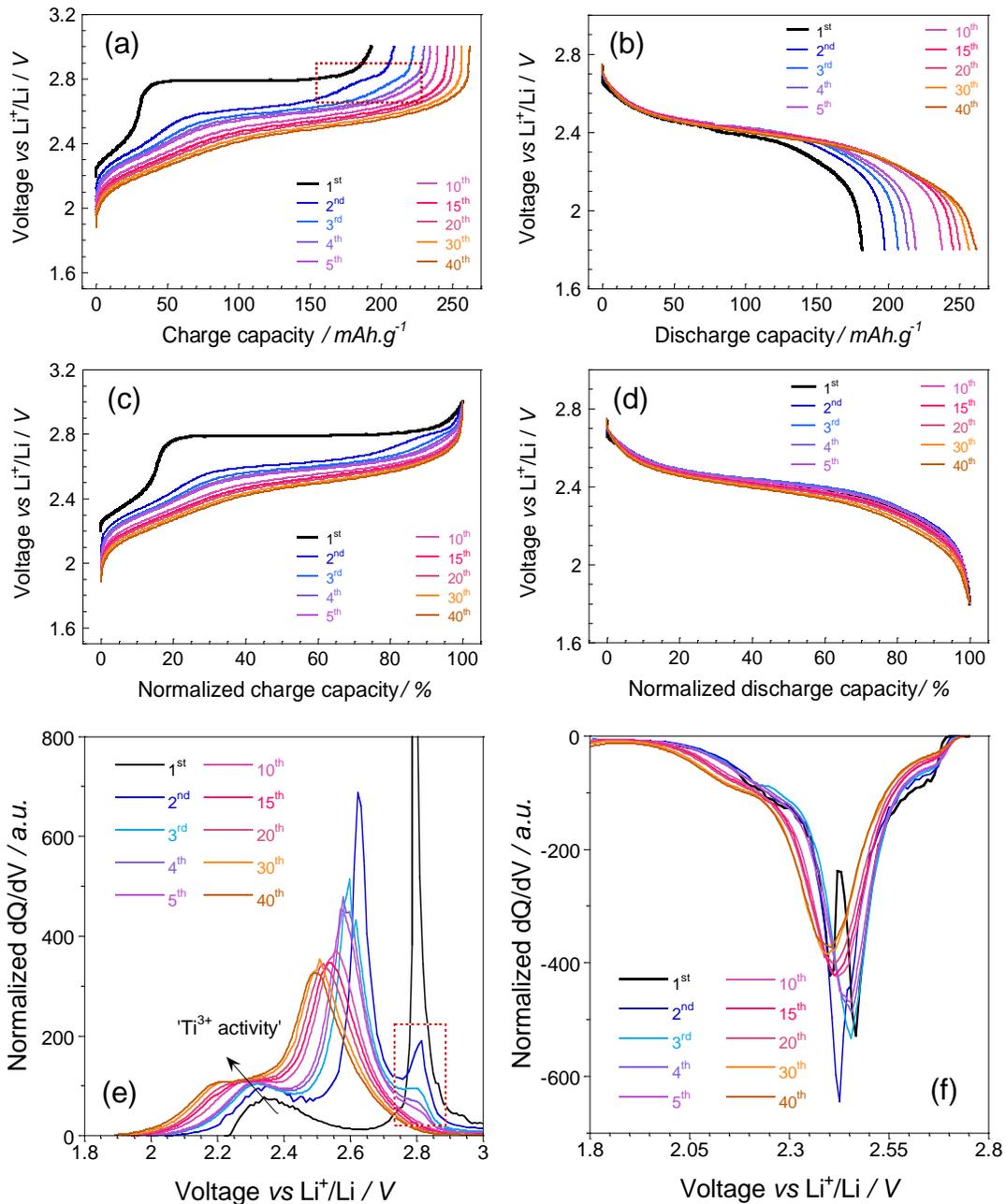


Figure V-26: Caractérisations électrochimiques du matériau $\text{Li}_{1.29}\text{Ti}_{0.71}\text{S}_2$ à courant constant (C/50). (a),(b) Capacités massiques en fonction du potentiel en charge et en décharge selon le nombre de cycles subis. (c),(d) Capacités normalisées. (e),(f) Courbes dQ/dV en fonction du potentiel correspondantes.

