



Microbatteries lithium(-ion) tout solide pour applications haute température

Quentin Denoyelle

► To cite this version:

Quentin Denoyelle. Microbatteries lithium(-ion) tout solide pour applications haute température. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0007 . tel-03928906

HAL Id: tel-03928906

<https://theses.hal.science/tel-03928906>

Submitted on 8 Jan 2023

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 Quentin DENOYELLE

**MICROBATTERIE LITHIUM(-ION) TOUT SOLIDE POUR
APPLICATIONS A HAUTE TEMPÉRATURE**

Sous la direction de : Brigitte PECQUENARD et Frédéric LE CRAS

Soutenue le 07 janvier 2021

Membres du jury :

Mme Rita BADDOUR-HADJEAN, Directrice de recherche, CNRS - ICMPE	Rapporteuse
Mme Annie PRADEL, Directrice de recherche, CNRS - ICGM	Rapporteuse
M. Mario MAGLIONE, Directeur de recherche, CNRS - ICMCB	Examineur
M. Bernard SIMON, Ingénieur de recherche, SAFT	Examineur
Mme Brigitte PECQUENARD, Professeur, Bordeaux INP	Directrice
M. Frédéric LE CRAS, Ingénieur-Chercheur HDR, CEA LITEN	Directeur

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été rendu possible grâce à l'implication de nombreuses personnes.

J'aimerais en premier lieu remercier le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), par l'intermédiaire de Raphaël Salot, mais aussi l'Agence de l'Innovation de Défense (AID), par l'intermédiaire de Rose-Marie Sauvage, pour la confiance qu'ils m'ont accordée, tout particulièrement à travers le co-financement qui m'a été attribué.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) ainsi que du CEA Grenoble ; j'adresse mes sincères remerciements à Mario Maglione, directeur de l'ICMCB, et Didier Bloch, chef d'équipe du Laboratoire Matériaux au LITEN.

Cette thèse a été réalisée au sein du groupe Énergie : Matériaux et Batteries de l'ICMCB. Je tiens ainsi à remercier Laurence Croguennec, coordinatrice du groupe, pour son accueil chaleureux au sein de celui-ci. Je tiens aussi à remercier tous les permanents du groupe pour leur aide, de près ou de loin, lors de ces trois années.

J'aimerais remercier les membres du jury qui ont évalué ce travail : Mario Maglione, président du jury, Rita Baddour Hadjean et Annie Pradel qui m'ont fait l'honneur d'être les rapportrices de ce manuscrit, ainsi que Mario Maglione et Bernard Simon qui ont accepté de juger ce travail.

Bien évidemment, mes plus sincères remerciements sont adressés à mes directeurs de thèse, Brigitte Pecquenard, Professeur à Bordeaux INP, et Frédéric Le Cras, Ingénieur-Chercheur au CEA. Leur expérience, leur implication et leurs nombreux conseils m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche et je leur en suis grandement reconnaissant.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes de l'ICMCB avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui ont contribué à mes résultats de thèse : Cathy Denage, Éric Lebraud et Stanislav Pechev pour leur apport concernant les analyses par DRX, Philippe Dagault pour les analyses thermiques, Sabine Goma et Rodolphe Decourt pour leur aide précieuse pour dompter la PVD, Lionel Teule-Gay et Dominique Michau pour leur aide sur les dépôts, Emmanuel Petit pour les nombreuses analyses ICP, Dany Carlier-Larregaray pour son apport sur la RMN et la DFT, Mathieu Duttine et Paula Sanz Camacho pour les analyses RMN et enfin Nicolas Penin et Anthony Chiron pour leur aide dans les synthèses.

Ce travail de thèse m'a aussi permis de collaborer avec de nombreuses personnes hors de l'ICMCB. Mes remerciements sont adressés à Lydie Bourgeois (ISM) pour les analyses par spectroscopie Raman, Yann Tison et Hervé Martinez (IPREM) pour les analyses par spectroscopie XPS, Adrien Boulineau (CEA LITEN) pour les analyses MET, François Fauth (ALBA) pour les analyses DRX synchrotron, Philippe Legros (PLACAMAT) pour les analyses MEB, Christine Labrugere Sarroste (PLACAMAT) pour les analyses par GDOES, Jean Paul Salvétat (PLACAMAT) pour les analyses par ToF-SIMS et enfin Michel Lahaye et Nithavong Cam (PLACAMAT) pour les analyses par microsonde de Castaing.

Je tiens également à remercier tous les non permanents que j'ai eu la chance de côtoyer au laboratoire : Marie, Yohan, Damien, Long, Tiphaine, Annie-Kim, Adrien, Fatima, Ronan, Edgar, Sunkyu, Runhe, Romain, Valentin, Gwen, Mathias, Max, Vola, Rafael, Vadim, Chloé, JB, Chloé mais aussi Ben et Jacob.

Enfin, un grand merci à ma famille sans qui je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.

“Toute science crée une nouvelle ignorance.”

Henri Michaux, *Plume*, postface

Table des matières

Introduction générale	9
Chapitre 1 : Contexte général de l'étude	13
1.1. Introduction	13
1.2. Les microbatteries au lithium.....	13
1.2.1. Principe de fonctionnement	13
1.2.2. Spécificités et performances	15
1.3. Pulvérisation cathodique et fabrication des microbatteries.....	16
1.4. Historique du développement des microbatteries au lithium.....	19
1.5. Étude bibliographique sur la stabilité des systèmes complets.....	23
1.6. Étude bibliographique sur la stabilité en température des matériaux actifs.....	28
1.6.1. $Li_{1-x}CoO_2$	28
1.6.2. LiPON	33
1.6.3. Lithium.....	35
1.7. Étude bibliographique sur la stabilité en température des interfaces électrode/électrolyte	36
1.7.1. $LiCoO_2$ /LiPON	36
1.7.2. LiPON/Li	38
1.8. Conclusion	39
Chapitre 2 : Étude du comportement en température des composés $Li_{1-x}CoO_2$	41
2.1. Introduction	41
2.2. Synthèse des composés délithiés $Li_{1-x}CoO_2$	42
2.2.1. Caractérisation de la phase $LiCoO_2$ initiale	42
2.2.2. Délithiation chimique de $LiCoO_2$	47
2.2.3. Caractérisation des composés $Li_{1-x}CoO_2$ à température ambiante.....	49
2.3. Étude de la stabilité thermique des composés $Li_{1-x}CoO_2$	53
2.3.1. Analyse en régime dynamique	53
2.3.2. Analyse après recuit	55
2.4. Étude de la réaction de décomposition	63
2.4.1. Analyse DRX in situ	63
2.4.2. Évolution des paramètres de maille.....	68
2.4.3. Évolution de la taille des cristallites	69
2.5. Identification approfondie des produits de décomposition à 200 °C	70
2.5.1. Première stratégie	70
2.5.2. Synthèse de $(Li_{\delta}Co_{1-\delta})_3O_4$	72

2.5.3. Étude par microscopie.....	77
2.6. Identification des produits de décomposition à 600 °C	83
2.7. Cinétique de réaction	85
2.7.1. Définitions.....	85
2.7.2. Conditions isothermes.....	86
2.7.3. Conditions non isothermes.....	93
2.7.4. Comparaison avec la littérature.....	95
2.8. Cyclabilité après recuit	97
2.9. Dilatation thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$	98
2.9.1. Définitions.....	98
2.9.2. Détermination des coefficients de dilatation thermique	99
2.10. Conclusion	102
Chapitre 3 : Étude du comportement en température de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$	105
3.1. Introduction.....	105
3.2. Stabilité thermique de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince	105
3.3. Réactivité chimique entre LiCoO_2 et Li_3PO_4	108
3.4. Étude de l'interphase $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$	110
3.4.1. Étude morphologique.....	110
3.4.2. Effet du recuit sur le LiPON	112
3.4.3. Étude chimique de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$	115
3.5. Conclusion	122
Chapitre 4 : Vers un nouveau système $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Si}$.....	125
4.1. Introduction.....	125
4.2. Intérêt et mise en œuvre	125
4.2.1. Choix du matériau d'électrode positive.....	125
4.2.2. La pyrite de fer.....	126
4.2.3. Mise en œuvre.....	128
4.3. Étude de la stabilité thermique.....	129
4.3.1. Synthèse de Li_2FeS_2	129
4.3.2. Stabilité thermique de Li_xFeS_2 ($x = 0, 1$).....	130
4.4. Étude de l'interface $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$	132
4.4.1. Étude préliminaire	132
4.4.2. Préparation des couches minces de Li_2FeS_2	136
4.4.3. Caractérisation des dépôts de Li_2FeS_2	138
4.4.4. Étude du bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$	144
4.5. Optimisation de l'interface $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$	147

4.5.1. <i>Modification des dépôts du matériau d'électrode</i>	147
4.5.2. <i>Étude de l'interface électrode modifiée/LiPON</i>	149
4.6. Conclusion	151
Conclusion générale.....	153
Annexe : Simulation thermomécanique d'un empilement FeS ₂ /LiPON/Li	157
Références	165

Introduction générale

Les dernières décennies ont été marquées par un fort développement de la microélectronique et des technologies nomades. Avec l'accroissement de ces systèmes sans fil, les recherches sur les sources d'énergie miniatures performantes se sont intensifiées. C'est dans ce contexte que les microbatteries tout solide au lithium ont été développées pour alimenter des systèmes autonomes (puces RFID actives...) ou comme solution de stockage de secours (horloge en temps réel...) dans des dispositifs fonctionnant à température ambiante [1].

Les microbatteries fonctionnent selon le même principe que les accumulateurs conventionnels. Cependant, à la différence de ces derniers, le système complet est constitué d'un empilement d'une dizaine de couches minces dont l'épaisseur n'excède pas quelques micromètres. Une autre particularité des microbatteries tout solide au lithium réside dans l'utilisation d'un électrolyte solide, assurant un caractère entièrement monolithique à la structure. Parmi les différents empilements de microbatteries développés, l'empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ fait figure de standard et est actuellement utilisé dans la plupart des microbatteries commercialisées pour des applications à température ambiante.

Le développement de la microélectronique a récemment conduit à la fabrication de microcapteurs capables de fonctionner à haute température (150 - 250 °C) [2,3] pour répondre à des besoins dans différents secteurs tels que le forage pétrolier, l'automobile, l'aéronautique et le spatial ou encore les applications militaires.

Pour ce genre d'applications, la réalisation de dispositifs autonomes reste problématique car les sources d'énergie existantes sont peu ou pas du tout adaptées, que ce soit en termes de dimensions, de température de fonctionnement ou en raison de leur caractère non rechargeable. Les accumulateurs lithium-ion conventionnels sont à exclure en premier lieu. En effet, l'instabilité thermique de certains matériaux d'électrode ou de la couche de passivation (SEI : *Solid Electrolyte Interphase*) et l'utilisation d'un électrolyte à base de solvants organiques inflammables rendent ces batteries inutilisables à haute température [4–6]. Parmi les systèmes ayant été développés pour des utilisations à haute température on trouve notamment les piles Li/SOCl_2 , utilisées par exemple dans l'industrie pétrolière [7]. Ces dernières sont adaptées pour des utilisations jusqu'à 150 °C mais doivent être remplacées périodiquement, ne pouvant pas être rechargées. Les piles thermiques du type $\text{Li-Si}/\text{LiCl-KCl}/\text{FeS}_2$, utilisées pour des applications militaires, ne fonctionnent qu'entre 350 et 550 °C et ne peuvent pas être

rechargées non plus [8]. Enfin, les batteries ZEBRA ne peuvent être utilisées qu'à partir de 270 °C, l'électrolyte céramique de type β'' -Al₂O₃ n'ayant pas une conductivité suffisante en deçà [9].

Les études qui ont porté sur la stabilité thermique de l'électrolyte céramique utilisé dans les microbatteries, le LiPON, ont montré que ce dernier pouvait être utilisé sans dommage de la température ambiante jusqu'à 300 °C [10–12]. C'est pourquoi les microbatteries sont pressenties pour être de bonnes candidates à l'alimentation de micro capteurs opérant à haute température.

L'élévation de la température de fonctionnement est susceptible d'avoir une incidence à la fois positive et négative sur le fonctionnement de la microbatterie. En effet, l'augmentation de la température devrait accélérer les processus de transport ionique dans l'électrolyte et les électrodes ainsi que la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Cependant, elle est également susceptible d'exacerber la réactivité chimique entre les différents matériaux actifs et de générer des contraintes thermomécaniques au sein de l'empilement. Ainsi, ces différents effets antagonistes et leurs interactions ne permettent pas de prédire *a priori* le comportement d'une microbatterie fonctionnant à haute température.

Expérimentalement, quelques études ont déjà été menées sur le comportement en température de systèmes de type LiCoO₂/LiPON/Li ou apparentés [13–18]. Étant donné les résultats peu reproductibles voire contradictoires de ces différentes études, il est difficile de conclure de façon certaine quant au comportement en température de ces dispositifs.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse vise à évaluer la possibilité d'utiliser des microbatteries de type LiCoO₂/LiPON/Li à haute température. Pour cela, la démarche expérimentale est basée sur une procédure incrémentale. La première partie de l'étude a porté sur la stabilité en température des différents matériaux de l'empilement, notamment celle des composés délithiés Li_{1-x}CoO₂, correspondant au matériau d'électrode à différents états de charge. Dahn et coll. [19] ont en effet montré que ces derniers se décomposent de façon irréversible au-delà de 200 °C, mais aucune étude sur leur stabilité à long terme à des températures inférieures n'est disponible dans la littérature. En parallèle, le deuxième axe s'est focalisé sur l'étude des interfaces entre les différents matériaux, notamment sur l'interface LiCoO₂/LiPON. En effet, il est reporté dans la littérature la formation d'une interphase lors du dépôt du LiPON sur la couche de LiCoO₂ [20,21]. La mise en évidence de la faible stabilité thermique du matériau d'électrode positive et de son interface avec l'électrolyte a finalement conduit à abandonner la caractérisation du système complet, qui devait constituer le troisième volet de l'étude. En revanche, le remplacement du matériau d'électrode positive a été envisagé en vue d'obtenir un empilement plus robuste à haute température.

Ce manuscrit se compose de quatre parties. Le premier chapitre présente le contexte général de l'étude avec notamment le principe de fonctionnement et les particularités des microbatteries. La méthode de pulvérisation cathodique utilisée pour la synthèse des couches minces est également présentée. Ensuite, une étude bibliographique approfondie sur la stabilité en température des systèmes tout solide complets est exposée, ainsi qu'une analyse de la stabilité thermique des différents matériaux électroactifs et de leurs interfaces.

Le second chapitre se focalise sur l'étude du comportement en température des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sous forme de poudre, avec $0,45 \leq 1-x \leq 1,03$. Leur synthèse et leur caractérisation physico-chimique est tout d'abord abordée à température ambiante. Une première évaluation de leur stabilité thermique est réalisée en régime dynamique. Ensuite, l'étude de la stabilité en conditions isothermes à 100, 150 et 200 °C sur des temps longs est menée. L'identification des produits de décomposition est effectuée par une analyse structurale et par microscopie en transmission. L'étude de la cinétique de décomposition est examinée en régime isotherme et non isotherme afin de déterminer le modèle de réaction adéquat et l'évolution de l'énergie d'activation avec le taux de lithium dans le matériau. La cyclabilité des composés recuits est abordée en fin de chapitre ainsi que la détermination des coefficients de dilatation thermique.

Le troisième chapitre aborde la stabilité de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ en couches minces. Dans un premier temps, deux études préliminaires sont présentées afin d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la formation de la couche d'interphase. Ainsi, la compatibilité chimique entre les composés LiCoO_2 et Li_3PO_4 et la stabilité thermique de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince sont détaillées. Ensuite, l'étude de l'interphase est réalisée du point de vue structurale et chimique afin notamment d'examiner son évolution après un recuit à 200 °C.

Étant donné la faible stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et l'évolution importante de l'interphase avec l'électrolyte à haute température, le quatrième chapitre est consacré à l'étude du Li_2FeS_2 comme matériau d'électrode positive alternatif. La stabilité thermique des phases Li_xFeS_2 sous forme de poudre et leur compatibilité chimique avec le Li_3PO_4 sont préalablement étudiées afin de s'assurer de leur viabilité à haute température. Ensuite, la synthèse et la caractérisation structurale, chimique et électrochimique de couches minces de Li_2FeS_2 ont fait l'objet d'une étude approfondie. L'interface $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ a été caractérisée avant et après recuit. Enfin, la réalisation de systèmes complets $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ permet une première évaluation de leur stabilité thermique. Enfin, l'étude thermomécanique de l'empilement, réalisée par simulation numérique, clôt ce chapitre.

Pour finir, une conclusion générale résumant les résultats majeurs obtenus au cours de ce travail de thèse est dressée et propose des perspectives d'étude.

Chapitre 1 : Contexte général de l'étude

1.1. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est d'exposer le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement, les spécificités, les performances des microbatteries seront détaillés. La technique de dépôt par pulvérisation cathodique utilisée pour la synthèse des couches minces sera décrite. Ensuite, une étude bibliographique détaillée sur le système standard $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ sera exposée afin d'appréhender la stabilité thermique d'un tel système, en considérant le système complet mais aussi les différents matériaux électroactifs et leurs interfaces.

1.2. Les microbatteries au lithium

1.2.1. Principe de fonctionnement

Une microbatterie tout solide¹ est un générateur électrochimique rechargeable constitué par un empilement de couches minces [1,22,23]. Le dispositif comporte une dizaine de couches dont chacune exerce une fonction bien particulière. Parmi ces couches, seules trois sont électrochimiquement actives, à savoir les électrodes positive et négative ainsi que l'électrolyte. Les autres couches remplissent d'autres fonctions essentielles au bon fonctionnement de la batterie, comme les collecteurs de courant, les couches barrières assurant l'isolation électrique vis-à-vis du substrat ou encore la couche d'encapsulation assurant une protection vis-à-vis de l'air et de l'humidité. Les microbatteries se caractérisent par leurs dimensions extrêmement réduites, de l'ordre de 10 μm d'épaisseur et de quelques mm^2 à quelques cm^2 de surface et donc par une faible quantité d'énergie stockée (typiquement de 10 à 1000 μWh). Ce type de générateur est particulièrement et essentiellement adapté au stockage de l'énergie pour des dispositifs de microélectronique. Étant donné leurs très faibles dimensions, la fabrication des microbatteries nécessite l'utilisation de techniques de dépôt sous vide telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation ou l'ALD (*Atomic Layer Deposition*). Les différentes couches de la microbatterie sont déposées successivement sur un substrat de quelques centaines de micromètres d'épaisseur (silicium, verre, film polymère). Une représentation schématique d'une

¹ Le terme microbatterie dérive de l'anglicisme *microbattery*. En français, le terme microaccumulateur serait plus adapté mais n'est que très rarement utilisé par la communauté scientifique

microbatterie standard au lithium, constituée d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$, est illustré sur la Figure 1.1.

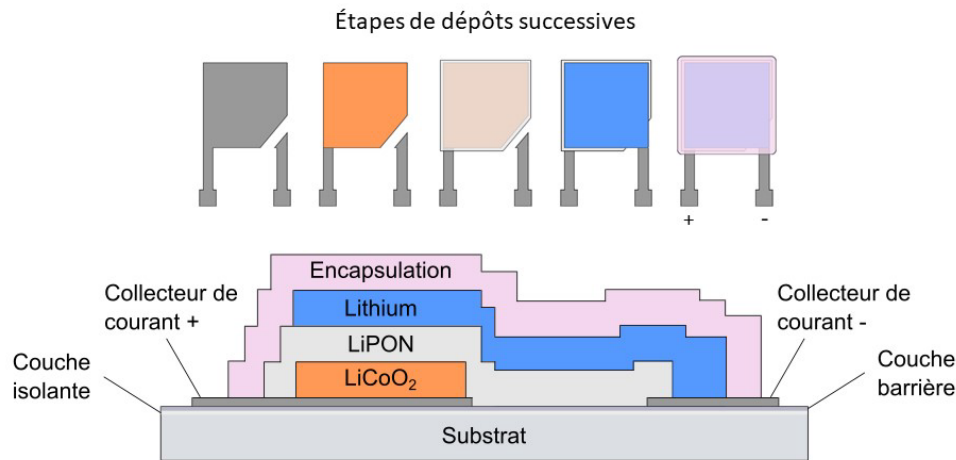


Figure 1.1 : Schéma d'une microbatterie au lithium $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$

Les microbatteries permettent la conversion réversible d'énergie chimique en énergie électrique de la même manière qu'un accumulateur conventionnel. Cette conversion d'énergie est assurée par des réactions d'oxydation et de réduction prenant place de façon simultanée aux électrodes. Lors de la décharge, ces réactions vont avoir lieu de manière spontanée ($\Delta G < 0$), permettant la circulation d'un courant électrique dans le circuit extérieur. Lors de cette étape, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation (anode). Cette réaction libère des ions lithium dans l'électrolyte qui vont venir s'insérer dans l'électrode positive, ainsi que des électrons qui vont transiter par le circuit extérieur et venir réduire le métal de transition à l'électrode positive (cathode). Lors de la charge, il est nécessaire de fournir de l'énergie au système ($\Delta G > 0$) afin d'inverser ces réactions et de recharger le système. Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu en charge et en décharge sont indiquées sur la Figure 1.2.

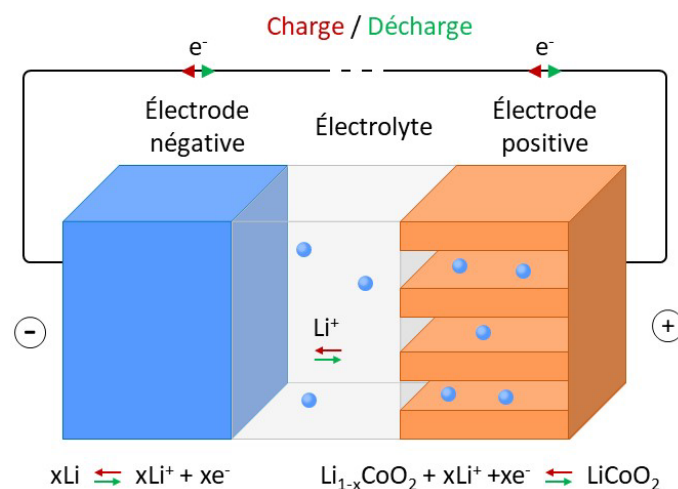


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'une microbatterie au lithium $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$

Afin d'assurer le bon fonctionnement de l'accumulateur, les matériaux d'électrode doivent posséder certaines caractéristiques. Ils doivent être de bons conducteurs ioniques des ions Li^+ , de bons conducteurs électroniques et posséder une bonne compatibilité, notamment chimique, avec l'électrolyte. Ils doivent aussi permettre l'insertion réversible des ions lithium, avec une cinétique rapide, une variation structurale induite limitée et une capacité volumique élevée.

L'électrolyte joue un rôle capital dans un accumulateur. Il assure le transport entre les électrodes des ions Li^+ impliqués dans les réactions d'oxydo-réduction. Il doit donc posséder une conductivité ionique élevée pour permettre une cinétique de conversion rapide. En revanche, il doit être un bon isolant électronique de manière à garantir le transit des électrons par le circuit extérieur et l'utilisation optimale de l'énergie électrique fournie par les réactions électrochimiques. De plus, comme l'électrolyte est en contact avec les électrodes positive et négative, il doit être stable dans une large gamme de potentiel. Enfin, il doit être compatible (chimiquement, mécaniquement, ...) avec les deux électrodes afin de maintenir les performances du système et assurer la durabilité de la batterie.

1.2.2. Spécificités et performances

Malgré le fait que leur mode de fonctionnement soit très proche de celui des accumulateurs au lithium conventionnels, les microbatteries possèdent quelques particularités. Une de leurs spécificités réside dans l'utilisation d'un électrolyte solide. En effet, l'emploi d'un électrolyte liquide est incompatible avec les dimensions et les techniques utilisées pour la fabrication des microbatteries. Dans les microbatteries en films minces, l'électrolyte est un composé solide inorganique généralement vitreux, le LiPON. Il s'agit d'un verre de phosphate de lithium nitruré. Sa conductivité ionique moyenne d'environ $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante [24,25] est nettement inférieure à celle des électrolytes liquides (environ $10^{-2} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Cette caractéristique des électrolytes solides vitreux peut être limitante à basse température ou à fort régime. Cependant, elle est en partie compensée par la très faible épaisseur de la couche, de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Du fait de cette faible épaisseur, la conductivité électronique doit être très faible (typiquement $10^{-14} - 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) pour garantir une autodécharge extrêmement limitée. Par ailleurs, l'emploi d'un électrolyte solide dont la réactivité chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode est faible permet d'assurer une longue durée de vie calendaire et une excellente cyclabilité. Enfin, l'usage d'un électrolyte solide constitue une amélioration notable en termes de sécurité et de protection de l'environnement.

Une autre particularité des microbatteries est liée à l'utilisation de lithium métal comme électrode négative. Celui-ci a été abandonné dans la plupart des accumulateurs conventionnels en raison de la formation de dendrites intervenant lors de la charge, pouvant provoquer des courts circuits internes et

des emballements thermiques [26–28]. L'intérêt majeur du lithium réside dans sa bonne capacité spécifique (3860 mAh g^{-1} ou $206 \text{ } \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$) ainsi que son potentiel de fonctionnement très bas ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = 3,04 \text{ V vs. ESH}$). L'utilisation d'un électrolyte solide vitreux dans les microbatteries permet de limiter considérablement voire d'annihiler la croissance des dendrites, d'autant que seule une faible quantité de lithium métal est redéposée à chaque charge (typiquement $1 \text{ } \mu\text{m}$).

En termes de performances, la masse des matériaux actifs étant très faible devant celle du substrat, la capacité est en général rapportée à la surface ou au volume de la batterie plutôt qu'à sa masse comme c'est le cas pour les accumulateurs conventionnels. Pour des dispositifs standards, cette capacité est de l'ordre de $200 \text{ } \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (soit environ $60 \text{ } \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), pour une densité de courant d'environ $10 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ [29]. La densité de courant maximale applicable sous la forme d'un pic de courant est de quelques mA cm^{-2} . La tension de fonctionnement dépend du couple électrochimique employé, mais peut varier entre 0 et 4,2 V. La cyclabilité atteint plusieurs milliers de cycles pour les systèmes les plus performants [30]. Enfin, la gamme de température d'usage est actuellement comprise entre $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3. Pulvérisation cathodique et fabrication des microbatteries

Comme évoqué précédemment, les microbatteries sont généralement préparées par des techniques de dépôt sous vide telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation par effet Joule ou l'ALD. Dans un empilement standard, les collecteurs de courant en platine, l'électrode positive de LiCoO_2 ou encore l'électrolyte sont déposés par pulvérisation cathodique.

Le principe de la pulvérisation cathodique a été découvert en 1852 par W. R. Grove mais il a fallu attendre les années 1950 pour que cette technique de dépôt de couches minces prenne de l'importance grâce notamment au fort développement de l'industrie de la microélectronique. Cette technique consiste à éjecter des particules d'une cible sous l'impact d'ions provenant d'un plasma. Une fois pulvérisés, les atomes de la cible vont se déposer sur un substrat placé en vis-à-vis de celle-ci (Figure 1.3). Le plasma est obtenu par l'application d'une différence de potentiel entre la cathode sur laquelle est fixée la cible et l'enceinte, provoquant l'ionisation du gaz de décharge, généralement de l'argon. La polarisation négative de la cathode permet d'accélérer les ions Ar^+ qui viennent ensuite, si leur énergie cinétique est suffisante, pulvériser la cible. Le procédé de pulvérisation cathodique repose ainsi sur le transfert de quantité de mouvement entre les ions du gaz de décharge et les atomes de la cible. Le plasma est entretenu par l'éjection d'électrons secondaires lors du bombardement ionique de la cible.

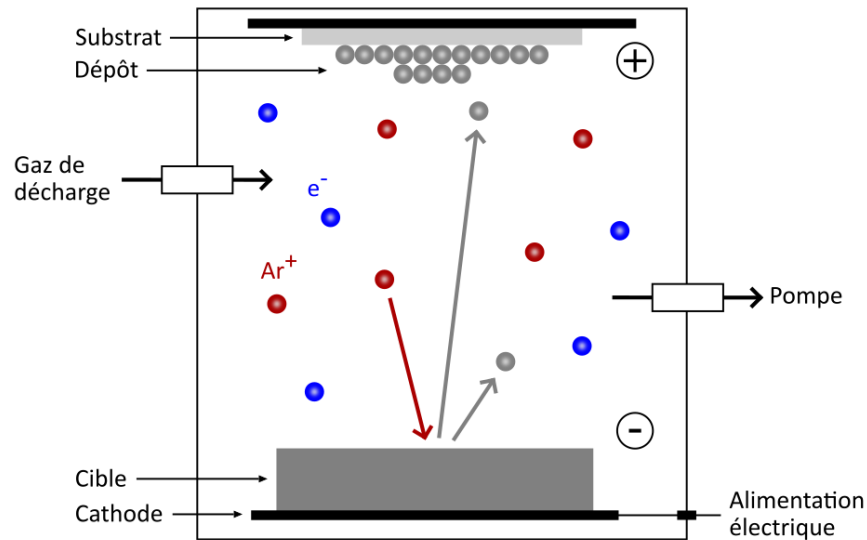


Figure 1.3 : Principe de la pulvérisation cathodique

Dans le cas d'une cible faiblement conductrice ou isolante, la pulvérisation entraîne l'accumulation de charges positives à sa surface, ce qui induit rapidement un arrêt du plasma. L'utilisation d'une alimentation radiofréquence (13,56 MHz) permet, en jouant sur la différence de mobilité entre les ions Ar⁺ et les électrons, d'éviter le phénomène de claquage et l'extinction du plasma. Lors des alternances négatives, les ions Ar⁺ sont attirés vers la cible, permettant le mécanisme de pulvérisation ; lors des alternances positives, ce sont les électrons qui sont attirés vers la cible, ce qui provoque sa neutralisation.

L'utilisation d'une cathode magnétron permet d'améliorer fortement la vitesse de dépôt. Dans cette configuration, deux aimants permanents sont placés sous la cible ce qui permet de créer un champ magnétique orienté parallèlement à la cible qui induit un confinement des électrons secondaires au voisinage de celle-ci. Ainsi, une zone de plasma intense est créée au niveau de la surface de la cible (Figure 1.4). Cependant, ce confinement des électrons entraîne une érosion non uniforme de la surface de la cible de pulvérisation.

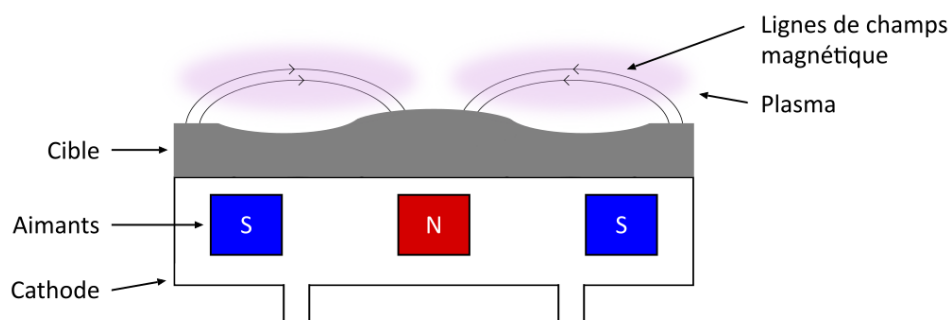


Figure 1.4 : Schéma d'une cathode magnétron

Enfin, l'argon habituellement utilisé comme gaz de décharge peut être remplacé totalement ou en partie par un gaz réactif comme l'oxygène ou l'azote. Ceci permet de maintenir la composition de la cible pendant le dépôt ou d'incorporer des atomes du gaz réactif dans le dépôt final (on parle alors de pulvérisation réactive). Enfin, afin de protéger la cible et/ou les dépôts de l'air, la machine de dépôt peut être intégrée dans une boîte à gants (Figure 1.5).

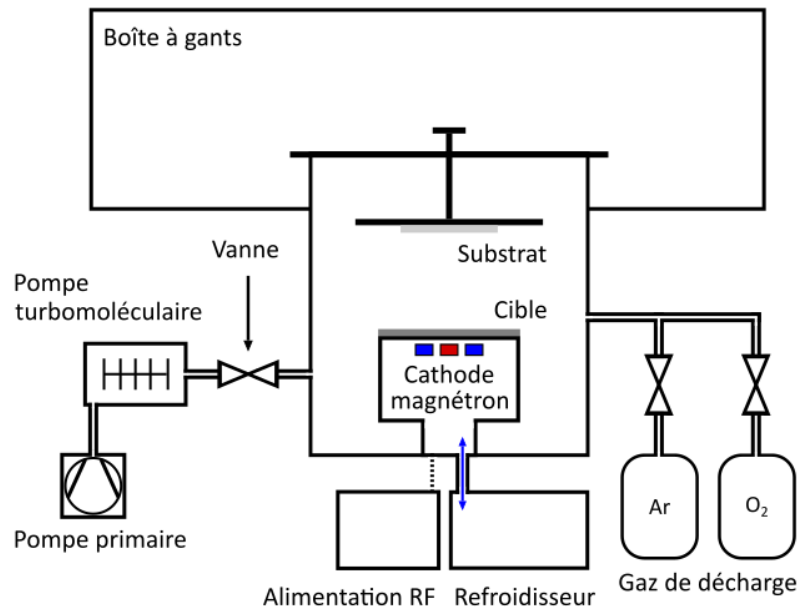


Figure 1.5 : Représentation schématique d'une machine de dépôt par pulvérisation cathodique intégrée en boîte à gants

La microbatterie est préparée par dépôts successifs des différents matériaux sur un substrat épais. L'agencement de ces différents films entre eux est obtenu soit par une technique de masquage mécanique ou de pochoir (*shadow-masking*), soit par des techniques de photo-lithographie. Le dépôt d'un nouveau matériau sur l'ensemble de ceux déposés précédemment impose de prendre en considération les compatibilités chimiques, thermiques et mécaniques des différents constituants tout au long du processus d'élaboration de la microbatterie. Ceci limite dans de nombreux cas le choix des matériaux envisageables et l'ordre possible des séquences de dépôt. Les cas de figure les plus courants concernent l'élaboration de matériaux d'électrodes cristallisés qui doivent subir un traitement thermique après dépôt (à des températures supérieures à la température de cristallisation de l'électrolyte vitreux), ou bien la réalisation du dépôt de l'électrolyte LiPON sous atmosphère d'azote, cette atmosphère étant incompatible avec le lithium métallique (oxydation sous forme de Li₃N).

1.4. Historique du développement des microbatteries au lithium

Le concept de microbatterie a été esquissé pour la première fois en 1969 au travers d'un accumulateur en couches minces composé d'un empilement Li/LiI/AgI/Ag [31]. Il a cependant fallu attendre 1983 pour que les travaux de la firme japonaise Hitachi aboutissent à une microbatterie tout solide opérationnelle [32,33]. Ce premier système, d'une capacité de $150 \mu\text{Ah cm}^{-2}$, était composé de l'empilement suivant : $\text{TiS}_2/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4/\text{Li}$. Ces premiers dispositifs ont posé les bases de l'architecture actuelle des microbatteries. Quelques années plus tard est développé le premier empilement $\text{TiO}_y\text{S}_z/0,31 \text{ Li}_2\text{SO}_4 - 0,31 \text{ Li}_2\text{O} - 0,38 \text{ B}_2\text{O}_3/\text{Li}$ à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux avec une électrode positive déposée par pulvérisation cathodique, technique très couramment utilisée aujourd'hui [34–36].

En 1992, l'équipe de J. Bates au Oak Ridge National Laboratory élabore un nouvel électrolyte stable entre 0 et 5,5 V vs. Li^+/Li et présentant une conductivité d'environ $3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, le LiPON [37,38]. Cet acronyme regroupe tous les matériaux de stœchiométrie $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec $2,1 \leq x \leq 3,4$, $1,3 \leq y \leq 3,8$ et $0 \leq z \leq 1,4$. Le LiPON est obtenu sous forme de couche mince vitreuse à partir d'une cible de Li_3PO_4 pulvérisée sous atmosphère réactive d'azote pur. Outre ses propriétés de conduction ionique et de stabilité électrochimique, il possède une faible quantité de défauts, une surface relativement lisse et une certaine simplicité de mise en œuvre. De plus, son module de cisaillement élevé et son caractère vitreux lui permettent d'éviter la croissance dendritique du lithium métallique lors de la charge de la microbatterie [39,40].

Les performances prometteuses de ces premiers systèmes ont permis d'amorcer le développement des microbatteries ainsi que l'étude de nouveaux matériaux. Si de nombreuses familles ont été étudiées, force est de constater que la famille des oxydes de métaux de transition est actuellement la plus répandue [29]. Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés électrochimiques et des potentiels de travail élevés ($> 3,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) ce qui permet d'atteindre une bonne quantité d'énergie embarquée dans ces systèmes. Parmi les nombreux matériaux d'électrode positive étudiés en couches minces on retrouve entre autres V_2O_5 [41–44], LiCoO_2 [45–47], LiMn_2O_4 [41,45], LiNiO_2 [48,49], $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [50] ou encore LiFePO_4 [51–53].

Développé sous forme de couche mince par Bates et coll. à partir de 1996 [54], LiCoO_2 est à l'heure actuelle l'électrode positive la plus couramment utilisée, en particulier dans les dispositifs commerciaux, de par ses bonnes propriétés et de la bonne maîtrise de son procédé de dépôt [46,47,55,56]. Sa capacité volumique théorique de $64 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ entre 3 et 4,2 V vs. Li^+/Li en font un matériau de choix comme électrode positive. Sa bonne valeur de conductivité électronique, comprise entre $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (état réduit) et 1 S cm^{-1} (état oxydé) [57], permet d'assurer le bon fonctionnement du matériau même pour

des épaisseurs déposées importantes (jusqu'à une dizaine de micromètres). Cependant, pour présenter de bonnes performances, il est nécessaire qu'il soit bien cristallisé (recuit post dépôt nécessaire) et que les feuillets de la structure lamellaire soient orientés de façon à faciliter l'échange d'ions Li^+ au niveau de l'interface électrode/électrolyte (Figure 1.6) [58–60].

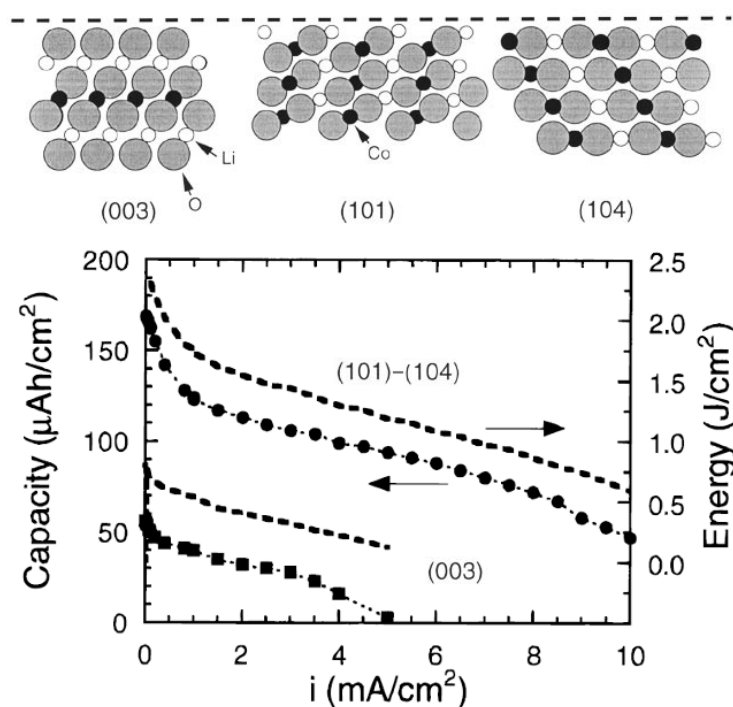


Figure 1.6 : Illustration des différentes orientations préférentielles des couches minces de LiCoO_2 par rapport au substrat (haut) et influence de l'orientation sur les performances électrochimiques (bas) [61]

Afin de rendre compatibles les microbatteries avec le procédé de brasure à refusion (*solder reflow*) utilisé pour connecter les composants électroniques sur des circuits imprimés, le développement d'une microbatterie sans lithium métal (*lithium-free*) a fait l'objet de nombreuses recherches depuis le début des années 2000 [62–64]. Dans ce type de microbatteries, l'électrode de lithium est générée *in situ* sur le collecteur de courant négatif en cuivre lors de la première charge de la batterie à partir du lithium contenu dans l'électrode positive. Ainsi, l'empilement initial est exempt de lithium métallique (T_f 181 °C) lors de l'étape de brasure à 260 °C. Cependant, ce type de batterie présente certains inconvénients : la source de lithium est limitée car elle provient uniquement de l'électrode positive et le dépôt de lithium est souvent inhomogène et dépendant des conditions de cyclage (notamment de la densité de courant). Les années 2000 ont aussi vu l'apparition d'une nouvelle architecture de microbatteries, dite 3D [65–67]. En effet, pour une surface de substrat donnée, la quantité d'énergie embarquée dans une microbatterie planaire classique ne peut être accrue qu'en augmentant l'épaisseur des électrodes. Compte-tenu des conductivités électronique et ionique limitées des matériaux d'électrode, cette

augmentation d'épaisseur induit généralement une diminution des performances du dispositif. Afin de pallier cette limitation, de nouvelles architectures 3D ont vu le jour. En augmentant le facteur de forme des électrodes, il est ainsi possible d'augmenter la capacité d'énergie surfacique tout en conservant des distances de diffusion relativement faibles. La Figure 1.7 présente des exemples d'architecture 3D étudiées ces dernières années. Dans une configuration tout solide, ce type de géométrie apparaît peu adaptée car propice à favoriser des dégradations d'origine mécaniques induites par les variations volumiques des matériaux d'électrodes au cours du cyclage. De plus, la réalisation de ces dispositifs est souvent complexe à industrialiser en raison de la complexité du processus de fabrication et donc de son coût.

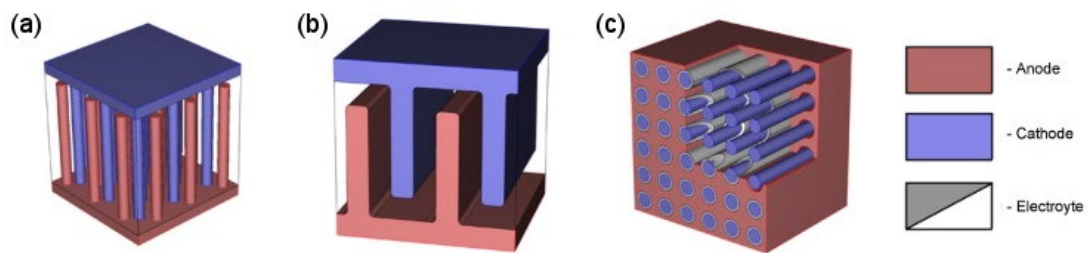


Figure 1.7 : Exemples d'architectures 3D avec plots (a) ou plaques interdigitées (b), arrangement tubulaire concentrique (c) [68]

En ce qui concerne la recherche industrielle, la commercialisation des microbatteries n'a commencé que depuis une dizaine d'années. Les principaux acteurs industriels actifs dans ce domaine sont des start-ups américaines ayant essaimé à partir de la technologie développée par J.B. Bates à Oak Ridge : Cymbet, Front Edge Technology, Excellatron et Infinite Power Solutions (récemment absorbé par Apple). En Europe, l'entreprise Ilika, basée au Royaume-Uni, propose une gamme de microbatteries de 50 à 180 μAh . STMicroelectronics, entreprise franco-italienne, a développé pendant plusieurs années un modèle de microbatterie de 700 μAh , l'EFL700, mais a finalement arrêté son activité fin 2017. Les microbatteries produites par ces différents acteurs sont, pour la majorité, constituées d'un empilement de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$.



Figure 1.8 : Exemple de microbatteries pré-commerciales ou commercialisées par Cymbet (gauche), Infinite Power Solutions (centre) et STMicroelectronics (droite)

Les applications cibles de ce genre de microaccumulateurs sont l'alimentation de systèmes autonomes de type puce RFID active (*Radio Frequency IDentification*), de dispositifs médicaux (neurostimulateurs, ...), de systèmes de sécurité implantés pour cartes à puces, de solutions de stockage de secours (horloge temps réel, *RAM*, ...) ou encore de capteurs autonomes. Le concept de microcapteurs autonomes implique la présence dans un espace souvent réduit d'un capteur (température, pression, concentration en gaz, ...), d'une source d'énergie et d'un système de transmission de données. En combinant ces microcapteurs à un système de récupération d'énergie (photovoltaïque, thermique, mécanique, ...), il est possible d'obtenir des capteurs autonomes disséminables en grand nombre et ne nécessitant aucune maintenance, comme le présente la Figure 1.9. Actuellement, les microcapteurs font notamment l'objet de recherches afin d'être utilisés dans des environnements particulièrement contraignants (milieux corrosifs, haute température et/ou pression, ...) [69].

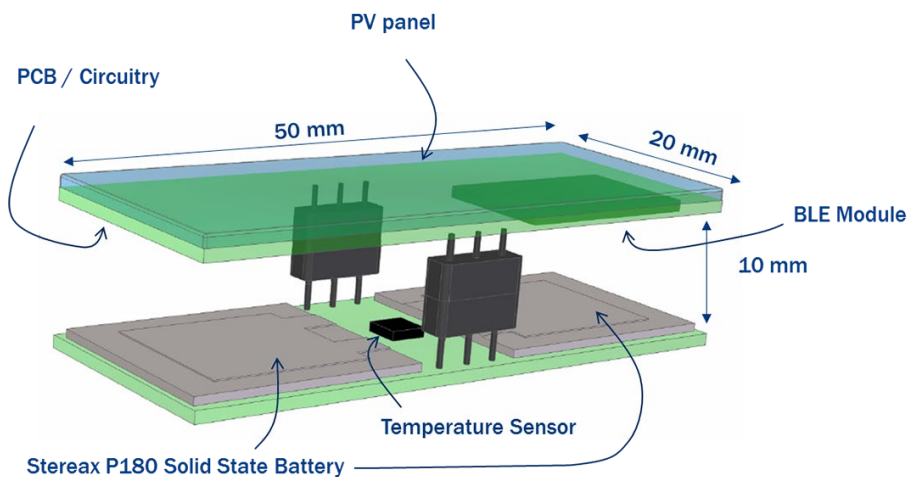


Figure 1.9 : Schéma d'un microcapteur de température autonome alimenté par deux microbatteries
Ilika rechargées par un panneau photovoltaïque

Les systèmes d'alimentation actuellement disponibles sur le marché et performants à haute température sont peu ou pas adaptés à l'alimentation de ce genre de micro dispositifs autonomes, que ce soit en termes de dimensions, de température de fonctionnement ou en raison de leur caractère non rechargeable. En revanche, les microbatteries tout solide apparaissent comme une solution prometteuse pour l'alimentation de tels dispositifs. L'objectif de cette thèse est ainsi d'étudier le comportement en température des microbatteries standards $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ afin de sonder leur viabilité à haute température.

1.5. Étude bibliographique sur la stabilité des systèmes complets

La première étude portant sur le comportement en température du système $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ a été réalisée en 2004 par Nagasubramanian et coll. [13]. La microbatterie commerciale a été cyclée entre 3,6 et 4,2 V à un régime de C/4 à température ambiante puis à basse température (0 °C, -20 °C et -50 °C), de nouveau à l'ambiante puis à moyenne température (40 °C, 60 °C et 80 °C) avant un retour à l'ambiante (Figure 1.10). Les auteurs ont reporté une forte baisse de capacité à basse température (plus de 90 %), en lien avec la faible conductivité ionique du LiPON dans cette gamme de température. Cette perte de capacité est de ce fait réversible, 99 % de la capacité étant récupérée à température ambiante. A l'inverse, la perte de capacité observée à moyenne température, de l'ordre de 30 %, n'est quant à elle pas récupérée lors du retour à température ambiante. L'instabilité de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ et/ou la décomposition de l'électrode positive ont été suggérées pour expliquer cette perte de capacité irréversible à température modérée. Néanmoins aucune étude *post mortem* n'a été menée pour tenter de corroborer ces hypothèses. De plus, aucune caractérisation n'a été effectuée sur la couche d'encapsulation et le maintien de ses propriétés barrière vis-à-vis de l'air et de l'humidité n'a pas été évalué.

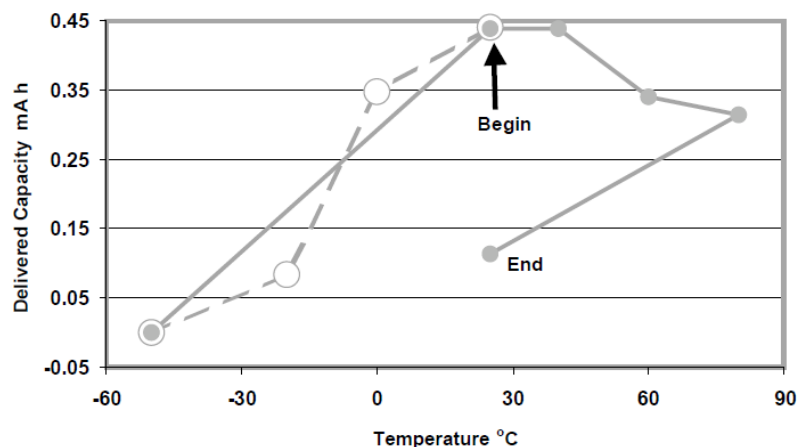


Figure 1.10 : Évolution de la capacité du système analysé par Nagasubramanian et coll. lors du cyclage à différentes températures [13]

En 2006, Van Sluytman et coll. ont étudié la cyclabilité à haute température d'un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ [14]. Le cyclage de ce dispositif entre 3 et 4,25 V à différentes températures a montré une décroissance rapide de la capacité à partir de 100 °C (Figure 1.11). Cependant, la capacité initiale obtenue à haute température est plus importante que celle à température ambiante, vraisemblablement du fait de l'augmentation de la conductivité ionique/électronique des matériaux (ce que ne fait pas ressortir le graphique étant donné qu'il présente la capacité normalisée). Pour un cyclage

à 100 °C, la capacité est ainsi supérieure d'environ 30 % à celle obtenue à température ambiante et retrouve la valeur obtenue à 25 °C au bout de 140 cycles. A 150 °C, l'augmentation initiale de capacité n'est que de 25 % et 60 cycles sont nécessaires pour retrouver la capacité à température ambiante. L'allure des courbes galvanostatiques obtenues à 150 °C montre l'apparition progressive d'une nouvelle contribution aux alentours de 3,5 V qui pourrait être la signature d'une phase spinelle, moins performante électrochimiquement, ce qui suggère une évolution structurale progressive du matériau d'électrode positive. Cependant, la méthode d'analyse *post mortem* utilisée pour la caractérisation de l'électrode ne permet pas de conclure de façon probante sur cette hypothèse.