Ces observations sont à mettre en parallèle avec la structure du matériau. En effet, ce dernier est le plus proche en termes de composition du matériau Li_2TiS_3 . Il contient donc avant cyclage une très forte proportion d'ions Ti^{4+} et donc une faible concentration d'ions Ti^{3+} dont on sait, grâce à l'étude des autres sulfures surlithiés, qu'ils sont nécessaires à l'activation des processus électrochimiques. Enfin, il s'agit du seul matériau pour lequel la diffraction des rayons X (au laboratoire)

révèle un ordre partiel Li/Ti dans le feuillet à relativement longue distance (Figure V-13). Le matériau $\text{Li}_{1,29}\text{Ti}_{0,71}\text{S}_2$ est donc constitué de domaines de type Li_2TiS_3 en forte proportion entourés de parties du cristal plus désordonnées. Pour cette composition ($t = 0,29$), la taille des domaines ordonnés est plus importante d'après les analyses pas diffraction des rayons X.

Initialement, la présence en faible proportion de Ti^{3+} sert à la propagation de la réaction de désintercalation du lithium dans le matériau en première charge. Cependant, les domaines de type Li_2TiS_3 de grande taille et présentant une faible conductivité restent majoritairement inactifs. La capacité chargée est alors de seulement 180 mAh.g^{-1} . Au cours de la première décharge, le taux de Ti^{3+} augmente dans le matériau lithié, selon un mécanisme similaire à celui décrit pour Li_2TiS_3 . La présence de Ti^{3+} en plus grande quantité dans le matériau permet d'atteindre des profondeurs de charge plus importante aux cycles suivants en « débloquant » le lithium contenu dans les domaines de type Li_2TiS_3 .

Conclusion

Les matériaux lithiés de sulfures de titane, *a priori* destinés à des applications pour des microbatteries en couches minces, se sont avérés être des sujets d'étude extrêmement intéressants dans leur état massif. La principale découverte provient du matériau Li_2TiS_3 isostructural à Li_2MnO_3 . Ces deux matériaux disposent de caractéristiques très similaires, ce sont des phases lamellaires présentant une symétrie trigonale et cristallisant dans le groupe d'espace $C2/m$. Li_2TiS_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{S}_2$) présente également de nombreuses fautes d'empilements. En particulier, ce matériau a permis la description d'une toute nouvelle famille de composés surlithiés de sulfures de titane lamellaires appartenant au système $\text{LiTiS}_2\text{-Li}_2\text{TiS}_3$.

Les matériaux surlithiés $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ arborent un comportement électrochimique très comparable à celui de leurs analogues oxydes $\text{Li}[\text{Li}_t\text{M}_{1-t}]\text{O}_2$ ($M = \text{Mn, Ni, Co, Al, Ti...}$) :

- Une étape d'activation en première charge.
- Une participation des anions aux processus d'oxydation.
- Une capacité réversible très importante allant jusqu'à 265 mAh.g^{-1} au 50^{ème} cycle.

L'étude du comportement électrochimique de ces derniers est facilitée par la forte covalence de la liaison Ti-S. Les réactions électrochimiques se déroulent à un potentiel modéré ce qui permet une meilleure stabilité des électrolytes liquides utilisés comparativement aux oxydes. De plus, la grande stabilité des paires disulfures formées en cyclage prévient la réactivité du matériau avec l'électrolyte (dissolution de polysulfures). Les caractéristiques de ces sulfures de titane lamellaires permettent donc d'éviter l'instabilité observée dans le cas des oxydes, *i.e.* la densification de la surface des particules à l'origine de pertes de capacité en cyclage provoquées par la diminution du potentiel moyen d'intercalation du lithium. De plus, la présence d'un seul cation de métal de transition permet d'attribuer plus aisément l'origine de chaque phénomène au cours des mécanismes d'intercalation et de désintercalation du lithium. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux met en évidence une évolution des processus rédox au cours du cyclage. Les composés semblent devenir de plus en plus conducteurs grâce à la participation croissante du couple Ti^{4+}/Ti^{3+} . Une caractérisation plus quantitative est désormais nécessaire ; l'emploi d'une technique telle que la spectroscopie d'absorption des rayons X au synchrotron semble adaptée à l'étude de ces composés.