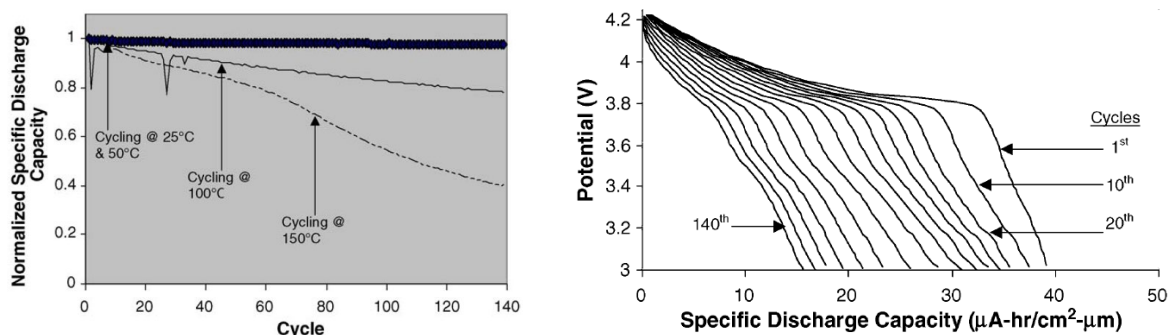


Figure 1.11 : Évolution de la capacité normalisée en fonction du nombre de cycles pour différentes températures pour le système de Van Sluytman et coll. (gauche) et courbes de cyclage galvanostatique obtenues à 150 °C (droite) [14]

L'étude en température d'une microbatterie de Front Edge Technology par l'équipe de Li et coll. en 2008 [15] conduit aux mêmes conclusions que Van Sluytman et coll. quant à l'évolution de la capacité en cyclage en fonction de la température (Figure 1.12). Après un cyclage dans la fenêtre de potentiel 3 - 4,2 V vs Li^+/Li , une capacité initiale plus importante est mesurée à plus haute température mais décroît plus rapidement qu'à température ambiante. Le nombre de cycles au bout duquel la capacité atteint la capacité mesurée à température ambiante est cependant beaucoup moins important que dans l'étude de Van Sluytman et coll., en raison peut être d'un régime de décharge plus lent. Les analyses *post mortem* montrent la présence d'une phase spinelle au sein de l'électrode positive après cyclage à 100 et 150 °C. A 150 °C, la capacité initiale plus faible qu'à 75 et 100 °C pourrait résulter d'une dégradation plus rapide du matériau d'électrode positive ou de phénomènes interfaciaux se produisant à cette température, l'étude n'explorant pas ces aspects.

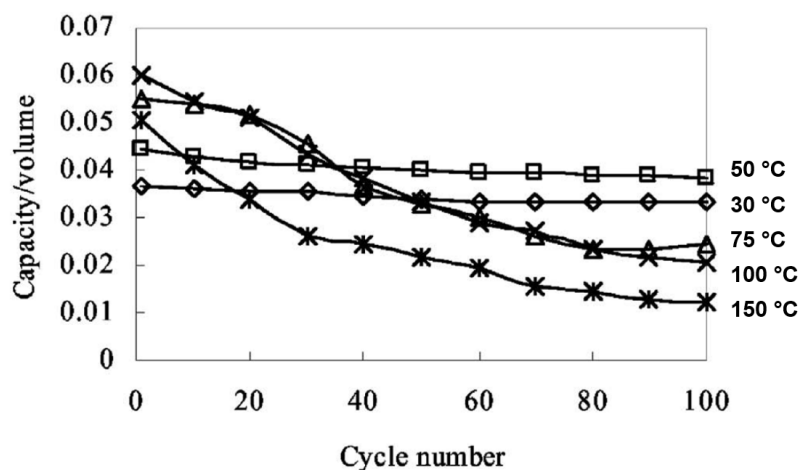


Figure 1.12 : Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes températures pour la microbatterie de Front Edge Technology [15]

En 2012, Ogawa et coll. ont développé une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiNbO}_3/\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{Li}_x\text{Si}$ pour la firme japonaise Sumitomo Electric Industries [16,70]. Cet empilement a montré d'excellentes performances à un régime de cyclage de 1C dans une large gamme de température, de -40 à 170 °C avec une rétention de capacité remarquable (Figure 1.13). Cependant, la borne maximale de potentiel n'étant pas précisée, il est possible que le cyclage ait eu lieu dans un domaine de potentiel où la dégradation du matériau d'électrode est limitée.

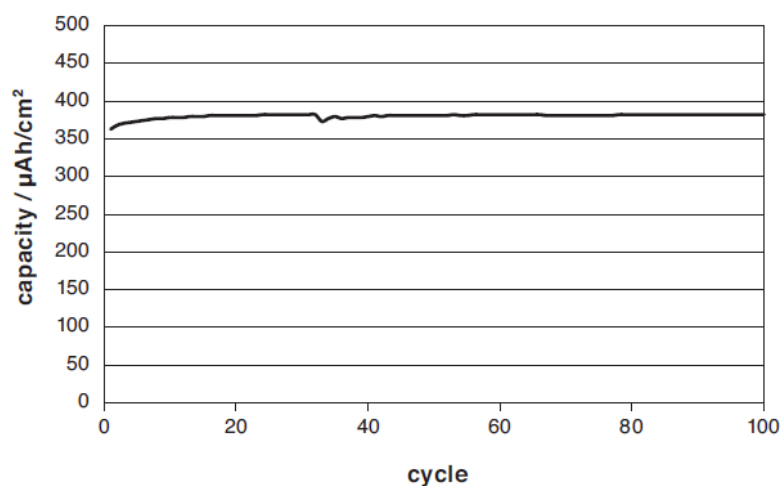


Figure 1.13 : Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles obtenue pour le système de Sumitomo Electric Industries à 170 °C [16]

L'étude de Li et coll. en 2014 [17] sur un empilement $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Sn}_x\text{N}_y$ a montré une amélioration des performances de l'empilement pour une température de 60 °C, des performances équivalentes à l'ambiante pour une température de 100 °C et une dégradation de ces dernières à 150 °C et 200 °C lorsque le cyclage est effectué entre 2 et 4,2 V (Figure 1.14). L'évolution de la capacité n'a cependant pas été étudiée au-delà d'une dizaine de cycles, ce qui ne permet pas de comparer ces résultats aux études précédentes. Les courbes de cyclage galvanostatique montrent une détérioration du comportement de la cellule au-delà de 100 °C, qui se traduit par l'apparition d'une forte capacité irréversible au premier cycle et d'une polarisation notable. Cette évolution est amplifiée lorsque le cyclage est effectué à 200 °C

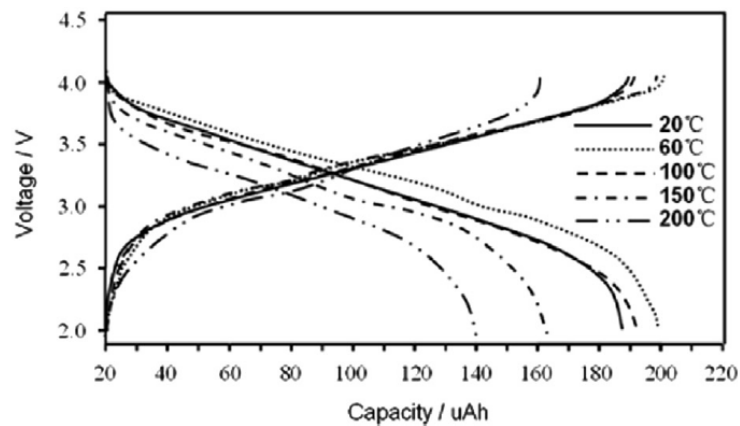


Figure 1.14 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues au premier cycle à différentes températures sur le système de Li et coll. [17]

Enfin en 2016, l'étude de Wang et coll. [18] sur des microbatteries EFL700 de STMicroelectronics a montré une perte de capacité importante après un cyclage à 80 °C à 1C entre 3,6 et 4,2 V (Figure 1.15). Leur étude *post mortem* montre une dégradation importante de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ après cyclage à température modérée (80 °C).

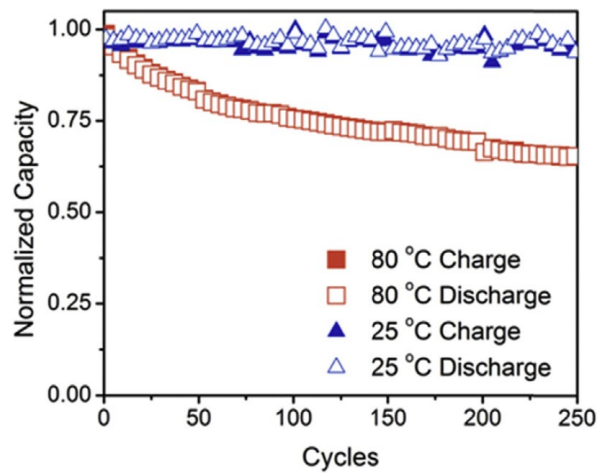


Figure 1.15 : Évolution de la capacité en fonction des cycles pour la batterie EFL 700 de STMicroelectronics cyclée à température ambiante et à 80 °C [18]

Étant donné les résultats peu reproductibles voire contradictoires présentés au travers de ces différentes études, il est difficile de conclure de façon univoque quant au comportement en température de ces dispositifs. Les différences de comportement observées entre les études peuvent avoir différentes origines. Tout d'abord, la microstructure du dépôt de LiCoO_2 obtenu par pulvérisation cathodique est susceptible d'entraîner une réactivité plus ou moins importante avec le matériau d'électrolyte, de même que les conditions de dépôt du LiPON sur le LiCoO_2 . Les conditions de cyclage utilisées dans les différentes études, quand elles sont détaillées, ne permettent pas une comparaison simple des performances des empilements présentés. Enfin, un dernier aspect crucial et très rarement scruté concerne la couche d'encapsulation. Cette dernière joue en effet un rôle capital dans la préservation des performances des microbatteries par sa fonction de barrière de diffusion vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, protégeant le cœur actif de la cellule et en particulier l'électrode négative en lithium métallique d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur [71,72]. La perte de capacité à moyenne et haute température intervient généralement autour de $70\text{ }^\circ\text{C}$, on peut donc émettre l'hypothèse que l'encapsulation de ces dispositifs devient moins performante à cette température, du fait d'une augmentation de la cinétique de diffusion des espèces (eau, oxygène ...) à travers la couche d'encapsulation et/ou de la génération de contraintes thermomécaniques provoquant des fissures ou des décollements par exemple.

L'étude bibliographique sur les systèmes complets souligne l'importance de la caractérisation des matériaux actifs et de leurs interfaces pour comprendre les performances obtenues à haute température. Afin de mieux appréhender la potentielle utilisation des microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ en température, une étude bibliographique sur le comportement en température des matériaux actifs et de leurs interfaces a ainsi été menée.

1.6. Étude bibliographique sur la stabilité en température des matériaux actifs

1.6.1. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

a. Structure et propriétés de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Depuis la commercialisation du premier accumulateur lithium-ion par Sony en 1991, l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 est devenu un matériau d'électrode positive très utilisé en particulier dans les cellules destinées aux applications portables. Ce composé existe sous deux formes structurales, la forme basse température (LT- LiCoO_2) obtenue après un recuit à 400 - 500 °C et la forme haute température (HT- LiCoO_2) obtenue après un recuit à 700 - 800 °C.

La phase haute température, la plus performante du point de vue électrochimique [73,74], présente une structure lamellaire isotype de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (Figure 1.16) et cristallise dans une maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ de paramètres de maille $a = 2,816 \text{ \AA}$ et $c = 14,05 \text{ \AA}$ [75,76]. Dans cette structure, les ions Li^+ et Co^{3+} occupent les sites octaédriques formés par le réseau d'atomes d'oxygène. Les octaèdres de CoO_6 partagent les arêtes au sein des feuillets de CoO_2 et le lithium occupe l'espace interfeuillelet dans lequel il diffuse. Les octaèdres CoO_6 et LiO_6 partagent eux aussi les arêtes, le sous-réseau d'oxygène s'organise ainsi selon un empilement AB CA BC, la structure est donc de type O3 selon la nomenclature proposée par Delmas et coll. [77].

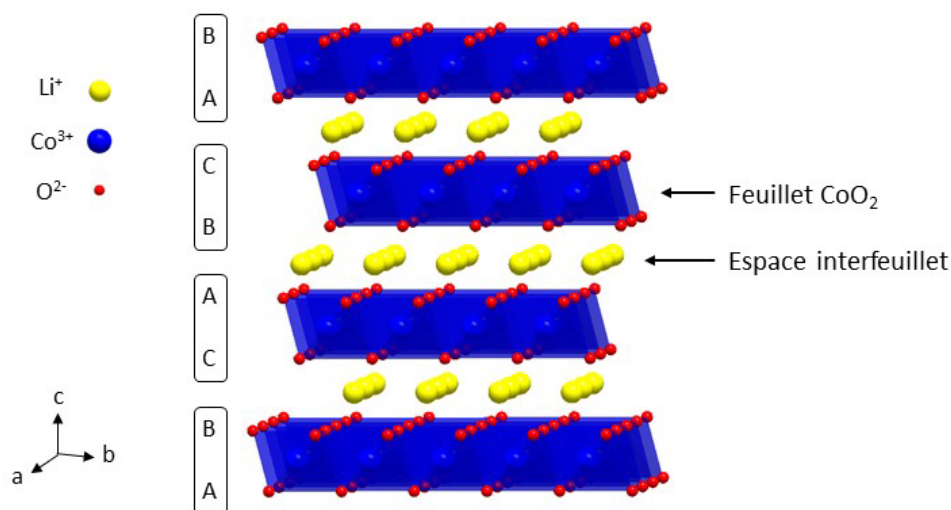


Figure 1.16 : Structure de la phase HT- LiCoO_2

Il est possible de désinsérer réversiblement environ 0,5 Li^+ entre 3 et 4,2 V vs. Li^+/Li de la structure HT- LiCoO_2 (Figure 1.17) [78]. Lors de la charge, qui implique la désinsertion du lithium et l'oxydation du cobalt, un premier plateau est observé à 3,9 V pour $0,75 \leq x \leq 0,93$. Ce plateau correspond à une réaction biphasée impliquant la phase réduite O3_1 et une seconde phase rhomboédrique O3_2 , de

paramètres de maille légèrement différents. Cette transition du premier ordre est liée à une transition isolant-métal [57,79]. En poursuivant l'oxydation, un comportement de type solution solide est observé avec la phase $O3_2$. Aux alentours de 0,5 Li^+ par formule chimique, l'arrangement lithium-lacunes au sein de l'espace interfeuillets donne lieu à une transition monoclinique (phase $O'3$). Au-delà, la phase $O3_2$ est de nouveau observée en solution solide jusqu'à 4,4 V [80]. Une variation monotone des paramètres de maille est observée lors de l'insertion/désinsertion du lithium dans la gamme de composition $0,4 \leq x \leq 1$. L'oxydation du cobalt, initialement présent au degré d'oxydation +III, entraîne une augmentation de la covalence des liaisons avec l'oxygène et une diminution du rayon ionique, entraînant une contraction du paramètre de maille a . A l'inverse, la désinsertion du lithium de l'espace interfeuillets entraîne l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les feuillets de CoO_2 et ainsi l'augmentation du paramètre de maille c .

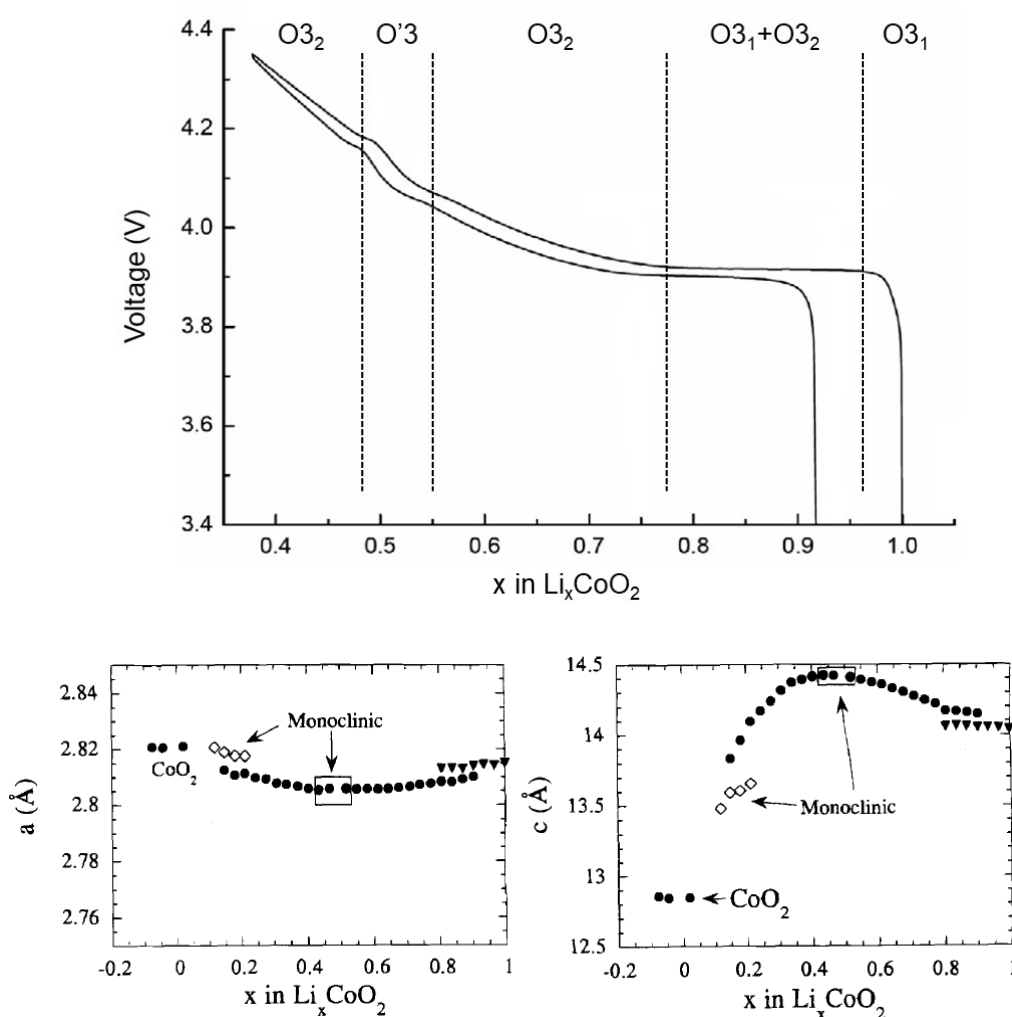


Figure 1.17 : Courbe de cyclage galvanostatique (haut) [81] et évolution des paramètres de maille (bas) [82] lors du cyclage de $Li_{1-x}CoO_2$

La phase LT-LiCoO₂ obtenue à basse température est indexable quant à elle dans une maille cubique de groupe d'espace *Fd3m* de paramètre de maille $a = 7,8 \text{ \AA}$ (Figure 1.18). Le sous-réseau d'oxygène reste le même que celui de celui de la phase HT-LiCoO₂, seule la répartition des cations varie dans les couches cationiques où 25 % des ions Co³⁺ occupent les sites du lithium et *vice versa* (Figure 1.18) [83]. En diffraction des rayons X (DRX), cette phase apparaît ainsi comme une phase spinelle de type Co₃O₄ [84]. Malgré tout, la structure LT-LiCoO₂ ne peut pas être considérée comme une pure phase spinelle, les cations n'étant positionnés qu'en sites octaédriques. Pour une vraie phase spinelle telle que Co₃O₄ (groupe d'espace *Fd3m*, $a = 8,08 \text{ \AA}$), les ions cobalt se répartissent dans les sites octaédriques (Co^{III}) et tétraédriques (Co^{II}) (Figure 1.18) [85–88]. Les données de la littérature montre qu'il est parfois peut aisé de différencier ces différentes phases par DRX. L'utilisation de la spectroscopie Raman permet de bien distinguer la présence des phases HT-LiCoO₂, LT-LiCoO₂ et Co₃O₄, chacune de ces phases ayant un spectre bien caractéristique [47].

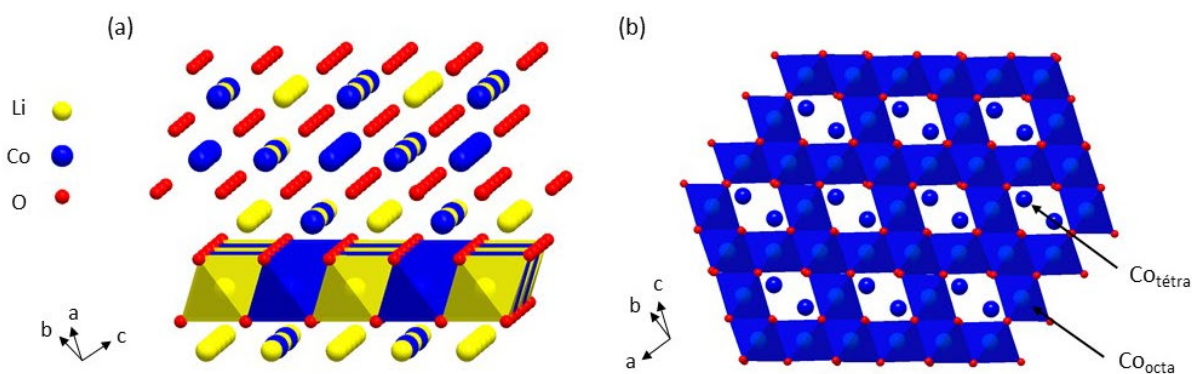
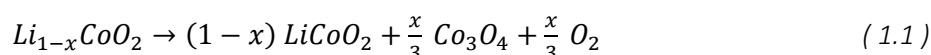


Figure 1.18 : Structure des phases LT-LiCoO₂ (a) et Co₃O₄ (b)

b. Stabilité thermique

L'étude concernant la stabilité thermique des phases délithiées HT-Li_{1-x}CoO₂ a débuté dès les années 1990, sur des poudres seules [19,89–92] ou en présence d'un électrolyte liquide [93–96]. Ces recherches ont notamment été menées pour appréhender la sécurité des batteries lithium-ion. L'équipe de Dahn et coll. a proposé en 1994 [19] un mécanisme de décomposition des phases délithiées ($0,4 < x < 1$) au-delà de 200 °C selon la réaction suivante :



Cette décomposition est irréversible comme le montre l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température de la Figure 1.19. Les pics (220) et (311) caractéristiques de la phase spinelle Co₃O₄ apparaissent aux alentours de 250 °C et se maintiennent pendant le refroidissement.

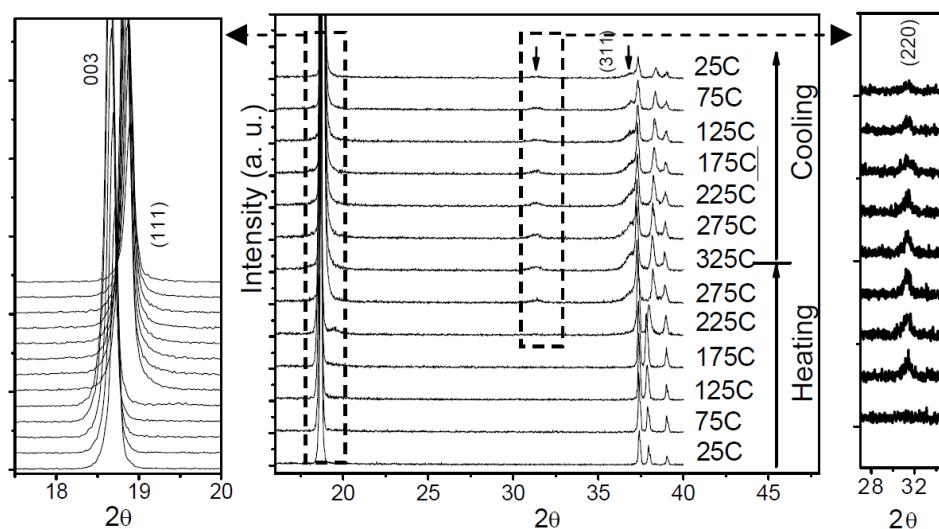


Figure 1.19 : Diffractogrammes obtenus in situ en température sur une poudre de $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$ [97]

La stabilité des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ s'avère très dépendante de la teneur en lithium du matériau. L'étude de Baba et coll. montre en effet que les pics exothermiques observés en DSC, traduisant la décomposition des phases délithiées, présentent une température d'onset d'autant plus basse que le taux de délithiation est important Figure 1.20 [90].

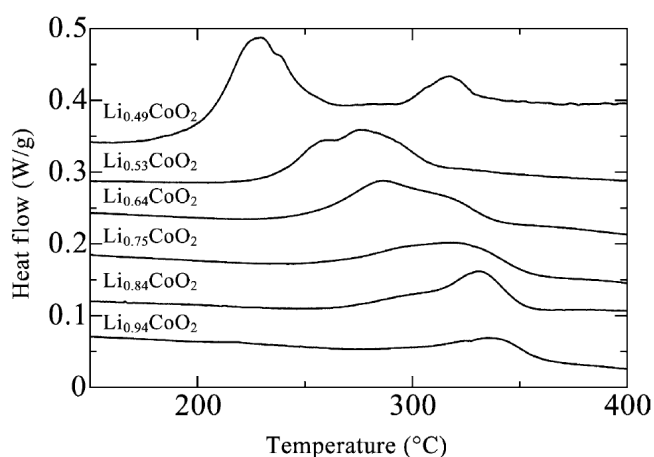
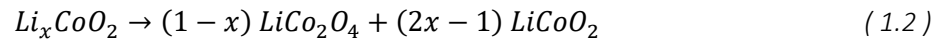


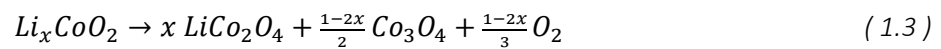
Figure 1.20 : Courbes de DSC obtenues sur des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ chauffées de l'ambiante à 400 °C à une vitesse de 5 °C min⁻¹ [90]

Certaines études révèlent un mécanisme un peu différent, avec la formation d'une phase spinelle lithiée LiCo_2O_4 comme intermédiaire de réaction ou comme produit de décomposition en lieu et place de LiCoO_2 [98–100]. Gabrisch et coll. [101] proposent par exemple le mécanisme de décomposition suivant :

- Pour $0,5 \leq x \leq 1$:



- Pour $x < 0,5$:



Ces observations sont en accord avec les calculs *ab initio* menés sur les phases lamellaires et spinelles qui montrent que la phase spinelle est plus stable que la phase lamellaire aux environs de $x = 0,5$ (Figure 1.21) [102,103].

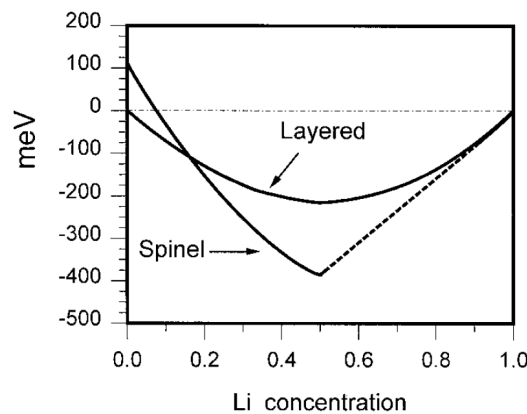


Figure 1.21 : Énergies de formation pour les phases lamellaire et spinelle pour différentes teneurs en lithium [104]

La transformation de la phase lamellaire en une phase spinelle a déjà été observée après cyclage du matériau en accumulateurs conventionnels [105–107]. Cependant, l'énergie d'activation liée à la migration du cobalt étant importante dans la structure $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, le déplacement de celui-ci depuis son site octaédrique vers le site octaédrique du lithium est peu aisé [89,108,109]. Il est ainsi possible d'observer ou non de façon expérimentale la phase spinelle selon la cristallinité du produit de départ, comme l'indique l'étude de Choi et coll. [98,110]. Leur étude montre en effet que le recuit nécessaire à l'obtention de la phase lamellaire HT- LiCoO_2 permet de stabiliser le cobalt dans son site, limitant sa migration et l'apparition de la phase spinelle LiCo_2O_4 . Il est important de noter que la plupart des

caractérisations expérimentales ont été réalisées par diffraction des rayons X, or cette technique ne permet pas de différencier aisément les phases lamellaires et spinelles pour peu que les conditions d'acquisition ne soient pas optimisées (nature de l'anticathode, durée d'acquisition, ...), rendant l'identification des phases d'autant plus compliquée [111,112].

A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur la caractérisation en température de couches minces délithiées de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, les études reportées dans la littérature portent sur des systèmes complets, pouvant potentiellement apporter des facteurs d'instabilité (interface avec l'électrolyte, perméabilité de la couche d'encapsulation, ...).

Il ressort de cette étude bibliographique que le mécanisme de dégradation des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en température n'est pas totalement élucidé. Les études de Gabrisch et coll. n'ayant pas été menées sous atmosphère neutre, il semble plus raisonnable de considérer en première approche le mécanisme de décomposition proposé par Dahn et coll. que différentes études indépendantes corroborent.

1.6.2. LiPON

Le LiPON est une céramique vitreuse très couramment utilisée comme matériau d'électrolyte de microbatterie ou comme couche d'interphase dans les batteries tout solide massives. Dans ce matériau, le remplacement d'une partie de l'oxygène par de l'azote permet d'améliorer la conductivité de presque un ordre de grandeur par rapport à celle du précurseur Li_3PO_4 [113]. Dans la structure du LiPON, il existe deux types de liaisons entre l'azote et le phosphore : des triples liaisons ($P - N_t < \frac{P}{P}$) et des liaisons doubles ($P - N_d = P$) (Figure 1.22).

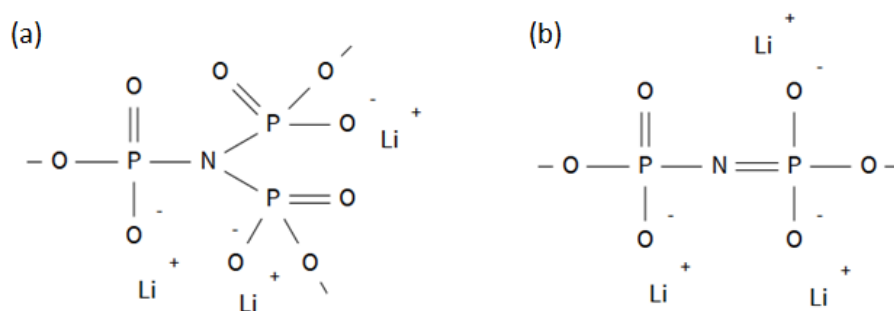


Figure 1.22 : Structure du LiPON avec l'azote triplement (a) ou doublement lié (b) [113]

L'étude du LiPON en température par DSC et DRX en température menée par Fleutot et coll. a montré que la transition vitreuse a lieu vers 330 °C et la cristallisation vers 420 °C [11,113,114]. Cette dernière s'accompagne d'une perte d'azote ce qui conduit à la formation de la phase γ -Li₃PO₄. Par ailleurs, l'élévation de la température entraîne une augmentation de la conductivité selon la loi d'Arrhenius :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1.4)$$

avec k la constante de Boltzmann et $E_a \approx 0,55$ eV [114–116].

En effectuant des recuits sur des films minces de LiPON, Li et coll. ont montré que la conductivité ionique du matériau mesurée à température ambiante augmentait, de $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ jusqu'à $3,28 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ après un recuit à 300 °C [12]. Dans le même temps, l'énergie d'activation diminue, passant de 0,45 à 0,31 eV. Si le recuit est effectué à une température supérieure ou égale à 400 °C, la conductivité chute et l'énergie d'activation croît fortement, en lien avec la cristallisation du matériau. L'origine de l'augmentation de la conductivité à température ambiante, après recuit, est liée à la structure du film. En effet, il a été montré que les recuits favorisent l'environnement où l'azote est triplement lié au phosphore [12,17]. Or cet environnement permet une meilleure mobilité des ions Li⁺, ce qui conduit à l'amélioration de la conductivité ionique du matériau. Il est à noter que si les recuits permettent d'augmenter la conductivité du LiPON à température ambiante, ils peuvent aussi entraîner des modifications au niveau de la morphologie du film (fissures, agglomérats en surface etc.) pouvant rendre son utilisation délicate dans un empilement complet de microbatterie (Figure 1.23) [10,12].

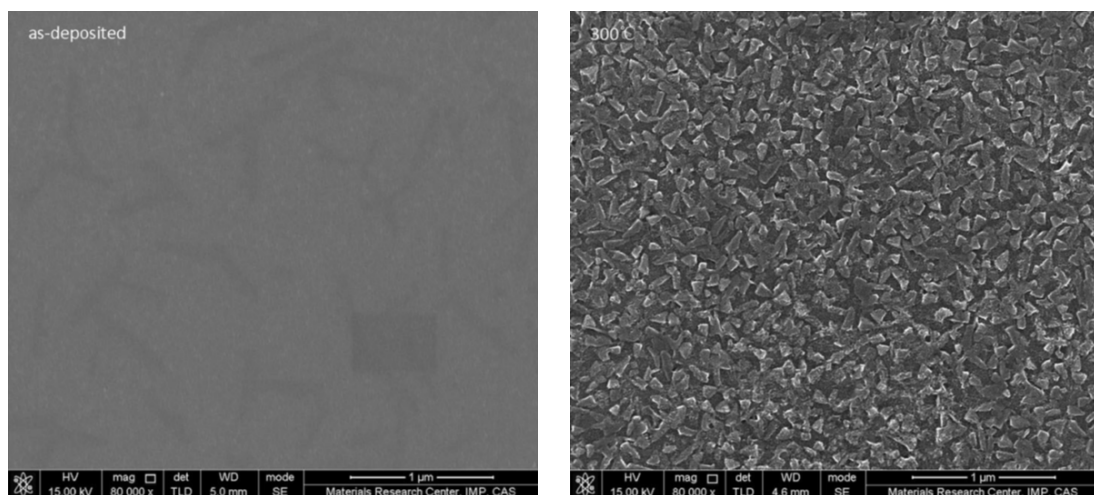


Figure 1.23 : Image MEB d'une couche mince de LiPON avant (gauche) et après un recuit de 60 min à 300 °C sous argon (droite) [12]

Pour finir, certains groupes de recherche se sont intéressés aux performances de couches minces de LiPON déposées directement à haute température (200 - 300 °C). Les résultats de Jacke et coll. [117] et de Mani et coll. [118] montrent une amélioration de la conductivité ionique à température ambiante, pouvant atteindre $9 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ selon les conditions. Les auteurs ne s'accordent pas sur la raison de cette hausse, certains privilégiant l'augmentation du taux d'azote triplement coordonné [117] et d'autres la réduction de la concentration de défauts susceptibles de piéger les ions Li^+ [118]. La publication récente de Sepúlveda et coll. [119] montre au contraire une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la température de dépôt.

1.6.3. Lithium

Le lithium métallique est en théorie le matériau d'électrode négative le plus performant utilisable dans les accumulateurs au lithium si on se réfère à sa capacité spécifique et au potentiel du couple Li^+/Li [120]. En pratique, le lithium a tendance à se déposer sous forme irrégulière lors de la charge, allant jusqu'à former des dendrites. En électrolyte liquide, la multiplication des cycles de dépôt/dissolution conduit à une évolution morphologique rapide de l'électrode et à une augmentation de sa surface. Cette forme divisée le rend particulièrement réactif, augmentant ainsi les risques de courts circuits internes et d'emballement thermique de la cellule. C'est notamment ce qui a motivé le remplacement du lithium par du graphite dans les accumulateurs conventionnels à électrolyte liquide. De plus, Dahn et coll. ont montré que cette instabilité morphologique s'amplifie avec la température en électrolyte liquide [121]. Pour ce qui est des microbatteries tout solide, les études menées à haute température n'ont pas examiné pour l'instant les évolutions morphologiques du lithium et leurs potentielles incidences sur le fonctionnement de la batterie.

Le lithium possède une température de fusion de 180,54 °C. D'après les études relevées dans la littérature sur les systèmes complets, il semblerait que le lithium puisse être utilisé comme électrode négative jusqu'à 150 °C. Au-delà, son remplacement par une électrode de silicium (ou de germanium) s'avère nécessaire. Ce matériau possède en effet un haut point de fusion (1414 °C) et forme des composés définis avec le lithium dont la stabilité thermique est supérieure à 400°C (à l'exception des très forts taux de lithium) [122]. Le potentiel de fonctionnement du silicium est de l'ordre de 0,5 V vs. Li^+/Li , et a montré de très bonnes performances en films minces [123,124].

1.7. Étude bibliographique sur la stabilité en température des interfaces électrode/électrolyte

1.7.1. LiCoO₂/LiPON

La première analyse de l'interface LiCoO₂/LiPON a été réalisée en 2010 par Jacke et coll. [125,126]. L'étude menée *in situ* par XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) lors du dépôt de LiPON sur le film de LiCoO₂ n'a pas montré de changements notables sur les films de LiCoO₂ ou de LiPON. En revanche, l'analyse a montré la création d'une zone de quelques nanomètres entre les deux films dont la composition chimique est différente de celle des films actifs avec notamment la présence de NO₂⁻.

Par la suite, plusieurs études menées généralement par MET (Microscopie Electronique en Transmission) et spectroscopie XPS se sont focalisées sur l'analyse chimique et morphologique de cette interface et révèlent la présence d'une interphase d'environ 300 nm. La composition chimique moyenne de cette phase est proche de celle du LiCoO₂ mais possède une structure désordonnée composée d'oxydes de lithium (Li₂O, Li₂O₂, ...) et de cobalt (Co₃O₄, CoO, ...) (Figure 1.24) [127–129]. Au niveau morphologique, cette couche est un peu plus dense que le film de LiCoO₂ mais en conserve la microstructure colonnaire [18,21].

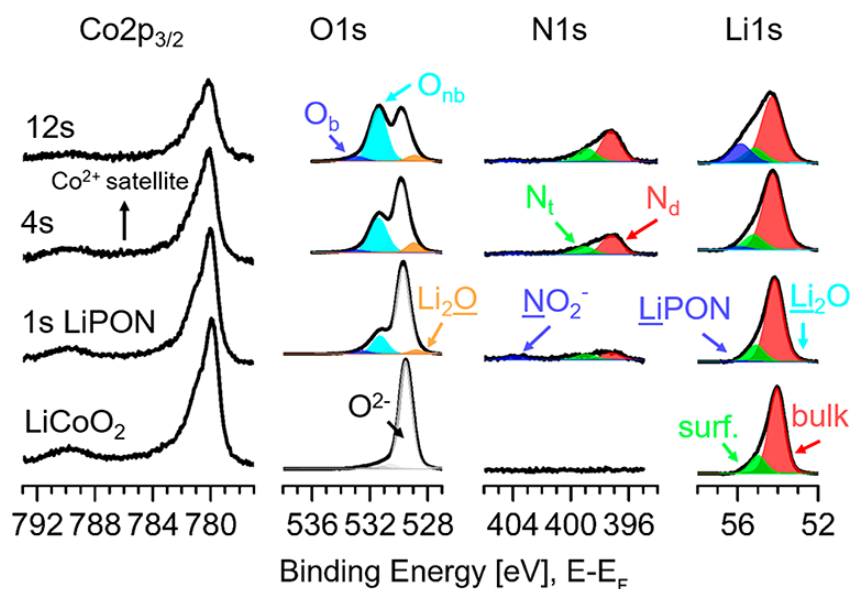


Figure 1.24 : Spectres XPS obtenus lors du dépôt pas à pas de LiPON sur un film de LiCoO₂ [20]

Les causes de la formation de cette interphase ne sont pas identifiées avec certitude. Pour certains auteurs, cette interphase résulte de l'incompatibilité chimique entre les deux matériaux [18,130]. En effet, de leur point de vue, l'énergie apportée par la pulvérisation du LiPON, de l'ordre de la dizaine

d'eV, est insuffisante pour endommager le film de LiCoO_2 préalablement déposé. L'interphase résulterait de la réaction entre les deux matériaux comme reporté dans la littérature pour d'autres empilements [131,132]. Pour d'autres chercheurs, le processus de pulvérisation est susceptible d'engendrer des espèces métastables permettant de stabiliser l'interface localement [21,127]. Ainsi, Fingerle et coll. ont montré que du LiNO_2 initialement présent dans la couche d'interphase disparaît après recuit, sa présence permettant de stabiliser l'interphase pendant le dépôt [20]. Étant donné l'importante rugosité de surface du film de LiCoO_2 , des non-uniformités de nature thermique et/ou chimique peuvent exister et ainsi rendre la surface très réactive [18,20]. La présence de cette interphase ne semble pas avoir d'influence sur le fonctionnement de la microbatterie si son épaisseur reste limitée. Il est probable que celle-ci n'intervient pas dans les processus d'oxydo-réduction mis en jeu lors des cycles de charge et de décharge de la batterie [18,21] mais elle permet visiblement la diffusion du lithium, vraisemblablement grâce à la présence de phases riches en lithium de type Li_2O [133].

En ce qui concerne le comportement en température de l'interphase, Wang et coll. [18] ont montré une forte augmentation de son épaisseur après un cyclage à 80 °C, ce qui n'est pas le cas si le cyclage est réalisé à température ambiante (Figure 1.25). Afin de déterminer l'influence de la température et de l'état de charge sur ce phénomène, deux microbatteries respectivement chargées à 3,6 V (état déchargé) et à 4,2 V (état chargé) ont été stockées à 60 °C durant 2500 h. La croissance du film est d'autant plus importante que l'état de charge est élevé. Les auteurs en concluent donc que la température active la croissance de l'interphase et que la délithiation électrochimique du matériau d'électrode accélère le phénomène. Une perte de capacité manifeste est observée après un cyclage à 80 °C. Cependant, cette perte de capacité pourrait aussi provenir de la dégradation de la couche d'encapsulation à cette température comme évoqué précédemment dans l'étude des dispositifs complets.

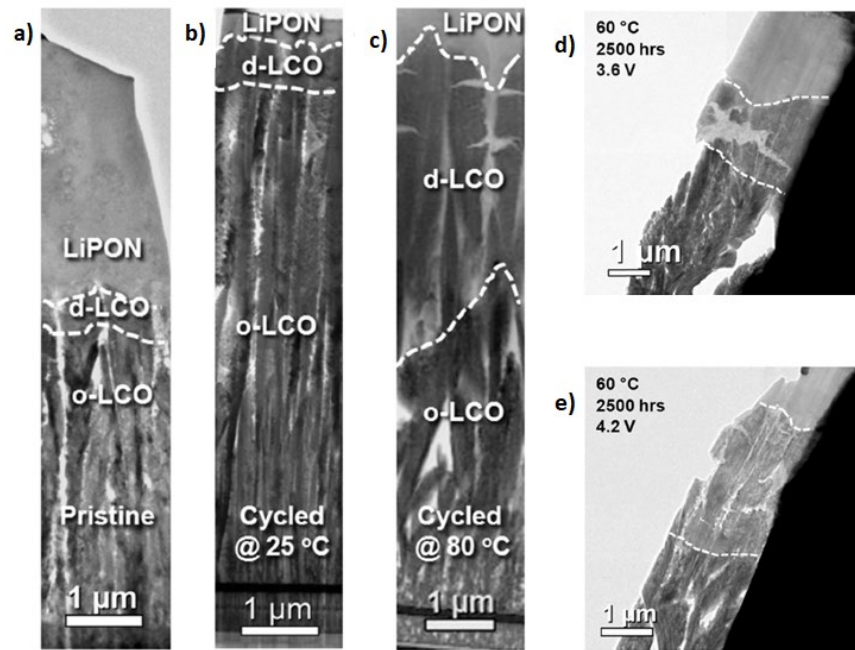


Figure 1.25 : Images MET de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ après dépôt de LiPON (a), après cyclage à 25 °C (b), après cyclage à 80 °C (c) ; après stockage à 60 °C à 3,6 V (d) et 4,2 V (e) [18]. L'interphase est désignée par d-LCO (disordered LiCoO_2), en opposition à la couche o-LCO (ordered LiCoO_2)

1.7.2. LiPON/Li

Bien que l'interface Li/LiPON ait longtemps été considérée comme stable [38,134], il a été montré récemment que le LiPON est en réalité susceptible de se décomposer au contact du lithium métallique [135,136]. Des observations par spectroscopie photoélectrique X ont mis en évidence l'apparition d'entités telles que Li_3P , Li_3N , Li_2O et NO_2^- à la surface du LiPON lors du dépôt de lithium comme le montre la Figure 1.26. Ces résultats sont en accord avec les calculs *ab initio* qui prédisent que le LiPON n'est pas stable en deçà de 0,5 V vs. Li^+/Li et se décompose en formant les espèces citées précédemment [137,138].

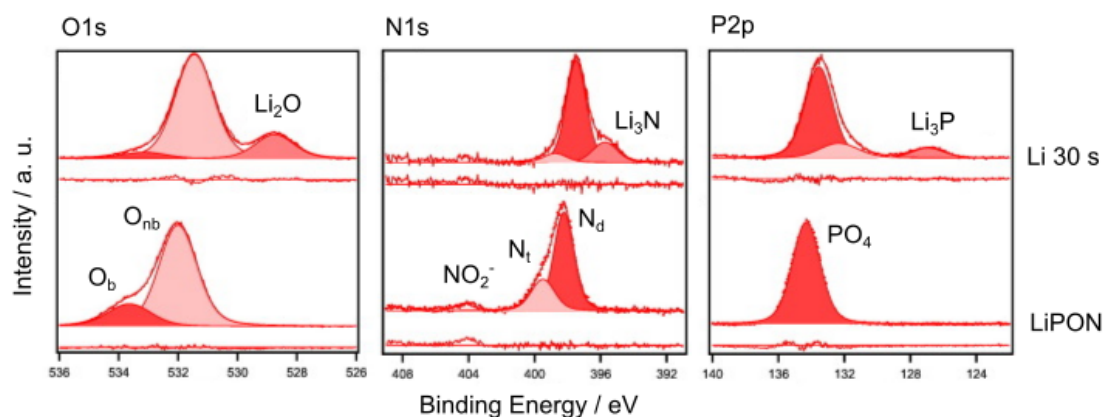


Figure 1.26 : Spectres XPS obtenus sur un film de LiPON avant et après dépôt de lithium [135]

Étant donné les bonnes performances des microbatteries intégrant du LiPON comme électrolyte, il est suspecté que la décomposition de celui-ci a lieu uniquement en extrême surface et que les produits de décomposition forment une couche de passivation qui protège le lithium. De plus, cette couche de décomposition/passivation étant constituée d'espèces comme Li_2O et Li_3N , le transfert des ions Li^+ peut avoir lieu à l'interface, ce qui assure le bon fonctionnement de la microbatterie [137,138]. A notre connaissance aucune étude n'a porté sur la caractérisation de cette interface en température.

1.8. Conclusion

Avec le développement de la microélectronique et des systèmes nomades, la recherche de micro sources d'énergie s'est intensifiée ces dernières années. Comme présenté en début de chapitre, les microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ sont susceptibles d'être de bonnes candidates pour de nombreuses applications, notamment pour l'alimentation de microcapteurs fonctionnant à haute température. Afin d'évaluer la viabilité de ces microbatteries à haute température, une étude bibliographique a été réalisée sur la stabilité thermique des empilements, mais aussi des matériaux et de leurs interfaces. Les études publiées sur les systèmes complets ne permettent pas de dégager un consensus quant à la stabilité en température de ces dispositifs, d'autant que la résistance en température de la couche d'encapsulation n'est jamais abordée. L'étude de la stabilité thermique des matériaux actifs semble indiquer qu'une utilisation de la microbatterie aux alentours de 150°C serait possible. Pour une utilisation à 200°C , le remplacement du lithium par du silicium à l'électrode négative devra être envisagé. Les études sur la stabilité thermique des interfaces montrent que ces dernières sont susceptibles d'évoluer avec la température. La texturation des surfaces ou l'insertion de couches d'interphase pourraient permettre de pallier certains problèmes [127,139,140].

Chapitre 2 : Étude du comportement en température des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

2.1. Introduction

L'objectif de ce second chapitre est d'étudier de manière approfondie le comportement en température des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Afin de faciliter certaines caractérisations et la compréhension des phénomènes, l'étude a été menée sur des composés sous forme de poudre, dans une gamme de compositions comprises entre LiCoO_2 et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$. La stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sous forme de couche mince sera abordée au début du chapitre 3, en lien avec l'étude de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. Ce deuxième chapitre décrit la méthode utilisée pour synthétiser les composés délithiés et leur caractérisation physico-chimique à température ambiante. Leur stabilité thermique en conditions dynamiques et après des recuits à 100, 150 et 200 °C a été évaluée, en vue d'une utilisation à haute température. L'étude du mécanisme de dégradation thermique a été menée par analyse structurale et par microscopie en transmission. La cinétique de réaction a été déterminée en conditions isotherme et non-isotherme afin de déterminer le modèle de réaction et l'évolution de l'énergie d'activation avec le taux de lithium dans le matériau. Enfin, la cyclabilité après recuit et la dilatation thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a elle aussi été quantifiée.

2.2. Synthèse des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

2.2.1. Caractérisation de la phase LiCoO_2 initiale

Une poudre commerciale de LiCoO_2 a été choisie pour synthétiser les composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ afin d'avoir une quantité suffisante de poudre pour toutes les caractérisations envisagées et pour que cette dernière soit homogène. Ce composé est généralement préparé par voie céramique à partir d'un mélange de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) chauffé à 850 °C [141]. Un léger excès de carbonate de lithium est couramment utilisé afin de compenser l'évaporation de lithium à haute température.

La poudre commerciale utilisée se présente sous la forme d'agrégats de grains micrométriques résultant du traitement thermique à haute température (Figure 2.1). L'analyse granulométrique montre que ces agrégats ont un diamètre compris entre 1 et 11 μm avec une distribution centrée autour de 5 μm . La surface spécifique de la poudre, déterminée par une analyse BET, est de 0,597 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur un appareil HR Jeol 6700F après métallisation avec un alliage Au-Pd pendant environ 20 secondes.

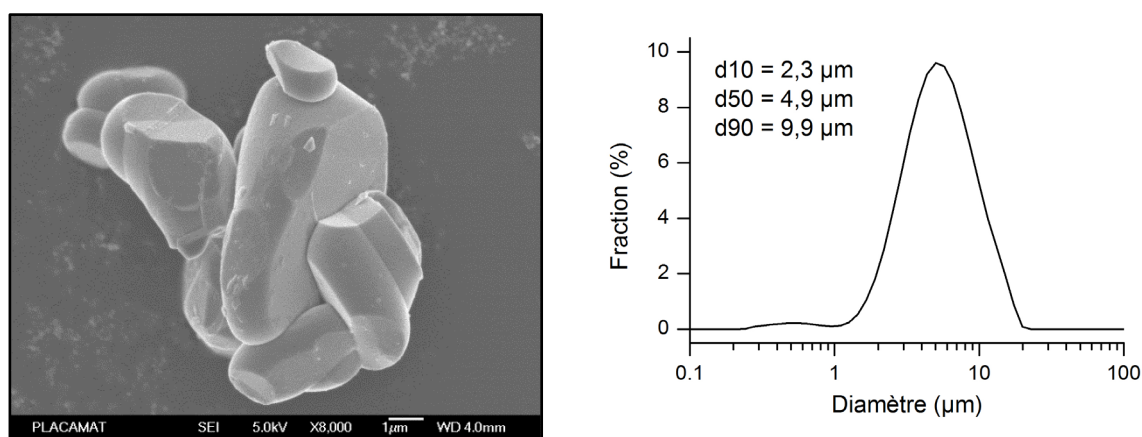


Figure 2.1 : Images MEB (gauche) et analyse granulométrique (droite) de la poudre de LiCoO_2 initiale

La poudre initiale a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) en cellule étanche sous argon afin de protéger l'échantillon de l'atmosphère. Un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO équipé d'une anticathode de cobalt ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) et un détecteur X'Celerator a été utilisé en géométrie Bragg-Brentano. Les acquisitions ont été menées dans la fenêtre angulaire $10\text{-}110^\circ$ sur une durée de 7 heures. Les affinements Le Bail et Rietveld ont été réalisés avec le logiciel FullProf [142]. Le composé présente une structure lamellaire $R\bar{3}m$ bien cristallisée de paramètres de maille $a = 2,8152(1) \text{ \AA}$ et $c = 14,0479(2) \text{ \AA}$ en accord avec la littérature (Figure 2.2).

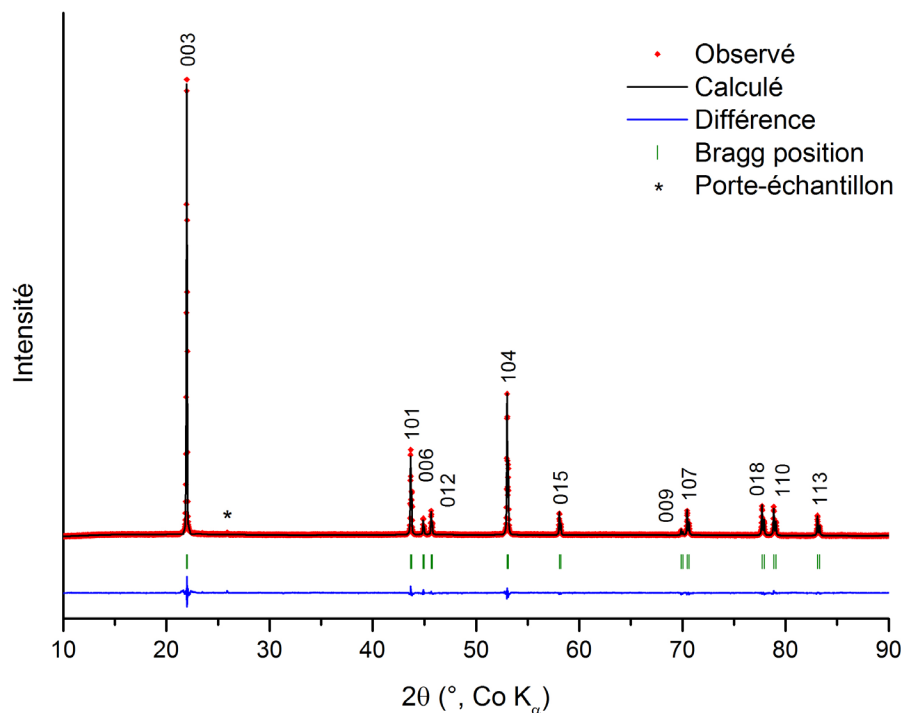


Figure 2.2 : Diffractogramme et affinement de la poudre de LiCoO_2 initiale

Comme évoqué dans le chapitre précédent, l'analyse par spectroscopie Raman permet de bien distinguer les phases HT- LiCoO_2 , LT- LiCoO_2 et spinelle de type Co_3O_4 . La poudre de LiCoO_2 a été compactée sous forme de pastille afin d'améliorer l'intensité du signal et l'analyse a été effectuée dans une cellule étanche en aluminium avec une fenêtre en verre fin pour protéger l'échantillon de l'air. Le spectre obtenu présente deux bandes caractéristiques des deux modes de vibration actifs en Raman liés aux vibrations de l'oxygène dans les plans de CoO_2 (E_g , 485 cm^{-1}) et selon l'axe c (A_{1g} , 595 cm^{-1}) (Figure 2.3) [143,144]. Ce spectre est caractéristique de la phase HT- LiCoO_2 , la phase LT- LiCoO_2 présente quant à elle 4 modes actifs en Raman respectivement à $445 (E_g)$, $478 (F_{2g})$, $583 (F_{2g})$ et $603 \text{ cm}^{-1} (A_{1g})$ [145,146]. Pour cette étude, un appareil micro Raman Jobin Yvon Horiba Labram HR-800 avec une source hélium-néon émettant à la longueur d'onde de $632,8 \text{ nm}$ a été utilisé. La puissance du faisceau est d'environ $50 \mu\text{W}$ à la surface de la cellule étanche.

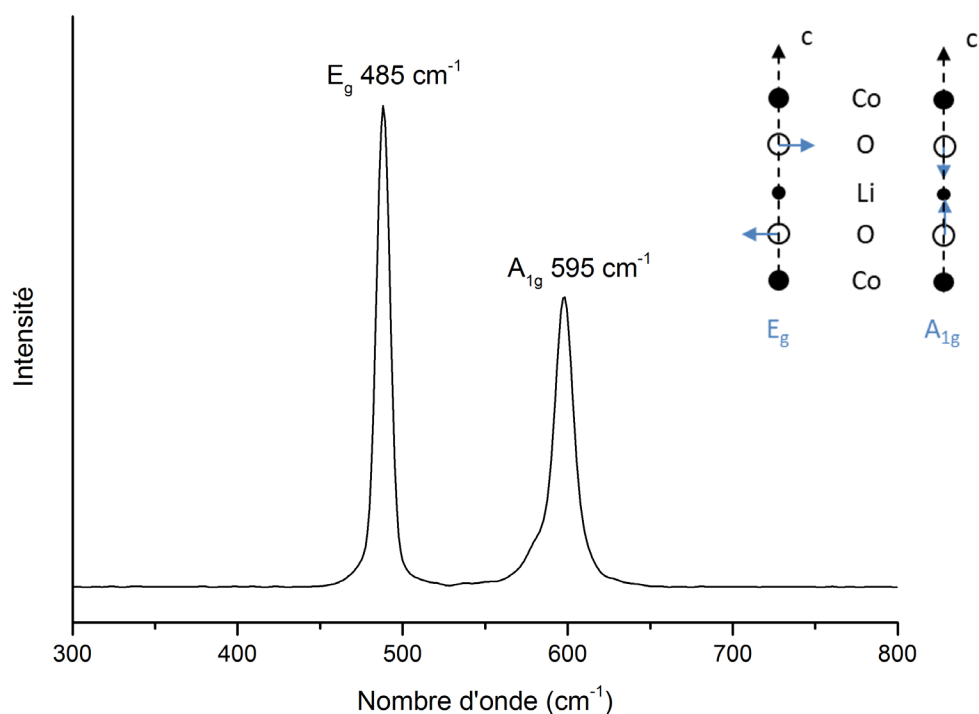


Figure 2.3 : Spectre Raman de la poudre LiCoO_2 initiale et représentation schématique des modes de vibrations de HT-LiCoO_2 actifs en spectroscopie Raman

Afin de caractériser encore plus finement la structure de la poudre initiale, cette dernière a été analysée par spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du lithium. La rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, $54,7^\circ$) permet d'affiner les signaux obtenus en RMN du solide en moyennant l'anisotropie des interactions dipolaires. Les analyses ont été conduites sur un spectromètre Bruker Avance 300 (aimantation de 7 T) équipé d'une sonde de 2,5 mm pour une vitesse de rotation du rotor fixée à 30 kHz. La Figure 2.4 présente le spectre obtenu en ^7Li MAS RMN pour la poudre LiCoO_2 . Une raie intense est observée à -0,5 ppm, caractéristique du lithium dans un environnement octaédrique [147]. Cette contribution est liée au fait que les ions Co^{+III} sont en configuration bas spin ce qui assure un caractère diamagnétique au matériau [78]. Cependant, d'autres contributions sont observées à 174, 4, -5 et -14 ppm, caractéristiques d'un matériau surlithié [148,149]. Le lithium se substitue en partie au cobalt dans les plans de CoO_2 , ce qui s'accompagne de la création de lacunes d'oxygène pour compenser la perte de charges positives et par le passage en spin intermédiaire des ions Co^{+III} (Figure 2.5). Ainsi, la composition du matériau surlithié peut s'écrire sous la forme $\text{Li}_{1+\delta}\text{Co}_{1-\delta}\text{O}_{2-\delta}$, généralement simplifiée sous la forme $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ avec $x_0 = (1+\delta)/(1-\delta)$ [148]. La comparaison avec des spectres de $\text{Li}_{1,00}\text{CoO}_2$ stœchiométrique et de $\text{Li}_{1,05}\text{CoO}_2$ surlithié montre que la surlithiation de la poudre commerciale est peu prononcée. L'analyse chimique par ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) conduit à un rapport Li/Co de 1,03 pour la poudre commerciale utilisée, ce qui est cohérent avec l'analyse RMN.

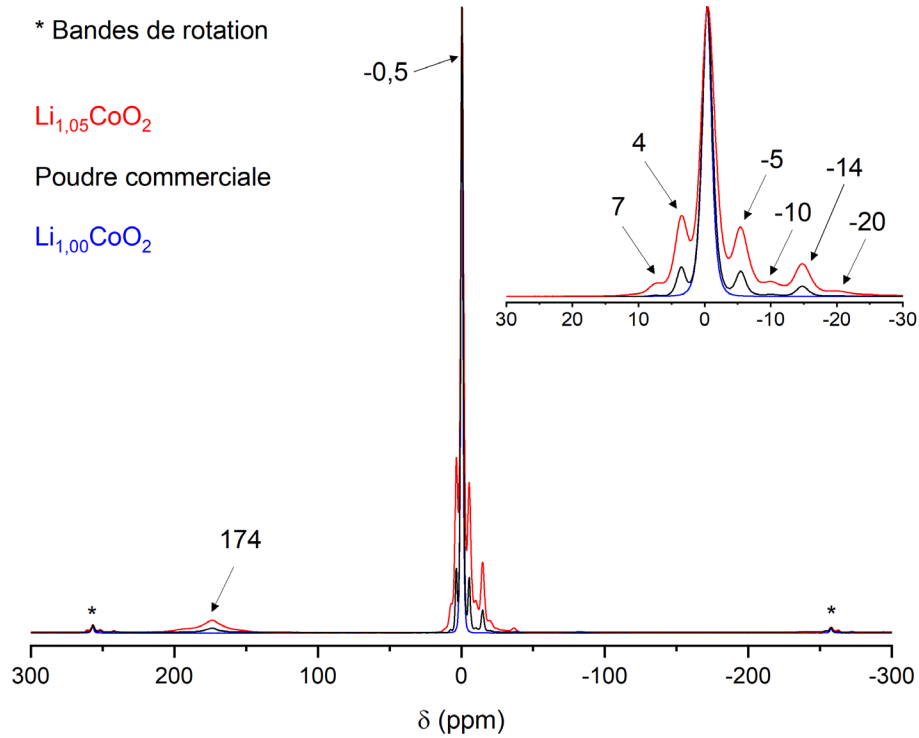


Figure 2.4 : Spectre ^7Li MAS RMN de la poudre de LiCoO_2 commerciale. Les spectres de $\text{Li}_{1,00}\text{CoO}_2$ et de $\text{Li}_{1,05}\text{CoO}_2$ sont présentés à titre de comparaison [80]

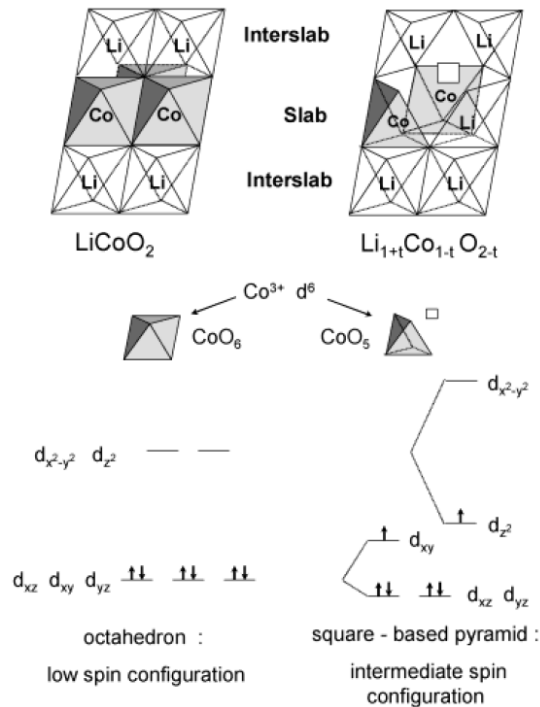


Figure 2.5 : Représentation de la structure du LiCoO_2 stœchiométrique avec les ions cobalt en configuration bas spin et de la structure surlithiée avec les ions cobalt en configuration spin intermédiaire lié à une lacune d'oxygène [148,150]

Afin d'étudier l'effet de la surlithiation sur les performances électrochimiques du matériau initial, ce dernier a été cyclé en pile bouton au format CR 2032 (Figure 2.6). Le matériau d'électrode positive a été mélangé avec du Super P (conducteur électronique, 15 %m) et du PTFE (liant polymère, 5 %m) pour la mise en forme de l'électrode positive. L'électrode a ensuite été cyclée face à un disque de lithium métallique dans un électrolyte liquide constitué de LiPF_6 à 1 mol L^{-1} dans un mélange EMC:DEC:DMC 1:1:1 à un régime de C/50 sur un potentiostat VMP3 de Biologic contrôlé avec EC-Lab. La courbe de cyclage galvanostatique obtenue présente les différentes caractéristiques propres à LiCoO_2 détaillées dans le chapitre précédent. On retrouve notamment la présence d'un domaine biphasé entre $0,8 \leq (1-x) \leq 0,95$ à 3,9 V ainsi que les deux petits plateaux aux alentours de 4,1 V marquant la distorsion monoclinique intervenant pour $x \approx 0,5$. Cependant, ces phénomènes sont moins marqués que sur une courbe de cyclage obtenue avec un composé parfaitement stœchiométrique [147]. Il n'est pas rare que les matériaux d'électrode positive commerciaux à base d'oxydes lamellaires de métaux de transition soient légèrement surlithiés afin de stabiliser la structure et lisser la courbe de cyclage [151].

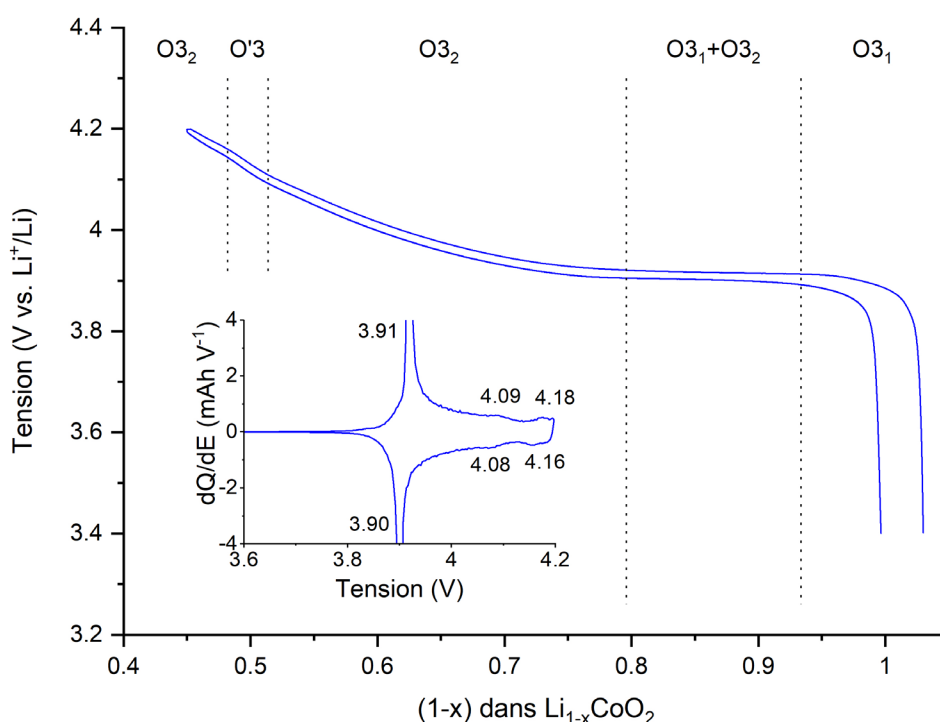


Figure 2.6 : Courbe galvanostatique obtenue pour la phase LiCoO_2 commerciale à un régime de C/50

2.2.2. Délithiation chimique de LiCoO_2

Afin d'étudier le comportement en température des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ une série de composés a été synthétisée par délithiation chimique de la poudre commerciale initiale. La délithiation a été effectuée en boîte à gants par un goutte à goutte d'une solution de tétrafluoroborate de nitronium (NO_2BF_4) dans une suspension de poudre dans de l'acétonitrile anhydre (Figure 7) [100,152].

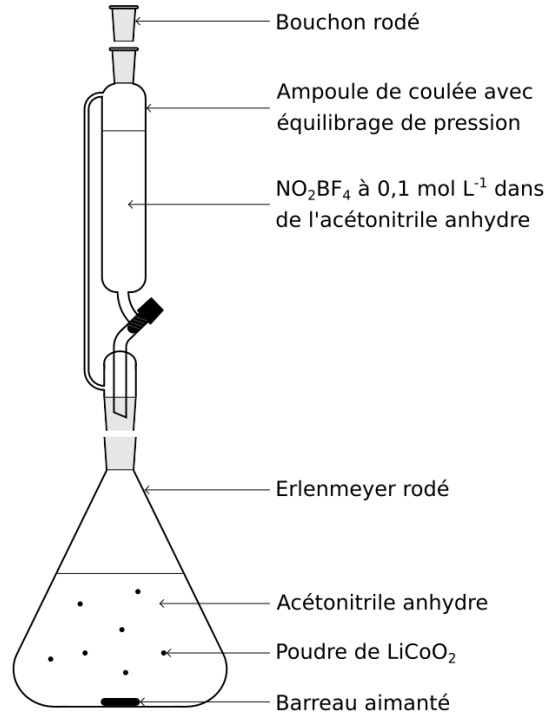
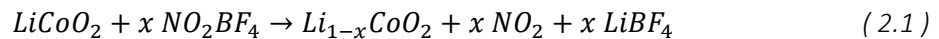


Figure 2.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la délithiation de la poudre commerciale initiale

Lors de la réaction, l'ion nitronium (NO_2^+) se réduit en dioxyde d'azote (NO_2) ($E_{\text{NO}_2^+/\text{NO}_2}^0 = 5,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ [153]) en oxydant la poudre de LiCoO_2 selon la réaction suivante :



Le goutte à goutte a été effectué sur deux jours, suivi de trois jours de relaxation. La poudre a ensuite été rincée trois fois à l'acétonitrile anhydre pour éliminer le LiBF_4 puis a été séchée sous vide à température ambiante, toujours en boîte à gants. En faisant varier le rapport molaire $\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{LiCoO}_2$, 5 composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ présentant différents taux de lithiation ont ainsi été obtenus, avec environ 3 g de poudre pour chaque composition.

Afin de déterminer le taux de lithium des différents composés, ces derniers ont été analysés en ICP-OES. Pour cela, chaque composé a été pesé en boîte à gants avant d'être introduit dans un

erlenmeyer à large col. La dissolution du composé a ensuite été réalisée en ajoutant 45 mL d'eau distillée et 5 mL d'acide chlorhydrique en plaçant les erlenmeyers sur une plaque chauffante. Après dissolution, les solutions ont été transférées dans des fioles jaugées et de l'eau distillée a été ajoutée jusqu'au trait de jauge. Pour chaque composé, deux dissolutions indépendantes ont été réalisées. Pour l'analyse ICP, les droites d'étalonnage ont été réalisées à partir de solutions de référence selon la méthode des 4 points. Pour chaque fiole, 5 pipetages ont été réalisés afin d'obtenir une bonne précision et calculer l'erreur expérimentale. Les analyses ont été réalisées sur un ICP Varian 720ES et les longueurs d'onde utilisées sont de $\lambda_{\text{Li}} = 610,365 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{Co}} = 238,345 \text{ nm}$. Les résultats des quantifications ICP-OES pour les différents composés sont regroupés dans le Tableau 2.1, de même que la composition chimique en prenant en compte la surlithiation de la poudre initiale.

Échantillon	Ratio Li/Co	Composition
Poudre initiale $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$	$1,03 \pm 0,03$	$\text{Li}_{1,015}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$
$\text{Li}_{0,86}\text{CoO}_2$	$0,86 \pm 0,04$	$\text{Li}_{0,85}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$
$\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$	$0,73 \pm 0,03$	$\text{Li}_{0,72}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$
$\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$	$0,65 \pm 0,04$	$\text{Li}_{0,64}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$
$\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$	$0,53 \pm 0,05$	$\text{Li}_{0,52}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$
$\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$	$0,45 \pm 0,06$	$\text{Li}_{0,44}\text{Co}_{0,985}\text{O}_{1,985}$

Tableau 2.1 : Rapports Li/Co déterminés par ICP-OES et composition chimique des composés délithiés et de la poudre initiale

En termes de morphologie, les analyses MEB effectuées sur les poudres délithiées ne montrent pas de changement structural flagrant (Figure 2.8).

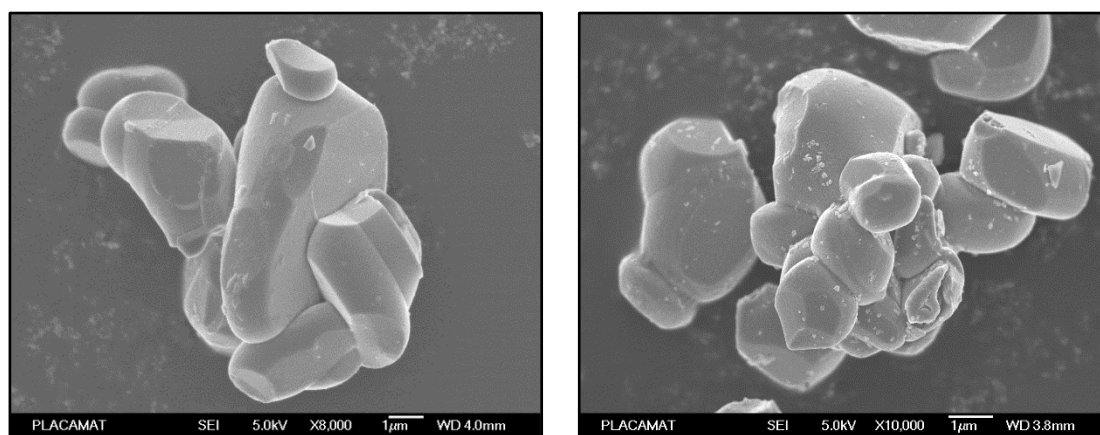


Figure 2.8 : Images MEB des poudres $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$ (gauche) et $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ (droite)

2.2.3. Caractérisation des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ à température ambiante

Après leur synthèse, les composés délithiés ont été analysés à température ambiante afin de s'assurer de la pureté des produits finaux et de caractériser l'évolution structurale engendrée par la délithiation. Les composés délithiés et la poudre initiale ont été analysés par DRX en capillaires scellés au synchrotron d'Alba sur la ligne haute résolution BL04-MSPD à une énergie de 15 keV ($\lambda = 0,8255 \text{ \AA}$). Sur la Figure 2.9, l'axe des abscisses a été recalculé pour présenter les diffractogrammes en fonction de la longueur d'onde du cobalt ($\lambda_{\text{Co}} = 1,7902 \text{ \AA}$).

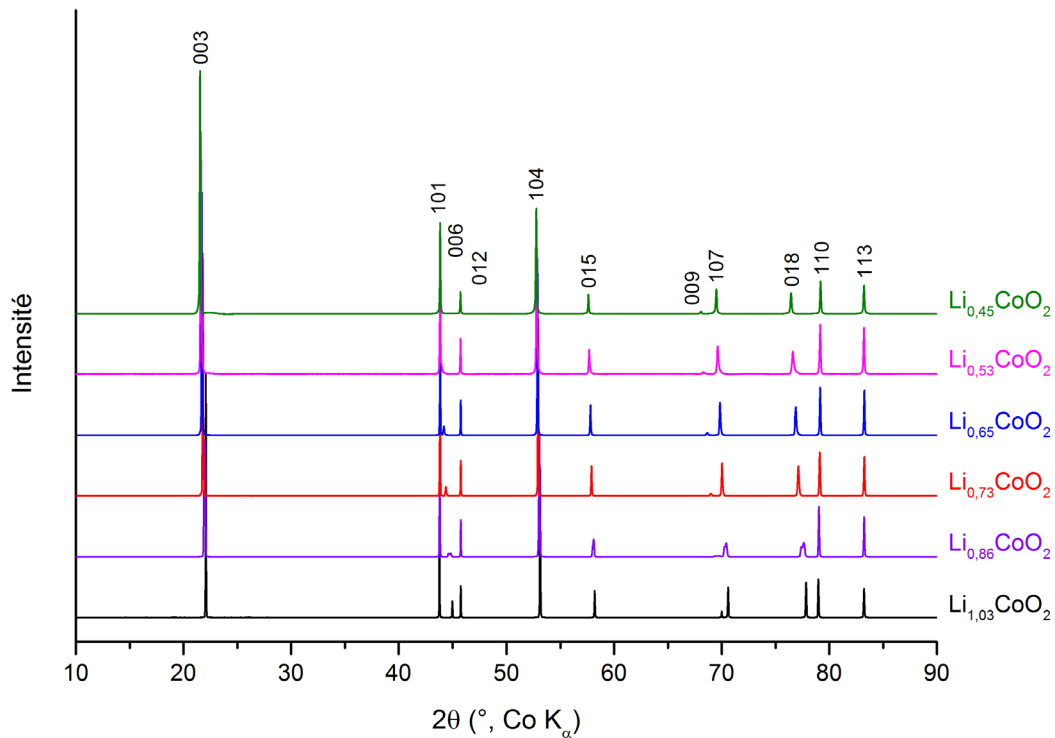


Figure 2.9 : Diffractogrammes des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ obtenus au synchrotron d'ALBA

Comme le montre la Figure 2.9, les différents composés délithiés sont exempts d'impureté, aucun pic supplémentaire n'étant visible sur les diffractogrammes. De plus, l'évolution de la position des pics en fonction du taux de délithiation correspond à ce qui est attendu au regard de la littérature : les raies (003), (006) et (009) se décalent vers les bas angles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille c lors de la délithiation liée à l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les plans de CoO_2 ; à l'inverse, la raie (110) se décale vers les grands angles, traduisant une diminution du paramètre de maille a en raison de l'oxydation du Co^{3+} en Co^{4+} . De plus, un biphasage est observé pour la composition $\text{Li}_{0,86}\text{CoO}_2$, particulièrement visible sur les raies (006) ou (018). Ce composé se situe en effet dans le domaine biphasé entre les deux phases rhomboédriques $\text{O}3_1$ et $\text{O}3_2$. Pour finir, la transition monoclinique attendue pour la composition $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ n'est pas observée. Ceci peut s'expliquer d'une part par la surlithiation de la poudre commerciale et d'autre part par le fait que la délithiation chimique

ne permettrait pas d'obtenir un composé parfaitement homogène pour lequel un arrangement lithium/lacunes conduit à cette distorsion.

L'affinement Le Bail des différents diffractogrammes permet de calculer les paramètres de maille pour chaque composé. La Figure 2.10 présente l'évolution des paramètres déterminés expérimentalement et les compare avec ceux reportés dans la publication de Amatucci et coll. [82]. En ce qui concerne le paramètre de maille c , celui-ci est très proche des valeurs d'Amatucci et coll. tout en étant toujours légèrement inférieur comme dans l'étude de Miyoshi et coll. [154]. Le paramètre de maille a est lui plus important que celui relevé dans la littérature, notamment pour les composés de la phase rhomboédrique $O3_2$. Cette valeur plus importante pourrait provenir de la surlithiation du composé et la substitution du Co^{III} ($r_{Co^{III}} = 0,685 \text{ \AA}$ en coordination VI [155]) par du Li^+ ($r_{Li^+} = 0,9 \text{ \AA}$ [155]) dans les feuillets de CoO_2 . Levasseur et coll. [78] n'ont pas observé cette différence en ce qui concerne le paramètre a entre les composés $Li_{1,0}CoO_2$ et $Li_{1,1}CoO_2$, ils observent par contre une nette différence sur le paramètre c , ce qui n'est pas le cas dans notre étude. L'affinement Rietveld des diffractogrammes donne des taux d'occupation des sites du lithium proches de ceux déterminées par ICP-OES (10 % d'écart maximum).

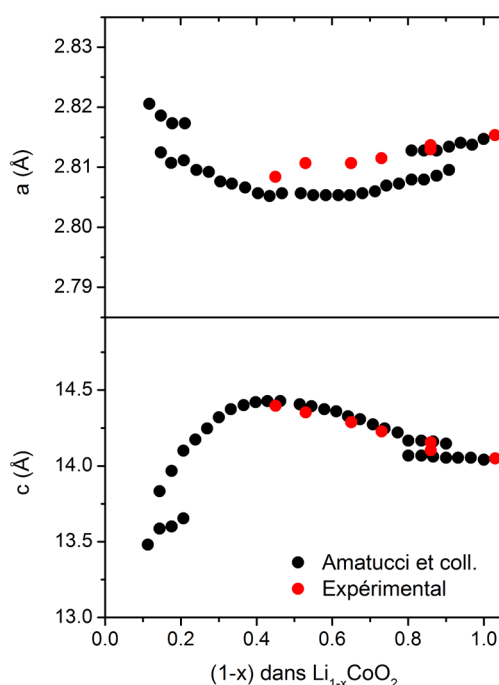


Figure 2.10 : Évolution des paramètres de maille déterminés expérimentalement en fonction du taux de lithiation de $Li_{1-x}CoO_2$ et comparaison avec les résultats obtenus par Amatucci et coll. [82]

Les composés délithiés ont également été analysés par spectroscopie Raman en cellules étanches (Figure 2.11). A nouveau, aucune trace d'impureté n'est visible sur les spectres. L'évolution des spectres avec la délithiation montre une modification de l'environnement local dans les composés délithiés. Ici encore le biphasage entre les deux phases rhomboédriques $\text{O}3_1$ et $\text{O}3_2$ est observé pour la composition $\text{Li}_{0,86}\text{CoO}_2$. Le décalage des bandes de vibration vers les plus basses fréquences est lié à l'augmentation de la distance interfeuillet avec la délithiation [144,156]. L'élargissement des bandes constaté pour les composés délithiés est dû à la répartition aléatoire du lithium dans l'espace interfeuillet [143]. Les spectres présentés sont normalisés sur le signal le plus intense afin de mieux mettre en évidence les effets de la délithiation sur les spectres. Dans les faits, une diminution de l'intensité du signal est constatée pour les composés délithiés, en lien avec l'augmentation de la conductivité électronique du matériau [57,144].

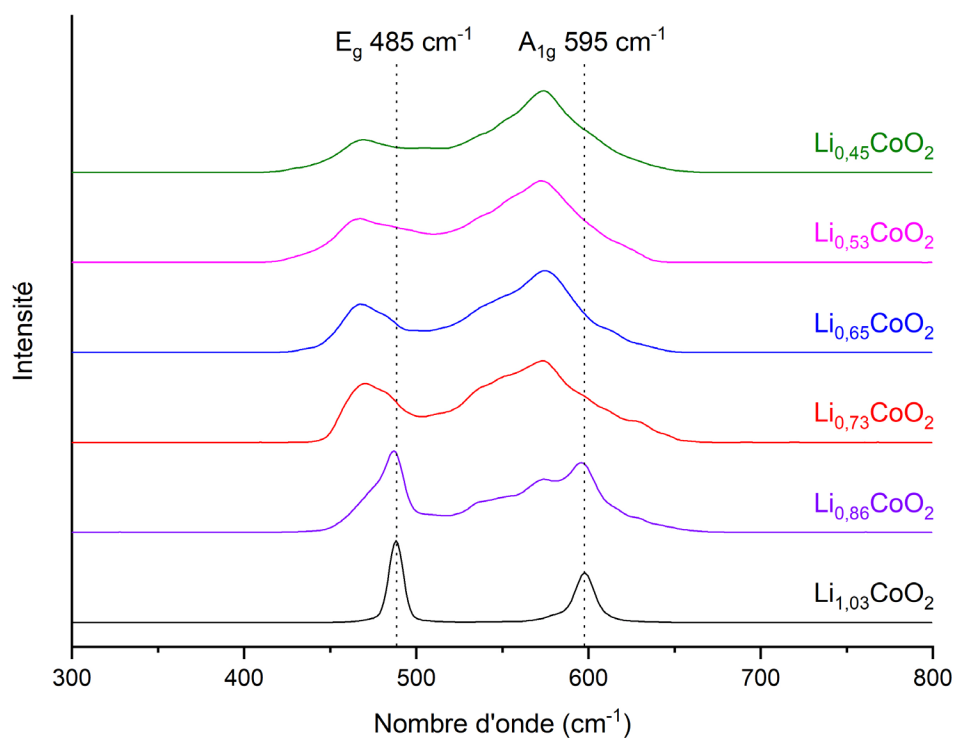


Figure 2.11 : Spectres Raman des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Enfin, afin notamment d'étudier le degré d'oxydation du cobalt dans les différents composés, ceux-ci ont été analysés par spectroscopie XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Les acquisitions ont été réalisées sur un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha connecté à une boîte à gants, utilisant une source monochromatique Al K_α (1486,7 eV) avec une taille de spot de 400 μm . La neutralisation des charges a été réalisée par un système à deux faisceaux (électrons et ions Ar^+ lents). Les acquisitions ont été réalisées sur plusieurs zones pour chaque échantillon afin de vérifier la répétabilité. Le traitement

des données a été réalisé avec le logiciel CasaXPS et les sections efficaces de Scofield ont été corrigées des facteurs expérimentaux classiques (variation du coefficient de transmission de l'analyseur et profondeur d'analyse). Les spectres ont été enregistrés entre 0 et 1350 eV et ont montré la présence de faibles teneurs en impuretés à base de carbone, fluor, azote, calcium, soufre et silicium.

La Figure 2.12 présente les spectres correspondant aux orbitales Co 2p_{1/2}, Co 3p et Li 1s des différents composés délithiés et de la poudre initiale. Les pics de l'orbitale Co 2p_{1/2} montrent la présence de Co³⁺ ainsi qu'un pic satellite à 10 eV du pic principal. Une nouvelle contribution apparaît sur la gauche du pic principal, correspondant au Co⁴⁺. L'oxydation du cobalt est aussi visible dans la diminution de l'intensité du pic satellite de l'orbitale Co 3p [157]. Le rapport molaire calculé entre Co³⁺ et Co⁴⁺ sur l'orbitale Co 2p_{1/2} est donné en Figure 2.13 pour les différents composés et montre que ce rapport n'évolue pas avec la délithiation, probablement à cause de la présence de défauts de surface entraînant la réduction du cobalt en surface des particules. L'orbitale Li 1s montre quant à elle une évolution importante avec la délithiation. Le rapport molaire calculé entre le lithium et le cobalt montre la décroissance du taux de lithium avec la délithiation, comme attendu. La poudre initiale présente un rapport molaire Li/Co très élevé, probablement en lien avec la présence résiduelle de carbonate de lithium en surface.

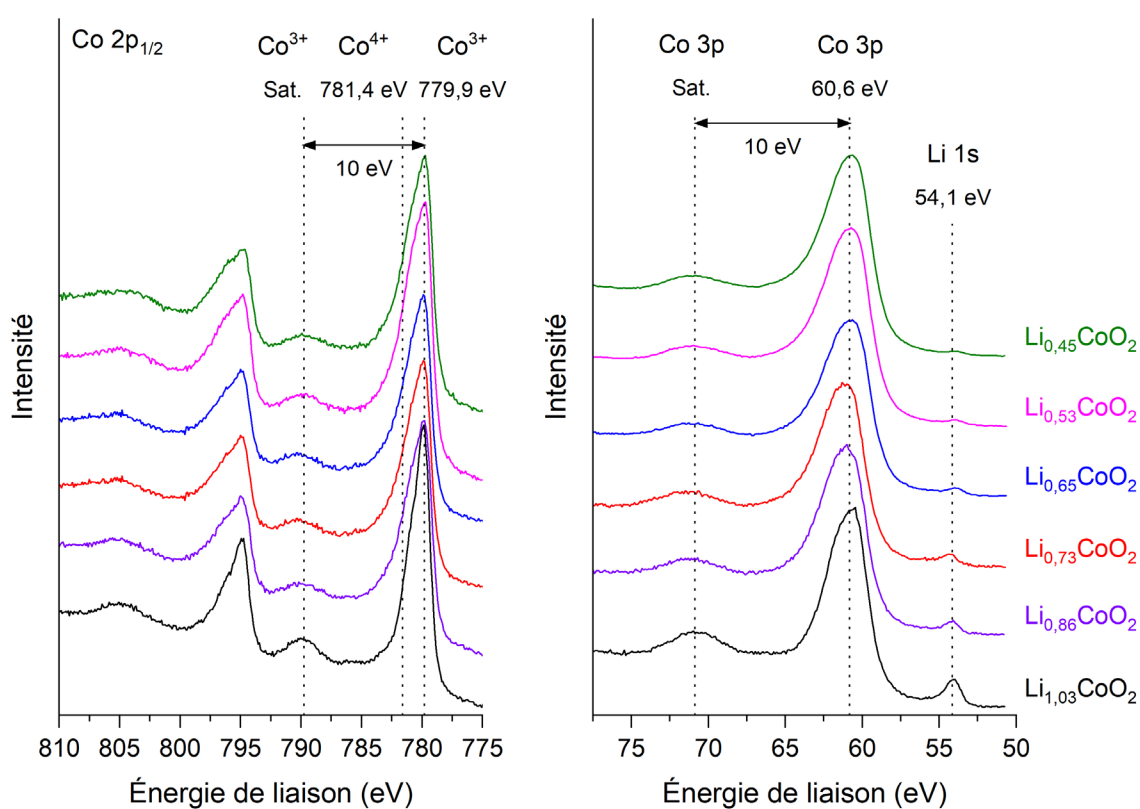


Figure 2.12 : Spectres XPS des pics de cœur Co 2p, Co 3p et Li 1s des composés Li_{1-x}CoO₂

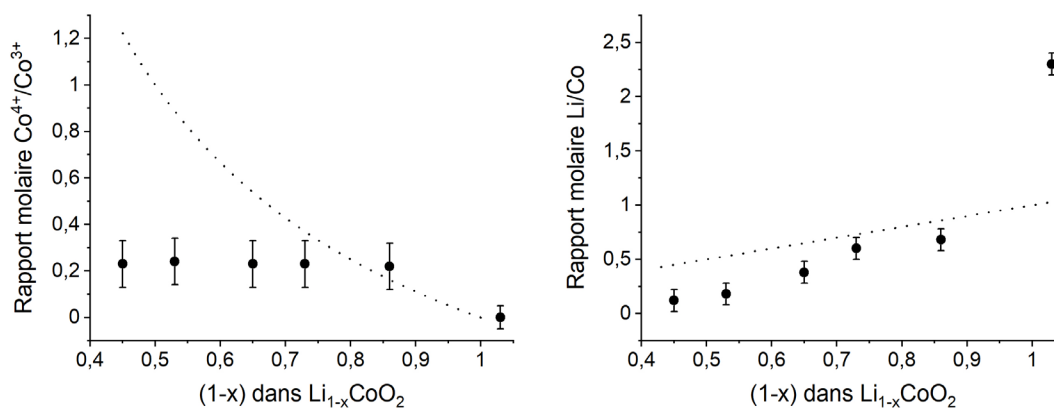


Figure 2.13 : Rapports molaires déterminés par spectroscopie XPS sur les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Les courbes en pointillés représentent les rapports théoriques attendus

2.3. Étude de la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

2.3.1. Analyse en régime dynamique

Après avoir finement caractérisé les poudres à température ambiante, la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a tout d'abord été évaluée en mode dynamique par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Les poudres ont été pesées en boîte à gants (typiquement 40 mg) et introduites dans des creusets haute pression en acier inoxydable plaqué or qui ont ensuite été scellés. Les échantillons ont été analysés sur un appareil DSC 8000 PerkinElmer de 50 °C à 400 °C avec une rampe de température de 5 °C min⁻¹. Comme le montre la Figure 2.14, un pic exothermique est observé pour toutes les phases délithiées au-delà de 200 °C, attribuable à la décomposition du matériau qui s'accompagne d'un dégagement d'oxygène [99,158]. Étant donné la forme des courbes pour les composés $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$, il est probable que la réaction se fasse en plusieurs étapes successives. Les températures d'onset ont été déterminées à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion. Plus le composé est délithié et plus la température d'onset est basse. La variation de la température d'onset avec la composition est relativement linéaire (Figure 2.15). Les température d'onset et les flux de chaleur déterminés expérimentalement sont proches de ceux obtenus dans l'étude de Baba et coll. [90], qui est la seule autre étude de la littérature menée sur des composés délithiés purs en l'absence d'électrolyte liquide. La légère surlithiation de la poudre commerciale utilisée n'a ainsi pas d'effet manifeste sur la stabilité thermique des composés délithiés. Lors du refroidissement, aucun pic n'est observé, ce qui confirme que la réaction est irréversible. En conclusion, plus le matériau est délithié et plus sa stabilité thermique est limitée.

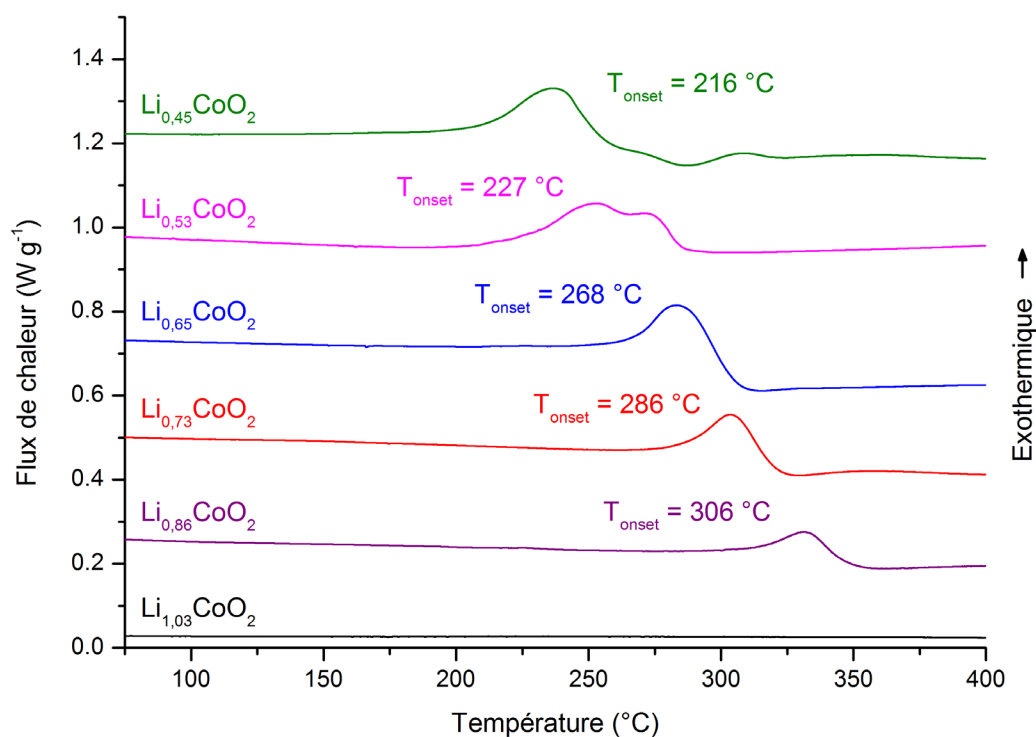


Figure 2.14 : Courbes DSC obtenues sur les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

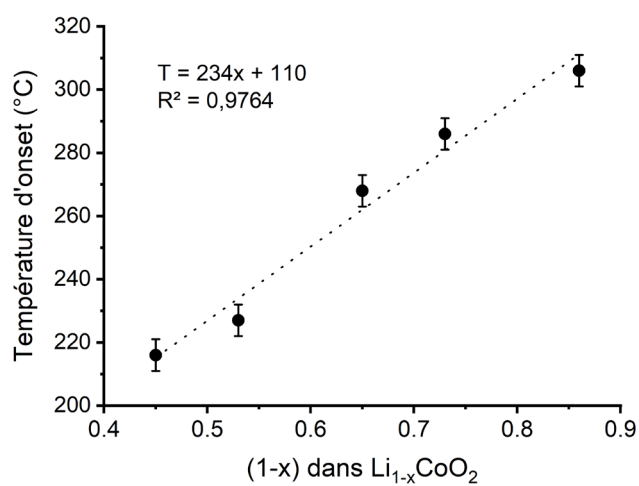


Figure 2.15 : Évolution de la température d'onset avec la composition de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

2.3.2. Analyse après recuit

Dans la littérature, la stabilité thermique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est très souvent étudiée en conditions dynamiques (ATG, DSC, ...) ou après un recuit sur des temps courts (quelques heures). La stabilité thermique des phases de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a ainsi été étudiée après des recuits de plusieurs jours afin d'être dans des conditions expérimentales proches du fonctionnement réel d'une batterie fonctionnant à haute température. Pour cela, les phases $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ ont été choisies car elles correspondent à des compositions intermédiaires et extrêmes, ce qui permet d'avoir une bonne idée du comportement en température des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sur l'ensemble de la gamme de composition. Les composés ont été chauffés à 200 °C durant 5 jours dans un tube étanche sous atmosphère d'argon avant d'être analysés par DRX et par spectroscopie Raman en cellules étanches (Figure 2.16).

Les phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ se décomposent pour former une phase lamellaire HT- LiCoO_2 et une phase spinelle de type Co_3O_4 . L'identification de la phase spinelle est révélée par la présence des raies (220) et (311) sur les diffractogrammes ainsi que par 5 modes actifs sur les spectres Raman [159]. En particulier, la présence du mode F_{2g} aux environs de 200 cm^{-1} permet d'identifier clairement la phase spinelle, aucune bande n'étant attendu à cette fréquence pour les structures HT- LiCoO_2 et LT- LiCoO_2 . Le paramètre de maille de la phase spinelle n'a pas pu être déterminé par affinement des diffractogrammes, les pics de la phase étant larges et peu intenses. En spectroscopie Raman, les bandes de la phase spinelle sont larges et leur position est très légèrement décalée par rapport à celle des bandes d'une phase Co_3O_4 (environ 5 cm^{-1}). A ce stade, une identification plus précise des phases formées après décomposition thermique est difficile. Il est important de noter que le rapport massique de ces deux phases ne peut pas être déterminé à partir des spectres Raman, les intensités relatives des deux phases ne permettant pas une quantification comme c'est le cas en première approximation en DRX. On peut cependant remarquer que la proportion de la phase spinelle augmente avec le taux de délithiation. Ce résultat est en accord avec l'équation de décomposition proposée par Dahn et coll. [19]. En revanche, le fait qu'une phase lamellaire soit encore présente après le traitement thermique de la phase $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ contredit le mécanisme de décomposition proposé par Gabrisch et coll. [101].

Ce premier résultat sur la stabilité à long terme des phases de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est surprenant compte tenu des températures d'onset déterminées par DSC. En effet, pour les phases $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ celles-ci ont été évaluées à respectivement 268 et 286 °C. Afin d'approfondir la compréhension du comportement en température des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, ces derniers ont également été recuits à 150 °C et 100 °C.