La description de cette nouvelle famille de matériaux $Li[Li_tTi_{1-t}]S_2$ pourrait permettre dans le futur d'apporter de nouveaux éléments quant à la compréhension du comportement des oxydes lamellaires surlithiés.

Références

- [1] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 10289-10296.
- [2] M.H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, D. Gonbeau, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 1529-1537.
- [3] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, **484** (2005) 113-123.
- [4] F. Le Cras, B. Pecquenard, V. Dubois, V.-P. Phan, D. Guy-Bouyssou, *Advanced Energy Materials*, **5** (2015) 1-10.
- [5] M.S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 363-372.
- [6] M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 315-320.
- [7] J. Rouxel, *Chem. Eur. J.*, **2** (1996).
- [8] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Materials Research Bulletin*, **9** (1974) 191-197.
- [9] M.S. Whittingham, *Prog. Solid St. Chem.*, **12** (1978) 41-99.
- [10] S. R.D., *Structure and bonding in crystals*, **Vol. II** (1981).
- [11] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica B+C*, **99** (1980) 81-85.
- [12] S. Nakhal, M. Lerch, J. Koopman, M.M. Islam, T. Bredow, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **639** (2013) 2822-2825.
- [13] D. Wiedemann, S. Nakhal, A. Senyshyn, T. Bredow, M. Lerch, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **229** (2015).
- [14] Z. Zhang, C. Dong, C. Guan, L. Yang, X. Luo, A. Li, *Materials Research Bulletin*, **61** (2015) 499-503.
- [15] M.H. Rossouw, D.C. Liles, M.M. Thackeray, *Journal of Solid State Chemistry*, **104** (1993) 464-466.
- [16] M.H. Rossouw, M.M. Thackeray, *Materials Research Bulletin*, **26** (1991) 463-473.
- [17] H. Yu, H. Zhou, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **4** (2013) 1268-1280.
- [18] M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney, *Journal of Materials Chemistry*, **17** (2007) 3112.
- [19] P. Strobel, B. Lambert-Andron, *Journal of Solid State Chemistry*, **75** (1988) 90-98.
- [20] A.D. Robertson, P.G. Bruce, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 1984-1992.
- [21] Y. Denis, K. Yanagida, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (2011) A1015-A1022.
- [22] Y. Denis, K. Yanagida, Y. Kato, H. Nakamura, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) A417-A424.
- [23] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill, *Chemistry of Materials*, **21** (2009) 4216-4222.
- [24] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill, *Solid State Ionics*, **180** (2010) 1652-1659.
- [25] C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, C. Delmas, F. Weill, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 75-83.
- [26] H. Koga, L. Croguennec, M. Menetrier, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill, C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society*, **160** (2013) A786-A792.
- [27] J.A. Brant, D.M. Massi, N.A.W. Holzwarth, J.H. MacNeil, A.P. Douvalis, T. Bakas, S.W. Martin, M.D. Gross, J.A. Aitken, *Chemistry of Materials*, **27** (2015) 189-196.
- [28] Lissner, F., Schleid, T., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **625**, 195-196
- [29] Masuda, H., Fujino, T., Sato, N., Yamada, K., & Wakeshima, M., *Journal of alloys and compounds*, **284** (1999) 117-123
- [30] A. Sakuda, T. Takeuchi, K. Okamura, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *Scientific reports*, **4** (2014) 4883.
- [31] M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, J. Canales-Vázquez, Y. Laligant, P. Lacorre, M.R. Palacín, *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 414-420.