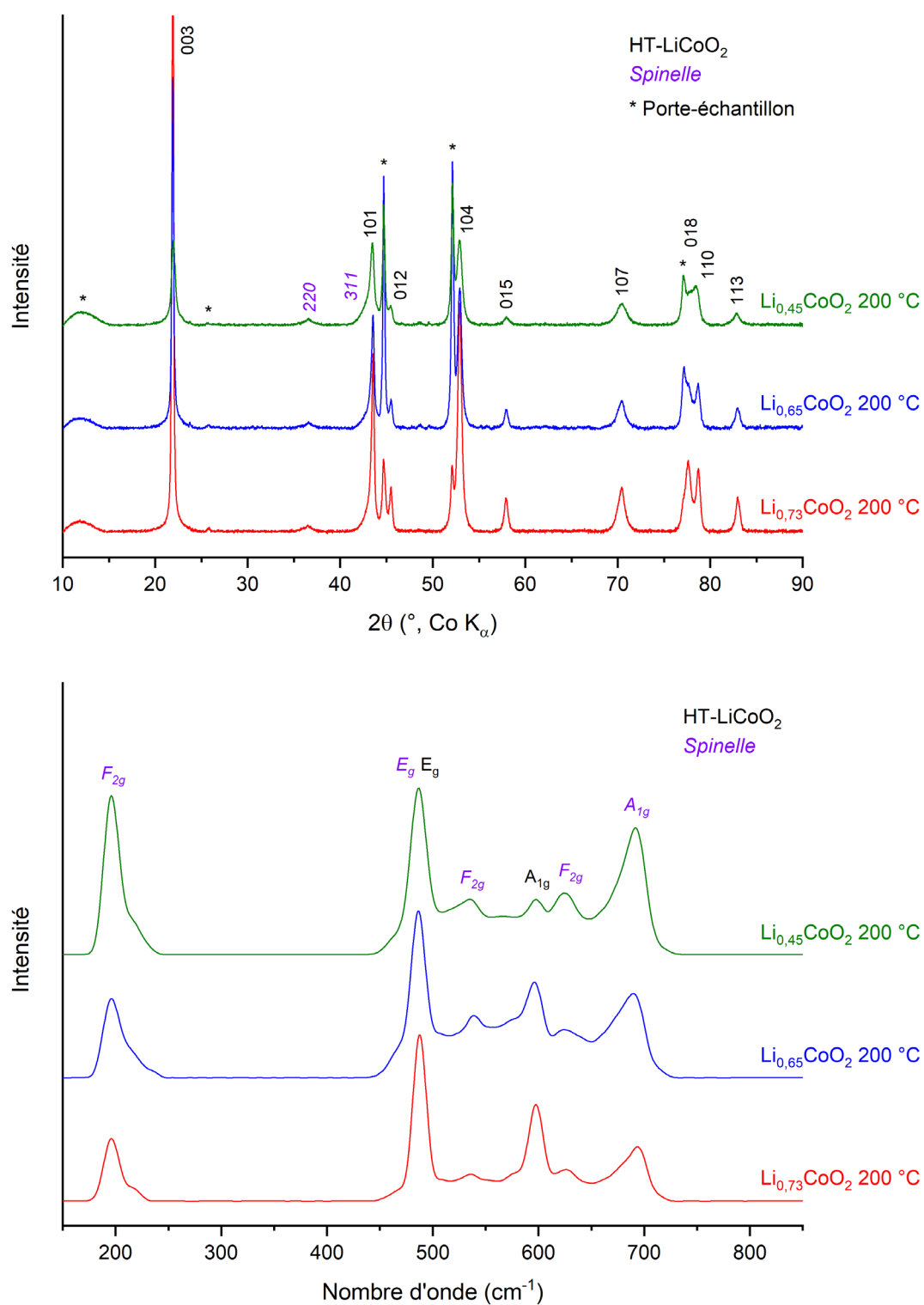


Figure 2.16 : Diffractogrammes (haut) et spectres Raman (bas) obtenus après un recuit des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ à 200 °C sous argon

Après un traitement thermique à 150 °C (Figure 2.17), les phases lamellaires HT-LiCoO_2 et spinelles sont également observées par DRX en spectroscopie Raman. La proportion de phase spinelle est cependant inférieure à celle obtenue après un traitement thermique à 200 °C. Ceci peut provenir de deux facteurs : soit la décomposition n'est pas complètement achevée, soit la phase formée est mal cristallisée.

Le traitement thermique à 100 °C conduit à des résultats plus singuliers (Figure 2.18). A nouveau, les phases formées après traitement thermique sont bien une phase lamellaire de type $\text{HT-Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et une phase spinelle. Cependant, que ce soit en DRX ou en spectroscopie Raman, la phase lamellaire obtenue après traitement thermique ne correspond pas à la phase HT-LiCoO_2 , que ce soit en termes de paramètre de maille (voir Figure 2.19) ou de position des bandes de vibration (voir Figure 2.21). Ces écarts pourraient témoigner d'un processus de décomposition en évolution.

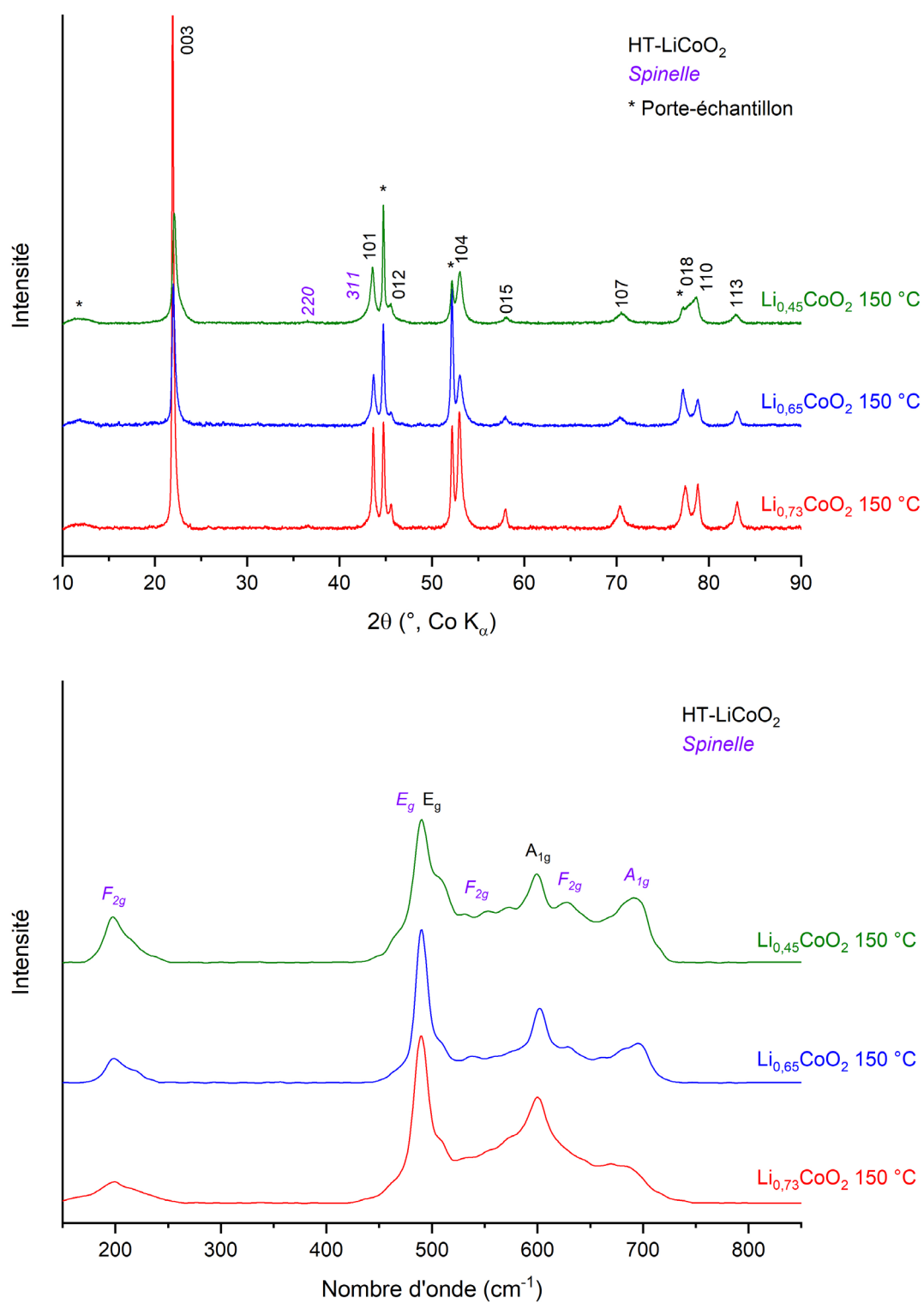


Figure 2.17 : Diffractogrammes (haut) et spectres Raman (bas) obtenus après un recuit des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ à 150 °C sous argon

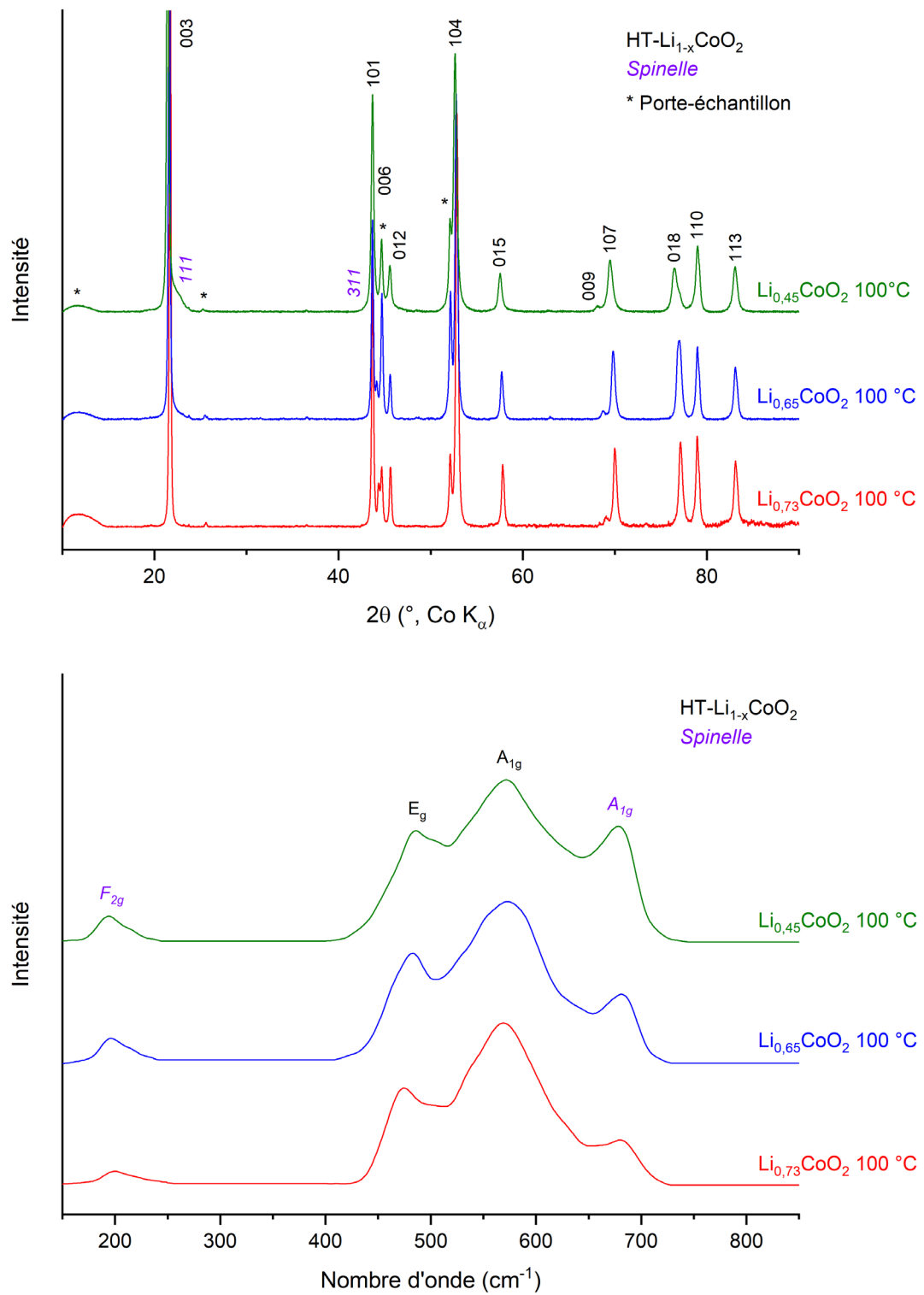


Figure 2.18 : Diffractogrammes (haut) et spectres Raman (bas) obtenus après un recuit des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ à 100 °C sous argon

Afin de suivre l'évolution des paramètres de maille de la phase lamellaire en fonction de la température de recuit, des affinements Le Bail ont été réalisés (Figure 2.19). L'évolution du paramètre de maille c pour les phases $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ est cohérente avec une évolution continue de la phase lamellaire avec la température. La décomposition de la phase $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ conduisant à une phase lamellaire riche en Li^+ et une phase spinelle plus pauvre en Li^+ , on peut s'attendre à ce qu'un transfert de lithium s'effectue pour enrichir la phase lamellaire. Dans cette optique, la décroissance monotone du paramètre de maille c avec la température traduit la lithiation progressive de la phase lamellaire jusqu'à atteindre sa valeur maximum (c'est-à-dire LiCoO_2 , la phase réduite) après décomposition totale à 200 °C.

L'évolution du paramètre de maille c obtenu après les recuits de la phase $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ ne suit pas cette tendance. Après un recuit à 100 °C, le paramètre de maille n'évolue pratiquement pas. A l'inverse, après un recuit à 200 °C le paramètre c a beaucoup diminué, sa valeur étant même inférieure à celle attendue pour la phase LiCoO_2 réduite. Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat. D'une part, il est possible que quelques ions cobalt aient migré dans l'espace interfeuille, provoquant un rapprochement des feuillets et induisant de ce fait une diminution du paramètre de maille c . D'autre part, la proportion importante de phase spinelle et sa juxtaposition avec la phase lamellaire pourrait entraîner des tensions dans le matériau et contraindre le paramètre de maille c de la phase lamellaire.

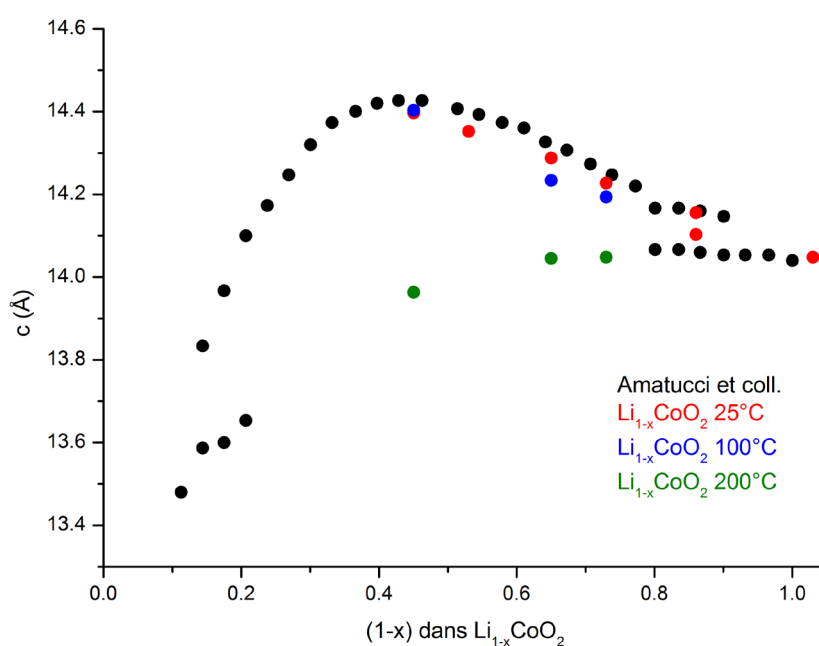


Figure 2.19 : Évolution du paramètre de maille c de la phase lamellaire après recuit sous argon à différentes températures

La spectroscopie Raman permet l'observation de la phase spinelle même après décomposition à faible température. La Figure 2.20 présente les ratios entre les phases spinelle et lamellaire en fonction de la température de recuit, quantifiés par les ratios d'intensité des bandes F_{2g} de la phase spinelle et A_{1g} de la phase lamellaire. Pour chaque composé, les ratios d'intensité montrent l'augmentation de la proportion de la phase spinelle avec la température de recuit, en lien avec l'avancée de la réaction de décomposition. De plus, pour une température donnée, la proportion de phase spinelle obtenue après recuit augmente avec la délithiation de la structure lamellaire, en accord avec la réaction proposée par Dahn et coll. [19].

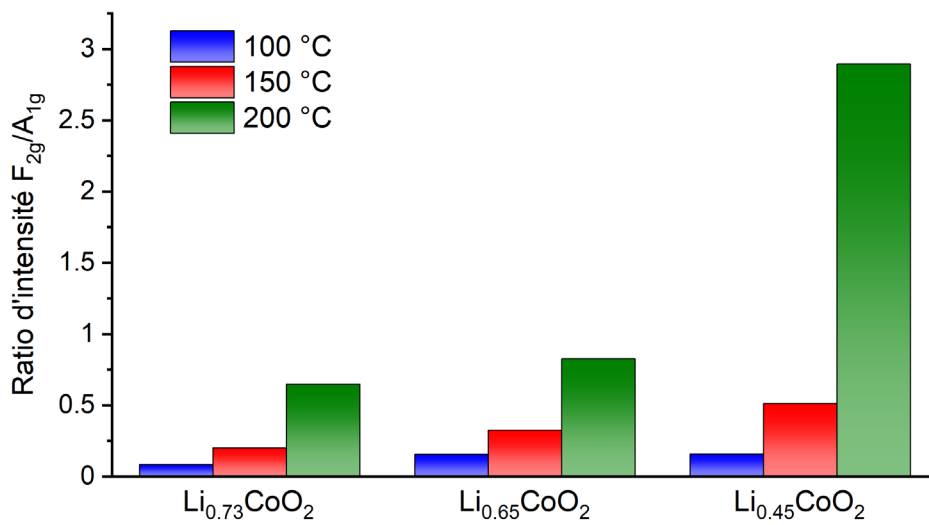


Figure 2.20 : Ratios d'intensité entre les bandes F_{2g} de la phase spinelle (vers 200 cm^{-1}) et la bande A_{1g} de la phase lamellaire (vers 600 cm^{-1})

De façon similaire au suivi du paramètre de maille c obtenu en DRX, l'évolution de la position des bandes Raman E_g et A_{1g} de la phase lamellaire en fonction de la température de recuit est présentée en Figure 2.21. L'évolution des bandes F_{2g} et A_{1g} de la phase spinelle en fonction de la température de recuit est également présentée.

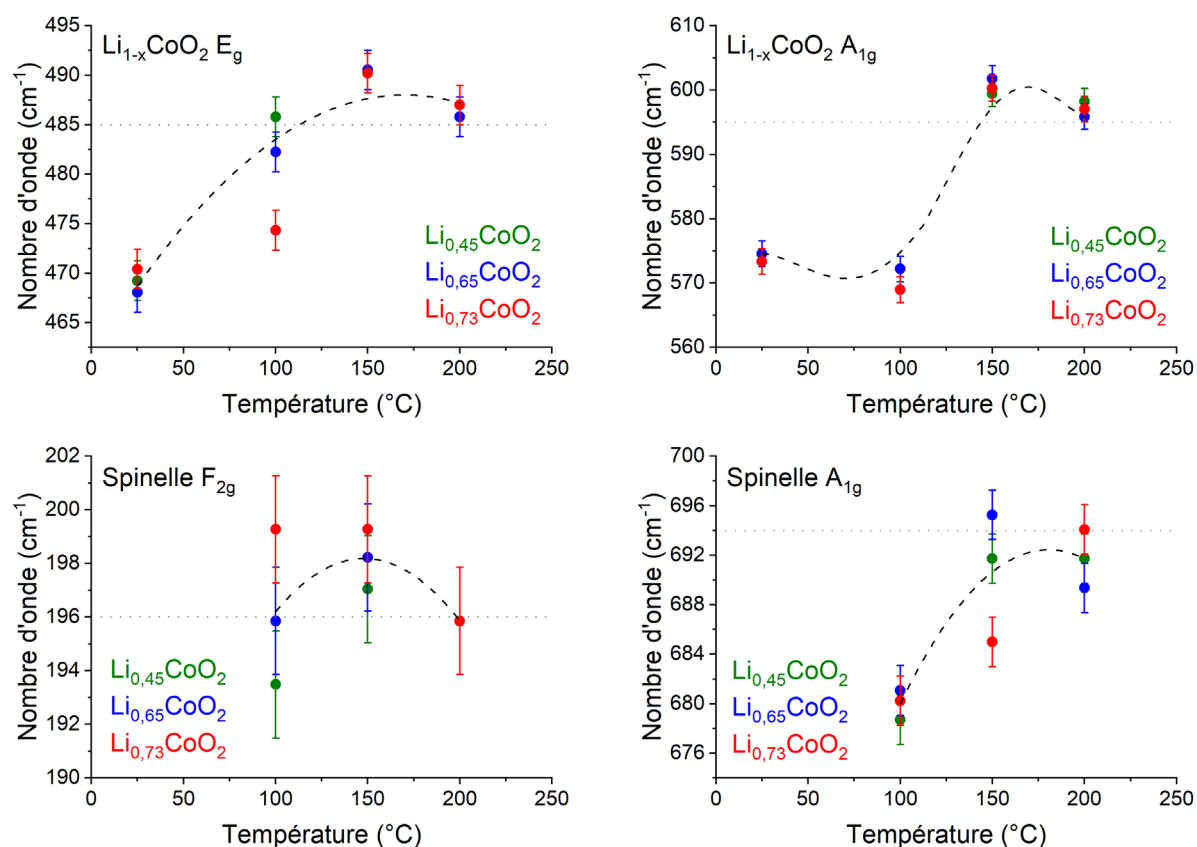


Figure 2.21 : Évolution de la position des bandes de vibration E_g (haut, gauche) et A_{1g} (haut, droite) de la phase lamellaire et des bandes F_{2g} (bas, gauche) et A_{1g} (bas, droite) de la phase spinelle après recuit sous argon à différentes températures. Les tirets noirs permettent de donner une tendance globale et les pointillés gris marquent la position des bandes pour une phase HT-LiCoO₂ (haut) et Co₃O₄ (bas)

En ce qui concerne la phase lamellaire, l'évolution en fonction de la température de recuit de la bande E_g des composés est légèrement différente de celle de la bande A_{1g} . Dans les deux cas, les bandes se décalent vers les hauts nombres d'onde quand la température de recuit augmente, en lien avec la réduction de la phase lamellaire. Cependant, les bandes E_g se décalent dès une température de recuit de 100 °C alors que les bandes A_{1g} ne se décalent qu'à partir de 150 °C. Après un recuit à 200 °C, la position des deux bandes correspond à celle attendue pour une phase HT-LiCoO₂ réduite. Ceci montre en particulier que le paramètre de maille c plus faible observé pour la phase $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C ne provient pas d'une modification de symétrie mais certainement d'un effet à plus large échelle. La différence d'évolution des deux bandes semblerait montrer que la phase lamellaire s'organise rapidement dans les plans de CoO₂ et plus lentement dans la direction d'empilement.

Concernant la phase spinelle, l'attribution des bandes de vibration est plus complexe car les deux environnements tétraédriques et octaédriques contribuent aux différents modes observés expérimentalement. Cependant, ces deux environnements ne participent pas de façon équivalente, les

bandes observées sont ainsi influencées majoritairement par l'un ou l'autre [160,161]. Ainsi, la bande de vibration F_{2g} aux alentours de 200 cm^{-1} est majoritairement associée aux sites tétraédriques (Co^{2+}O_4). Pour ce mode, les fréquences relevées expérimentalement sont très proches de la valeur caractéristique pour une phase Co_3O_4 , avec une variation très faible en fonction de la température de recuit. La bande A_{1g} aux alentours de 690 cm^{-1} est quant à elle majoritairement influencée par l'environnement octaédrique (Co^{3+}O_6). Les fréquences obtenues expérimentalement pour cette bande augmentent avec la température de recuit. L'évolution de la fréquence de vibration de ces deux bandes en fonction de la température de recuit indique une évolution des environnements octaédriques mais pas des environnements tétraédriques. Ceci pourrait signifier que les ions cobalt qui ont migrés en sites tétraédriques y trouvent un environnement stable alors que les ions cobalt en sites octaédriques sont encore en cours d'arrangement à 100 et 150 °C.

2.4. Étude de la réaction de décomposition

2.4.1. Analyse DRX *in situ*

Afin de suivre de façon plus précise l'évolution des phases en fonction de la température, une analyse par DRX *in situ* a été réalisée entre l'ambiante et 300 °C sur les poudres de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$. La poudre initiale de $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$ a également été analysée dans les mêmes conditions pour servir d'échantillon témoin. Les poudres ont été placées dans une chambre Anton Paar HTK1200 équipée d'une fenêtre en kapton. Un balayage d'hélium a été effectué car ce dernier présente une faible absorption des rayons X et un bon coefficient de conduction thermique ($\lambda_{\text{He}} = 152\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $\lambda_{\text{Ar}} = 17,7\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Les poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ont été chauffées de 25 à 300 °C par pas de 40 °C entre 25 et 140 °C puis par pas de 10 °C entre 140 et 300 °C. Pour chaque palier de température, celle-ci a été maintenue pendant 20 minutes pour s'assurer de la stabilité de la température de l'échantillon avant d'effectuer l'acquisition durant 80 minutes. Un dernier diffractogramme a été enregistré après refroidissement à l'ambiante.

Pour la poudre initiale de $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$, les diffractogrammes de la Figure 2.22 ne montrent aucun changement structural, comme cela était attendu pour la phase réduite. Le léger décalage des pics vers les bas angles est lié à la dilatation thermique du composé.

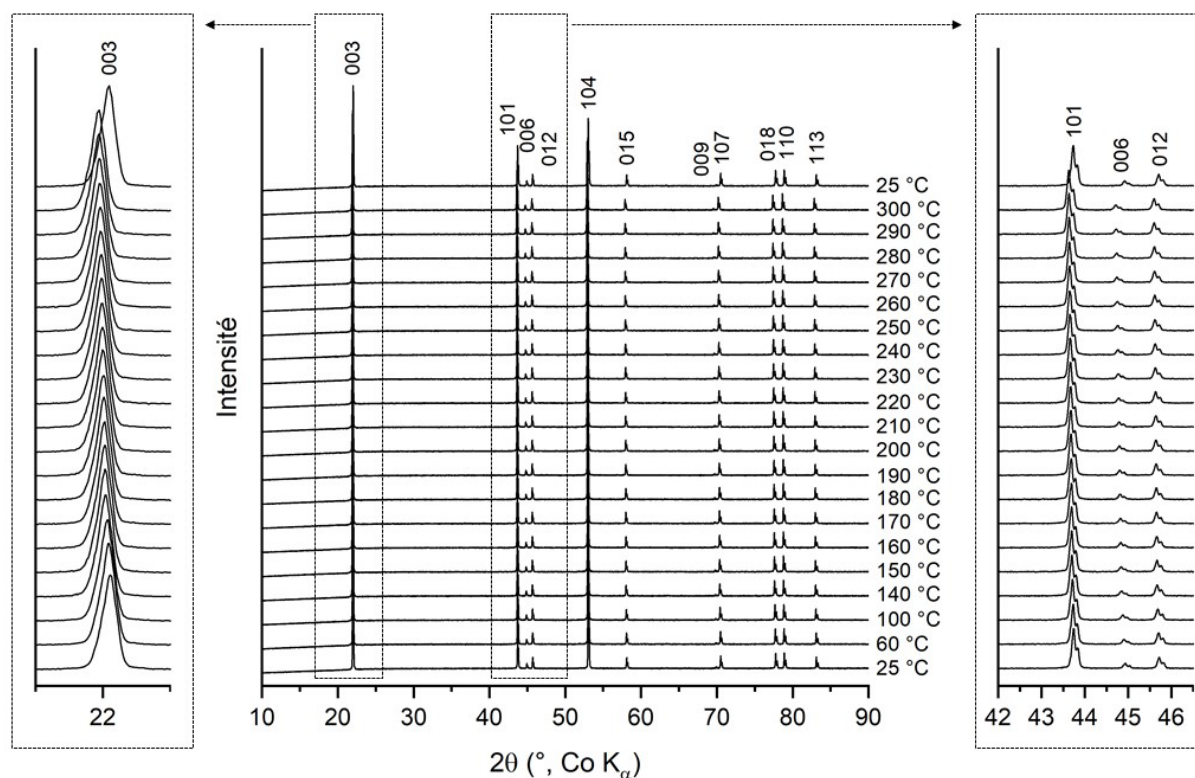


Figure 2.22 : Diffractogrammes en température enregistrés sur la poudre initiale de $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$

En ce qui concerne le composé $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$, les diffractogrammes de la Figure 2.23 montrent une nette évolution du composé au-delà de 200 °C. Notamment, les raies (006), (107) ou encore (018) se décalent vers les grands angles, ce qui témoigne de l'enrichissement en lithium de la phase lamellaire lors de la décomposition thermique. Les raies (220) et (311) caractéristiques de la phase spinelle apparaissent peu à peu avec l'élévation de la température. Cette évolution continue des diffractogrammes est cohérente avec les analyses DRX et Raman effectuées sur le composé après recuit à 100 et 200 °C. L'affinement du diffractogramme obtenu après retour à température ambiante conduit à un paramètre de maille c cohérent avec la création d'une phase lamellaire LiCoO_2 aux alentours de 14,05 Å.

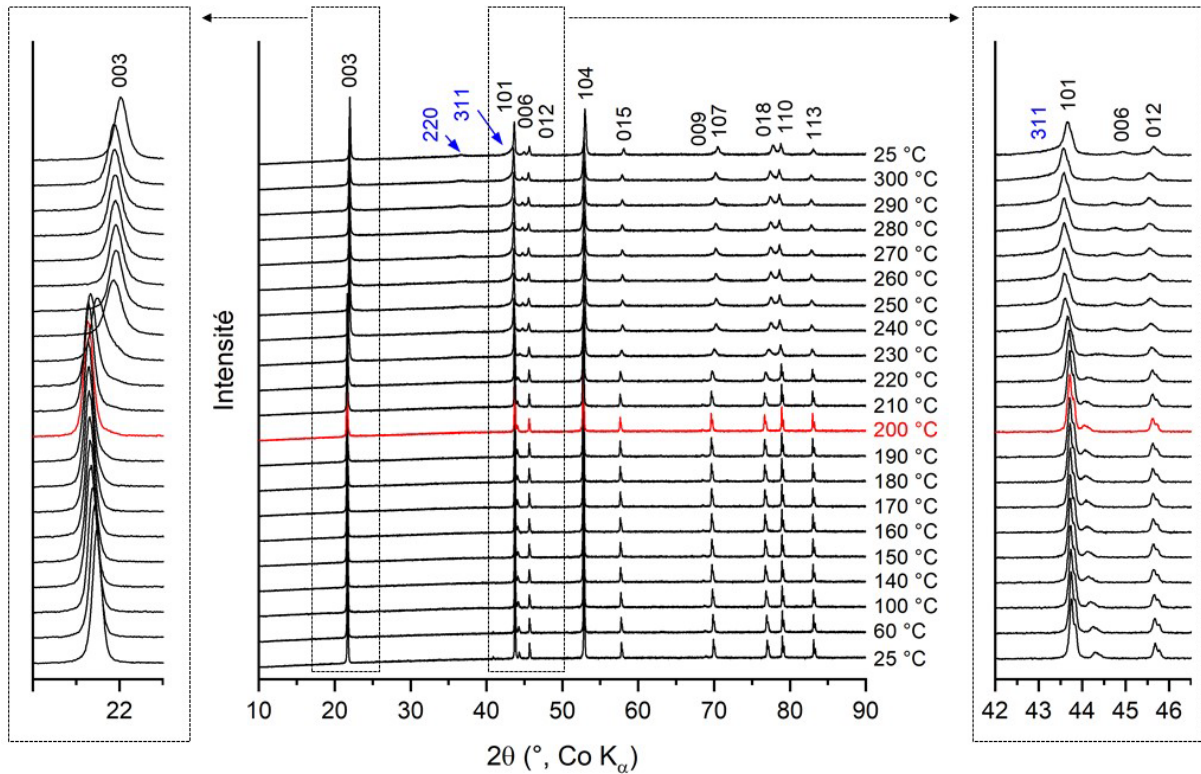


Figure 2.23 : Diffractogrammes en température enregistrés sur la poudre de $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$. En noir : indexation des raies de la phase lamellaire ; en bleu : indexation des raies de la phase spinelle ; en rouge : température de début de décomposition

En ce qui concerne le composé $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$, les diffractogrammes de la Figure 2.24 montrent ici aussi une évolution claire du composé au-delà de 150 °C. Deux petits pics se détachent dans les pieds de pic des raies (003) et (101). Ceux-ci pourraient correspondre à la présence d'une phase spinelle LiCo_2O_4 qui se formerait en surface des grains lors du court passage à l'air nécessaire à l'insertion de celle-ci dans la chambre en température du diffractomètre. Cette phase se décompose elle aussi avec l'augmentation de température et ne semble pas influencer la décomposition générale du matériau lamellaire. En ce qui concerne la phase spinelle se formant après décomposition thermique, l'intensité des pics associés à cette phase est plus importante que pour le composé $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$, ce qui est cohérent avec le fait que la proportion de phase spinelle formée est plus importante pour le composé le plus délithié. L'évolution continue des diffractogrammes ne reflète pas l'évolution du paramètre de maille c obtenue après les recuits à 100 et 200 °C. Cependant, l'affinement du dernier diffractogramme, obtenu après retour à l'ambiante, conduit à un paramètre de maille proche de 14,00 Å, inférieur à celui attendu pour une phase LiCoO_2 .

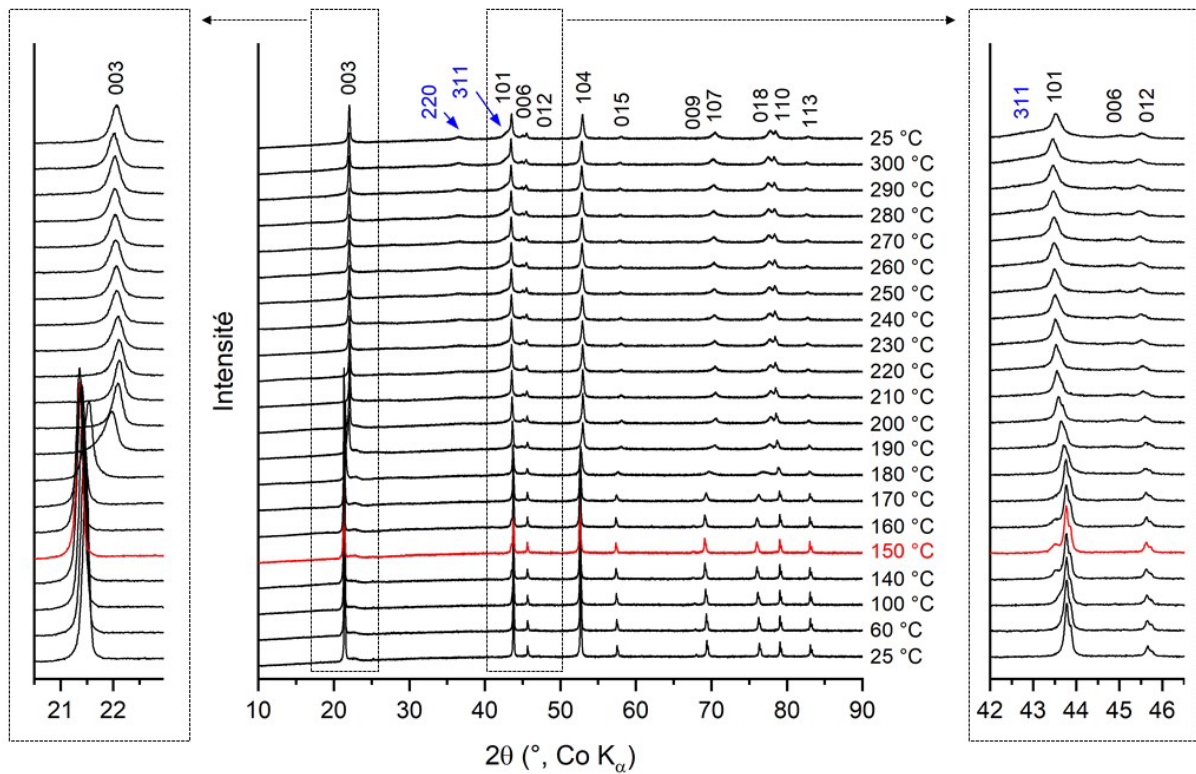


Figure 2.24 : Diffractogrammes en température enregistrés sur la poudre de $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$. En noir : indexation des raies de la phase lamellaire ; en bleu : indexation des raies de la phase spinelle ; en rouge : température de début de décomposition

Pour les deux compositions étudiées, l'évolution en température des diffractogrammes des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ nous montre que la réaction de décomposition conduit à une phase lamellaire LiCoO_2 et une phase spinelle. Cette réaction a lieu en une seule étape :



A ce stade, il n'est pas encore possible d'identifier précisément les phases formées après décomposition thermique.

De façon plus prospective, l'étude de la voie de synthèse de la phase spinelle LiCo_2O_4 par traitement thermique de la phase lamellaire $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ a été étudiée [98,101,152,162]. Ainsi, le composé $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ a été étudiée par DRX *in situ* en température selon le même protocole que les composés précédents (Figure 2.25). Dans les conditions d'analyse, la phase $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ possède une température de début de décomposition thermique de 160 °C, intermédiaire aux composés $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$, en accord avec l'évolution de la stabilité thermique constatée par DSC. Comme le montre la claire séparation des raies (018) et (110), la décomposition thermique de la phase $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ ne conduit pas à la formation de la phase LiCo_2O_4 , confirmant les observations réalisées par Manthiram et Choi [89,110].

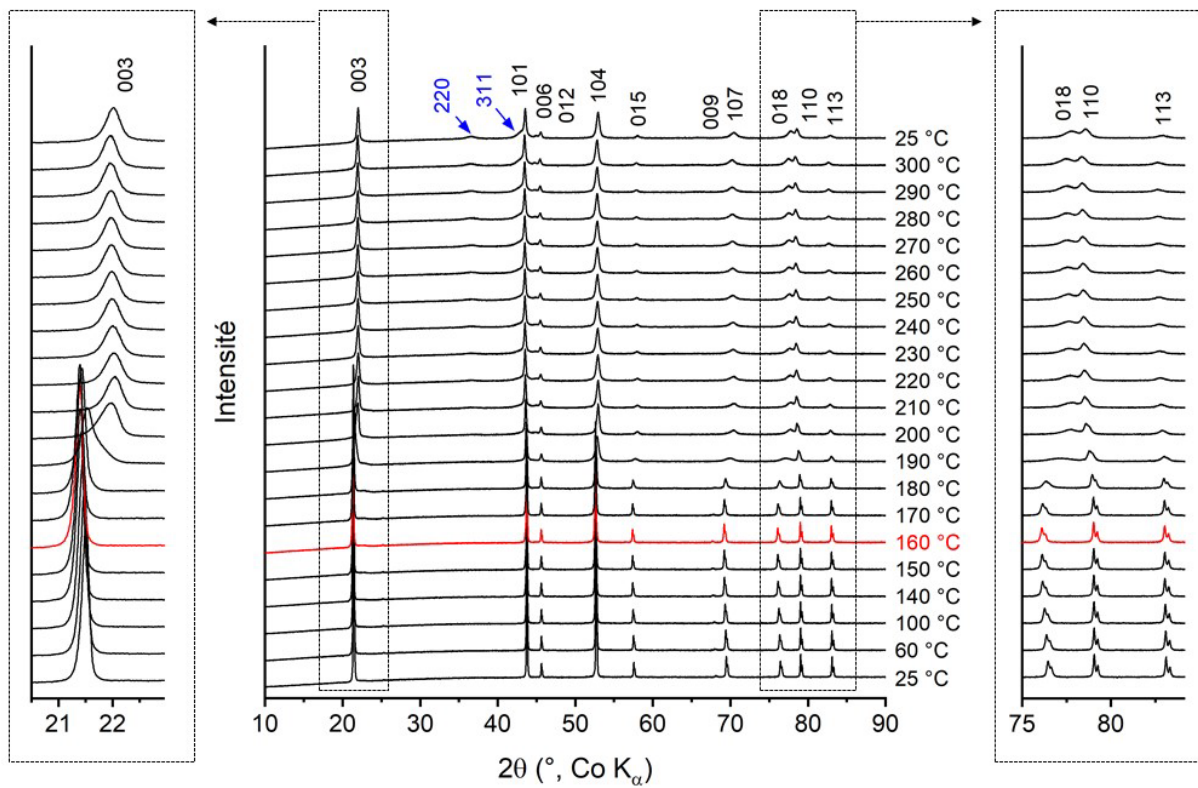


Figure 2.25 : Diffractogrammes en température enregistrés sur la poudre de $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$. En noir : indexation des raies de la phase lamellaire ; en bleu : indexation des raies de la phase spinelle ; en rouge : température de début de décomposition

2.4.2. Évolution des paramètres de maille

L'affinement des diffractogrammes obtenus *in situ* en température a été réalisé afin de mieux comprendre le processus de décomposition thermique. Ces affinements ont permis d'obtenir l'évolution en température des paramètres de maille a et c ainsi que le volume de maille de la phase lamellaire. Pour une phase hexagonale, le volume de la maille se calcule grâce à la formule suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2.3)$$

Les évolutions des paramètres de maille et du volume de la phase lamellaire, représentées en Figure 2.26, permettent une visualisation claire de la décomposition. Pour la phase initiale $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$, l'évolution continue des différents paramètres est en lien avec la dilatation thermique du composé, sans évolution structurale manifeste. Pour les deux phases délithiées, cette dilatation thermique est aussi visible avant et après décomposition. L'étude thermomécanique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sera abordée à la fin de ce chapitre.

La réaction de décomposition est très clairement visible pour les composés $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ à partir respectivement d'environ 150 et 200 °C. Pour ces températures, le paramètre de maille a augmente nettement tandis que le paramètre de maille c et le volume décroissent fortement, en lien avec la réduction de la phase lamellaire lors de la décomposition thermique. Encore une fois, il est à noter que les évolutions des paramètres de maille et du volume pour la phase lamellaire obtenue après décomposition de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ sont cohérentes avec la formation d'une phase LiCoO_2 . En effet, les paramètres obtenus après décomposition thermique sont très proches de la phase initiale $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$ et évoluent de façon identique à ceux-ci au-delà de 250 °C. A l'inverse, les paramètres de maille et le volume obtenus pour la phase lamellaire après décomposition de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ sont relativement éloignés et ne semblent pas suivre la même tendance que ceux de la phase $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$. En particulier, le paramètre de maille c est très inférieur à celui de la phase réduite, en accord avec les caractérisation *ex situ* menées précédemment.

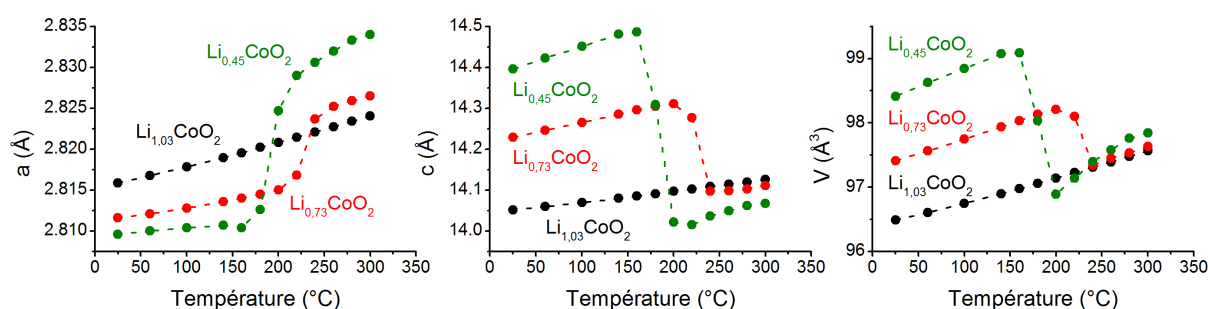


Figure 2.26 : Évolution des paramètres de maille a (gauche) et c (centre) ainsi que du volume de maille (droite) pour la phase lamellaire en fonction de la température

2.4.3. Évolution de la taille des cristallites

Les données de DRX en température permettent de suivre l'évolution de la taille des cristallites en se basant sur la largeur à mi-hauteur des raies et en utilisant la formule de Scherrer [163,164] :

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

Avec d le diamètre des cristallites, K le facteur de forme (0,9), λ la longueur d'onde de la source de rayons X ($K_\alpha \text{ Co} = 1,78901 \text{ \AA}$), β la largeur à mi-hauteur du pic et θ sa position. L'évolution de la taille des cristallites des phases $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ a été évaluée à partir des données sur les raies (003), (104) et (015) afin d'obtenir une information plus représentative. Comme le montre la Figure 2.27, la taille des cristallites décroît très fortement lors de la décomposition thermique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: une diminution de 30 % et 45 % est respectivement observée pour les phases $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$. La diminution de la taille des cristallites de la phase lamellaire souligne bien le fait qu'une partie de celle-ci se transforme lorsque la température augmente. La plus forte diminution de la taille des cristallites observée dans le cas de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ est ainsi liée au fait qu'une part plus importante des cristallites de la phase lamellaire initiale évolue en phase spinelle, en accord avec les précédentes observations sur les phases recuites.

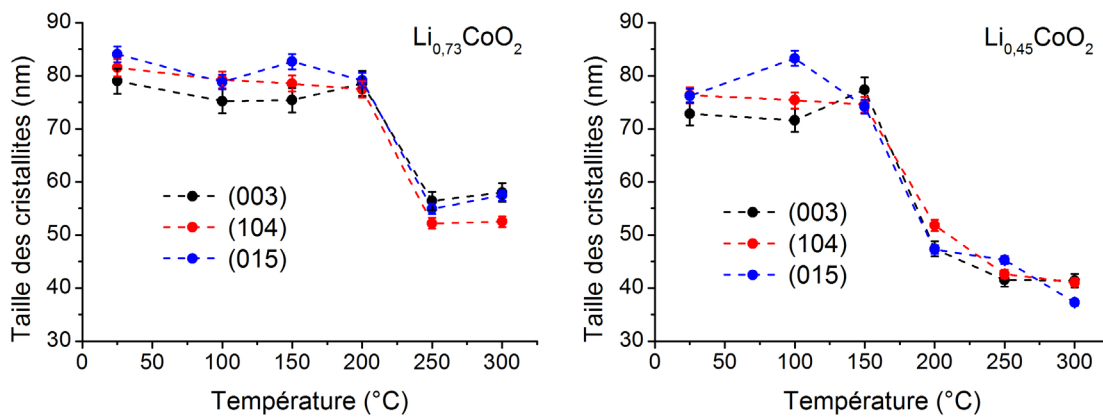


Figure 2.27 : Évolutions de la taille des cristallites de la phase lamellaire en fonction de la température pour les composés $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ (gauche) et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ (droite)

2.5. Identification approfondie des produits de décomposition à 200 °C

2.5.1. Première stratégie

L'étude par DRX *in situ* en température a permis de mieux caractériser le processus de décomposition thermique des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, sans toutefois arriver à déterminer précisément la structure et la composition des phases formées après décomposition. Afin d'identifier plus finement ces phases, plusieurs caractérisations ont été mises en œuvre. Tout d'abord, des expériences de DRX ont été menées sur le synchrotron d'Alba afin d'obtenir des diffractogrammes de meilleure qualité. Les composés $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ ont ainsi été traités thermiquement durant 5 jours à 200 °C sous atmosphère d'argon puis analysés en capillaires scellés au synchrotron (Figure 2.28).

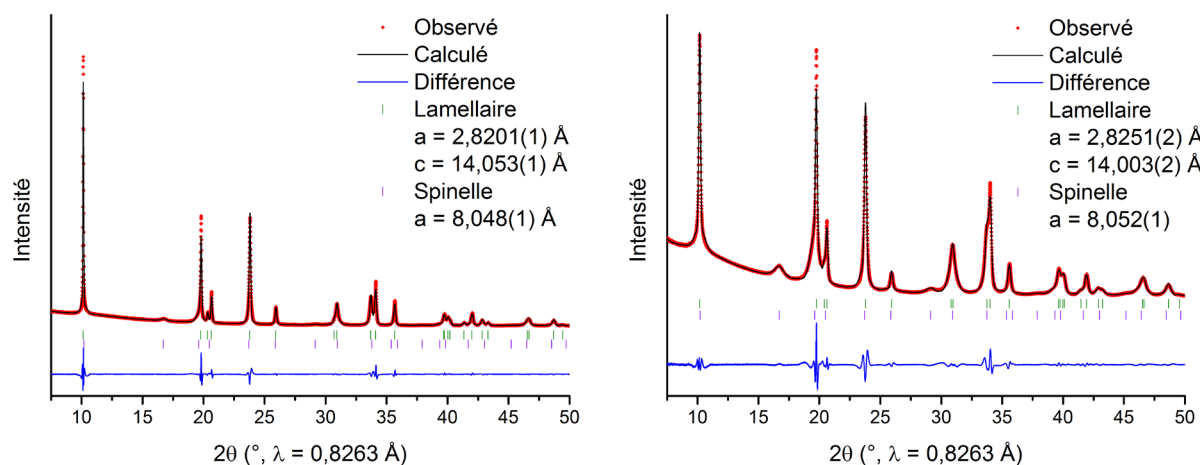


Figure 2.28 : Diffractogrammes synchrotron des poudres de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ (gauche) et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ (droite) après un recuit à 200 °C sous argon

La bonne résolution des diffractogrammes obtenus au synchrotron nous a permis d'évaluer le paramètre de maille de la phase spinelle formée après décomposition des deux phases délithiées, à environ 8,05 Å. Ce paramètre de maille est intermédiaire entre celui de la phase Co_3O_4 (8,08 Å) et celui de la phase LiCo_2O_4 (8,02 Å). En accord avec les analyses par spectrométrie Raman, il semble que la phase spinelle qui se forme après décomposition n'est pas une vraie phase spinelle Co_3O_4 mais plutôt une phase spinelle partiellement lithiée $(\text{Li}_\delta\text{Co}_{1-\delta})_3\text{O}_4$. Concernant la phase lamellaire, les observations synchrotron ne permettent pas d'en apprendre davantage. Elles confirment néanmoins les résultats précédents, à savoir que la phase formée après décomposition de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ correspond à une phase LiCoO_2 alors que celle formée après décomposition de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ possède des paramètres de maille légèrement différents.

Afin de sonder l'environnement des ions lithium et cobalt, des analyses en RMN MAS du ^7Li et ^{59}Co ont été réalisées. Les analyses sur le cobalt n'ayant pas permis une analyse pertinente étant donné la présence de pics extrêmement larges, seuls les spectres du ^7Li seront présentés. En effet, une perte d'observabilité est constatée pour les composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ contenant du Co^{IV} paramagnétique.