- [32] G. Lang, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **348** (1966) 246-256.
- [33] J. Bréger, M. Jiang, N. Dupré, Y.S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder, C.P. Grey, *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 2575-2585.
- [34] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dörfler, J. Tübke, M. Hoffmann, H. Althues, S. Kaskel, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) A1205-A1214.
- [35] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, *Journal of Power Sources*, **236** (2013) 250-258.
- [36] M. Sathiya, A.M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, M. Saubanère, M.L. Doublet, H. Vezin, C.P. Laisa, A.S. Prakash, D. Gonbeau, G. VanTendeloo, J.M. Tarascon, *Nature materials*, **14** (2014) 230-238.
- [37] M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature materials*, **12** (2013) 827-835.
- [38] S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *Journal of alloys and compounds*, **178** (1992) 253-283.
- [39] P. Moreau, G. Ouvrard, P. Gressier, P. Ganal, J. Rouxel, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1996) 1117 - 1122
- [40] M.B. Dines, *Materials Research Bulletin*, **10** (1975) 287-291.
- [41] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Nature*, **381** (1996) 499-500.
- [42] F. Capitaine, P. Gravereau, C. Delmas, *Solid State Ionics*, **89** (1996) 197-202.
- [43] R. R. Chianelli, J.C. Scanlon, A.H. Thompson, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 1379-1382.
- [44] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F.o. Colin, E. Canévet, L. Daniel, S.b. Patoux, *Chemistry of Materials*, **24** (2012) 3558-3566.
- [45] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, H. Martinez, *Journal of Power Sources*, **318** (2016) 291-301.
- [46] X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H.-C. Chiu, H. Li, G.P. Demopoulos, L. Chen, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 1581-1586.
- [47] D.-H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S. Kang, G. Ceder, *Nature Chemistry*, (2016).
- [48] A.R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C.S. Johnson, S.-H. Kang, M.M. Thackeray, P.G. Bruce, *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006) 8694-8698.
- [49] F. La Mantia, F. Rosciano, N. Tran, P. Novák, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) A823-A827.
- [50] K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, *Journal of Power Sources*, **26** (1989) 301-306.

Conclusion générale

Les microbatteries tout-solide au lithium sont une réponse à la demande en microsources d'énergies embarquées pour alimenter des dispositifs de microélectronique. Alors que les technologies les plus avancées basées sur l'empilement LiCoO_2 / LiPON / Li sont d'ores et déjà commercialisées, le marché de l'électronique en perpétuelle évolution fait émerger de nouveaux critères de performances pour les microbatteries. Les composants électroniques que celles-ci sont destinées à fournir en énergie ont vu leur tension d'alimentation drastiquement chuté avec l'introduction des architectures CMOS. Désormais, un potentiel de fonctionnement d'environ 1,5 V est attendu. Dans le même temps, le besoin croissant d'autonomie pour les systèmes portables implique d'augmenter la capacité volumique des matériaux actifs afin de stocker plus d'énergie dans le même espace. Il est donc nécessaire de proposer, pour les futures générations de microbatteries, de nouveaux matériaux répondant à ces exigences.

L'objectif principal de ma thèse était de proposer de nouveaux matériaux d'électrode positive à forte capacité volumique pour microbatteries au lithium fonctionnant à 1,5 V. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur des matériaux d'électrode positive en rupture avec les composés traditionnellement intégrés dans les microbatteries. Cette démarche exploratoire a été exclusivement consacrée à l'étude de composés pouvant échanger plus d'un ion lithium par groupement formulaire. Notre choix s'est porté sur les sulfures de métaux de transition, en particulier les sulfures de fer, réagissant avec le lithium selon un mécanisme de conversion.

La stratégie mise en œuvre pour réaliser cette étude a été très systématique. Dans un premier temps, une cible a été préparée par pressage uniaxial ou par SPS (Spark Plasma Sintering). Les matériaux ont été déposés à partir de cette cible sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique non réactive. Les conditions de dépôt ont été optimisées et les propriétés physico-chimiques des films ont été analysées. Notons que la plupart des couches minces de sulfures ont été obtenues cristallisées sans chauffage intentionnel du substrat. L'aptitude de ces couches minces à insérer du lithium a tout d'abord été évaluée en électrolyte liquide. Malgré une mauvaise cyclabilité due à une réactivité exacerbée des espèces de type polysulfures dans ces électrolytes, toutes les couches minces ont pu réagir réversiblement avec le lithium. Finalement ces

sulfures ont été intégrés en microbatteries tout-solide au lithium et leur comportement électrochimique a été étudié de manière approfondie.