La Figure 2.29 présente les spectres MAS RMN du ^7Li obtenus sur les composés $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ avant et après un recuit à 200°C ainsi que le spectre de la poudre initiale de $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$. Après délithiation, les composés délithiés présentent un pic intense respectivement à 74 et 94 ppm pour $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$, associé au déplacement de Knight. La délithiation de LiCoO_2 entraîne en effet l'oxydation d'une partie des ions $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^0)$ en $\text{Co}^{4+} (t_{2g}^5 e_g^0)$ et l'apparition d'électrons célibataires délocalisés dans le matériau $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Le couplage hyperfin entre ces électrons délocalisés et l'orbitale $2s$ du lithium entraîne alors un déplacement chimique δ de type déplacement de Knight [81]. Étant donné que la quantité d'électrons délocalisés augmente avec le taux de délithiation, le déplacement chimique engendré est plus important pour $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ que pour $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$. Une seconde contribution minoritaire est observable sur les deux spectres à 38 ppm, probablement attribuable aux ions Li^+ à proximité des défauts associés à la surlithiation du matériau.

Après un recuit à 200°C , ce pic intense se redécale à -0,5 ppm ce qui est en accord avec la formation d'une phase LiCoO_2 réduite. Cependant, des contributions sont toujours présentes dans le pic, notamment autour de 20 - 30 ppm. Ces signaux pourraient provenir du lithium dans la phase spinelle. En effet Tronel et coll. ont reporté un pic large à 26 ppm lors de l'analyse par spectroscopie ^7Li MAS RMN de leur composé spinelle dopé à l'hydrogène et au lithium [165]. Cependant, la présence de signaux dans la même gamme de déplacement chimique sur les spectres des composés délithiés non recuits ne permet pas de conclure de façon univoque sur cette hypothèse.

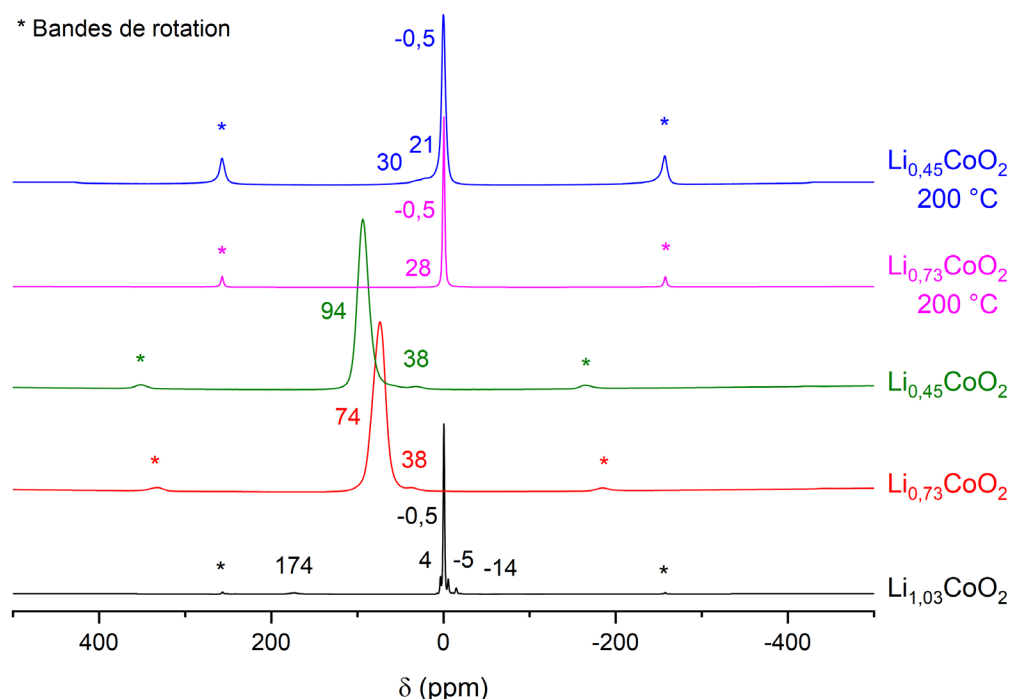


Figure 2.29 : Spectres ^7Li MAS RMN de la poudre initiale et des composés $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ avant et après un recuit à 200 °C

2.5.2. Synthèse de $(\text{Li}_6\text{Co}_{1-\delta})_3\text{O}_4$

a. Synthèse et caractérisation

De façon à identifier plus précisément la composition de la phase spinelle formée après décomposition des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, la synthèse de deux phases spinelles lithiées a été réalisée. Dans la littérature, plusieurs synthèses ont été proposées, notamment à partir de Co_3O_4 et de Li_2CO_3 [166,167] ou à partir de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et de Li_2CO_3 [168,169]. Dans notre cas, la synthèse a été réalisée à partir de Co_3O_4 et de LiOH , plus réactif à basse température que Li_2CO_3 ($T_f(\text{LiOH}) = 450\text{ °C}$, $T_f(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 723\text{ °C}$). Les poudres de Co_3O_4 et LiOH ont été mélangées dans un mortier en agate puis broyées durant 1 heure à 500 tpm dans une jarre en carbure de tungstène. Deux mélanges de stœchiométries Li/Co différentes ont été préparés à partir de ces précurseurs. Les poudres broyées ont ensuite été pressées sous forme de pastilles avant d'être traitées thermiquement durant 8 jours à 250 °C sous balayage d'oxygène. Après synthèse, le taux de lithium a été contrôlé par ICP-OES. L'analyse de ces deux échantillons par DRX en cellule étanche confirme dans les deux cas l'obtention d'un matériau monophasé (Figure 2.30). Les paramètres de maille, déterminés par affinement Le Bail, sont très légèrement supérieurs à celui de la phase Co_3O_4 initiale exempte de lithium. D'après la littérature, le lithium pourrait se situer en site octaédrique dans la structure, mais sa position n'est pas établie avec

certitude [165,168–171]. De même, la faible variation du paramètre de maille engendrée par la présence de lithium dans la phase spinelle n'est pas admise avec certitude [165,167–169]. Dans notre cas, l'augmentation du paramètre de maille a après lithiation du composé pourrait s'expliquer par la substitution du Co^{3+} par du Li^+ dont le rayon ionique est plus important [155].

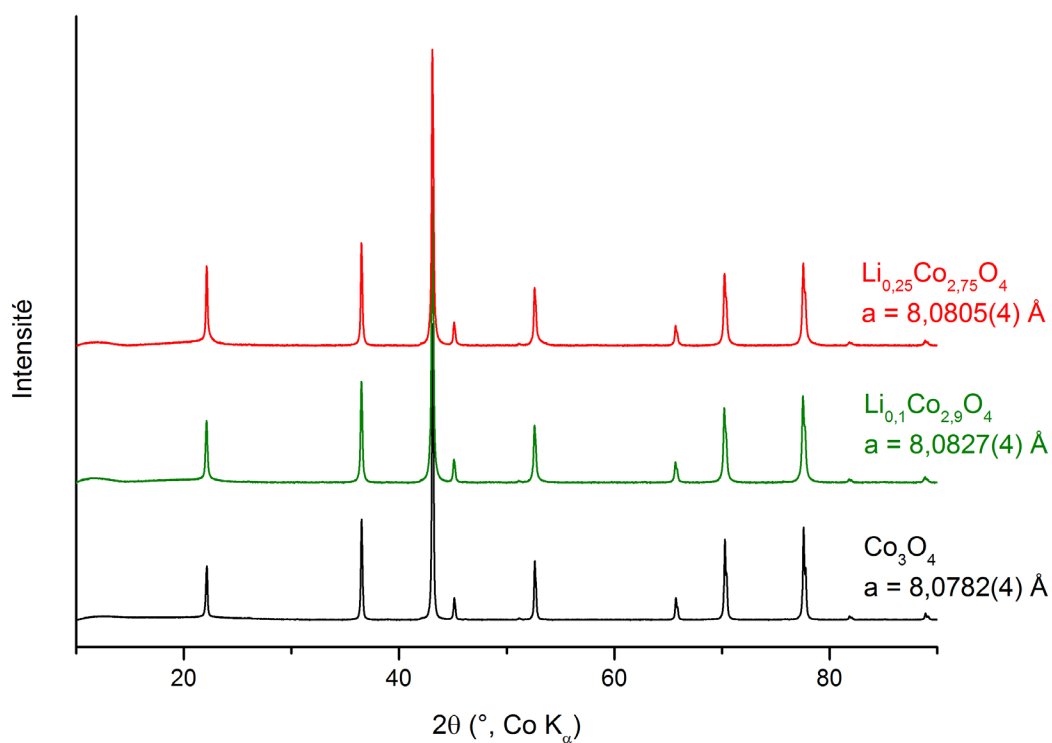


Figure 2.30 : Diffractogrammes des phases de structure spinelle avec différents taux de lithium

Les composés spinelles lithiés ont ensuite été analysés par spectroscopie Raman (Figure 2.31). Les spectres présentent 5 bandes de vibration actives comme cela avait été observé pour la phase spinelle Co_3O_4 . Cependant, un décalage vers les plus faibles nombres d'onde ainsi qu'un élargissement des bandes sont observés lorsque le taux de lithium augmente.

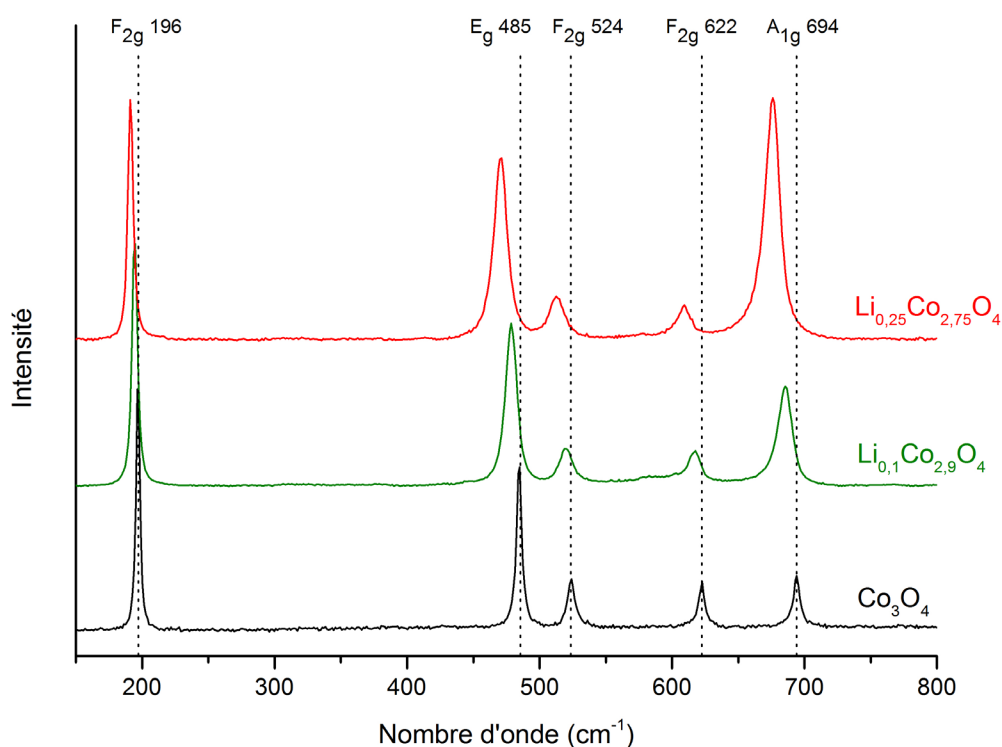


Figure 2.31 : Spectres Raman des poudres de spinelles lithiées

Ces mêmes phases ont également été caractérisées par RMN du ^7Li . Les spectres présentent un pic intense centré sur 0 ppm ainsi qu'un pied de pic large aux alentours des 20 - 30 ppm. La contribution dans le domaine 20 - 30 ppm serait lié au lithium dans la phase spinelle comme reporté par Tronel et coll. [165]. Le pic observé à 0 ppm n'étant pas relevé dans la littérature, sa présence pourrait provenir de notre méthode de synthèse qui pourrait, en très faible quantité, conduire à la formation d'une phase de type LiCoO_2 . Il est important de noter que l'intensité des pics en RMN ne permet pas de quantifier directement le rapport molaire entre les phases présentes dans un mélange. Ainsi, l'intensité relative du pic à 0 ppm et du pied de pic ne présuppose pas de la quantité de cette potentielle phase de type LiCoO_2 . Cependant, l'intensité relative du pic à 0 ppm augmente avec le taux de lithium, on peut donc faire l'hypothèse qu'une part d'autant plus importante de lithium se situe dans la phase de type LiCoO_2 dans le composé $\text{Li}_{0.25}\text{Co}_{2.75}\text{O}_4$.

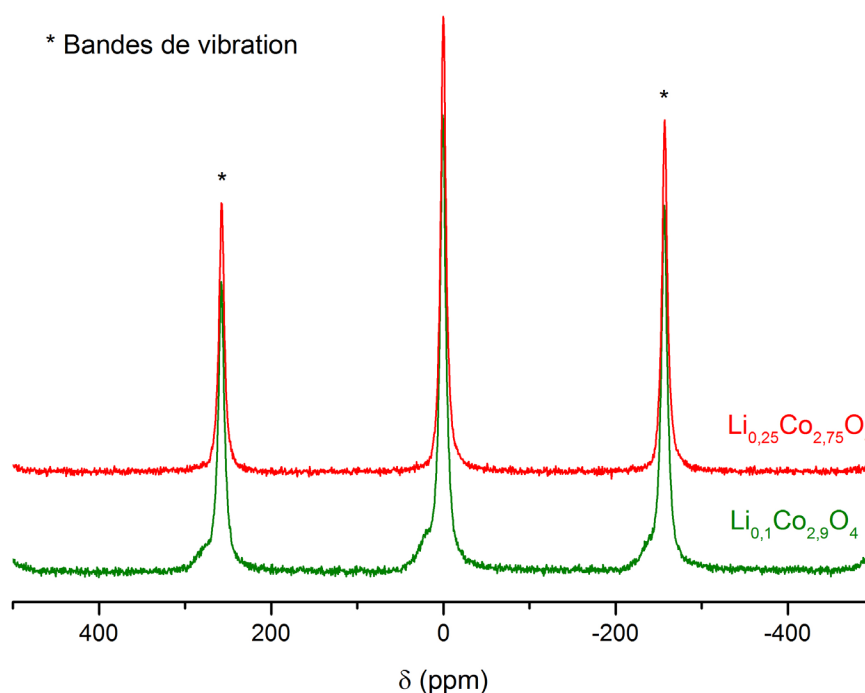


Figure 2.32 : Spectres ^7Li MAS RMN des poudres de spinelle lithiées

b. Comparaison avec les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ recuits

La comparaison a été effectuée par spectroscopie Raman et RMN entre les phases spinelles synthétisées et les phases issues de la décomposition thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

En ce qui concerne l'analyse par spectroscopie Raman, la comparaison des spectres montre que les bandes observées pour les composés délithiés recuits sont très larges par rapport à celles observées pour les phases spinelles. De plus, comme décrit précédemment, la position de ces dernières varie en fonction de la teneur en lithium de la phase spinelle. Ce déplacement reste cependant dans un domaine de fréquences qui englobe celui des bandes relatives à la phase spinelle liées à la décomposition des phases délithiées. Ainsi, les bandes plus larges observées pour les composés délithiés recuits pourraient résulter de la coexistence de plusieurs phases spinelles présentant des teneurs différentes en lithium. Malgré tout, il n'est pas possible d'exclure le fait que ces larges bandes puissent être simplement dues à la présence d'une phase peu cristallisée.

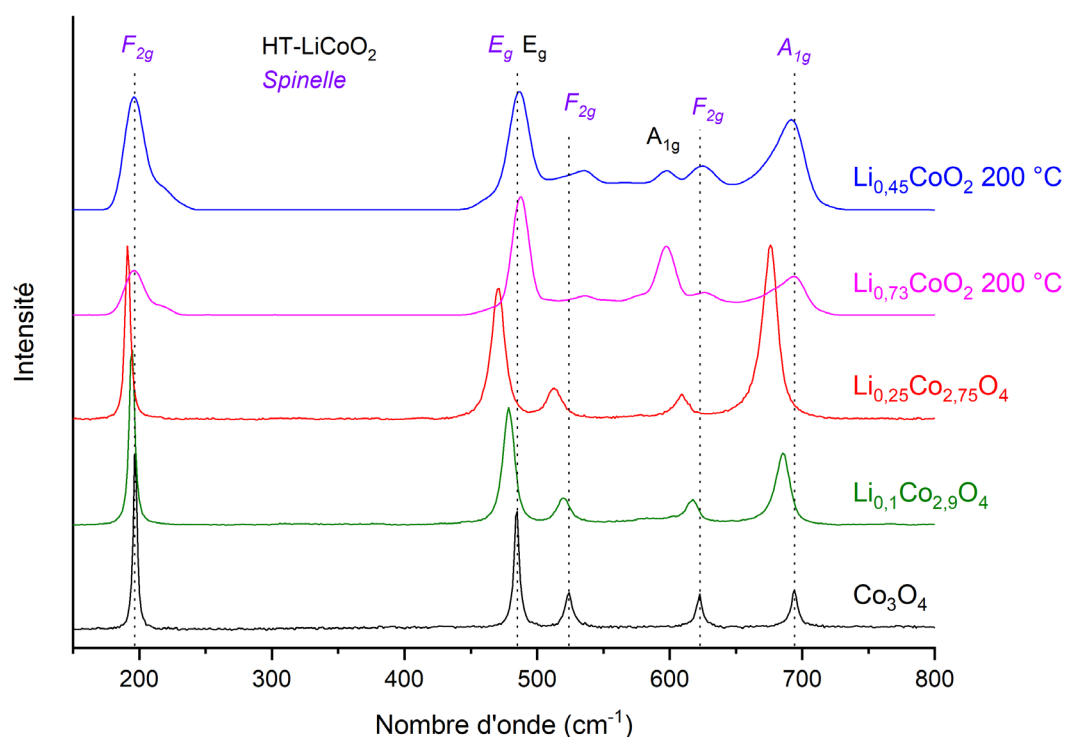


Figure 2.33 : Spectres Raman des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ après décomposition thermique à 200 °C et comparaison avec les phases spinelles synthétisées

La comparaison des spectres RMN des phases formées après décomposition thermique avec la phase spinelle lithiée $\text{Li}_{0,1}\text{Co}_{2,9}\text{O}_4$ montre une assez bonne concordance dans la gamme de déplacement chimique 20 - 30 ppm, pouvant manifester de la présence de lithium dans un environnement spinelle (Figure 2.34). Cependant, il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse de ces spectres, notamment en raison de la structure mal définie de la phase spinelle lithiée et la présence d'un pic à 38 ppm présent sur les spectres des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ avant recuit.

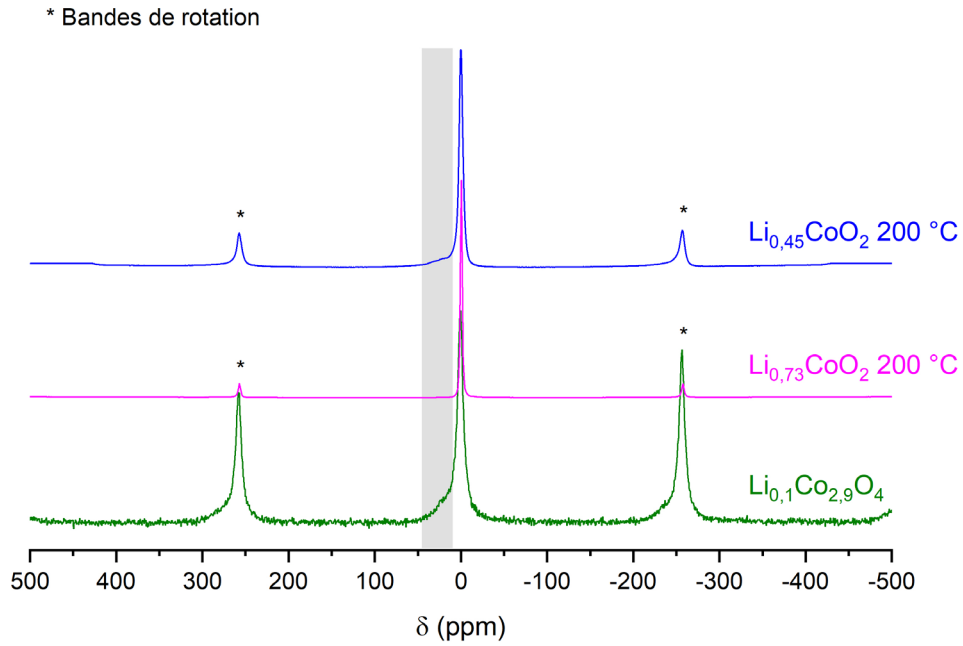


Figure 2.34 : Spectres ^7Li MAS RMN des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ après décomposition thermique à 200 °C et du composé $\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{2.9}\text{O}_4$

2.5.3. Étude par microscopie

Afin d'approfondir l'analyse des phases formées après décomposition thermique des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, une étude a été réalisée sur le composé $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ par MET (Microscopie Électronique en Transmission). L'analyse a été réalisée sur un microscope FEI Titan Ultimate HR à 200 kV en mode haute résolution (HAADF). Le composé $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ avant recuit a tout d'abord été étudié pour confirmer la structure lamellaire et l'absence de défauts (Figure 2.35). Les clichés obtenus à très haute résolution permettent d'observer distinctement l'arrangement des atomes de cobalt dans le matériau, ces derniers étant alignés au sein des feuillets de CoO_2 , confirmant la structure lamellaire. En surface des particules (< 1 nm), la présence de certains atomes de cobalt dans l'espace interfeuillelet témoigne de l'existence de quelques défauts de surface.

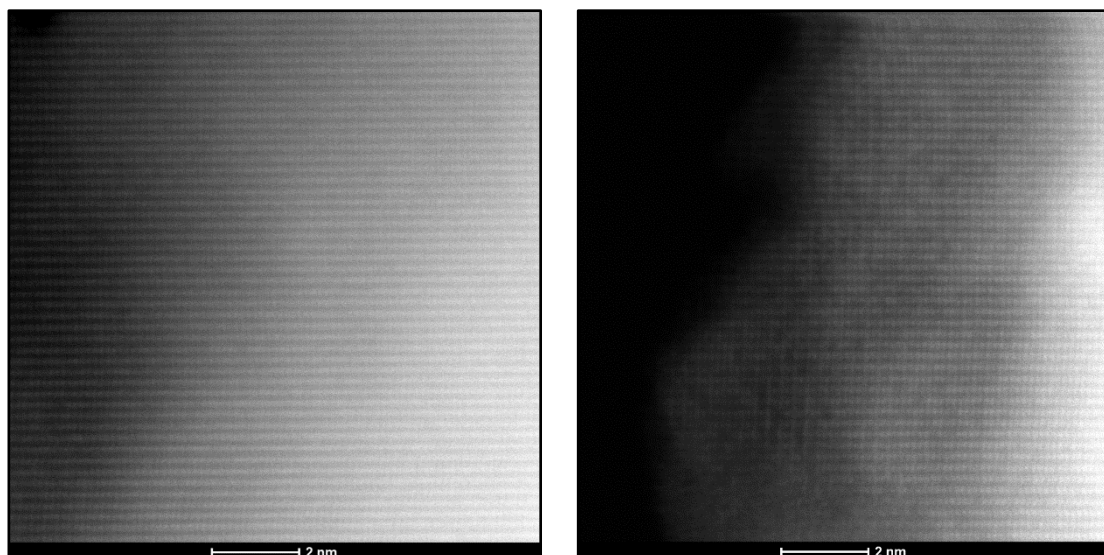


Figure 2.35 : Images MET de la poudre de $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ initiale, au cœur (gauche) et en surface (droite)

Dans un second temps, l'analyse du composé après un recuit à 200 °C sous argon a été réalisée (Figure 2.36). Les clichés obtenus montrent que la structure cristalline du matériau a été notablement modifiée au cours du traitement thermique. Sur la vue large, de longues bandes noires sont visibles, parallèlement aux plans des feuillets, témoignant d'un abaissement marqué de la densité électronique dans ces zones. Ces bandes ont une épaisseur de 3 à 5 distances interfoliaires (environ 2 nm) et s'étendent sur des distances de plusieurs nanomètres. Il apparaît clairement qu'une partie du cobalt, et plus généralement de la matière, a été déplacée, laissant place à ces "mésopores". Cette perte locale de matière peut s'expliquer simplement par la décomposition structurale du matériau délithié. Ce dernier entraîne en effet la formation de zones de structure lamellaire et d'autres de structure spinelle. La phase spinelle étant plus dense que la phase lamellaire ($d_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 6,11 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{LiCoO}_2} = 5,05 \text{ g cm}^{-3}$), des volumes vides apparaissent ainsi dans le cœur du matériau et se développent préférentiellement le long des plans de CoO_2 de la phase lamellaire. Cette différence de densité peut aussi s'exprimer en considérant la masse molaire de chaque phase afin de déterminer le volume occupé par un atome de cobalt (et son environnement) par unité de quantité de matière. Dans ce cas, les volumes occupés par mole équivalent Co sont respectivement de $19,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et $13,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour la phase lamellaire et la phase spinelle, ce qui souligne bien la contraction du volume à quantité de cobalt constant lors de la formation de la phase spinelle.

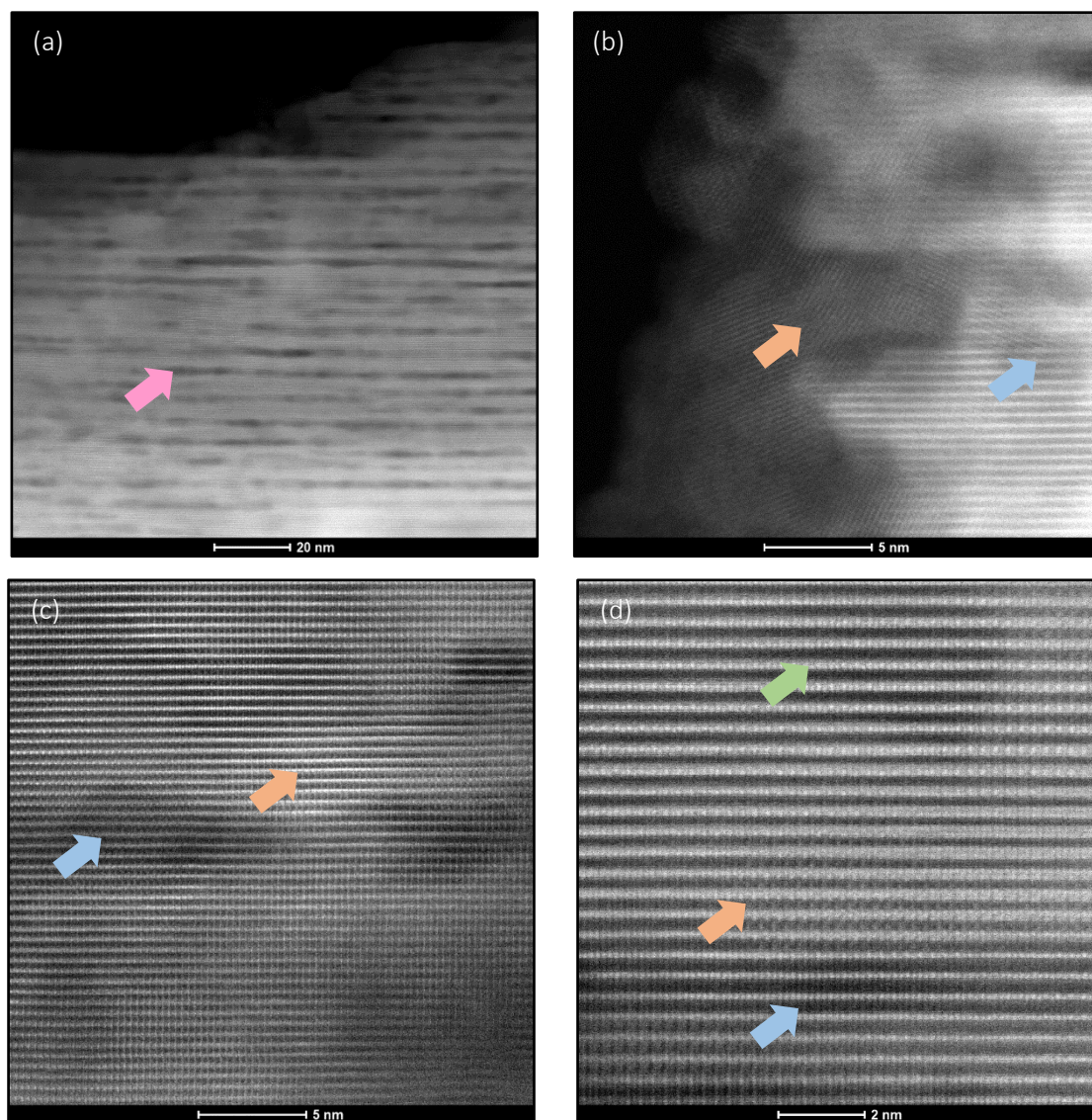


Figure 2.36 : Images MET de la poudre de $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C sous argon. Vue globale (a), en surface (b) et au cœur (c et d). Les flèches indiquent les différents domaines structuraux : lamellaire (bleue), spinelle (orange), lamellaire avec lacunes (verte) et mésopore (rose)

Dans le cœur du matériau, l'agencement des atomes de cobalt montre effectivement que plusieurs phases cohabitent de manière assez intime. D'une part, certains domaines présentent un alignement parfait des atomes de cobalt, ce qui traduit la présence d'une phase lamellaire. D'autre part, certaines zones montrent la présence de cobalt dans l'espace interfeuillet, avec une disposition en zigzag typique du cobalt en sites tétraédriques dans une phase spinelle. L'alignement des ions cobalt entre les deux phases montre que la formation de la phase spinelle s'effectue de façon à obtenir une sorte d'épitaxie entre les plans $(003)_{\text{lamellaire}}$ et $(111)_{\text{spinelle}}$. Ce résultat montre aussi que la formation de la phase spinelle s'effectue sans modification du sous réseau d'oxygène par simple migration des ions cobalt depuis les plans de CoO_2 vers l'espace interfeuillet. Durant ce processus, les ions lithium diffusent probablement

hors des domaines spinelles, vraisemblablement via l'interfeuillet étant donné que leur diffusion à travers les feuillets est très limitée [172].

Enfin, certains domaines présentent un alignement des atomes de cobalt tel que toutes les colonnes d'atomes ne sont pas identiques, révélant l'existence de lacunes de cobalt. Ces zones sont caractéristiques d'une phase intermédiaire entre la phase lamellaire et la phase spinelle. De façon générale et en particulier dans ces phases, les images montrent la présence de nombreux défauts structuraux (lacunes de cobalt, ions cobalt dans l'interfeuillet etc.) permettant d'accommoder les contraintes entre les domaines lamellaires et spinelles.

En ce qui concerne la surface des grains, le matériau délithié évolue de façon plus homogène pour former une phase de type spinelle d'environ 5 nm d'épaisseur, clairement identifiable par la présence d'ions cobalt en sites tétraédriques. L'analyse par spectroscopie XPS montre la présence de Co^{2+} et Co^{3+} dans un rapport molaire de 0,24 (0,5 attendu pour une phase Co_3O_4) ainsi qu'un rapport molaire entre le cobalt et l'oxygène de 0,62 (0,75 attendu). La surface du matériau est très largement exempte de lithium (rapport Li/Co inférieur à 0,05).

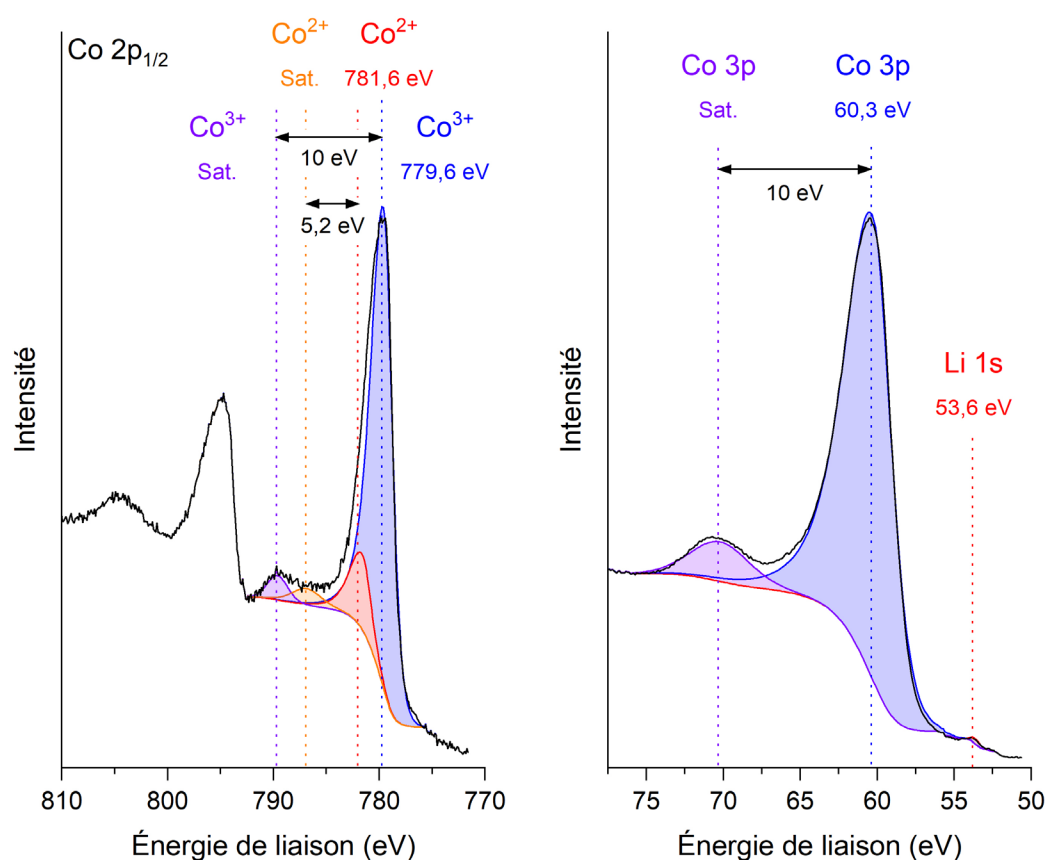


Figure 2.37 : Spectres XPS des pics de cœur Co 2p, Co 3p et Li 1s du composé $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C

La phase spinelle formée en surface après décomposition thermique est structuralement très proche de la phase formée au cœur des grains, le mécanisme de formation de ces dernières semble néanmoins un peu différent. En surface, les mésopores ne sont pas observés et la phase spinelle se développe sur une plus large épaisseur. De plus, le sous réseau d'oxygène est modifié, la relation d'épitaxie entre les plans $(003)_{\text{lamellaire}}$ et $(111)_{\text{spinelle}}$ n'est ainsi plus visible. Cette différence de mécanisme est probablement lié au fait que l'oxygène peut s'échapper plus facilement du matériau en surface des grains et que la phase spinelle peut se former dans un environnement moins contraint.

L'analyse MEB des particules obtenues après un recuit à 200 °C ne montre pas de modification morphologique manifeste (Figure 2.38). En revanche la surface n'est plus aussi lisse qu'avant le recuit, une texturation est clairement visible, très probablement en lien avec la formation de la phase spinelle de surface.

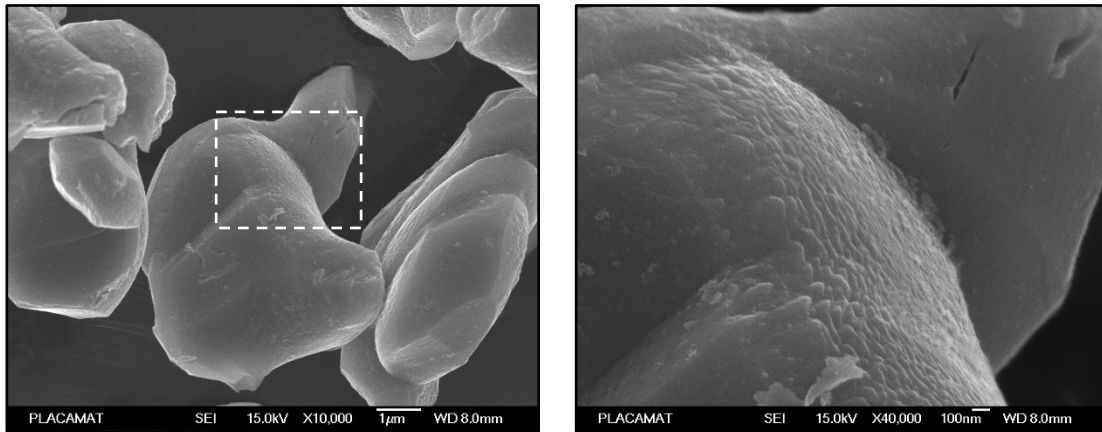


Figure 2.38 : Images MEB de la poudre de $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C sous argon

Les mêmes analyses ont été effectuées sur le composé $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C (Figure 2.39). Dans ce cas, l'évolution structurale est proche de celle observée pour le composé $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$, avec cependant une proportion de phase spinelle plus importante comme en témoignent les fortes densités électroniques dans les interfeuillet. L'épitaxie des plans $(003)_{\text{lamellaire}}$ et $(111)_{\text{spinelle}}$ est observée ici encore dans le cœur du matériau. Ce phénomène d'épitaxie permet d'expliquer pourquoi le paramètre de maille c est plus faible qu'attendu après décomposition thermique pour le composé $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$. En effet, l'épitaxie conduit à une convergence des paramètres de maille des deux phases selon la relation :

$$a_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \sqrt{3} \cdot c_{\text{LiCoO}_2} \quad (2.5)$$

Étant donné la forte quantité de phase spinelle formée après le recuit à 200 °C, on peut supposer que c'est cette phase qui domine dans le cœur du grain. En considérant le paramètre de maille de Co_3O_4 ($a_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 8,08 \text{ \AA}$), le paramètre de maille c de la phase lamellaire est ainsi de $13,99 \text{ \AA}$, proche de la valeur de $14,003 \text{ \AA}$ obtenue expérimentalement.

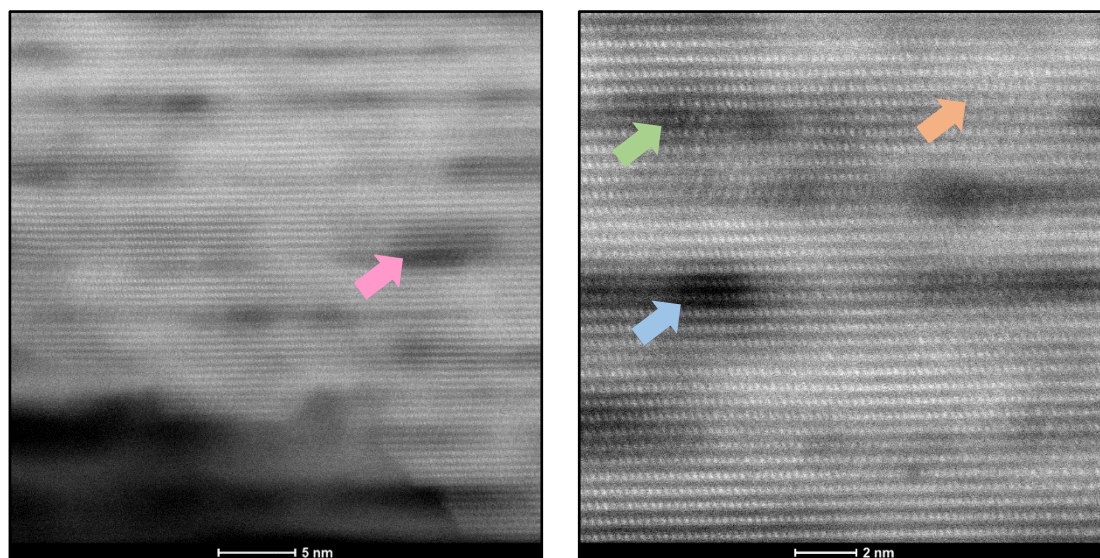


Figure 2.39 : Image MET de la poudre de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ après un recuit à 200 °C sous argon, en surface (gauche) et au cœur (droite). Les flèches indiquent les différents domaines structuraux : lamellaire (bleue), spinelle (orange), lamellaire avec lacunes (verte) et mésopore (rose)

Ces différentes observations permettent de mieux comprendre le mécanisme de décomposition thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. La dégradation thermique du matériau entraîne la diffusion du lithium depuis les domaines spinelles vers les domaines lamellaires en passant par des domaines structuraux hybrides où le cobalt est en cours de migration. Cette mise en évidence des phases hybrides partiellement lithiées confirme les observations faites par Sharifi-Asl et coll. [173]. Leur analyse en température d'une poudre de $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ par EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) a montré que la décomposition thermique du composé à 200 °C aboutissait à la formation d'une phase lamellaire $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et une phase spinelle partiellement lithiée $\text{Li}_y\text{Co}_{3-y}\text{O}_4$. A plus haute température ($> 250 \text{ °C}$), leur étude a aussi révélé la formation d'une phase $\text{Li}_z\text{Co}_{1-z}\text{O}$ de structure NaCl, non observée dans notre cas.

Les observations menées au cœur et en surface des grains montrent que les modifications structurales qui s'y produisent lors de la décomposition thermique du matériau sont différentes, certainement en lien avec la mobilité de l'oxygène. Cette différence de mécanisme de décomposition entre le cœur et la surface des particules vient confirmer l'hypothèse formulée par Geder et coll. [92]. Leur étude du composé $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ par ATG (Analyse Thermogravimétrique) les a conduits à formuler cette hypothèse de deux mécanismes différents afin d'expliquer la perte de masse observée en fonction de la taille des particules.

2.6. Identification des produits de décomposition à 600 °C

Afin de compléter l'étude du mécanisme de décomposition thermique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, les produits de décomposition après un recuit de 5 jours à 600 °C sous atmosphère d'argon ont été caractérisés par DRX, spectroscopies Raman et RMN.

Les affinements Rietveld des diffractogrammes de la Figure 2.40 montrent que les phases formées à 600 °C sont compatibles avec une phase LiCoO_2 et une phase Co_3O_4 . Ces résultats sont confirmés par spectroscopie Raman. En particulier, la position des bandes de vibration de la phase spinelle est compatible avec celle d'une phase Co_3O_4 . Les affinements Rietveld effectués à partir des données DRX permettent d'obtenir les rapports massiques $\text{LiCoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, respectivement déterminés à $3,41 \pm 0,07$ et $1,02 \pm 0,01$ après décomposition de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$. Ces rapports massiques sont très proches de ceux attendus en considérant le mécanisme de décomposition de Dahn et coll., à respectivement 3,31 et 1,00 pour $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ [19].

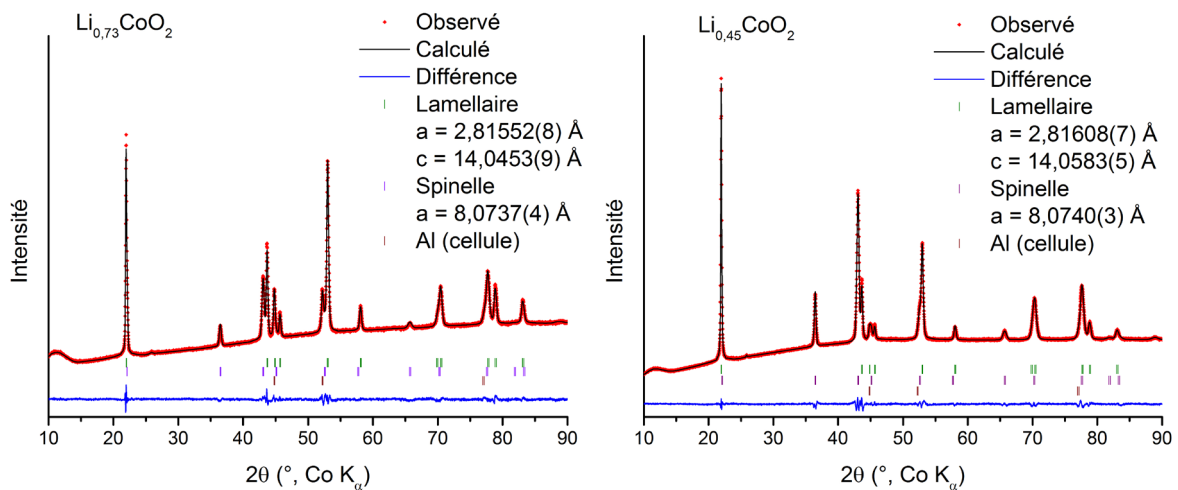


Figure 2.40 : Diffractogrammes des poudres de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ (gauche) et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ (droite) après un recuit à 600 °C sous argon

Les résultats obtenus par spectroscopie RMN sur les poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ après un recuit à 600 °C présentent une unique contribution diamagnétique (Figure 2.41). La disparition des contributions paramagnétiques attribuables au lithium dans un environnement spinelle indique que tout le lithium se trouve dans la phase lamellaire. Ce résultat confirme la présence de phases LiCoO_2 et Co_3O_4 stœchiométriques après décomposition à 600 °C. D'un point de vue plus fondamental, ce résultat montre que la décomposition thermique d'une phase surlithiée délithiée conduit *in fine* à une phase LiCoO_2 parfaitement stœchiométrique.

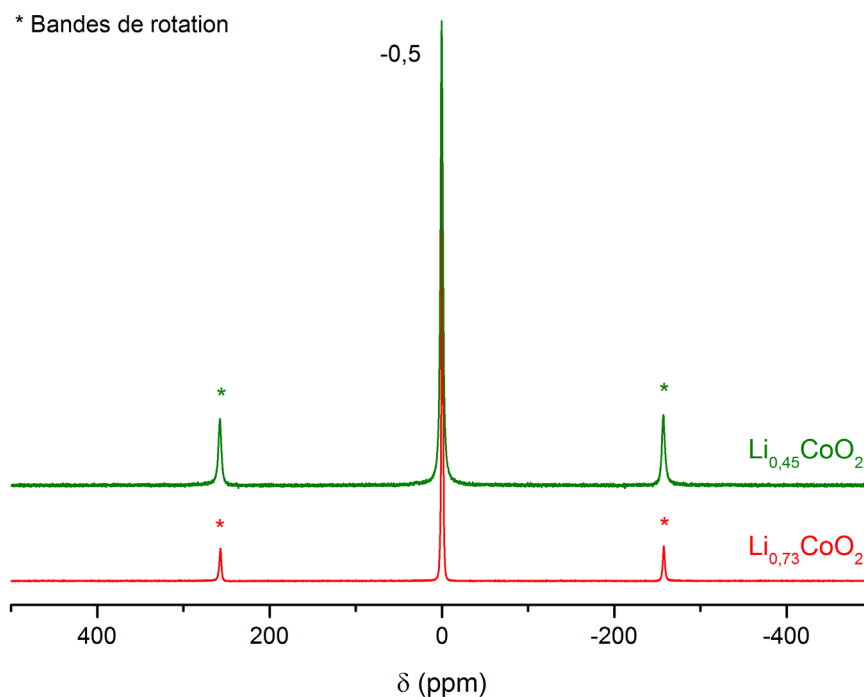


Figure 2.41 : Spectres ^7Li MAS RMN des poudres de $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ après un recuit à 600 °C sous argon

Les observations MEB menées sur la poudre de $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ après un recuit à 600 °C ne montrent pas de changement de morphologie globale de la poudre (Figure 2.42). Cependant, la texturation de la surface est cette fois nettement plus marquée, avec notamment l'apparition de fissures en surface, très certainement en lien avec le dégagement d'oxygène et la formation de la phase spinelle en surface, plus dense que la phase lamellaire.

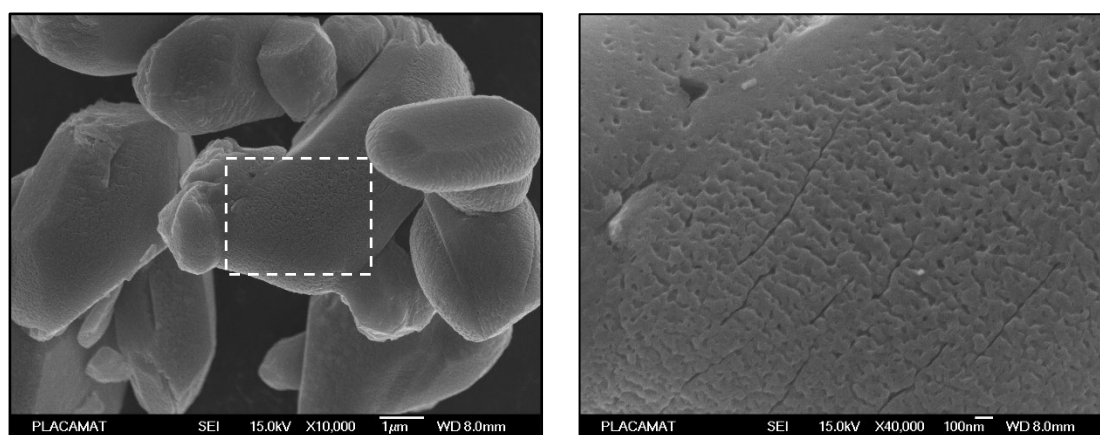


Figure 2.42 : Images MEB de la poudre de $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ après un recuit à 600 °C

2.7. Cinétique de réaction

2.7.1. Définitions

Alors que l'étude bibliographique semblait indiquer l'absence de décomposition en dessous de 200 °C, nous avons clairement démontré que la décomposition thermique des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ intervient dès 100 °C. Il nous a semblé important d'évaluer la cinétique à laquelle s'effectue cette décomposition. L'analyse de la cinétique de réaction à l'état solide est un sujet d'étude répandu dans de nombreux domaines, pour la caractérisation des réactions de fusion, de sublimation, de transformation polymorphique ou de décomposition thermique et de leur énergie d'activation [174–176]. De façon générale, pour une réaction à l'état solide du type $A \rightarrow B + C$, la vitesse de la réaction peut être exprimée par :

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.6)$$

avec α l'avancement de la réaction, k la constante de vitesse et $f(\alpha)$ une fonction modèle. Le terme $f(\alpha)$ est utilisé pour les réactions à l'état solide où les termes de concentration sont sans objet. En intégrant l'équation ci-dessus on obtient :

$$g(\alpha) = k(T) \cdot t \quad (2.7)$$

avec $g(\alpha)$ la forme intégrée de la fonction modèle $f(\alpha)$. Pour une réaction activée thermiquement, la constante de vitesse suit une loi d'Arrhenius du type :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

avec A le terme pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. L'équation peut être modifiée pour faire intervenir la fonction modèle intégrée $g(\alpha)$ comme suit :

$$k(T) \cdot t = g(\alpha) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (2.9)$$

La caractérisation complète de la cinétique de réaction se fait ainsi en connaissant l'énergie d'activation E_a , le terme pré-exponentiel A et la fonction modèle (sous sa forme dérivée $f(\alpha)$ ou intégrée $g(\alpha)$). Concernant les fonctions modèles, il existe 4 grandes familles : les modèles de nucléation (lois de poudres (P) et lois d'Avrami-Erofe'ev (A)), les modèles avec contraction de géométrie (R), les modèles de diffusion (D) et les modèles d'ordre (F) (Figure 2.43). Chacun de ces modèles est basé sur certaines hypothèses et permet de décrire et d'interpréter les données expérimentales.

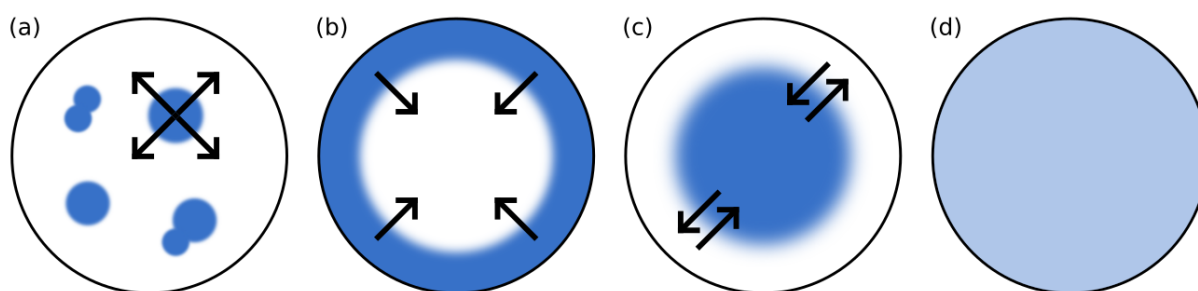


Figure 2.43 : Représentation schématique des modèles de réactions avec nucléation (a), avec contraction de géométrie (b) et avec diffusion (c) et modèles d'ordre (d)

L'analyse de la cinétique de réaction d'un système tout solide peut être effectuée par des méthodes dynamiques (ATG, DSC, ...) ou isothermes (DRX, Raman, XPS, ... résolus en température et en temps). Il existe trois études dans la littérature concernant la cinétique de décomposition des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [158,177,178]. Cependant, ces trois études ont été menées en régime dynamique et n'ont pas cherché à déterminer le modèle de réaction. Dans notre cas, les deux approches dynamique et isotherme ont été effectuées. Dans un premier temps, des analyses par DRX en conditions isothermes ont permis de déterminer les paramètres cinétiques pour le composé $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ et notamment la fonction modèle. Dans un second temps, cette fonction modèle a été utilisée pour traiter les résultats des analyses dynamiques par DSC afin de déterminer l'évolution de l'énergie d'activation pour l'ensemble des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

2.7.2. Conditions isothermes

De façon à obtenir les paramètres cinétiques de la réaction de décomposition thermique, des analyses par DRX *in situ* en température ont été menées sur la poudre de $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$. Pour cela, la poudre a été placée dans une chambre en température Anton Paar HTK1200 sous balayage d'hélium. Un premier diffractogramme a été réalisé à température ambiante sur la poudre puis la température a été élevée jusqu'à la température de consigne (170, 185, 200 ou 215 °C) avec une rampe de 10 °C min⁻¹. Un temps d'attente de 30 minutes a alors été observé puis les diffractogrammes ont été enregistrés sur une durée de 90 minutes. Ces deux étapes ont été répétées jusqu'à ce que la réaction de décomposition soit complète. L'avancement de la réaction a été qualifiée par la position de la raie (003). En effet, sa position est directement liée à la distance interfeuillet dans la structure $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, elle-même étant liée à la teneur en lithium dans l'espace interfeuillet. Une série de diffractogrammes enregistrés pour une température d'isotherme de 200 °C est présentée en Figure 2.44.

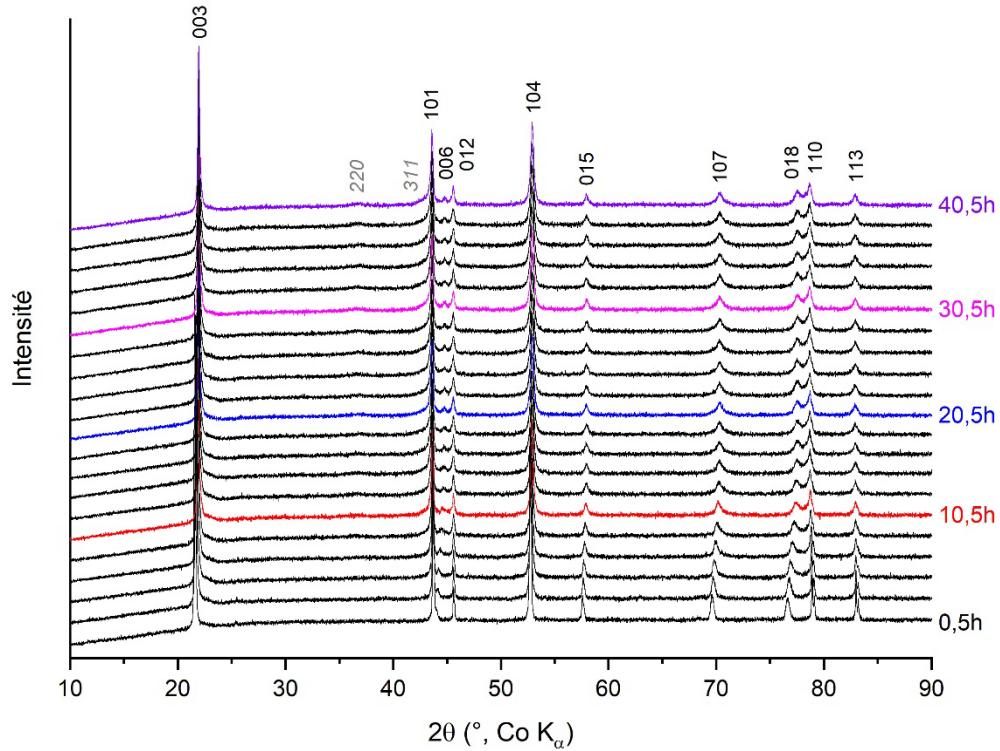


Figure 2.44 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ lors d'un isotherme à 200 °C. Les indexations en noir sont liées à la phase lamellaire, celles en gris à la phase spinelle

Pour chaque acquisition, la position de la raie (003) a été déterminée à partir de l'affinement du pic grâce à Fullprof. Suite à cela, le paramètre de maille c a été calculé en utilisant la loi de Bragg :

$$c = \frac{3\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.10)$$

Ensuite, l'évolution du paramètre c a été comparé avec les données de Amatucci et coll. [82] afin de déterminer la teneur en lithium dans la phase lamellaire et ainsi déterminer l'avancement de la réaction. Les paramètres de maille c déterminés expérimentalement et ceux issus de l'étude de Amatucci et coll. ont été normalisés entre 0 et 1 (pour respectivement LiCoO_2 et $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$) afin de simplifier le passage des valeurs de c à la composition chimique. Un exemple de traitement par cette méthode est donné en Figure 2.45.

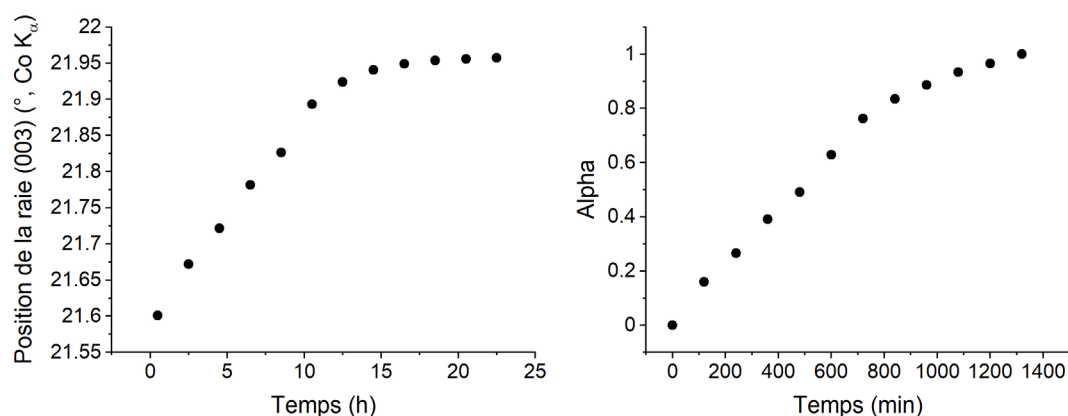


Figure 2.45 : Position de la raie (003) lors de l'isotherme à 200 °C sur $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ (gauche) et avancement de la réaction calculé en fonction du temps (droite)

L'avancement de la réaction en fonction du temps pour les différentes températures d'isotherme est calculé en répétant cette opération sur l'ensemble des diffractogrammes obtenus à 170, 185, 200 et 215 °C. Une fois l'avancement déterminé pour les différentes températures, la méthode standard isoconversion a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition [179]. L'équation (2.8) peut être réécrite de la façon suivante :

$$-\ln(t) = \ln\left(\frac{A}{g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11)$$

En représentant $-\ln(t)$ en fonction de $1000/T$, la pente de la régression linéaire permet de calculer l'énergie d'activation pour une valeur de α donnée. En répétant cette opération pour différentes valeurs d'avancement, la dépendance de l'énergie d'activation à l'avancement peut être obtenue (Figure 2.46).

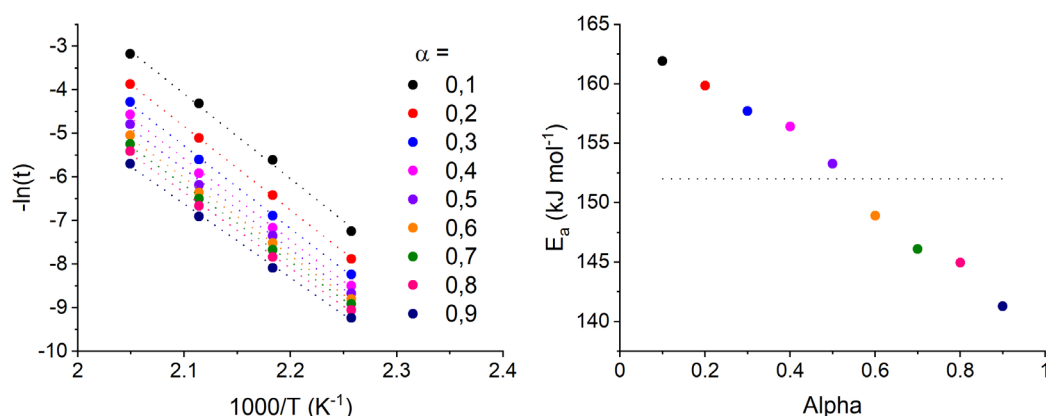


Figure 2.46 : Méthode isoconversion appliquée à la décomposition de $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ pour différentes valeurs de α (gauche) et dépendance de l'énergie d'activation à l'avancement de la réaction (droite)

Cette méthode isoconversion permet de déterminer une énergie d'activation de la réaction moyenne à $152 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comme le montre la Figure 2.46, l'énergie d'activation décroît avec l'avancement de la réaction. Cette évolution est à l'inverse de celle relevée par Yamaki et coll. pour $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ [177] tandis que Furushima et coll. n'observent pas de variation de l'énergie d'activation avec α pour les composés $\text{Li}_{0,81}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ [158]. Toutefois, la variation d'énergie d'activation avec α est difficile à interpréter. Galwey et coll. indiquent en effet qu'il existe des causes inhérentes à la variation de l'énergie d'activation, provenant des défauts de structure et/ou des conditions expérimentales [180,181]. Ici, la faible variation de l'énergie d'activation avec l'avancement de la réaction traduit probablement un processus de réaction en une seule étape.

La méthode isoconversion permet d'accéder rapidement à l'énergie d'activation mais ne permet pas de déterminer le facteur pré-exponentiel ni la fonction modèle. Pour cela, la méthode dite conventionnelle a été appliquée pour remonter aux paramètres cinétiques [175]. Tout d'abord, le modèle de réaction a été déterminé. Étant donné la décélération monotone de l'avancement de la réaction en fonction du temps (cf. Figure 2.45), seuls les modèles où l'avancement de la réaction suit cette tendance ont été considérés, les modèles de nucléation ont ainsi été écartés. Pour les modèles restants, les fonctions modèles ont été calculées pour chaque température à partir des valeurs expérimentales de α en utilisant les expressions données dans le Tableau 2.2. L'adéquation de chaque modèle est obtenue par régression linéaire. En effet, plus le modèle est proche des données expérimentales et plus sa représentation graphique en fonction du temps s'organise autour d'une droite. Ainsi, le coefficient de détermination R^2 permet de quantifier l'adéquation de chaque modèle pour chaque température avec les données expérimentales.

Fonction modèle g(α)		R² pour chaque température				A (s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)
		170 °C	185 °C	200 °C	215 °C		
Modèles avec ordre							
F0	α	0,9895	0,9704	0,9640	0,9324	8,8 10 ¹¹	136
F1	-ln(1-α)	0,8529	0,9222	0,9711	0,9833	2,3 10 ¹²	135
F2	[1/(1-α)]-1	0,2359	0,4065	0,7806	0,7927	1,6 10 ¹¹	117
F3	(1/2)[(1-α) ⁻² -1]	0,0663	0,1606	0,5768	0,6604	1,1 10 ⁶	60
Modèles avec diffusion							
D1	α ²	0,9524	0,9775	0,9718	0,9765	6,3 10 ¹¹	134
D2	((1-α)ln(1-α))+α	0,9116	0,9596	0,9590	0,9739	6,9 10 ¹¹	135
D3	(1-(1-α) ^{1/3}) ²	0,7805	0,8643	0,9141	0,9341	3,4 10 ¹¹	135
D4	1-(2/3)α-(1-α) ^{2/3}	0,8785	0,9381	0,9476	0,9658	2,1 10 ¹¹	136
Modèles avec contraction de géométrie							
R2	1-(1-α) ^{1/2}	0,9798	0,9948	0,9925	0,9892	7,1 10 ¹¹	136
R3	1-(1-α) ^{1/3}	0,9564	0,9862	0,9918	0,9964	5,7 10 ¹¹	136

Tableau 2.2 : Expressions numériques des fonctions modèles, adéquation de celles-ci avec les données expérimentales pour chaque températures, facteur pré-exponentiel et énergie d'activation calculés par régression linéaire

Le Tableau 2.2 présente l'adéquation de chaque modèle avec les données expérimentales pour chaque température. Les modèles avec ordre sont similaires à ceux utilisés en cinétique chimique classique et sont basés sur l'hypothèse que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs [176]. Les coefficients de détermination obtenus pour ces modèles montrent que ceux-ci ne permettent pas de traduire correctement le phénomène de décomposition thermique.

Les modèles avec diffusion sont basés sur l'hypothèse que la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des réactifs aux sites réactionnels ou par leur diffusion depuis ceux-ci. Les coefficients de détermination obtenus sont meilleurs pour ces modèles, en particulier pour le modèle D1. Ce dernier est basé sur l'hypothèse que la réaction est limitée par un processus de diffusion selon une seule dimension [176], difficilement envisageable dans notre cas étant donné la forme des grains.

Enfin, les modèles avec contraction de géométrie présupposent que l'évolution de la réaction est contrôlée par la progression d'un front de réaction. Ces deux derniers mécanismes obtiennent de très bons coefficients de détermination et sont compatibles avec les observations par MET réalisées après le traitement thermique à 200 °C sur les composés Li_{0,73}CoO₂ et Li_{0,45}CoO₂. Le modèle R3 présuppose

que la réaction est initiée de manière uniforme sur l'ensemble de la surface de la particule, formant une zone continue à la périphérie et progressant vers le centre du grain (Figure 2.47). Le front de réaction se contracte au fur et à mesure qu'il se rapproche du centre de la particule, avec une contraction "en volume" [174,176]. Ce modèle permet de traduire fidèlement la décomposition de la surface des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, conduisant à la formation d'une couche continue de phase spinelle.

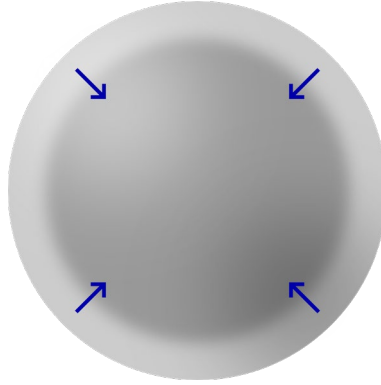


Figure 2.47 : Représentation schématisée du modèle R3 dans le cas d'une particule sphérique

De son côté le modèle R2 est basé sur la même hypothèse que le modèle R3, à l'exception près qu'une des dimensions est très faible devant les deux autres. Dans ce cas, le front de réaction se contracte "en surface", une des dimensions ne variant quasiment pas durant l'avancée de la réaction [174,176]. En s'appuyant sur les images obtenues par MET, il est possible de visualiser des zones plus ou moins en forme de disque, de quelques nanomètres de large dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ (parallèlement aux plans de CoO_2) et épaisses de quelques distances interfoliaires dans la direction $\vec{c}$ (perpendiculairement aux plans de CoO_2) dans lesquelles prend place la réaction (Figure 2.48). En effet, étant donné la différence de mobilité du lithium dans l'espace interfeuille et à travers les feuillets, il est clair que la diffusion du lithium a lieu en grande majorité dans l'interfeuille et très peu à travers les feuillets de CoO_2 [182]. Ainsi, la migration des ions cobalt dans l'espace interfeuille lors de la formation de la phase spinelle peut s'effectuer sur de larges zones dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ mais est très réduite dans la direction $\vec{c}$. Le modèle R2 indique aussi que la migration des atomes de cobalt s'effectue par les extrémités des disques, certainement en lien avec la diffusion rapide du lithium hors de ces zones, puis progresse vers le centre du disque. Ce mécanisme permet notamment d'expliquer comment une fraction du lithium se retrouve piégée dans la phase spinelle lors de la formation de celle-ci.

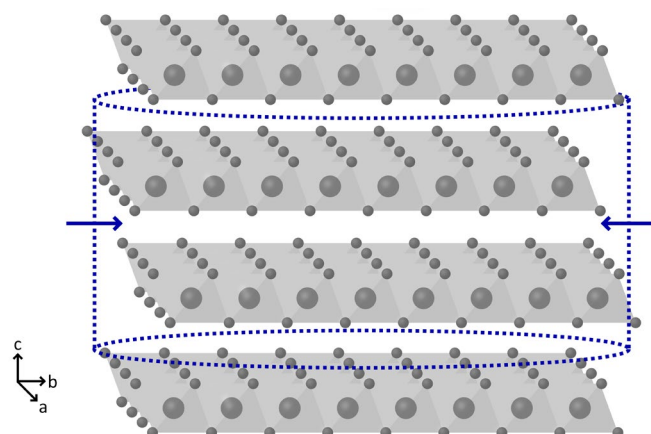


Figure 2.48 : Représentation schématique du modèle R2 dans la structure $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

La réaction de surface ne concernant qu'une faible épaisseur, sa contribution à l'avancement général de la réaction est minoritaire. En considérant le rayon moyen déterminé par BET ($4,9\ \mu\text{m}$) et l'épaisseur de la phase spinelle formée en surfaces des grains (environ $5\ \text{nm}$), la réaction de surface ne participe qu'à environ 1 % de la réaction totale. La réaction de décomposition thermique est donc très majoritairement liée au processus prenant place au cœur des particules et associé au mécanisme R2. La mise en évidence d'un mécanisme de décomposition selon une loi de contraction de géométrie est une première, les études précédentes ne s'étaient en effet pas intéressées au mécanisme de décomposition et un modèle de premier ordre F1 avait été considéré par défaut [158,177].

Étant donné que $g(\alpha) = k(T) \cdot t$, il est possible de déterminer la constante de réaction k pour chaque modèle pour chaque température. Étant donné que la constante de réaction suit une loi d'Arrhenius, les paramètres cinétiques peuvent être obtenus par régression linéaire. En traçant $\ln(k)$ en fonction de $1000/T$, la pente permet de calculer l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine la valeur du terme pré-exponentiel. L'énergie d'activation calculée par cette méthode est équivalente pour les deux modèles R2 et R3 et vaut $136 \pm 5\ \text{kJ mol}^{-1}$.

D'un point de vue pratique, ces analyses isothermes permettent de donner une prédiction du vieillissement des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ à haute température. La Figure 2.49 présente l'évolution du temps nécessaire pour que la décomposition soit complète à une température donnée pour les composés $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$. La comparaison entre les courbes montre que la structure $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est de moins en moins stable avec la délithiation, comme l'ont montré les résultats de DSC. Hirooka et coll. ont montré que la phase $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ chargée à $4,4\ \text{V}$ vs Li^+/Li (approximativement $\text{Li}_{0,35}\text{CoO}_2$) se décompose à $60\ ^\circ\text{C}$ en une centaine d'heures [183]. Dans notre cas, l'extrapolation des régressions linéaires indique que les composés $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ se décomposent à $60\ ^\circ\text{C}$ en respectivement

2000 et 780 ans. La réalisation de nouvelles expériences de DRX en conditions isothermes permettrait de fournir un vrai guide prédictif sur la dégradation des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.

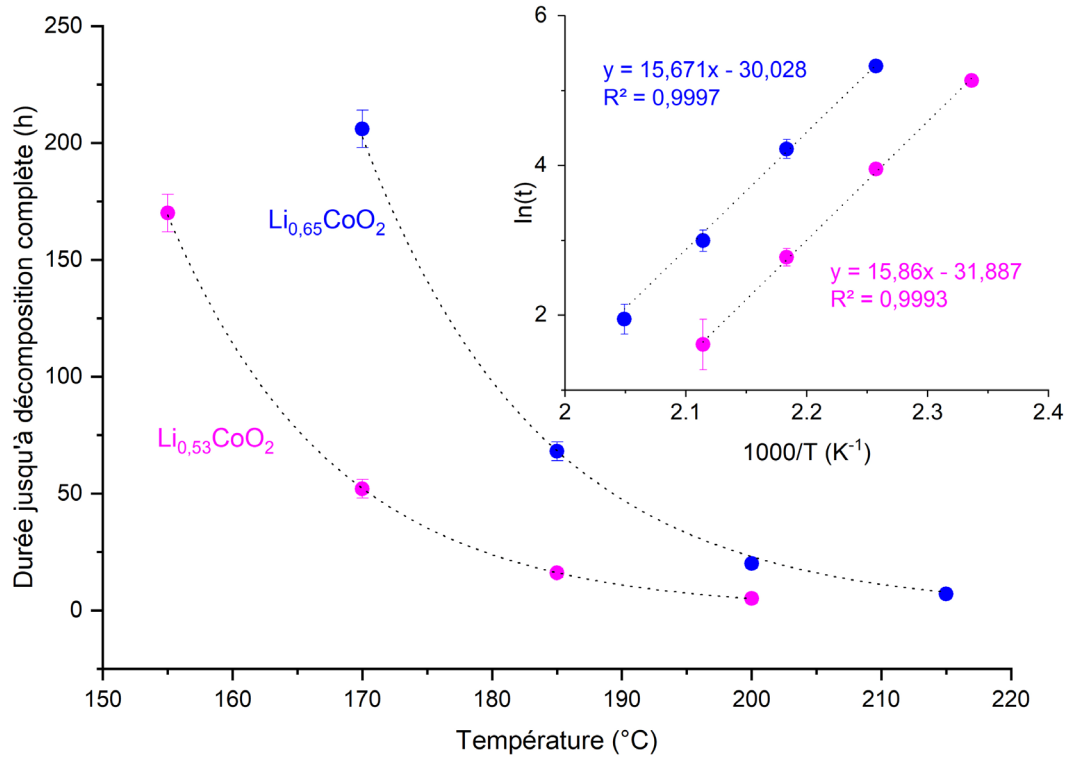


Figure 2.49 : Courbes temps/température obtenues sur la décomposition thermique de $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$

2.7.3. Conditions non isothermes

De manière à étendre l'analyse cinétique à une plus large gamme de composition, les données de DSC ont été traitées par la méthode de Coats-Redfern [184,185]. Dans ce cas, l'avancement de la réaction est déterminé par intégration :

$$\alpha = \frac{A_{T_0}^T}{A_{T_0}^\infty} \quad (2.12)$$

avec $A_{T_0}^T$ l'aire sous le pic entre T_0 et T et $A_{T_0}^\infty$ l'aire totale. La Figure 2.50 présente l'allure de la courbe d'avancement de réaction en fonction de la température pour le composé $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ préalablement analysé par DRX en conditions isothermes. Cette allure est cohérente avec celle simulée par Khawam et coll. pour les modèles avec contraction de géométrie [176].

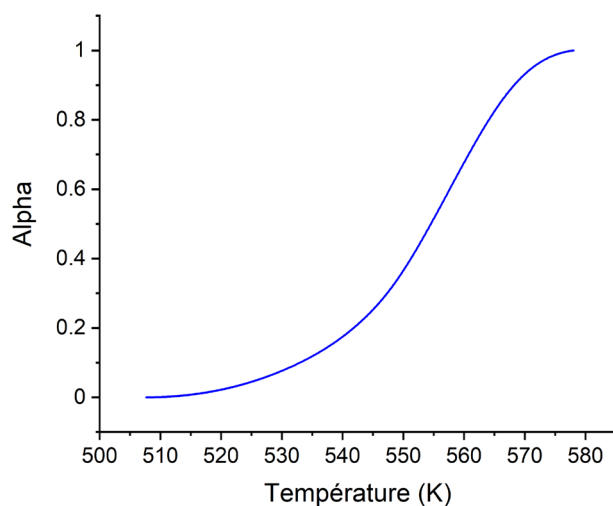


Figure 2.50 : Avancement de réaction pour le composé $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ obtenu à partir des données de DSC

La méthode de Coats-Redfern se base sur l'équation suivante, obtenue par intégration des équations (2.5) et (2.7) :

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \quad (2.13)$$

avec β la rampe de température. Étant donné les températures atteintes lors des analyses DSC et l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation, le terme $2RT/E_a$ peut être considéré comme très faible. En le négligeant, on obtient ainsi la forme simplifiée suivante :

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.14)$$

Pour chaque composition, la fonction modèle est calculée grâce aux données expérimentales de α et les expressions mathématiques du Tableau 2.2. En utilisant la fonction modèle $g(\alpha)$ pour le modèle R2 déterminé précédemment, la pente de la régression linéaire de $\ln(g(\alpha)/T^2)$ en fonction de $1000/T$ permet de calculer l'énergie d'activation pour chaque composition. Comme le montre la Figure 2.51, l'énergie d'activation décroît de façon linéaire avec la teneur en lithium dans la structure. Ce résultat est cohérent avec le fait que la stabilité des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ décroît avec la teneur en lithium.

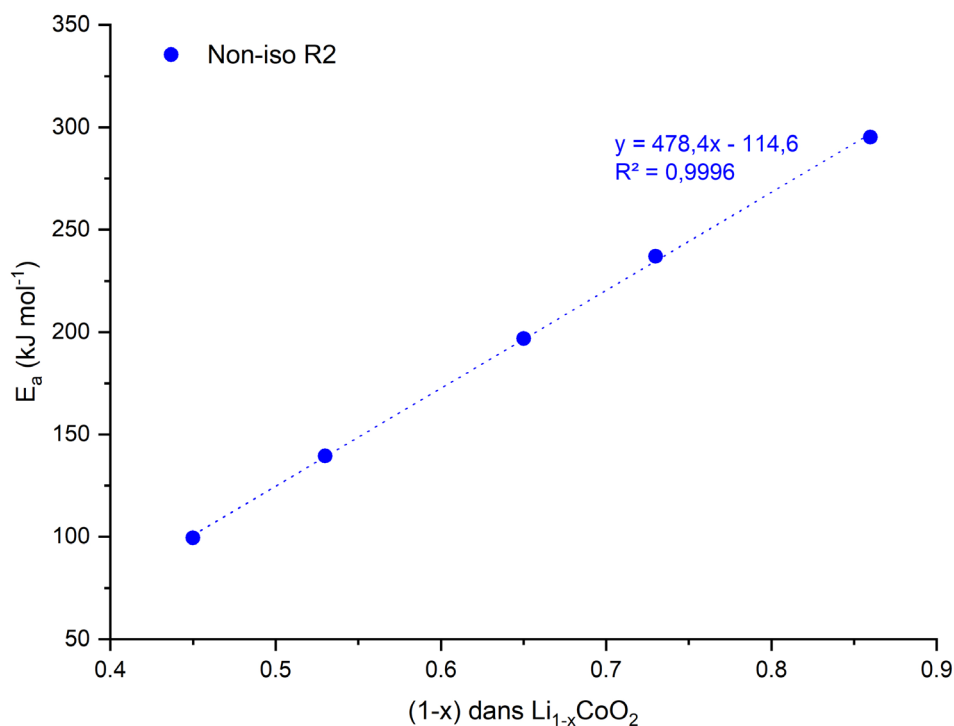


Figure 2.51 : Énergies d'activation obtenues sur les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ pour les modèles R2

2.7.4. Comparaison avec la littérature

La Figure 2.52 résume les valeurs d'énergie d'activation déterminées expérimentalement par analyse isotherme et non-isotherme ainsi que celles relevées dans la littérature.

Les valeurs déterminées par l'analyse non-isotherme sont relativement proches de celles reportées dans la littérature, en particulier pour les faibles teneurs en lithium ($1-x \sim 0,5$) [177,178]. L'énergie d'activation décroît avec la teneur de lithium dans la structure comme observé par Furushima et coll. [158]. Cependant les valeurs déterminées expérimentalement sont bien supérieures à celles calculées dans leur étude. Ceci peut être expliqué par deux facteurs. D'une part, la délithiation de leur composé LiCoO_2 initial par une solution aqueuse de H_2SO_4 peut conduire à la formation d'une phase délithiée $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_y\text{CoO}_2$ dont les propriétés peuvent sensiblement différer de celles de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [186]. D'autre part, la taille des particules a une influence sur la cinétique de réaction comme l'ont montré des études antérieures [177,187,188].

Les valeurs déterminées par l'analyse isotherme sont relativement proches entre elles mais diffèrent de celles déterminées en conditions non-isothermes. Il est connu que les résultats de cinétique de réaction à l'état solide obtenus en conditions isothermes et non-isothermes ne sont généralement pas en accord [175]. Le protocole d'analyse isotherme étant plus représentatif du mode de fonctionnement

d'un accumulateur opérant à haute température, les paramètres cinétiques déterminés par cette méthode nous semblent plus à même de retranscrire la dégradation des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en conditions réelles.

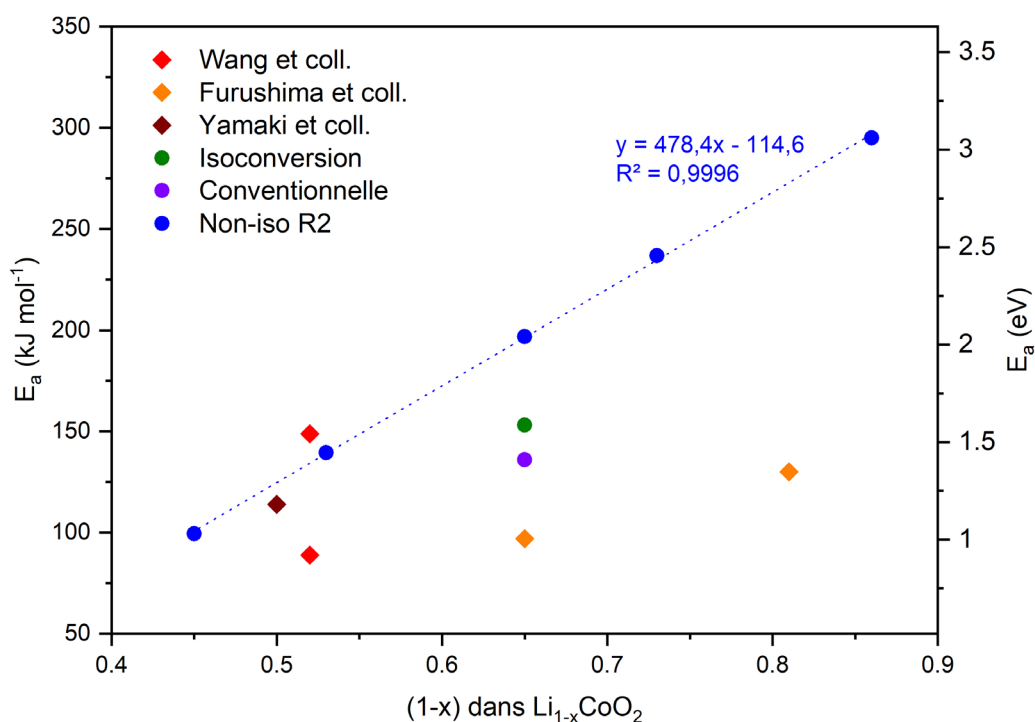


Figure 2.52 : Valeurs d'énergies d'activation déterminées par les méthodes isothermes et non-isothermes et comparaison avec les résultats de la littérature

Les énergies d'activation déterminées permettent aussi de mieux comprendre le processus de décomposition thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. En effet, l'énergie d'activation d'environ 2 eV est très élevée si on considère la diffusion du lithium dans la structure lamellaire (environ 0,5 eV [189,190]) et est plus vraisemblablement liée au processus de diffusion du cobalt depuis les plans de CoO_2 vers l'espace interfeuillet lors de la formation de la phase spinelle (environ 2,48 eV pour un interfeuillet à moitié rempli [109]). Ceci vient conforter l'hypothèse déjà émise grâce aux analyses MET.

Pour finir sur les aspects cinétiques, il existe dans la littérature des études sur la cinétique de formation des phases HT- LiCoO_2 [191] et LT- LiCoO_2 [192] à partir de Co_3O_4 et Li_2CO_3 . Les énergies d'activation déterminées dans ces deux études étaient respectivement de 163,6 et 150 kJ mol⁻¹. La formation et la stabilité thermique des phases LT et HT- LiCoO_2 semblent ainsi fortement liées à la mobilité des ions cobalt dans la structure, en particulier sa capacité à migrer depuis ou vers les plans de CoO_2 .

2.8. Cyclabilité après recuit

Afin d'évaluer l'effet de la décomposition thermique des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sur leurs performances électrochimiques, différentes piles bouton ont été préparées et cyclées. Le composé $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ a été choisi pour l'étude étant donné sa teneur médiane en lithium. La phase a été chauffée à 200 °C durant 5 jours sous argon. Après recuit, le matériau a été mélangé avec un noir de carbone Super P (15 %m) et de la poudre de PTFE (5 %m) pour former une électrode. Celle-ci a été cyclée face à un feuillard de lithium métallique dans un électrolyte LiPF_6 à 1 mol L^{-1} dans EMC:DEC:DMC 1:1:1 à un régime de C/20.

Afin de comparer les performances en cyclage, deux autres électrodes ont été réalisées, une première contenant le matériau initial $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$ et une seconde contenant le matériau délithié $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ non recuit. Afin d'obtenir un résultat fiable, 3 piles bouton ont été réalisées pour chaque composition d'électrode positive. L'allure des courbes de cyclage obtenues au second cycle pour les différentes électrodes ainsi que l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles sont présentées en Figure 2.53.

Le comportement électrochimique de l'électrode de $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ non recuite est relativement proche de celui de la poudre initiale de $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$. L'allure de la courbe de cyclage est proche de celle attendue pour un composé $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, même si celle-ci présente une polarisation plus importante ainsi qu'une perte de capacité plus élevée, principalement concentrée sur les quinze premiers cycles.

Le comportement du matériaux $\text{Li}_{0,65}\text{CoO}_2$ recuit montre que le traitement thermique conduit à une détérioration notable des performances. La courbe de cyclage fait état d'une polarisation très importante, ainsi qu'une baisse importante de la capacité. Ce comportement est lié à la fois à une perte de matière active et à une diffusion du lithium plus difficile au sein des particules. L'évolution de la structure du matériau à haute température, mise en évidence par MET, se traduit en effet par la formation de domaines de structure spinelle et de zones de vide interrompant la continuité des domaines lamellaires, ainsi que d'une phase de type Co_3O_4 peu conductrice en surface des particules.

La forte diminution des performances électrochimiques permet de conclure que l'évolution structurale observée expérimentalement lors de la décomposition thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ compromet leur usage dans des dispositifs fonctionnant à haute température.

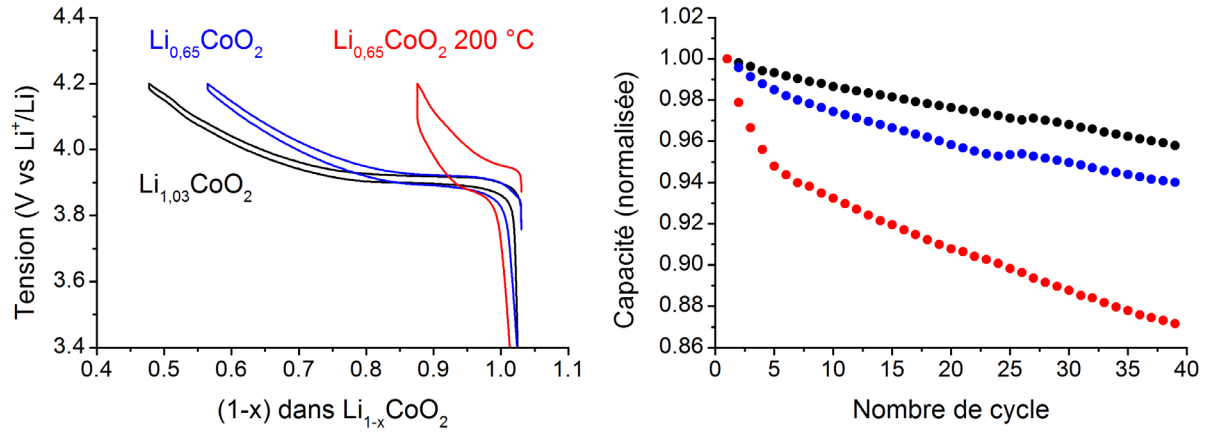


Figure 2.53 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues au second cycle (gauche) et évolution de la capacité normalisée en fonction des cycles (droite)

2.9. Dilatation thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

En augmentant la température de travail des microbatteries, il est attendu que les différents matériaux se dilatent. Non restreintes, ces dilatations thermiques sont réversibles et ne posent *a priori* aucun problème pour le bon fonctionnement de la batterie. Cependant, comme c'est le cas dans un empilement de couches minces de microbatterie, des contraintes peuvent apparaître si ces dilatations sont entravées. Il est donc important d'estimer la dilatation des différents matériaux composant l'empilement de la microbatterie afin de s'assurer de leur bonne compatibilité thermomécanique et du bon fonctionnement de la batterie.

2.9.1. Définitions

La dilatation thermique est l'augmentation, à pression constante, du volume d'un corps lorsque sa température augmente [193,194]. Ce changement de volume est lié à l'augmentation de l'agitation thermique des atomes au sein du corps. En effet, l'élévation de la température a pour effet d'augmenter l'énergie interne du système et en particulier son énergie thermique. Les variations de volume et de longueur suivant une direction donnée sont explicitées par les relations suivantes :

$$\Delta V = \alpha_V V_0 (T - T_0) \quad (2.15)$$

$$\Delta L = \alpha_L L_0 (T - T_0) \quad (2.16)$$

avec :

ΔV : La variation de volume (m^3)

ΔL : La variation de longueur (m)

V_0 : Le volume du corps à l'état de référence (m^3)

L_0 : La longueur à l'état de référence (m)

α_V : le coefficient de dilatation volumique (K^{-1})

α_L : le coefficient de dilatation linéique (K^{-1})

T : La température du corps (K)

T_0 : La température du corps à l'état de référence (K)

Pour un matériau isotrope, les coefficients de dilatation thermique volumique et linéique sont reliés par la relation :

$$\alpha_V \approx 3 \alpha_L \quad (2.17)$$

En pratique, pour des matériaux isotropes, on emploie généralement le coefficient de dilatation linéique, aussi appelé coefficient de dilatation thermique (CTE). Pour les matériaux anisotropes, comme c'est le cas pour LiCoO_2 du fait de sa structure lamellaire, un coefficient de dilatation isotrope "moyen" peut être calculé, mais il est malgré tout préférable d'utiliser les coefficients linéiques relatifs aux différentes directions afin de mieux rendre compte de la dilatation.

La contrainte mécanique décrit quant à elle les forces que les particules d'un corps exercent les unes sur les autres. Cette contrainte peut provenir de l'application d'une force mécanique externe, d'une variation de température ou de composition chimique etc. Dans le domaine élastique du matériau, elle s'exprime par la relation :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.18)$$

Avec ε l'élongation et E le module d'Young. Dans le cas d'une dilatation thermique, la contrainte s'exprime ainsi sous la forme suivante :

$$\sigma = E \alpha \Delta T \quad (2.19)$$

2.9.2. Détermination des coefficients de dilatation thermique

La détermination des CTE anisotropes des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a été menée en exploitant les diffractogrammes en température des composés $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$ (voir Figure 2.22, Figure 2.23 et Figure 2.24). Les coefficients de dilatation thermique ont été déterminés à partir de l'évolution des paramètres de maille et du volume de la maille en fonction de la température (Figure

2.26). Pour cela, dans la gamme de température où le composé est stable, le CTE selon une direction est déduit de l'équation (2.15) :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.20)$$

Pour chaque composé, il est ainsi possible d'obtenir les CTE selon les directions $\vec{a}$ et selon $\vec{c}$. Afin d'obtenir un coefficient isotrope, la même formule a été appliquée avec l'évolution en température de la racine cubique du volume pour chaque stœchiométrie. Les CTE pour tous les composés et toutes les directions sont regroupés dans le Tableau 2.3.

Composé	$\vec{a}$ (10^{-6} K^{-1})	$\vec{c}$ (10^{-6} K^{-1})	Isotrope ($\sqrt[3]{V}$) (10^{-6} K^{-1})	Gamme de validité
$\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$	$10,03 \pm 0,02$	$18,60 \pm 0,01$	$12,88 \pm 0,02$	25 - 200 °C
$\text{Li}_{0,73}\text{CoO}_2$	$6,64 \pm 0,04$	$34,56 \pm 0,01$	$15,94 \pm 0,02$	25 - 180 °C
$\text{Li}_{0,45}\text{CoO}_2$	$3,41 \pm 0,06$	$51,22 \pm 0,01$	$19,32 \pm 0,02$	25 - 140 °C

Tableau 2.3 : Coefficients de dilatation thermique anisotropes des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Le coefficient de dilatation thermique isotrope de $12,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ obtenu pour $\text{Li}_{1,03}\text{CoO}_2$ est cohérent avec les deux valeurs recensées dans la littérature, soit $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [195] et $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [196]. Concernant les CTE anisotropes, les valeurs de coefficient de dilatation sont plus importantes selon $\vec{c}$ que selon $\vec{a}$ pour les trois composés. Ceci est très certainement lié aux faibles liaisons ioniques Li-O présentes dans la direction d'empilement en comparaison des fortes liaisons covalentes Co-O au sein des feuillettes de CoO_2 [197]. Ces liaisons covalentes sont le fruit de l'hybridation entre les bandes Co $3d$ et O $2p$ dans les octaèdres de CoO_6 [198].

En ce qui concerne l'évolution des valeurs de CTE anisotropes, le coefficient selon $\vec{a}$ diminue avec le taux de lithiation alors que le coefficient selon $\vec{c}$ augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que la délithiation du matériau s'accompagne d'une diminution de la densité de charge au niveau des ions oxygène, ce qui renforce la liaison cobalt-oxygène [198]. Au global, l'augmentation du coefficient de dilatation selon $\vec{c}$ surpasse la diminution du coefficient selon $\vec{a}$, résultant en l'augmentation du coefficient de dilatation thermique isotrope avec la délithiation. De plus, l'évolution des valeurs de CTE en fonction du taux de lithium (Figure 2.54), montre que cette dernière est linéaire avec le taux de lithium dans le matériau.

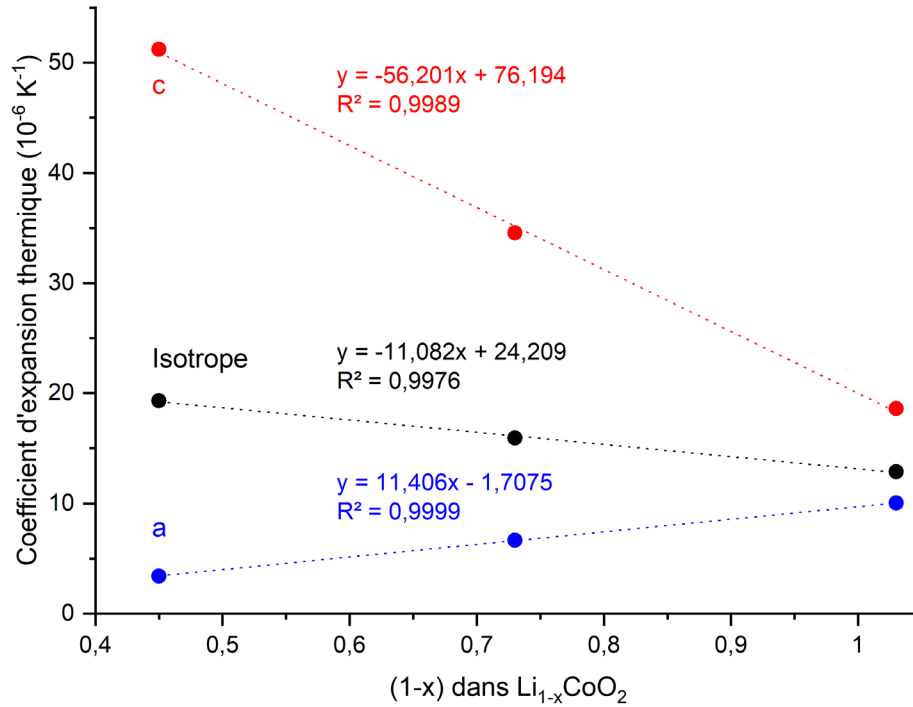


Figure 2.54 : Évolution des CTE selon $\vec{a}$, $\vec{c}$ et isotrope pour les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Comme évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, les couches minces de LiCoO_2 déposées par pulvérisation cathodique sont obtenues sous forme amorphe, il est donc nécessaire de procéder à un recuit afin de générer la structure cristalline recherchée. Ce traitement thermique n'est cependant pas sans conséquences car il induit une orientation préférentielle du film, qui dépend de son épaisseur et de la nature du substrat. L'orientation cristalline des films de LiCoO_2 est très importante car elle influe directement sur sa capacité à échanger du lithium à l'interphase avec l'électrolyte et par conséquent sur les performances électrochimiques du matériau. Une conductivité ionique bien plus importante est observée pour une orientation (104) vis-à-vis d'une orientation (003). Ceci peut s'expliquer par l'orientation des feuillets de CoO_2 quasiment perpendiculaire au substrat ce qui favorise nettement la diffusion du lithium et le transfert de lithium en surface du matériau (Figure 2.55). Cependant, si cette orientation (104) est favorable à la diffusion du lithium, c'est aussi celle qui génère la plus grande dilatation du film parallèlement à l'interface LiCoO_2 /substrat, qui pourrait conduire, dans le pire des cas, à une délamination.

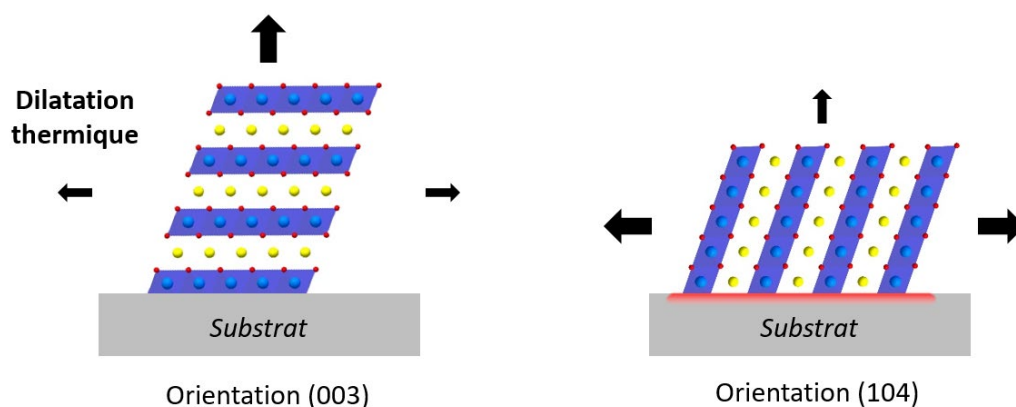


Figure 2.55 : Schématisation des orientations cristallines (003) et (104)

2.10. Conclusion

Ce second chapitre s'est intéressé au comportement en température des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, du point de vue de leur stabilité thermique mais aussi de leur comportement thermomécanique. Après synthèse et caractérisation à température ambiante, la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a été explorée par différentes approches. Les analyses DSC ont montré que les phases délithiées se décomposent au-delà de 200 °C et que leur stabilité thermique décroît avec le taux de lithium dans le matériau. Des recuits sous argon effectués pendant 5 jours ont permis de mettre en évidence que la stabilité thermique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est en réalité nettement inférieure à celle obtenue en régime dynamique, les phases commençant à se décomposer dès 100 °C. L'analyse de la cinétique de réaction à l'état solide a permis de mettre en évidence l'effet de la température sur la réaction de décomposition et de calculer les paramètres cinétiques associés à cette dernière.