En premier lieu, la pyrite de fer FeS_2 a été étudiée car il s'agit du matériau présentant la capacité volumique la plus importante parmi tous les sulfures de fer ($435 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). Nous avons reporté pour les microbatteries $\text{FeS}_2 / \text{LiPON} / \text{Li}$, une capacité d'environ $300 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, près de 5 fois supérieure à celle de LiCoO_2 , se maintenant sur plus de 800 cycles. Il a été montré qu'un cyclage prolongé impliquant uniquement la réaction de conversion du fer dans la fenêtre de potentiel [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li était néfaste à la rétention de capacité tandis que la capacité n'est pas affectée lors d'un cyclage à haut potentiel sur la fenêtre [1,5 ; 3,5] V vs Li^+/Li où seule l'activité du soufre est impliquée. Ce phénomène à bas potentiel trouve son origine, d'après nos interprétations, dans une évolution de la distribution des phases en présence (Li_2S et Fe^0) en fin de réduction. Une augmentation de la taille des domaines du fer est suspectée, ce qui diminue la percolation du matériau et est liée à une moins bonne réversibilité des processus électrochimiques dans cette fenêtre de potentiel.

Ces résultats nous ont orientés vers l'étude d'un sulfure de fer dérivé de la pyrite : le mélange $\text{FeS}_2:\text{TiS}_2$ (75:25). Les couches minces de ce matériau, de composition $\text{Fe}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}\text{O}_{0,29}\text{S}_{1,23}$, ont montré une excellente stabilité en cyclage, avec une capacité d'environ $250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ sur près de 800 cycles au régime de 1C. Cyclé de la même manière que FeS_2 sur la fenêtre [0,5 ; 2,1] V vs Li^+/Li , une meilleure rétention de capacité a été obtenue. Cependant, il nous a été difficile de relier directement ce meilleur comportement, comparé à celui de FeS_2 , à la présence dans le matériau d'un conducteur mixte (TiOS). En effet, nous avons émis l'hypothèse qu'une augmentation de la fraction volumique de nanoparticules métalliques (Fe^0) en fin de réduction pouvait améliorer la réversibilité des réactions électrochimiques. Cette observation nous a ainsi conduits à étudier l'influence de la proportion de soufre (ou de métal) dans le matériau d'électrode sur la cyclabilité des microbatteries à bas potentiel dans le domaine d'activité du mécanisme de conversion.

Finalement, les monosulfures de fer (FeS), de cobalt (CoS) et de nickel (NiS) ont été étudiés car ce sont les matériaux présentant la plus faible concentration de soufre. CoS et NiS montrent une faible cyclabilité en configuration tout-solide, tandis que le comportement électrochimique de FeS est excellent avec une capacité d'environ $160 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ qui se maintient sur plus de 500

cycles. Ces études ont permis de mettre en évidence deux points fondamentaux : d'une part, il est possible de cycliser de façon totalement réversible un matériau à bas potentiel en impliquant uniquement le mécanisme de conversion. Cela a permis de confirmer aussi, en comparant FeS aux autres sulfures de fer testés dans les mêmes conditions, qu'une meilleure cyclabilité peut être attendue pour des matériaux de conversion (sulfures de fer) ayant une faible concentration en anions (soufre). D'autre part, nous pensons que les sulfures de fer présentent en configuration tout-solide des propriétés idéales en termes de géométrie des agrégats de fer pour la réversibilité des réactions. La surface de contact très développée $\text{Fe}^0/\text{Li}_2\text{S}$ favorise la réversibilité de la réaction à la charge.

Ainsi, les sulfures de métaux de transition réagissant avec le lithium par un mécanisme de conversion sont très prometteurs pour une application en tant que matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatterie fonctionnant à 1,5 V. La prochaine étape dans leur développement sera l'obtention de dépôts épais afin d'augmenter la capacité surfacique des microbatteries. Il est aussi indispensable de développer des techniques de caractérisation *ex situ* des matériaux cyclés en microbatteries. En effet, en électrolyte liquide, les analyses d'électrodes cyclées n'ont pas donné de résultats à cause des phénomènes de décollement des matériaux du collecteur ou encore de leur réactivité avec ces mêmes électrolytes. Actuellement, les recherches s'orientent vers une caractérisation des empilements cyclés par FIB-STEM, mais se heurtent à l'obstacle technique du transfert des matériaux sans passage à l'air.