L'analyse des produits de décomposition menée à 200 °C a révélé la présence d'une phase lamellaire HT- LiCoO_2 ainsi que d'une phase spinelle. La synthèse de phases spinelles lithiées et leur comparaison avec les produits de décomposition par spectroscopies Raman et RMN a permis de conforter l'hypothèse que la phase spinelle est partiellement lithiée. L'analyse par MET a permis de mieux appréhender le mécanisme de décomposition des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Ainsi, la décomposition du matériau peut être interprétée comme une "dismutation" du matériau en une phase riche en lithium (LiCoO_2) et une phase pauvre (Co_3O_4) (Figure 2.56). La décomposition du matériau se produit dès les basses températures (100 °C) et progresse via la formation de phases désordonnées de type $(\text{Li}_8\text{Co}_{1-6})_3\text{O}_4$ (Figure 2.56).

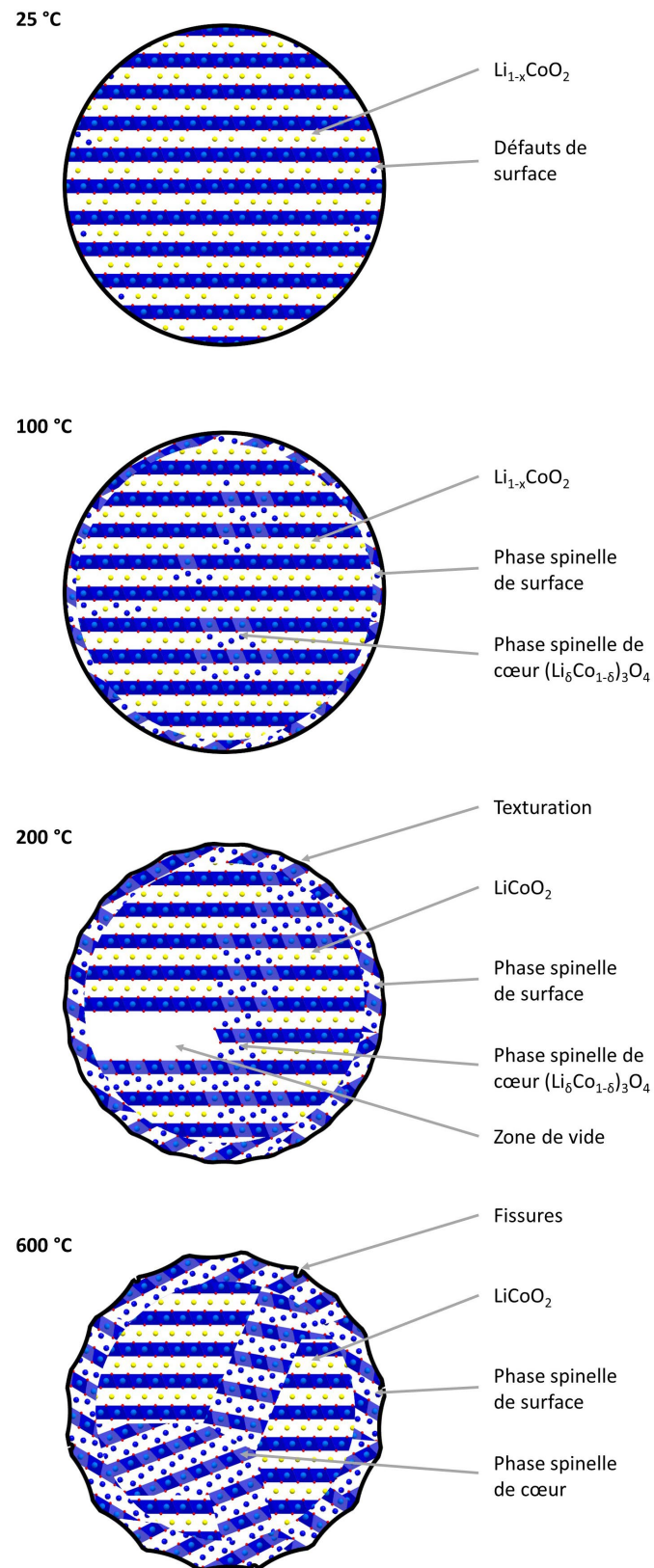


Figure 2.56 : Représentation schématique du mécanisme de décomposition des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Des analyses complémentaires permettraient d'approfondir encore plus la compréhension du processus de décomposition. En particulier, la réalisation d'analyses EELS permettrait de connaître le degré d'oxydation du cobalt au sein des particules et ainsi de déterminer si la création de la phase spinelle interne à 200 °C s'accompagne ou non d'une réduction du cobalt.

Parallèlement à l'étude expérimentale présentée dans ce manuscrit, une étude basée sur les calculs *ab initio* a été réalisée. Pour cela, la méthode DFT (*Density Functional Theory*) a été utilisée et mise en œuvre avec le code VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). L'objectif de cette étude était de calculer l'énergie de formation de phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ désordonnées afin de prédire quelles pourraient être les phases les plus stables thermodynamiquement et ainsi le mécanisme réactionnel le plus probable. Cependant, les premiers résultats obtenus sur les phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ne correspondaient pas à ce qui est attendu au regard de la littérature sur le sujet [104,109]. Ceci est essentiellement dû à la difficulté de modéliser correctement la structure électronique du cobalt étant donné la présence d'électrons localisés ($\text{Co}^{3+} t_{2g}^6 e_g^0$) et délocalisés ($\text{Co}^{4+} t_{2g}^5 e_g^0$). La méthode GGA (*Generalized Gradient Approximation*) a en effet tendance à localiser trop fortement les électrons tandis que la méthode avec correction d'Hubbard GGA+U a tendance à les délocaliser [182]. Ce travail théorique n'a pas été poursuivi car il aurait demandé un investissement important afin de tester d'autres méthodes (fonctionnelle LDA (*Local Density Approximation*) [108,199], fonctionnelle hybride HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [200], etc.).

Chapitre 3 : Étude du comportement en température de l'interface LiCoO₂/LiPON

3.1. Introduction

Ce troisième chapitre est dédié à l'étude de l'interface LiCoO₂/LiPON. Dans un premier temps, la stabilité thermique des composés Li_{1-x}CoO₂ sous forme de couche mince a été étudiée et comparée à celle déterminée pour les composés sous forme de poudre. En parallèle, la réactivité chimique d'un mélange de poudres de LiCoO₂ et Li₃PO₄ a été caractérisée afin d'appréhender la compatibilité chimique des deux matériaux sous forme de couche mince. La suite du chapitre est consacrée à l'étude de l'interphase LiCoO₂/LiPON sous forme de couches minces préparées par pulvérisation cathodique. L'étude a été menée avant et après traitement thermique à 200 °C, tant du point de vue morphologique que chimique.

3.2. Stabilité thermique de Li_{1-x}CoO₂ en couche mince

Afin d'étudier la stabilité thermique des phases Li_{1-x}CoO₂ en couches minces, des dépôts de LiCoO₂ ont été préparés au CEA sur un wafer de silicium de préalablement recouvert de platine. Les couches, de 5 µm d'épaisseur, ont été préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de LiCoO₂ pulvérisée sous atmosphère mixte d'argon et d'oxygène. Les conditions de dépôt précises ne sont pas communiquées dans ce manuscrit car elles correspondent aux conditions utilisées pour la fabrication des dispositifs commerciaux de STMicroelectronics. Les films ont été recuits après dépôt durant 10 heures à 600 °C sous air afin d'obtenir la structure HT-LiCoO₂. Après recuit, les films possèdent une morphologie colonnaire comme le montrent les images MEB de la Figure 3.1. Cette morphologie colonnaire engendre une rugosité de surface importante, de l'ordre de 100 à 200 nm au maximum. De plus, les couches minces recuites présentent un certain nombre de microfissures générées par la différence de coefficient d'expansion thermique entre le film déposé et le substrat [201].

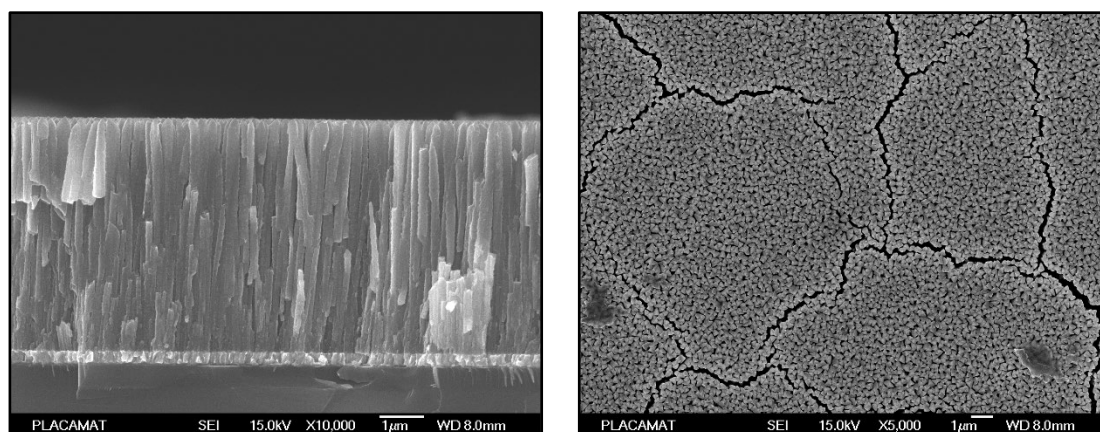


Figure 3.1 : Images MEB de la tranche (gauche) et de la surface (droite) d'un film de LiCoO_2

La délithiation des couches minces a été réalisée électrochimiquement en pile bouton avec un électrolyte liquide afin de faciliter la récupération des films. Pour cela, des couches minces de LiCoO_2 (environ $0,5 \text{ cm}^2$) ont été introduites dans des piles bouton puis oxydées jusqu'à 4,1 V afin d'obtenir une stoechiométrie voisine de $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$. L'oxydation a été réalisée face à une contre électrode de lithium métal, dans un électrolyte EMC:DEC:DMC 1:1:1 et à un courant de $10 \mu\text{A}$. Le potentiel de fin de charge a été maintenu jusqu'à ce que le courant résiduel décroisse jusqu'à environ $0,2 \mu\text{A}$. A l'issue de l'oxydation, les piles ont rapidement été introduites en boîte à gants afin d'y être désassemblées pour récupérer l'électrode positive. Cette dernière a ensuite été rincée trois fois dans du DMC anhydre avant d'être placée dans le tube étanche en verre utilisé pour les recuits.

Le traitement thermique des couches minces de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a été effectué juste après rinçage. Les recuits ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles appliquées aux composés sous forme de poudres, c'est-à-dire 5 jours à 100, 150 et 200 °C sous argon, de façon à permettre une comparaison entre le comportement des couches minces et des poudres. Ensuite, les films de LiCoO_2 initial, de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ recuits ont été caractérisés par spectroscopie Raman (Figure 3.2).

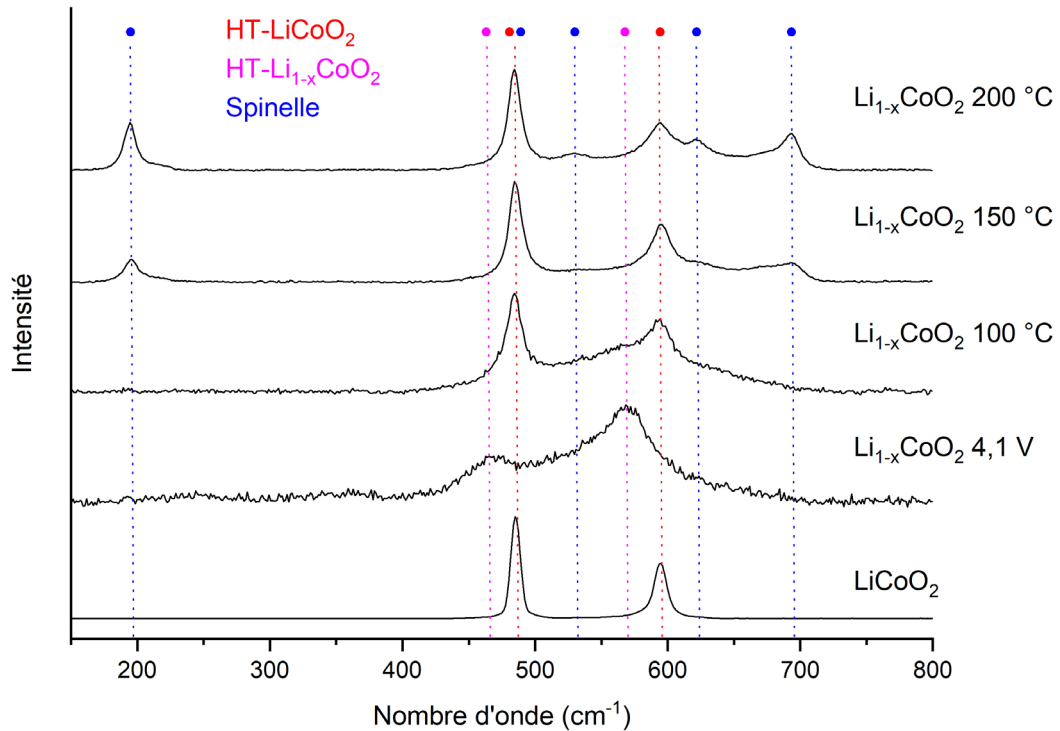


Figure 3.2 : Spectres Raman du film initial de LiCoO_2 , du film après oxydation et des films délithiés après un recuit à différentes températures

Le spectre de la couche mince de LiCoO_2 initiale présente deux contributions bien définies à 485 et 595 cm^{-1} caractéristiques de la phase HT- LiCoO_2 [143,144]. Un fois le film délithié, les deux bandes de vibration s'élargissent et se décalent vers les plus faibles fréquences. Ceci s'explique respectivement par la distribution des ions Li^+ dans la structure délithiée et l'augmentation du paramètre de maille c lors de la délithiation.

En ce qui concerne les couches minces délithiées recuites, l'évolution des spectres est extrêmement proche de celle observée pour les composés massifs (cf. chapitre précédent). En effet, après un recuit à 100 °C la phase lamellaire s'est réduite pour reformer une phase HT- LiCoO_2 mais la phase spinelle n'est pas encore visible. Lorsque la température du recuit augmente, les pics caractéristiques de la phase spinelle deviennent de plus en plus intenses. De plus, comme c'est le cas pour les composés massifs, les bandes de vibration de la phase spinelle ne sont pas situées tout à fait aux fréquences attendues pour une phase Co_3O_4 pure. Ainsi, la phase spinelle apparaît à nouveau partiellement lithiée à basse température. Ces observations montrent que les évolutions en température des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ sous forme de poudre ou de couche mince sont similaires. En particulier, ceci confirme que les composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince sont bien susceptibles de se décomposer même à basse température.

3.3. Réactivité chimique entre LiCoO_2 et Li_3PO_4

Afin d'évaluer la réactivité entre LiCoO_2 et le LiPON, une étude préliminaire a été menée sur des mélanges de poudres de LiCoO_2 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, matériau utilisé comme cible de pulvérisation lors du dépôt de LiPON. Un mélange équimolaire a été préparé puis broyé à la main durant 30 minutes dans un mortier en agate. Des pastilles ont ensuite été mise en forme avant d'être traitées thermiquement durant 5 jours à 200 et 400 °C dans un tube étanche sous argon. Après recuit, les pastilles ont été récupérées et broyées avant d'être analysées par DRX en cellules étanches (Figure 3.3).

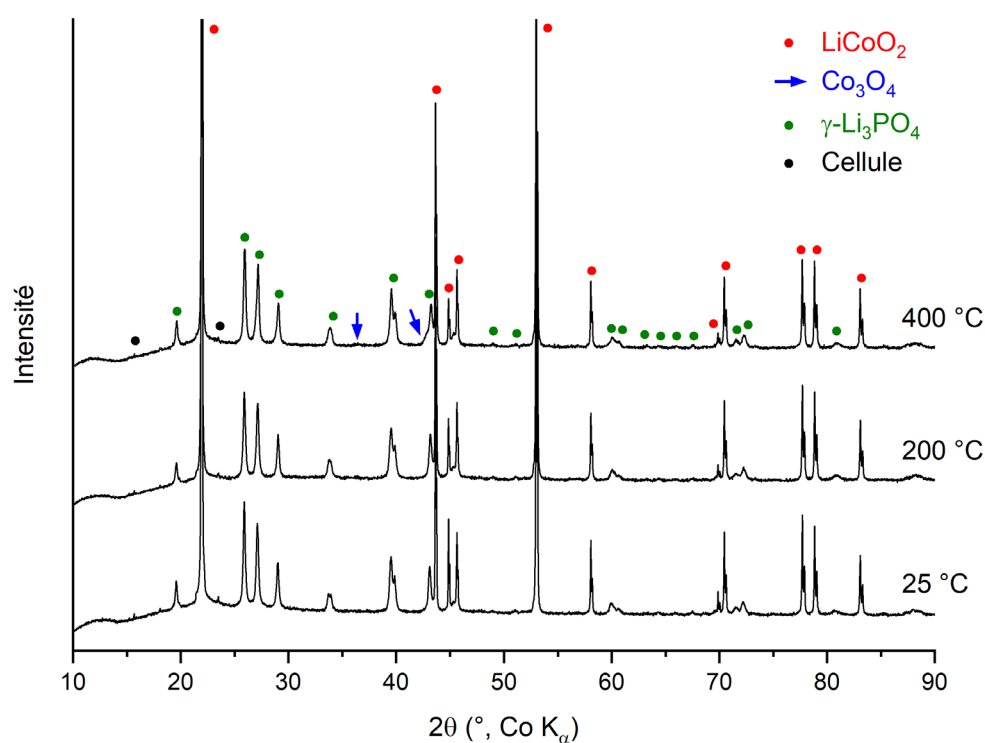


Figure 3.3 : Diffractogrammes obtenus pour un mélange équimolaire de LiCoO_2 et Li_3PO_4 avant et après un recuit à différentes températures

Aucune évolution n'est visible sur le diffractogramme obtenu après un recuit à 200 °C. En augmentant la température de recuit à 400 °C de façon à exacerber la réactivité, une nouvelle phase apparaît, pouvant être identifiée comme une phase spinelle de type Co_3O_4 . Les deux composés initiaux étant stables individuellement jusqu'à plus de 600 °C, cette nouvelle phase provient de la réaction entre ces dernières. L'apparition de cette phase spinelle pourrait s'expliquer par le transfert de lithium depuis LiCoO_2 vers Li_3PO_4 et la décomposition thermique de la phase délithiée $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ résultante. Cette hypothèse se base sur les calculs de Fingerle et coll. [20] et Leung et coll. [128] qui ont montré que le potentiel chimique du lithium possède un écart d'environ 0,3 eV de part et d'autre de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. Ce résultat montre que le transfert de Li^+ depuis LiCoO_2 vers le LiPON est favorable [136,202,203]. Une fois le matériau d'électrode oxydé en surface, cette dernière se décompose

rapidement en formant une phase lamellaire et une phase spinelle de type Co_3O_4 (cf. chapitre précédent).

L'étude de la réactivité entre une phase délithiée $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et le $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ a été envisagée afin de sonder l'influence du taux de lithium de l'électrode positive sur la réactivité à l'interface. Un traitement thermique a été effectué sur un mélange de poudre de $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ et Li_3PO_4 à 60 °C de manière à limiter au maximum la dégradation du matériau d'électrode (Figure 3.4). Cependant, les résultats de diffraction ne sont pas évidents à interpréter du fait de l'instabilité structurale du matériau d'électrode positive même à basse température. Les calculs thermodynamiques menés sur ce type d'interface prédisent le transfert de lithium depuis le LiPON vers la phase lamellaire, mais sans prendre en compte la décomposition thermique du matériau d'électrode [203]. Compte tenu des difficultés inhérentes à l'analyse de l'interaction entre les phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et le Li_3PO_4 , l'étude de la réactivité n'a pas été poursuivie.

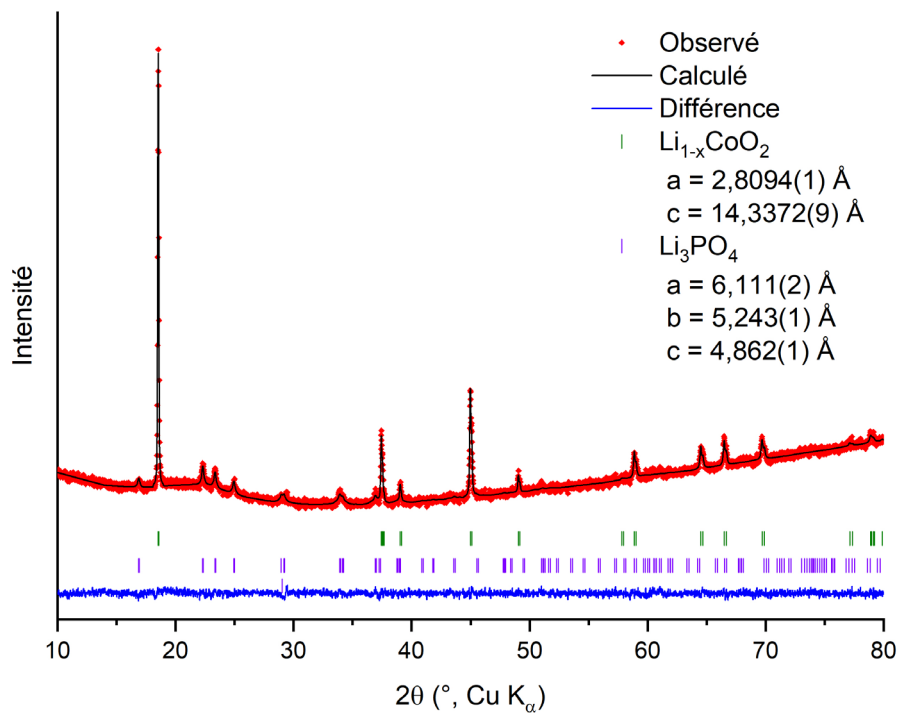


Figure 3.4 : Diffractogramme d'un mélange de poudres de $\text{Li}_{0,53}\text{CoO}_2$ et de Li_3PO_4 chauffé sous argon durant 10 jours à 60 °C

3.4. Étude de l'interphase LiCoO₂/LiPON

3.4.1. Étude morphologique

Afin de caractériser l'effet du recuit sur l'interphase, des bicouches LiCoO₂/LiPON ont été synthétisés par pulvérisation cathodique au CEA. Pour cela, les films de LiCoO₂ ont été déposés selon les conditions décrites précédemment. Le film de LiPON, d'environ 3 µm d'épaisseur, a ensuite été déposé par pulvérisation d'une cible de Li₃PO₄ sous atmosphère réactive d'azote. Le dépôt a été réalisé avec une puissance d'environ 2 W cm⁻², à une pression totale de 2 Pa et avec un débit d'azote de 80 mL min⁻¹.

Dans un premier temps, les bicouches ont été étudiées par MEB afin d'observer l'interphase obtenue juste après dépôt. Pour cela, les échantillons ont été clivés en boîte à gants avant d'être métallisés pendant 50 secondes et analysés par MEB (Figure 3.5). Les images permettent de distinguer très nettement les couches de LiCoO₂ et de LiPON, la première ayant un aspect colonnaire prononcé alors que la seconde est beaucoup plus lisse étant donné son caractère vitreux. Cependant, du fait de la présence des colonnes et le fait que la coupe n'est pas franche, il n'a pas été possible de visualiser clairement la couche d'interphase. Pour pallier ce problème, un polissage a été effectué sur un second bicouche afin d'obtenir une tranche plane en utilisant un décapeur ionique Gatan Ilion II à faisceau d'ions argon. L'analyse par MEB de l'échantillon décapé permet une bien meilleure analyse de la zone d'interface (Figure 3.5). Cette dernière apparaît dense et présente une épaisseur d'environ 400 nm. L'analyse semble montrer que cette zone est divisée en deux sous parties.

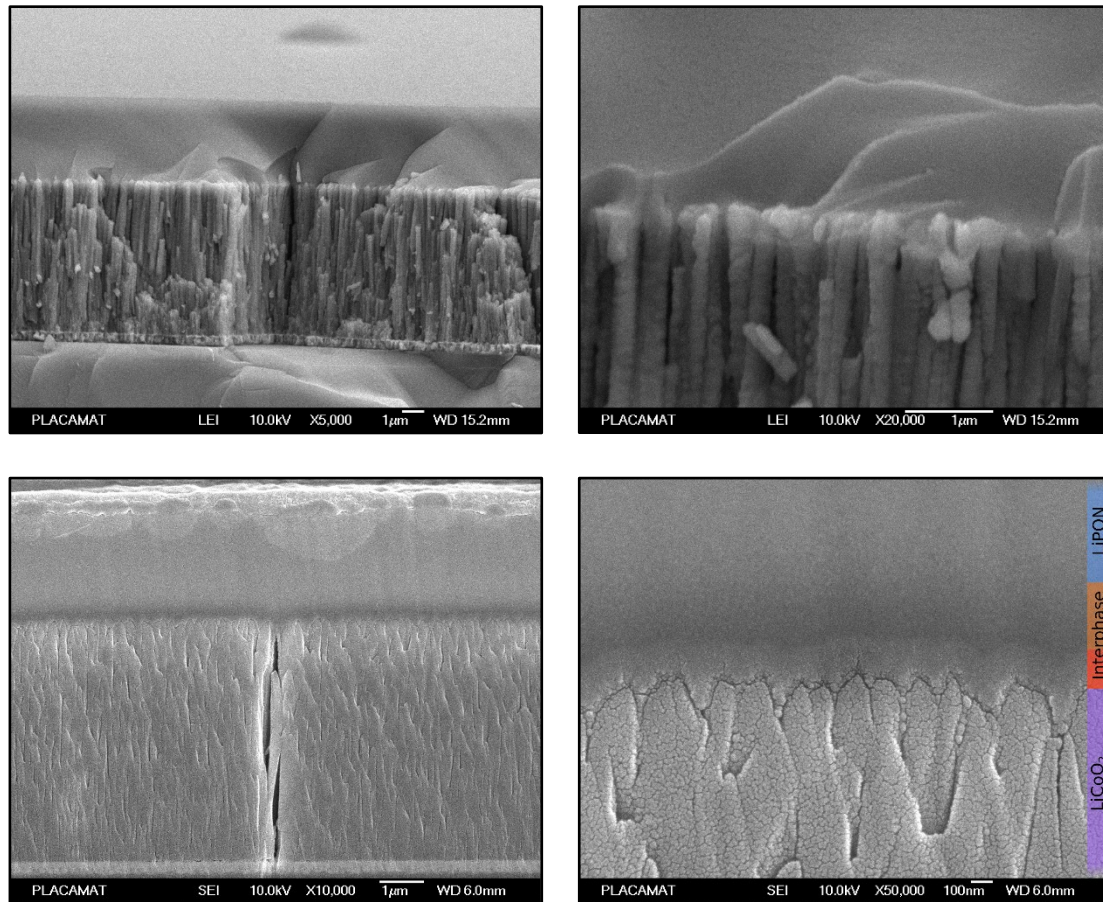


Figure 3.5 : Images MEB de bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ obtenu après dépôt, sans (haut) et avec (bas) décapage ionique

Ensuite, des analyses par MEB ont été réalisées sur des bicouches après un recuit à 200°C durant 5 jours sous argon (Figure 3.6). Sans décapage, la couche d'interphase est encore une fois masquée par la topologie de l'échantillon. Après décapage ionique, l'interphase est à nouveau clairement observable, son épaisseur a nettement augmenté, d'environ 50 %, pour atteindre approximativement 600 nm. Cette évolution de l'interphase vient confirmer les résultats obtenus par Wang et coll. par analyse MET [18]. Après un recuit à 60°C durant 2500 h, l'épaisseur de l'interphase est passée de 500 nm à environ 1,5 μm . Par ailleurs, la couche de LiPON a été modifiée par le décapage ionique, présentant notamment de nombreux nodules.

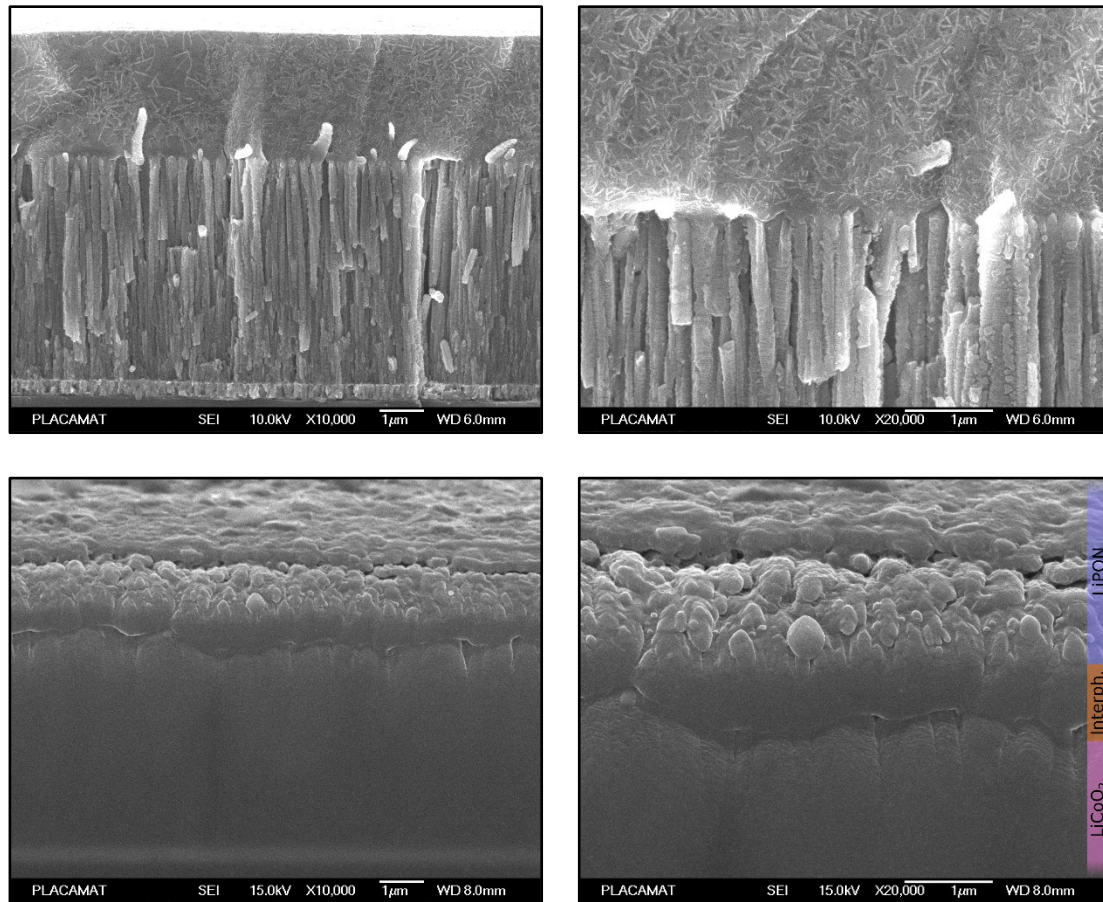


Figure 3.6 : Images MEB de bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ après un recuit à 200 °C, sans (haut) et après (bas) décapage ionique

3.4.2. Effet du recuit sur le LiPON

Comme le montrent les analyses MEB, la couche de LiPON présente une texturation après recuit, qui pourrait potentiellement provenir d'une cristallisation partielle du film (Figure 3.6) [12]. Les études par DRX relevées dans la littérature ne permettent pas de conclure sur cette hypothèse. D'une part Fleutot et coll. ont montré que le LiPON cristallise au-delà de 400 °C [113], alors que d'autre part Li et coll. ne mettent pas en évidence de cristallisation après un recuit à 500 °C [12].

Afin de mieux caractériser la structure du film après recuit, une étude par spectroscopie Raman a été menée sur des couches minces de LiPON recuites à différentes températures. De manière à limiter les effets de la fluorescence, des spectres ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde (488, 514, 633 et 752 nm) afin de définir les meilleures conditions d'acquisition. Au final, un laser argon émettant à une longueur d'onde 488 nm a été utilisé car il conduit à la meilleure résolution.

Les spectres obtenus à température ambiante et après des recuits à 200, 350 ou 450 °C sont présentés en Figure 3.7 et l'attribution des bandes de vibration est détaillée dans le Tableau 3.1. Le spectre de la couche mince de LiPON avant traitement thermique est conforme aux résultats de la littérature, avec en particulier la présence des bandes liées à la présence d'atomes d'azote dans les zones 2 et 3. Après un recuit à 200 °C, le spectre ne présente pas d'évolution manifeste. Ce résultat montre que le recuit à 200 °C ne fait pas varier les environnements locaux présents dans la structure du LiPON et que, par conséquent, la texturation du film observé au MEB n'est vraisemblablement pas liée à la cristallisation du matériau.

Zone	Domaine (cm^{-1})	Attribution	Références
1	300 - 630	Déformation P – O – P et élongation LiO	[204,205]
2	630 - 700	Vibration P – N < $\begin{smallmatrix} \text{P} \\ \text{P} \end{smallmatrix}$	[205,206]
3	700 - 850	Vibration P – N = P	[205–207]
4	900 - 985	Élongation symétrique PO_4^{3-}	[11,115,206,208,209]
5	985 - 1065	Élongation $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	[11,115,204,205,209]
6	1065 - 1115	Élongation PO_3^-	[204,210,211]

Tableau 3.1 : Attribution des bandes observées par spectroscopie Raman sur des couches minces de LiPON

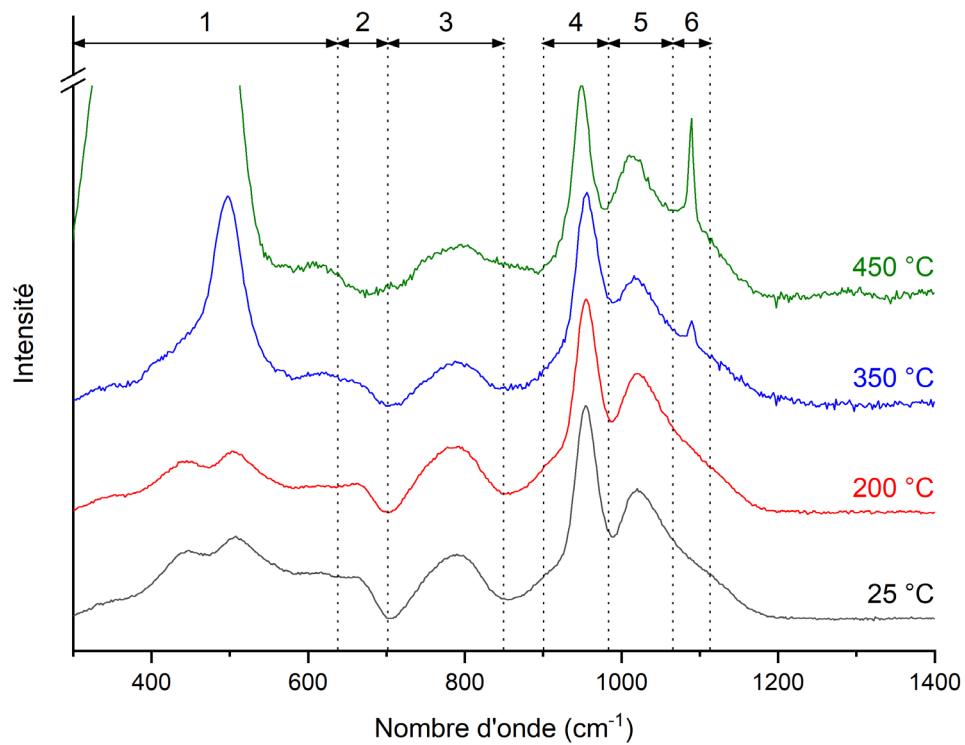


Figure 3.7 : Spectres Raman de couches minces de LiPON avant et après un recuit sous argon à différentes températures. L'intensité des spectres est normalisée à l'intensité du pic dans la zone 4

Une évolution notable des spectres Raman et donc de la structure du matériau est visible sur les échantillons recuits dans la gamme de températures où la cristallisation des films de LiPON a été reportée dans la littérature. Le spectre du film recuit à 350 °C montre ainsi une forte évolution vis-à-vis du spectre après un recuit à 200 °C. Dans la zone 1, une contribution a fortement gagné en intensité ; dans les zones 2 et 3, l'intensité des pics liés à l'azote a diminué ; enfin, un nouveau pic est apparu dans la zone 6, attribuable à la formation de métaphosphate PO_3^- . L'observation en microscopie optique du film de LiPON montre une fracturation du film après un recuit à 350 °C, alors qu'il est parfaitement intègre après un traitement à 200 °C (Figure 3.8). Ces observations semblent montrer que la couche mince a commencé à cristalliser et qu'il y a eu un départ d'azote. A 450 °C, l'augmentation de l'intensité des contributions en zones 1 et 6 ainsi que la diminution de l'intensité des pics relatifs à l'azote en zones 2 et 3 s'amplifient, ce qui témoigne de la poursuite du phénomène déjà amorcé à 350 °C.

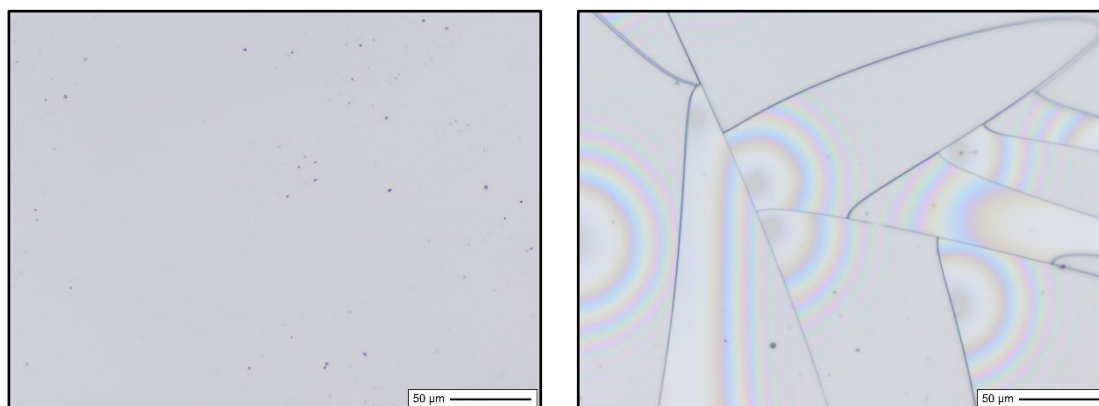


Figure 3.8 : Micrographies optiques des couches minces de LiPON après un recuit à 200 °C (gauche) et 350 °C (droite)

Ainsi, les analyses Raman montrent une concomitance entre la baisse d'intensité des pics liés à l'azote et la croissance du pic attribué au métaphosphate PO_3^- . Lors de la cristallisation du LiPON, le départ d'azote et la rupture des liaisons N-P engendrent la formation de ces métaphosphates (Figure 3.9). Ainsi, la libération d'un atome d'azote donne lieu à la formation de 2 (pour le cas de l'azote doublement coordonné N_d) ou 3 (pour le cas de l'azote triplement coordonné N_t) groupements PO_3^- . Après le départ d'azote, la structure est vraisemblablement stabilisée par la présence d'ions Li^+ au voisinage des métaphosphates.

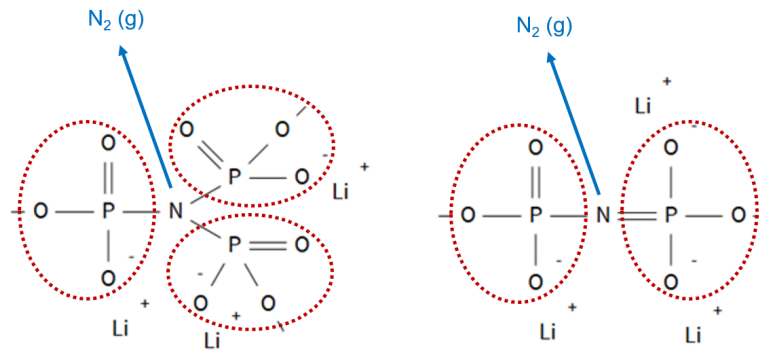


Figure 3.9 : Structure du LiPON et schématisation du processus de cristallisation entraînant le départ d'azote et la formation de métaphosphates PO₃⁻

L'étude par spectroscopie Raman révèle que la cristallisation du film de LiPON débute dès 350 °C, la texturation du film observée à 200 °C ne peut donc pas s'expliquer par la cristallisation partielle de celui-ci. Une autre hypothèse pour expliquer cette texturation pourrait résider dans sa température de transition vitreuse. En effet, l'étude de Sepulveda et coll. [119] a montré que selon la composition chimique des films de LiPON, cette transition se situe dans la gamme 220 - 280 °C. Ainsi, avec une température de recuit très proche de la T_g du matériau, il est possible qu'une partie de celui-ci se ramollisse suffisamment pour créer un début d'organisation.

3.4.3. Étude chimique de l'interface LiCoO₂/LiPON

Afin de déterminer la composition chimique de l'interphase et son évolution après recuit, une étude a été réalisée par GDOES (*Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy*) et ToF-SIMS (*Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry*). Comme pour le MEB, les échantillons analysés sont des bicouches LiCoO₂/LiPON non recuits et recuits à 200 °C durant 5 jours sous atmosphère d'argon.

a. Analyse par GDOES

La GDOES est une technique qui permet une analyse élémentaire sur des matériaux massifs (Figure 3.10) [212]. Un plasma d'argon est généré par une différence de potentiel entre la chambre et l'échantillon. Les ions Ar⁺ sont accélérés par la différence de potentiel et viennent pulvériser les atomes de la surface de l'échantillon. La désexcitation des atomes pulvérisés entraîne l'émission d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique pour chaque élément. Ce rayonnement est analysé par un polychromateur, ce qui permet au final de remonter au profil de concentration de chaque espèce au sein de l'échantillon. La vitesse d'analyse est de l'ordre de 0,5 à

$1 \mu\text{m min}^{-1}$. Les analyses ont été réalisées sur un appareil GD Profiler 2 de Horiba Jobin-Yvon équipé d'une source radiofréquence. L'analyseur optique permet une détection dans la gamme 110 - 800 nm.

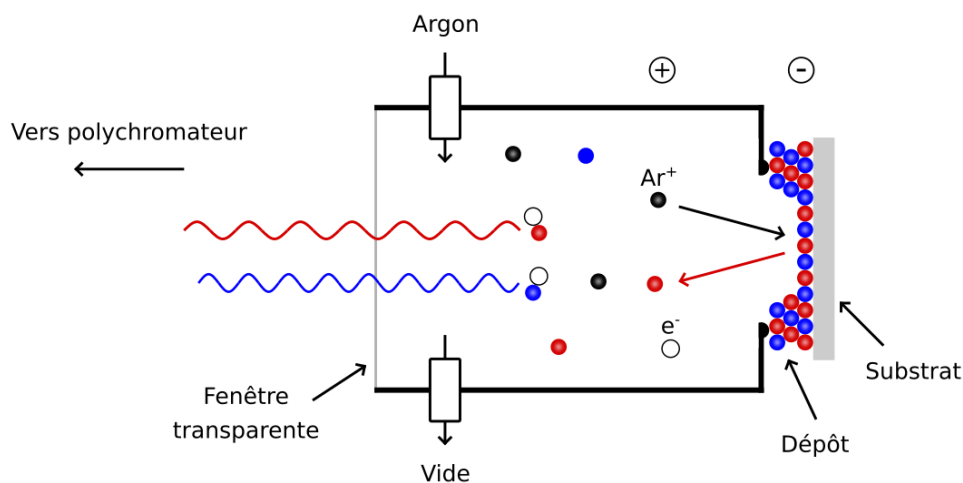


Figure 3.10 : Schéma de principe de l'analyse par GDOES

Avant de procéder à l'analyse des bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, une première phase d'optimisation des paramètres de l'analyse a été réalisée sur des films de LiCoO_2 et de LiPON seuls. Cette étape est cruciale pour optimiser les paramètres expérimentaux (puissance, pression, rapport cyclique etc.) afin d'obtenir un cratère d'érosion dont le fond est plan, ce qui permet une analyse plus précise de l'évolution de la concentration des différentes espèces en fonction de la profondeur d'analyse. Cette étude paramétrique a permis de définir un optimum pour la pression de travail (360 Pa) et la puissance (50 W). Les profils de concentration pour les films de LiCoO_2 et de LiPON obtenus dans les conditions optimisées sont représentés sur la Figure 3.11.

L'analyse par GDOES ne permet pas de quantifier directement les rapports molaires entre les différents éléments, un étalonnage préalable étant nécessaire dans ce cas. Dans le cas du LiCoO_2 , l'analyse qualitative montre que la composition est homogène sur toute l'épaisseur de la couche. Dans le cas du LiPON , le caractère isolant du film rend l'analyse plus délicate.

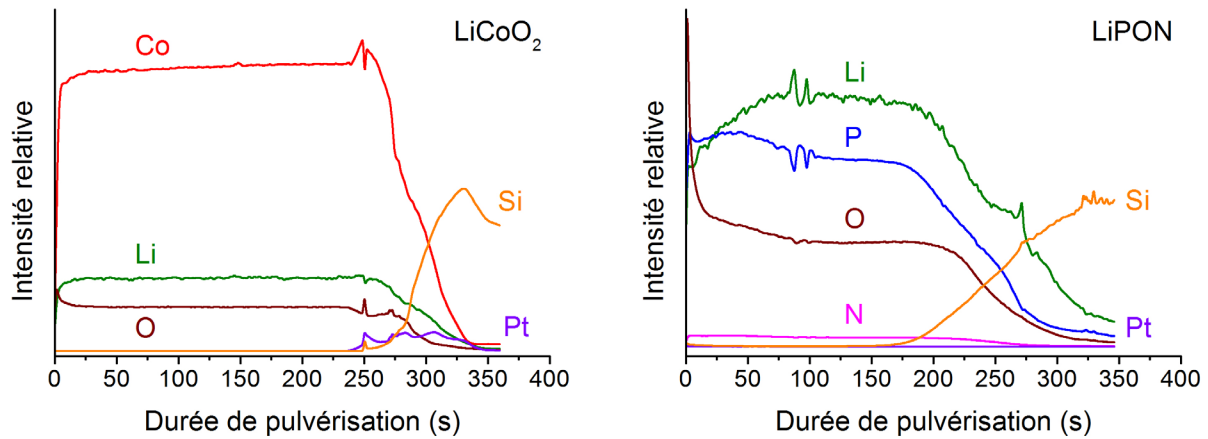


Figure 3.11 : Profils de concentration obtenus pour des films minces de LiCoO_2 de $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (gauche) et de LiPON de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (droite), déposés sur des wafers de silicium préalablement recouverts de platine

L'analyse du bicouche non recuit met en évidence une accumulation de lithium à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, caractéristique de la présence de l'interphase. Après un recuit de 5 jours sous argon à $200\ ^\circ\text{C}$, l'interphase apparaît encore plus nettement et se développe, à la fois en intensité et en épaisseur. Ce résultat corrobore les observations faites en MEB.

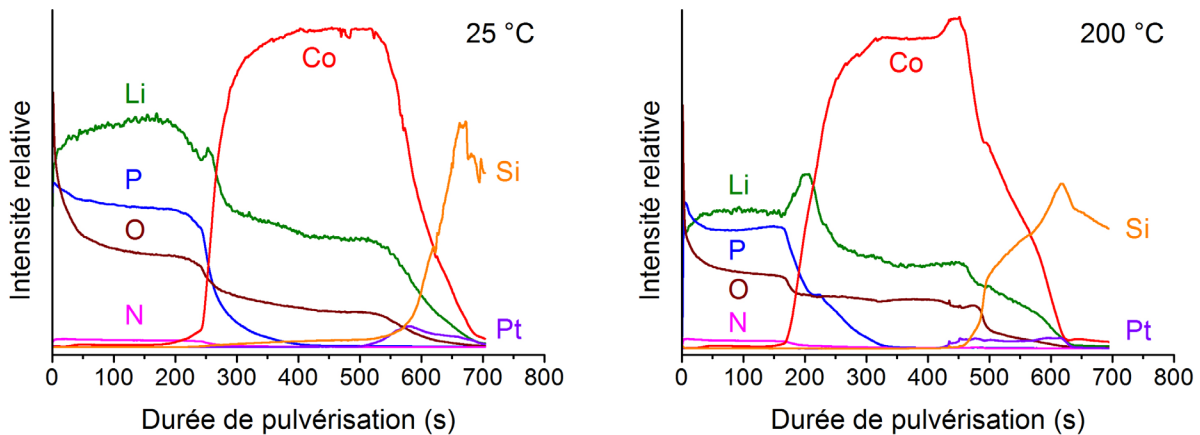


Figure 3.12 : Profils de concentration obtenus pour des bicouches de $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ avant (gauche) et après recuit à $200\ ^\circ\text{C}$ (droite)

b. Analyse par ToF-SIMS

Afin d'approfondir l'analyse chimique de la couche d'interphase, une étude a été menée par ToF-SIMS. Cette dernière est une technique de caractérisation de surface via l'analyse du temps de vol des ions pulvérisés de la surface par un faisceau à impulsion d'ions primaires (Figure 3.13) [212]. La profondeur d'analyse est d'environ 2 à 3 monocouches atomiques et permet de détecter tous les éléments du tableau périodique. Couplée à un second canon à ions permettant l'érosion de l'échantillon, cette technique permet une analyse extrêmement fine des interfaces solide-solide. Les analyses ont été menées sur un appareil ToF-SIMS 5 d'IONTOF. L'érosion de l'échantillon a été réalisée par un canon à ions Cs^+ de 2 keV sur une zone de $300 \times 300 \mu\text{m}$ à une vitesse d'environ 1 nm s^{-1} tandis que l'analyse a été effectuée grâce à un canon à ions Bi^+ de 30 keV sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}$. Le faisceau d'ions utilisé pour l'érosion étant chargé positivement, seules les espèces chargées négativement peuvent être détectées lors de l'analyse. Afin de limiter la diffusion du lithium, les échantillons peuvent être collés avec de la laque d'argent sur une platine froide refroidie à l'azote liquide à environ -120°C (153 K).