Finalement, dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons étudié de nouveaux matériaux de sulfures lamellaires de titane surlithiés sous forme massive. Ces composés, initialement destinés à des applications sous forme de couches minces en microbatteries Li-ion, ont permis la mise en évidence d'un nouveau composé Li_2TiS_3 isostructural à Li_2MnO_3 . Par analogie avec les oxydes lamellaires surlithiés du système $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$, un nouveau système $\text{LiTiS}_2\text{-Li}_2\text{TiS}_3$ a pu être décrit. Ces matériaux, de formule $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$, présentent un comportement électrochimique très proche de leurs analogues oxydes en permettant la désintercalation du plus d'un ion Li^+ par groupement formulaire grâce à la participation aux mécanismes électrochimiques du titane et des espèces anioniques. Pour certains matériaux à forts taux de lithium dans le feuillet de métal de transition, le comportement électrochimique suggère une évolution des mécanismes d'oxydo-réduction impliqués en cyclage qui s'accompagne d'une activation de la capacité. Une meilleure

conductivité électronique permise par la participation croissante du titane semble être à l'origine de ce phénomène. Cette hypothèse demande à être confirmée par des analyses *in situ*, par exemple, de spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces futures études sur ces sulfures de titane pourraient également apporter de nouveaux éléments dans la compréhension des oxydes lamellaires surlithiés pour le développement d'accumulateurs Li-ion à haute densité d'énergie.

Titre :

Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium

Résumé :

L'industrie microélectronique en perpétuelle évolution impose de nouvelles spécifications pour les futures générations de microbatteries au lithium. Pour ces dispositifs, il est désormais impératif d'améliorer la capacité volumique des matériaux actifs d'électrode positive ainsi que d'abaisser leur tension de fonctionnement aux alentours de 1,5 V. Ce travail propose d'étudier le comportement de sulfures de métaux de transition de formule MS_x ($M = Fe, Co, Ni, Ti ; x = 1, 2$), réagissant vis-à-vis du lithium selon un mécanisme de conversion, à un potentiel adapté à l'application. Déposés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode à effet magnétron, ces sulfures ont été caractérisés en termes de composition, morphologie et structure. Dans la plupart des cas, des films cristallisés avec une incorporation minimale d'oxygène ont été obtenus sans chauffage intentionnel des substrats. L'utilisation d'une configuration en couches minces et d'un électrolyte solide, propres aux microbatteries, permet une bonne réversibilité des réactions ainsi qu'une prévention des réactions parasites généralement observées pour ces sulfures en électrolyte liquide. Une caractérisation fine des propriétés électrochimiques de ces matériaux en microbatterie tout-solide au lithium a donc pu être réalisée, permettant de corrélérer la réversibilité des cycles d'insertion / extraction du lithium avec la nature du cation de métal de transition mais aussi avec la concentration en soufre dans l'électrode.

Mots-clés :

- Microbatterie au lithium
 - Couches minces
 - Electrochimie
 - Mécanisme de conversion
 - Sulfures
 - Lamellaires surlithiés
-

Title :

Synthesis and characterization of transition metal sulfides as high-capacity positive electrode materials for lithium microbatteries

Abstract :

The overgoing evolution of the microelectronics industry implies new specifications when it comes to next generations of lithium microbatteries. It is now of utmost importance for these devices to increase the volumetric capacity of the positive electrode material and bring the working potential down to approximately 1.5 V. Hence, this work is aimed at studying the behavior of transition metal sulfides, of formula MS_x ($M = Fe, Co, Ni ; x = 1, 2$), which react towards lithium through conversion reaction mechanism at an adapted potential. Thin films of these materials, prepared via non-reactive radiofrequency magnetron sputtering were structurally, morphologically and compositionally characterized prior to their integration in microbatteries. In most cases, crystallized films were obtained without any intentional heating of the substrates. Also, very low oxygen incorporation within the deposited materials was observed. Thanks to the combined use of thin film and all-solid-state configuration in the microbatteries, good reversibility of the reactions is allowed and parasitic reactions generally observed for transition metal sulfides electrodes in conventionally used liquid electrolytes cells can be avoided. Thus, deep electrochemical characterizations were successfully conducted on the microbatteries. For these materials, it was shown that the reversibility of the lithium insertion / extraction cycles during operation is directly linked to the nature of the transition metal cation and to the overall sulfur concentration in the electrode material.

Keywords :

- Lithium microbattery
- Thin films
- Electrochemistry
- Conversion mechanism
- Sulfides
- Li-rich layered materials