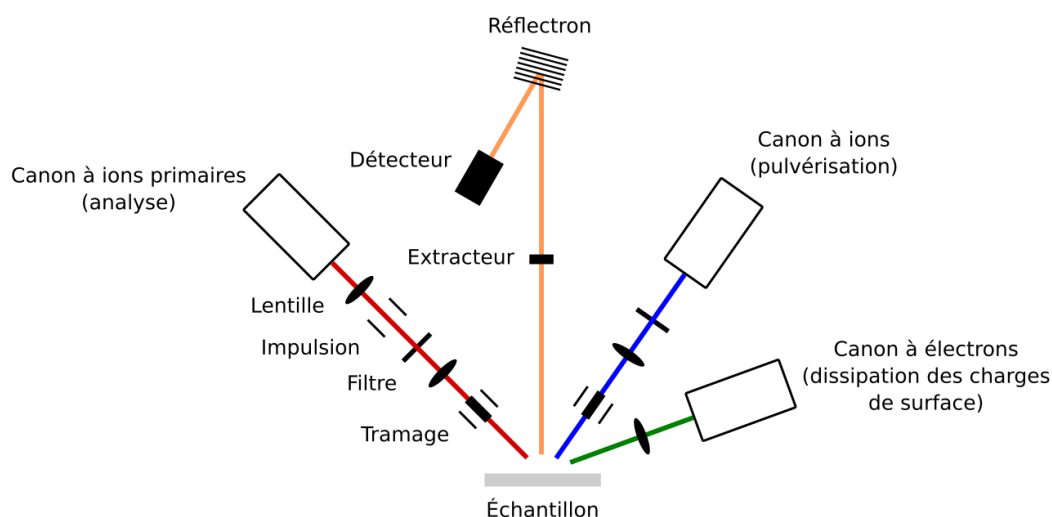


Figure 3.13 : Schéma de principe de l'analyse par ToF-SIMS

Les analyses par ToF-SIMS ont été effectuées sur les bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ avant (Figure 3.15) et après un recuit à 200°C (Figure 3.16). En l'absence de recuit, l'analyse par ToF-SIMS confirme la présence de la couche d'interphase, notamment par la présence importante de lithium au niveau de celle-ci, comme l'ont reporté Uhart et coll. [21]. De plus, la forte présence de cobalt dans l'interphase corrobore les précédentes observations et étaye l'hypothèse selon laquelle cette dernière provient de la modification de surface du film de LiCoO_2 [18,20,21,130]. L'analyse ne permet pas de mettre en évidence l'entité NO_2^- observée par Fingerle et coll. et Jacke et coll. dans la couche d'interphase [20,125]. Cependant, comme l'ont montré ces études, il est possible que cette entité ne soit présente

que de façon temporaire afin de stabiliser l'interface durant le dépôt de LiPON. L'analyse permet par contre de mettre en évidence une entité de CoP⁺ non reportée à ce jour dans la littérature. La présence de cette entité semble mettre en évidence une réaction directe entre le matériau d'électrode positive et les atomes pulvérisés depuis la cible de Li₃PO₄ lors du dépôt de LiPON. La division en deux parties de cette couche d'interphase observée par MEB est visible ici aussi, les espèces contenant du phosphore étant plus présentes du côté du LiPON. De plus, la teneur en lithium augmente dans la couche de LiCoO₂ à proximité de l'interphase, rappelant la zone de charge d'espace résiduelle décrite par Fingerle et coll. [20]. Les rapports d'intensité obtenus dans le cœur de la couche de LiCoO₂ sont eux très proches de ceux observés par Dellen et coll. lors de leur étude sur des couches minces de LiCoO₂ [213].

L'appareil utilisé pour l'analyse permet de réaliser des cartographies élémentaires à différentes profondeurs. L'étude de la cartographie du phosphore (sous forme P⁺) dans la couche d'interphase est particulièrement intéressante car elle permet de bien mettre en évidence la rugosité de surface du film de LiCoO₂. Sur la Figure 3.14, les zones claires correspondent aux zones avec une faible concentration en phosphore (typiquement le sommet des colonnes de LiCoO₂) alors que les zones sombres sont caractéristiques d'une concentration plus forte (typiquement les fissures de la couche de LiCoO₂). Cette rugosité de surface de la couche de LiCoO₂, de l'ordre d'une centaine de nanomètres, amplifie les inhomogénéités chimiques et thermiques et pourrait conduire à une augmentation de la réactivité de l'interphase lors du dépôt de LiPON [130]. Lors de l'analyse, cette rugosité induit un gradient de concentration à l'origine d'une surévaluation de l'épaisseur de la couche d'interphase.

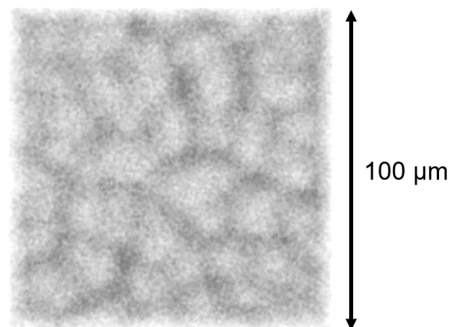


Figure 3.14 : Cartographie de la concentration en P⁺ dans la couche d'interphase

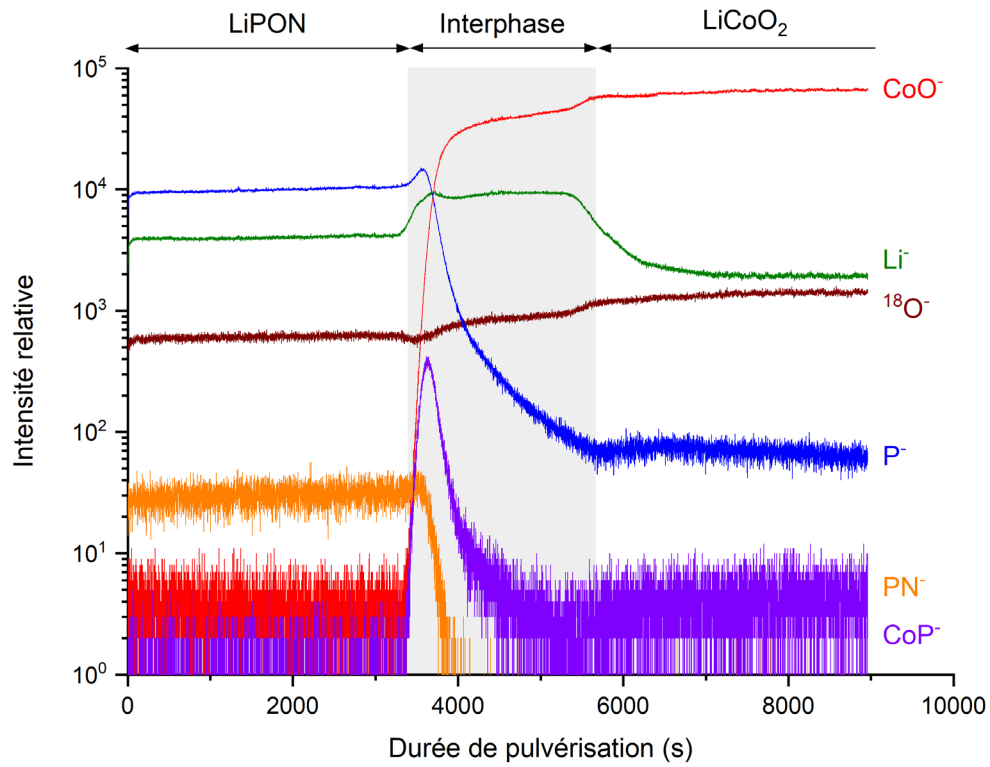


Figure 3.15 : Profils de concentration obtenus pour un bicouche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ non recuit

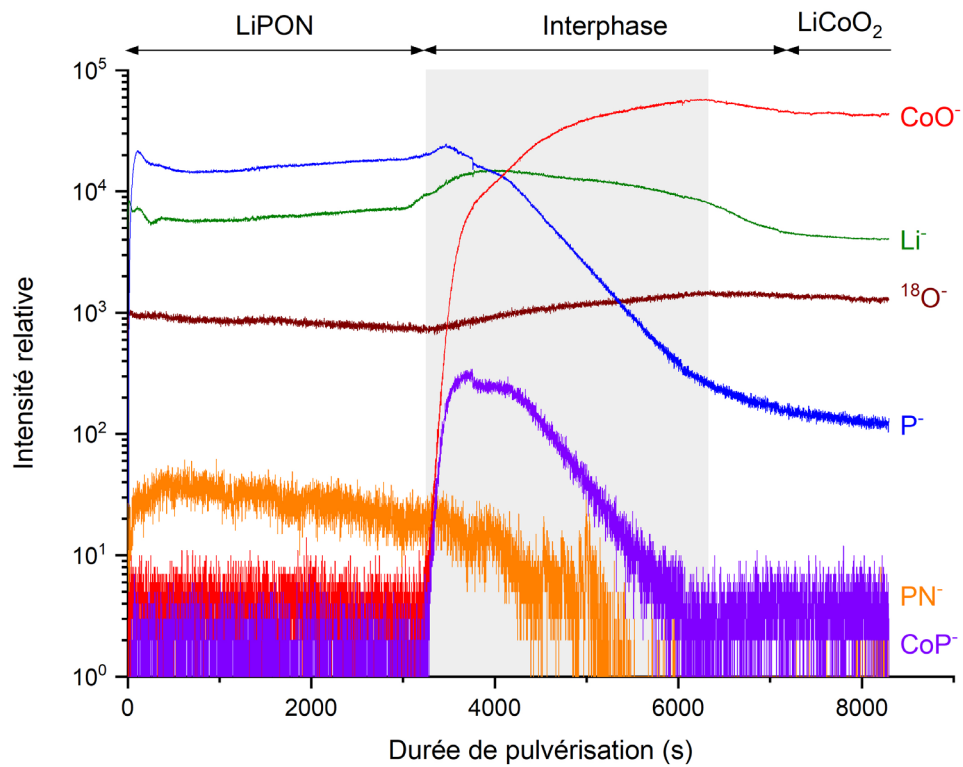


Figure 3.16 : Profils de concentration obtenus pour un bicouche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ après recuit à 200°C

L'analyse du bicouche LiCoO₂/LiPON après recuit montre une augmentation de l'épaisseur de la couche d'interphase comparable à celle observée par MEB. Les conditions d'analyse étant identiques pour les deux bicouches, il apparaît clairement que ni la composition ni l'épaisseur de la couche de LiPON n'évolue avec le recuit. Par conséquent, la croissance de la couche d'interphase s'opère avant tout par dégradation progressive du film de LiCoO₂. Néanmoins, les profils de concentrations liés aux espèces contenant du phosphore montrent une diffusion marquée dans la couche d'interphase, en lien certainement avec la réactivité chimique entre le cobalt et le phosphore déjà observé en avant recuit.

Dans la littérature, deux études ont porté sur la caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) de l'interface LiCoO₂/LiPON avant et après traitement thermique. D'une part, Wang et coll. ont observé l'évolution de l'impédance d'un empilement LiCoO₂/LiPON/Li de STMicroelectronics lors d'un cyclage à 80 °C à un régime de 1C [18]. Leur déconvolution des spectres d'impédance montre l'augmentation des contributions liées au transfert de charge entre le film de LiCoO₂ et l'interphase d'une part, et entre l'interphase et l'électrolyte d'autre part. Au bout de 50 cycles, ces deux contributions ont plus que triplé, passant respectivement de 30 à 130 Ω pour l'interface LiCoO₂/interphase et de 600 à 2000 Ω pour l'interface interphase/LiPON. D'autre part, Iriyama et coll. ont montré que le recuit de l'interface LiCoO₂/LiPON pendant une heure à 200 °C permet d'améliorer le transfert de charge à l'interface, celui passant de 31700 à 500 Ω [214].

Ces deux résultats, en apparence contradictoire, pourraient s'expliquer par les conditions de dépôts appliquées pour la fabrication des microbatteries. Le procédé industriel de fabrication des dispositifs de STMicroelectronics devait en effet se plier à des exigences de productivité fortes, les dépôts des différents matériaux d'empilement étaient donc réalisés à forte puissance. A l'inverse, l'étude de Iriyama porte sur des dispositifs de laboratoire, obtenus dans des conditions beaucoup moins intenses (le dépôt de LiPON étant par exemple réalisé sur une quarantaine d'heures). L'étude de Shiraki et coll. d'un empilement LiCoO₂/LiPO/Li préparé par PLD (*Pulsed Laser Deposition*) et évaporation a bien mis en évidence ce phénomène [215]. En augmentant la fréquence utilisée de 5 à 20 Hz pour le dépôt de LiPO (et donc l'énergie des particules incidentes et l'échauffement du dépôt), leur analyse par CTR (*X-ray Crystal Truncation Rod*) a révélé la présence d'une interphase désordonnée, absente lorsque le dépôt a lieu à basse fréquence.

Ainsi, ces études permettent de faire l'hypothèse que des dépôts réalisés à faible puissance engendrent une interface LiCoO₂/LiPON franche peu propice au transfert rapide de lithium. En réalisant un traitement thermique post dépôt ou en augmentant la puissance (et dans un même temps

l'échauffement involontaire du dépôt), une interface plus continue pourrait être formée et faciliter le transport de lithium. Néanmoins, comme l'ont montré les résultats de ce chapitre, l'augmentation de la durée et/ou de la température du recuit entraîne inévitablement un épaissement de la couche d'interphase, ce qui pourrait dégrader les performances électrochimiques de la microbatterie. D'une part, l'augmentation de l'impédance liée au transfert de charge va entraîner l'augmentation de la polarisation, diminuant ainsi la capacité accessible en cyclage. D'autre part, la croissance de l'interphase à haute température se faisant par dégradation progressive de l'électrode positive, il est clair que le cyclage à haute température est susceptible d'entraîner une perte de capacité. Dans notre cas, l'augmentation de 400 à 600 nm de l'épaisseur de l'interphase est susceptible d'entraîner une perte de capacité d'environ 5 %.

3.5. Conclusion

L'étude de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ menée par MEB, GD-OES et ToF-SIMS révèle la présence d'une interphase riche en lithium présente après le dépôt du LiPON. En se basant sur les résultats obtenus sur les mélanges de poudres de LiCoO_2 et Li_3PO_4 ainsi que sur la stabilité thermique des phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince, un mécanisme de formation de l'interphase peut être proposé (Figure 3.17). Lors du dépôt de LiPON sur le film de LiCoO_2 , un transfert de lithium depuis l'électrode positive vers l'électrolyte se produit du fait de la différence de potentiel chimique entre les deux matériaux. Cette diffusion de Li^+ engendre ainsi la délithiation de la surface du matériau d'électrode, en accord avec la présence de Co^{+IV} mise en évidence par spectroscopie XPS lors des premiers instants du dépôt de LiPON par Gittleson et coll. [127]. De plus, le processus de dépôt par pulvérisation cathodique occasionne un échauffement de la surface du film ($T \geq 70^\circ\text{C}$), qui, couplé à la faible stabilité thermique des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince, va induire une dégradation de la surface de l'électrode et provoquer la formation de l'interphase. L'accumulation de lithium observée dans l'interphase pourrait provenir de la recombinaison des ions Li^+ avec l'oxygène dégagé par la décomposition du matériau d'électrode et/ou avec l'oxygène du LiPON, les études de la littérature reportant fréquemment la présence importante de Li_2O dans l'interphase [18,20,21,127,130]. Il est à noter que ce mécanisme se base sur une interface idéale et que des effets de non-uniformité locale (température, composition chimique, effet de la géométrie etc.) peuvent bien entendu prendre part à la formation de l'interphase. Après un traitement thermique à 200°C , l'épaisseur de l'interphase augmente fortement. Ce phénomène peut être s'expliquer par une amplification des phénomènes de délithation et de décomposition thermique du matériau d'électrode, de façon similaire à la formation de l'interphase.

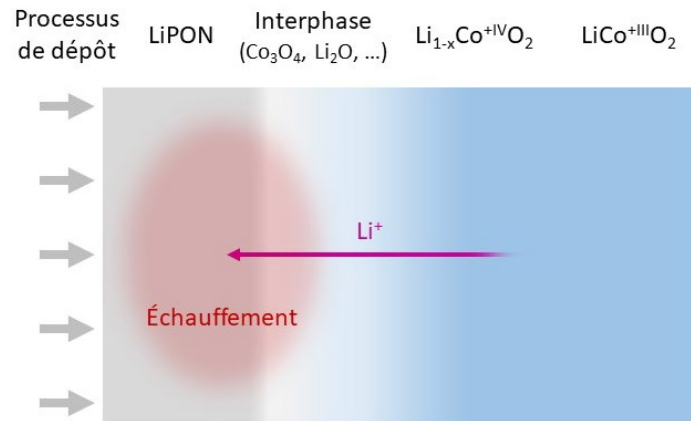


Figure 3.17 : Schéma du processus de formation de l'interphase

L'étude de Wang et coll. [18] a mis en évidence que la délithiation électrochimique du matériau d'électrode accélère la croissance de l'interphase (voir Figure 1.25). L'interphase la plus stable est donc obtenue dans le cas où l'électrode est dans son état réduit (LiCoO₂). Dans notre étude, même avec LiCoO₂, le recuit à 200 °C du bicouche entraîne une croissance importante de l'interphase. Ainsi, vu la forte réactivité au niveau de l'interface LiCoO₂/LiPON et la stabilité thermique limitée des composés Li_{1-x}CoO₂, il semble impossible d'envisager un fonctionnement du système standard LiCoO₂/LiPON/Li à haute température.

Chapitre 4 : Vers un nouveau système $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Si}$

4.1. Introduction

Étant donné l'instabilité chimique et structurale des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et la réactivité de la couche d'interphase présente à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ au-delà de 100 °C, il apparaît clairement que les microbatteries standards $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ sont inadaptées pour une utilisation prolongée à haute température. Le LiPON présentant une bonne stabilité thermique, nous avons choisi de nous concentrer sur le remplacement du matériau d'électrode positive par du Li_2FeS_2 . Ce quatrième et dernier chapitre a pour objectif de justifier le choix de ce matériau et de détailler les conditions de sa synthèse, mais aussi d'étudier sa stabilité en température, sa compatibilité avec l'électrolyte et la viabilité de l'empilement complet.

4.2. Intérêt et mise en œuvre

4.2.1. Choix du matériau d'électrode positive

Afin de remplacer le LiCoO_2 , d'autres matériaux de structure lamellaire ou spinelle également utilisés comme matériaux d'électrode positive dans les accumulateurs lithium-ion conventionnels ont été considérés, comme les NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$), les NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$) ou bien LiMn_2O_4 . Ces matériaux sont en effet connus pour présenter une meilleure stabilité thermique que LiCoO_2 , de l'ordre de quelques dizaines de degrés [4,6]. Cependant, ces résultats ont généralement été obtenus par des méthodes dynamiques comme l'ATG ou la DSC ce qui, comme l'a montré l'étude sur $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, ne laisse en rien présager de la bonne tenue en température dans des conditions isothermes. Parmi les autres matériaux couramment utilisés dans les accumulateurs conventionnels, le matériau LiFePO_4 , de structure olivine, présente une stabilité thermique bien supérieure à celle des oxydes lamellaires ou des spinelles, supérieur à 350 °C, du fait de la forte liaison covalente P-O [4]. Cependant, il est peu adapté à une utilisation sous forme de couche mince dans une microbatterie étant donné sa très faible conductivité électronique à l'état délithié, inférieure à $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ [216,217].

A partir de ces constatations, nous avons fait le choix de mettre de côté les matériaux d'insertion qui présentent, dans leurs états partiellement lithiés, des structures lacunaires peu propices à une bonne stabilité thermique. Ainsi, nous nous sommes orientés vers un matériau d'intercalation ou un matériau de conversion, devant présenter une bonne conductivité ionique et électronique, une bonne capacité

et une facilité de mise en œuvre par pulvérisation cathodique. Le sulfure de fer FeS_2 , aussi connu sous le nom de pyrite, a été sélectionné car il répond à toutes ces caractéristiques. Ce matériau est par ailleurs utilisé comme électrode positive dans les piles thermiques fonctionnant à 400 - 500 °C [8,218]. Ce matériau a déjà été étudié au laboratoire et a montré d'excellentes performances en couches minces à température ambiante avec une capacité réversible extrêmement stable d'environ $300 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ soit 5 fois supérieure à celle de LiCoO_2 (Figure 4.1) [219].

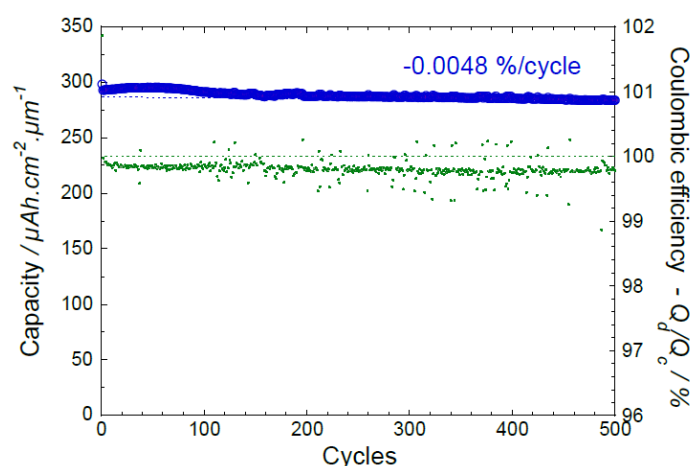
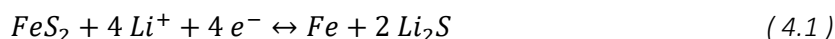


Figure 4.1 : Évolution de la capacité d'un empilement $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ à température ambiante pour une densité de courant de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$

4.2.2. La pyrite de fer

La pyrite est un matériau minéral d'origine naturelle, abondante et non toxique, composé de disulfure de fer $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$ cristallisant dans une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pa}\bar{3}$ et de paramètre de maille $a = 5,417 \text{ \AA}$ (Figure 4.2) [220,221]. Ce matériau peut réagir avec le lithium selon le mécanisme général suivant :



Le mécanisme précis de la réaction n'est pas encore totalement résolu à ce jour, notamment à température ambiante [222,223]. Pelé et coll. ont montré que cette réaction se déroule en deux étapes (Figure 4.3) [224,225]. La première étape de réduction (2 - 3,5 V vs. Li^+/Li) permet l'insertion de deux ions Li^+ par unité formulaire qui s'accompagne de la réduction des paires disulfures en 2S^{2-} et conduit à la formation du composé intermédiaire Li_2FeS_2 , de groupe d'espace $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ et de paramètres de maille $a = 3,902 \text{ \AA}$ et $c = 6,294 \text{ \AA}$ (Figure 4.2) [226]. A bas potentiel (0,5 - 2 V vs. Li^+/Li) les ions Fe^{2+} sont réduits en fer métallique et deux autres ions Li^+ réagissent selon un mécanisme de conversion conduisant à la

création de nano domaines de fer englobés dans une matrice de Li_2S . Au global, la pyrite est capable d'insérer 4 ions Li^+ , ce qui conduit à une forte capacité théorique de 894 mAh g^{-1} ($435 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$).

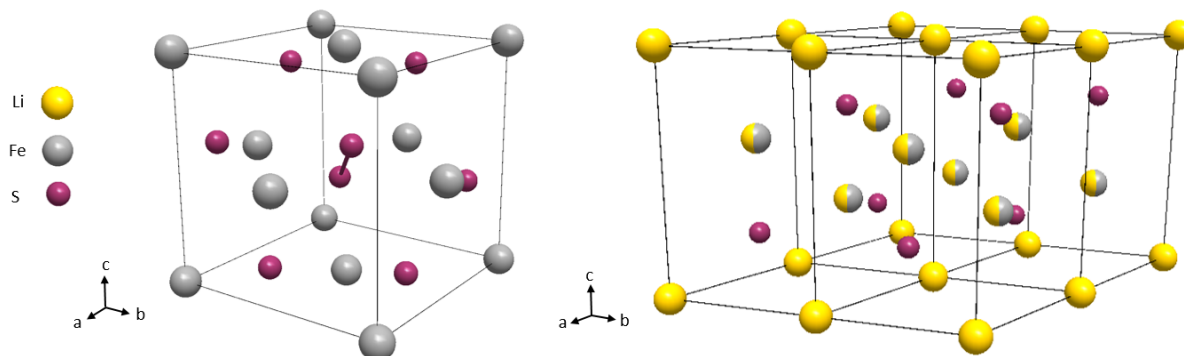


Figure 4.2 : Structures de FeS_2 (gauche) et de Li_2FeS_2 (droite)

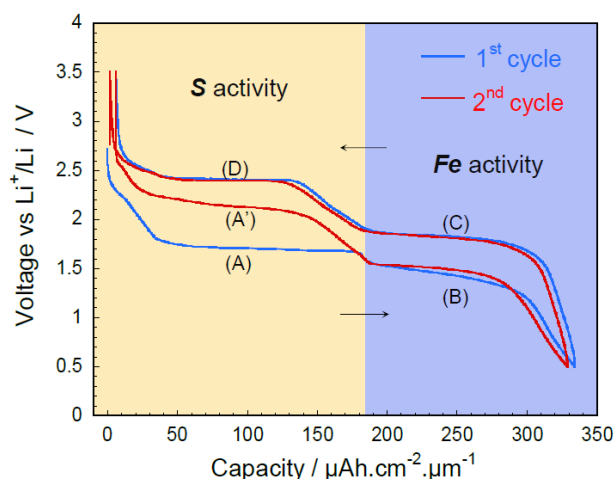


Figure 4.3 : Courbe de cyclage galvanostatique d'un empilement $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ [225]

Malgré cette excellente capacité théorique, l'utilisation de la pyrite dans les accumulateurs lithium-ion conventionnels s'est heurtée à différents problèmes, limitant son usage aux piles FeS_2/Li ou aux piles thermiques. Tout d'abord, la pyrite est un matériau d'électrode positive qui dans sa forme oxydée est exempte de lithium. A la différence des matériaux comme LiCoO_2 , il ne peut donc pas être utilisé tel quel dans les accumulateurs conventionnels utilisant une électrode négative en carbone graphite et doit nécessairement subir une lithiation préalable. Par ailleurs, la dissolution des polysulfures formés à bas potentiel, la réactivité de ces derniers avec les carbonates organiques habituellement utilisés dans les électrolytes et les variations volumiques importantes (200 % pour l'insertion de 4 Li^+) se produisant lors du cyclage constituent des aspects limitants. Enfin, la tension de fonctionnement moyenne aux alentours de 2 V vs. Li^+/Li ne correspond pas aux standards actuellement développés pour

augmenter l'énergie des accumulateurs lithium-ion conventionnels. Cependant, l'utilisation de la pyrite dans une microbatterie tout solide permet de s'affranchir de certaines de ces limitations [225]. En effet, l'emploi de lithium métallique à l'électrode négative permet d'utiliser l'électrode sans pré-lithiation et l'emploi du LiPON permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide à base de carbonates. De plus, la tension de fonctionnement relativement basse est tout à fait adaptée à la tension de fonctionnement des composants CMOS utilisés en microélectronique.

4.2.3. Mise en œuvre

L'objectif étant de définir un empilement tout solide stable en température et compte tenu du fait que la température de fusion du lithium est de 180,54°C, une configuration lithium-ion a été retenue. Ainsi, une électrode négative de silicium est choisie, pour sa bonne stabilité thermique et ses excellentes performances en films minces [124]. Cependant, dans la configuration $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Si}$, aucune des deux électrodes ne contient du lithium, il est donc nécessaire d'en introduire dans le système pour le rendre fonctionnel. Pour cela, deux architectures peuvent être envisagées, en considérant soit l'une ou l'autre des électrodes dans un état lithié (Figure 4.4).

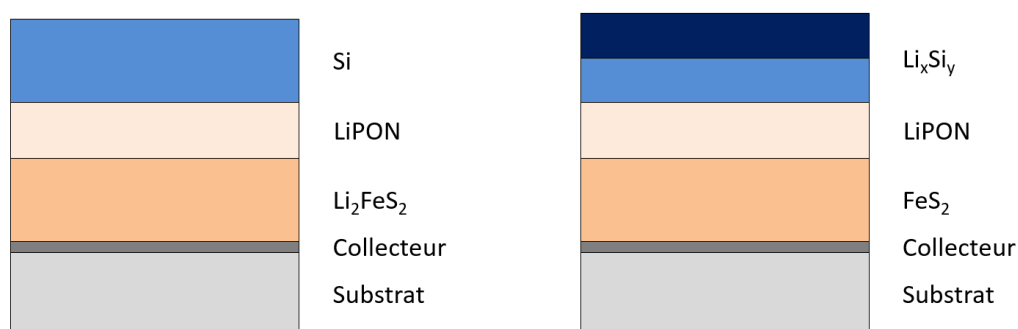


Figure 4.4 : Architectures de microbatteries envisagées pour une utilisation à haute température avec la source de lithium à l'électrode positive (gauche) ou négative (droite)

Ne disposant pas d'évaporateur pour les dépôts de lithium métallique au laboratoire, la voie nécessitant la lithiation du silicium à l'électrode négative n'a pas été retenue. Nous avons donc choisi de synthétiser le composé intermédiaire Li_2FeS_2 afin de limiter la gamme de potentiel dans la fenêtre 2 - 3,5 V vs. Li^+/Li compatible avec l'utilisation de la microbatterie dans un dispositif de microélectronique.

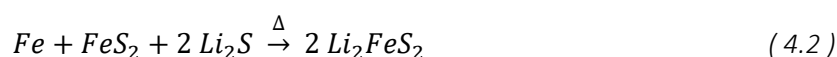
Une étude thermomécanique a été initiée sur l'empilement tout solide $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ afin d'appréhender l'état de contraintes au sein de l'empilement ainsi que son évolution avec l'épaisseur de l'électrode positive et la nature du substrat. Les premiers résultats sont donnés en annexe, l'étude demandant à être complétée pour caractériser plus finement l'état de contrainte, notamment avec l'état de charge de la batterie. Cet empilement a été utilisé pour initier l'étude car certaines données thermomécaniques ne sont pas renseignées dans la littérature, notamment pour Li_2FeS_2 et Li_xSi .

4.3. Étude de la stabilité thermique

4.3.1. Synthèse de Li_2FeS_2

Afin de s'assurer de la stabilité en température du matériau d'électrode positive, l'étude a porté sur les composés FeS_2 (état oxydé) et Li_2FeS_2 (état réduit), correspondant aux deux compositions extrêmes du matériau d'électrode positive. Afin de faciliter la caractérisation, la stabilité thermique a de nouveau été étudiée sur des échantillons massifs à partir d'une poudre commerciale de FeS_2 et d'une poudre de Li_2FeS_2 synthétisée au laboratoire.

Dans la littérature, la synthèse de Li_2FeS_2 a pu être réalisée à partir de différents précurseurs : mélange équimolaire de FeS et Li_2S [227–230], de FeS_2 et de Li_2CO_3 [231], mélange de FeS_2 et de lithium métallique [232] ou encore à partir de FeS_2 , Fe et Li_2S [226,233]. C'est cette dernière solution qui a été retenue étant donné les conditions de synthèse aisément reproductibles au laboratoire. Les différentes poudres de FeS_2 (Sigma Aldrich, 99,8 %, < 44 μm), Fe (Alfa Aesar, 99,9 %, < 10 μm) et Li_2S (Albemarle, 99,9 %) ont été pesées en boîte à gants, mélangées dans un mortier en agate puis compactées sous forme de pastille. Cette dernière a ensuite été introduite dans un creuset en carbone vitreux muni d'un couvercle, puis celui-ci a été introduit dans un tube en fer. Ce dernier a été fermé hermétiquement en boîte à gants par emboutissage d'un bouchon conique en fer, puis soudé une fois sorti de la boîte à gants. Ce tube scellé a ensuite été placé dans un four sous balayage d'argon pour limiter son oxydation à haute température. Le traitement thermique a été réalisé à 800 °C durant 15h avec une rampe de 3 °C min^{-1} pour la montée et la descente en température. Lors du traitement thermique, la réaction attendue est la suivante :



Une fois le traitement thermique terminé, le tube en fer a été aminci à l'aide d'un tour avant d'être entré en boîte à gants et ouvert. La pastille a été récupérée puis broyée avant d'être analysée par DRX en capillaire scellé (Figure 4.5). La bosse observée aux alentours de 20-25 ° sur le diffractogramme est

générée par le capillaire en silice et la montée du fond continu à partir de 40 ° est due à la fluorescence du fer soumis au rayonnement d'une anti cathode en cuivre. L'affinement Le Bail montre que le composé formé cristallise dans un groupe d'espace trigonal $P\bar{3}m1$ avec pour paramètres de maille $a = 3,9072(1) \text{ \AA}$ et $c = 6,2934(2) \text{ \AA}$, ce qui est conforme aux données de la littérature [226]. Le diffractogramme montre la présence de deux pics de très faible intensité liés à une impureté qui n'a pas pu être identifiée. L'optimisation des conditions de synthèse a permis de fortement faire décroître leur intensité, sans jamais parvenir à les éliminer totalement.

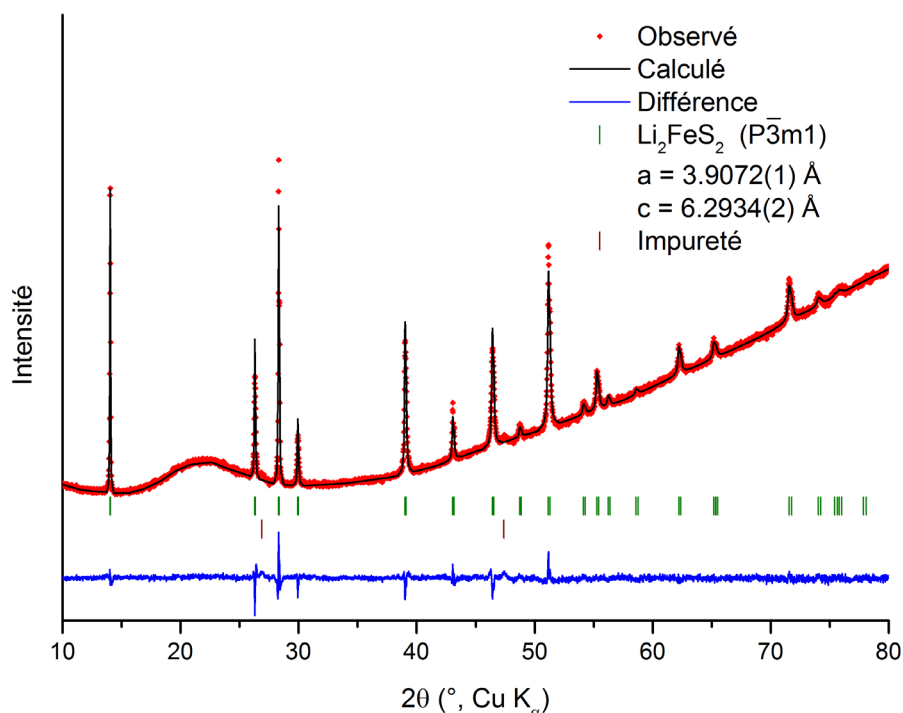


Figure 4.5 : Diffractogramme et affinement de la poudre de Li_2FeS_2 préparée par réaction à l'état solide

4.3.2. Stabilité thermique de Li_xFeS_2 ($x = 0, 1$)

La stabilité thermique de FeS_2 et Li_2FeS_2 a été évaluée par ATG (Analyse Thermogravimétrique) sous balayage d'argon. Pour cela, les poudres ont été pesées en boîte à gants et introduites dans des nacelles en alumine. Les échantillons ont été analysés sur un appareil Setaram Setsys Evolution de 25 à 600 °C avec une rampe de température de 5 °C min^{-1} (Figure 4.6).

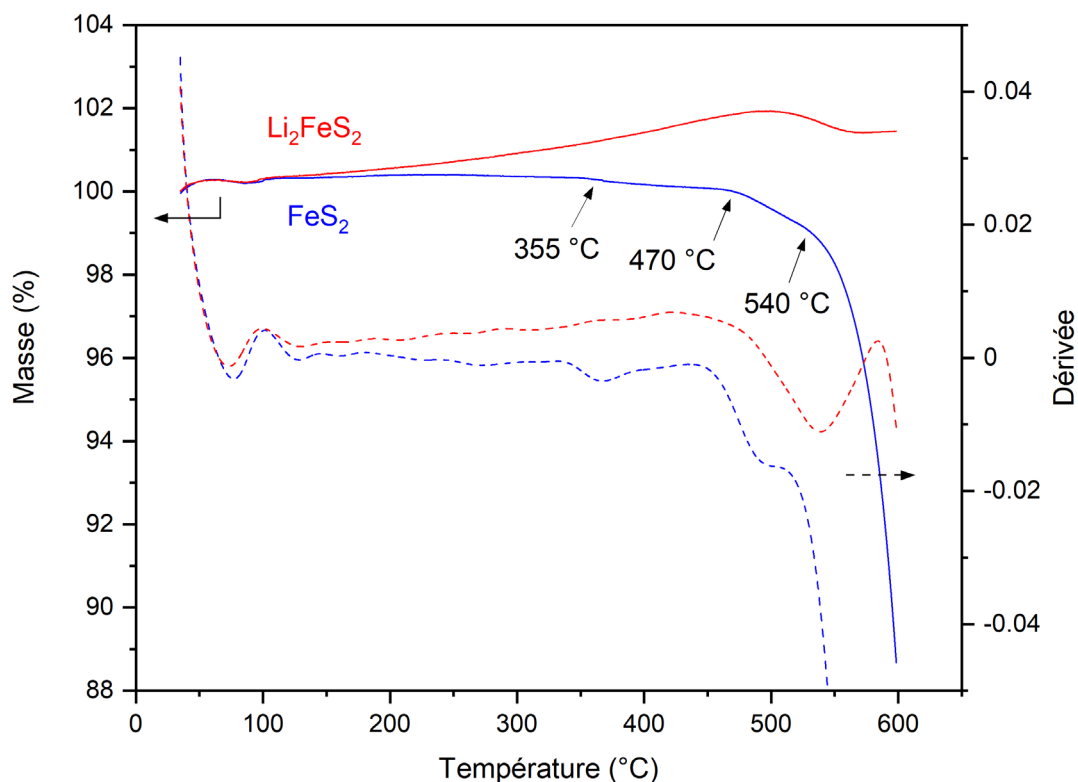


Figure 4.6 : Courbe d'ATG des composés FeS_2 et Li_2FeS_2 soumis à une rampe de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sous argon

En ce qui concerne FeS_2 , une première inflexion est visible à $355\text{ }^\circ\text{C}$, certainement en lien avec l'évaporation d'impuretés soufrées, probablement de type SO_x . Cette inflexion s'intensifie à $470\text{ }^\circ\text{C}$, avec vraisemblablement cette fois l'évaporation de soufre élémentaire ($T_{\text{évap}}(\text{S}) = 444\text{ }^\circ\text{C}$) présent à l'état de trace dans la poudre. Ces impuretés ne sont pas visibles en DRX mais l'analyse par spectroscopie XPS permet de les mettre en évidence à de faibles taux en surface des grains ($< 5\%$). Enfin, une perte de masse importante est observée à $540\text{ }^\circ\text{C}$, correspondant au dégagement de soufre lié à la décomposition de la pyrite en pyrrhotite, composé de sulfure de fer non stœchiométrique de formule Fe_{1-x}S avec $0 < x < 0,20$ [218,234,235]. La formation de pyrrhotite est bien visible sur le diffractogramme après le traitement thermique à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 4.7).

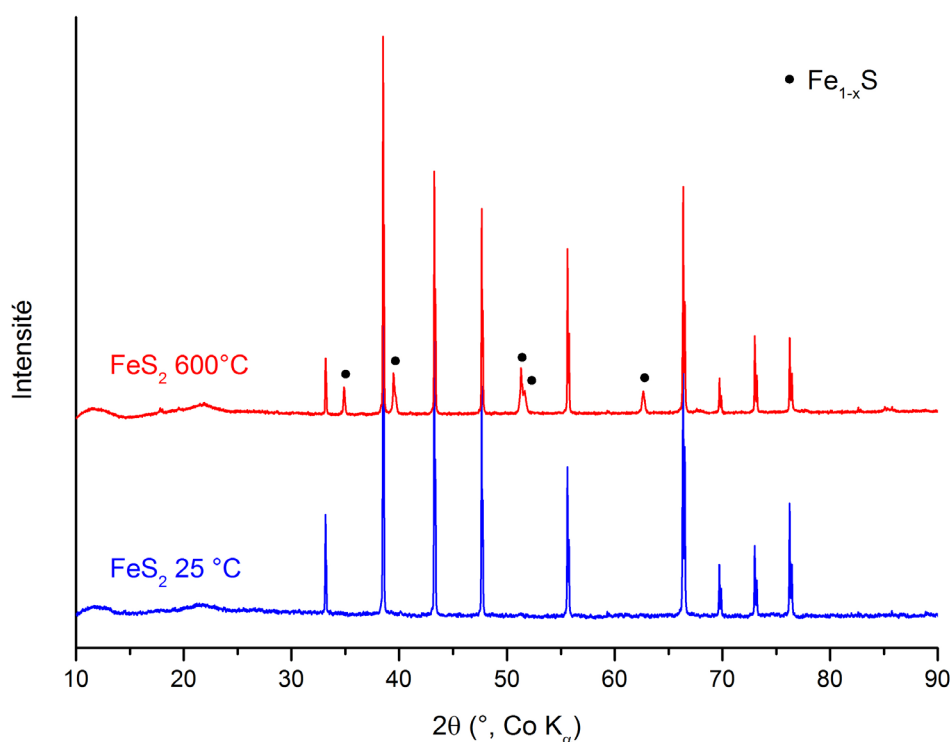


Figure 4.7 : Diffractogrammes obtenus sur une poudre de FeS_2 avant et après traitement thermique à $600\text{ }^\circ\text{C}$

En ce qui concerne Li_2FeS_2 , une prise de masse faible et continue est visible de 100 à $500\text{ }^\circ\text{C}$, probablement liée à la réaction du composé avec l'oxygène ou l'humidité résiduelle présente dans l'appareil. Comme attendu, on constate qu'aucune perte de masse significative n'est visible, le composé lui-même étant synthétisé à $800\text{ }^\circ\text{C}$.

L'analyse de la stabilité thermique de FeS_2 et Li_2FeS_2 montre que ces deux composés sont stables jusqu'à plus de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Cette étude préliminaire permet ainsi de s'assurer que les composés oxydé et réduit sont stables à haute température et que leur utilisation ne pose *a priori* pas de problème pour une utilisation aux alentours de $200\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4. Étude de l'interface $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$

4.4.1. Étude préliminaire

Étant donné la bonne stabilité structurale en température des composés FeS_2 et Li_2FeS_2 observée pour les composés massifs, l'étude de l'interface avec le matériau d'électrolyte, le LiPON, a été réalisée. Dans un premier temps, comme dans le cas de LiCoO_2 , une première évaluation de la réactivité entre le matériau d'électrode et l'électrolyte a été effectuée à partir des matériaux sous forme de poudre. Pour cela, des mélanges de poudres de FeS_2 et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, de Li_2FeS_2 et de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ mais aussi de Fe, Li_2S et

$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ont été broyés manuellement dans un mortier et pressés sous forme de pastilles avant d'être traitées thermiquement sous atmosphère d'argon.

Les diffractogrammes obtenus pour le mélange $\text{FeS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (Figure 4.8) recuit ne mettent pas en évidence de changements structuraux manifestes après un traitement à 200 °C durant 5 jours. Après un recuit à 400 °C, un seul nouveau pic de très faible intensité est observé vers 43 ° et pourrait correspondre à la formation de Fe_3O_4 .

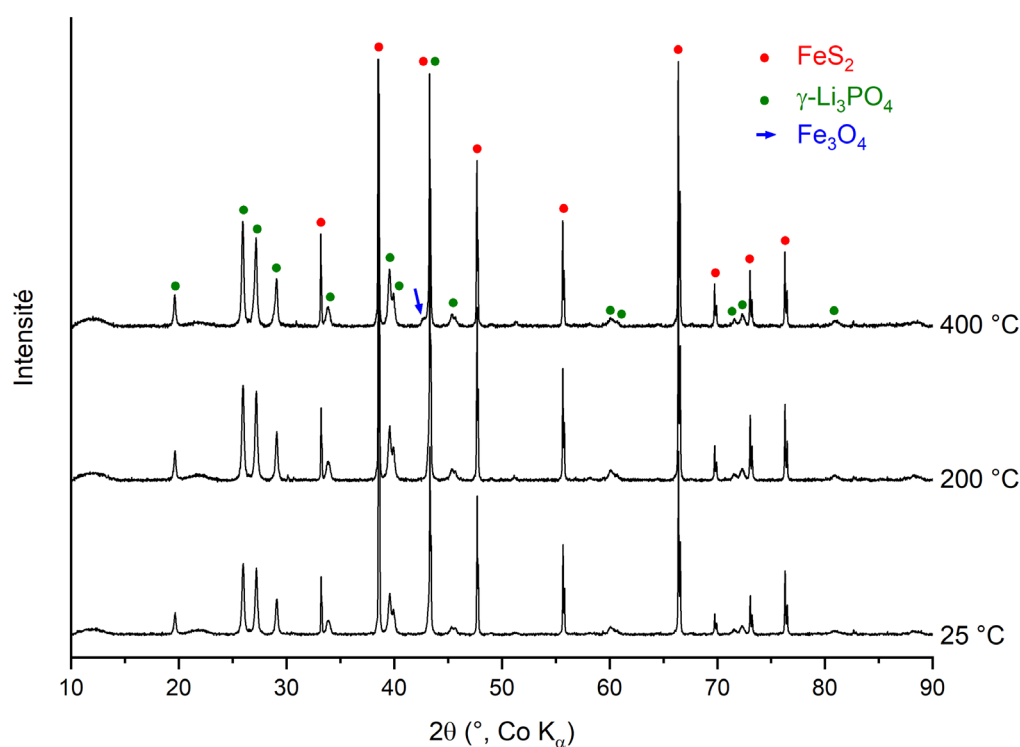


Figure 4.8 : Diffractogrammes obtenus pour un mélange de poudres de FeS_2 et de Li_3PO_4 recuit sous argon à différentes températures

La même démarche a été suivie pour étudier la réactivité entre Li_3PO_4 et Li_2FeS_2 . Après un recuit à 200 °C, une diminution globale de l'intensité des pics de diffraction est constatée, que ce soit pour le matériau d'électrode ou celui d'électrolyte (Figure 4.9). Quelques nouveaux pics de très faible intensité sont observés. Après un recuit à 400 °C, l'intensité des pics caractéristiques des phases principales a encore globalement diminué et de nombreux pics de moyenne intensité sont apparus. L'identification des produits de décomposition est rendue difficile en raison de la faible intensité des pics et de leur superposition avec ceux des phases initiales. Cependant, il est probable que des phases comme Li_3FeS_4 , Li_7PS_6 ou LiPO_3 se forment durant le traitement thermique.

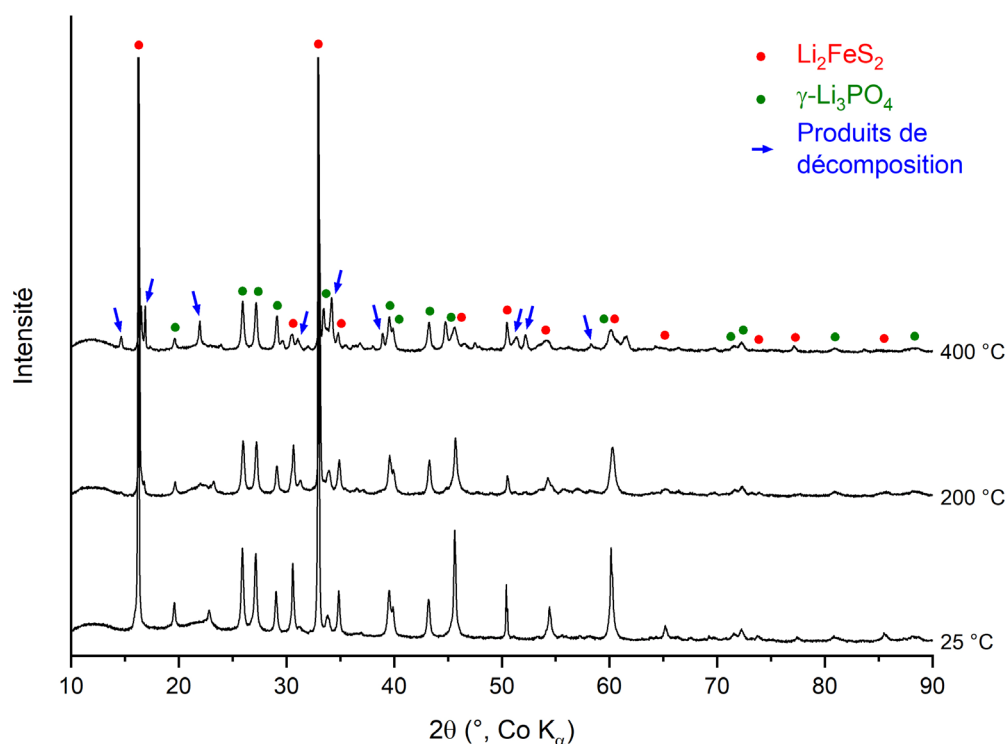


Figure 4.9 : Diffractogrammes obtenus pour un mélange de poudres de Li_2FeS_2 et de Li_3PO_4 recuit sous argon à différentes températures

De façon plus prospective, la stabilité chimique des phases à l'état complètement réduit, Fe et Li_2S , avec Li_3PO_4 a aussi été étudiée (Figure 4.10). Après un recuit à 200 °C, une diminution de l'intensité des pics de Li_2S est constatée ainsi que l'apparition d'un pic de faible intensité à 32,7 °. Après un recuit à 400 °C, l'intensité des pics de Li_2S diminue encore et quelques nouveaux pics de forte intensité sont présents sur le diffractogramme. L'utilisation des bases de données cristallographiques n'a pas permis une identification claire du matériau formé. Cependant, en libérant la restriction sur les éléments chimiques utilisés pour la recherche de phases, il apparaît que les pics observés pourraient correspondre à une seule et même phase isotype de SrTiO_3 [236], de groupe d'espace cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et avec un paramètre de maille d'environ 3,914 Å. La présence de cette phase, en proportion importante, révèle une forte réactivité chimique entre le matériau d'électrolyte et le matériau d'électrode à l'état totalement réduit.

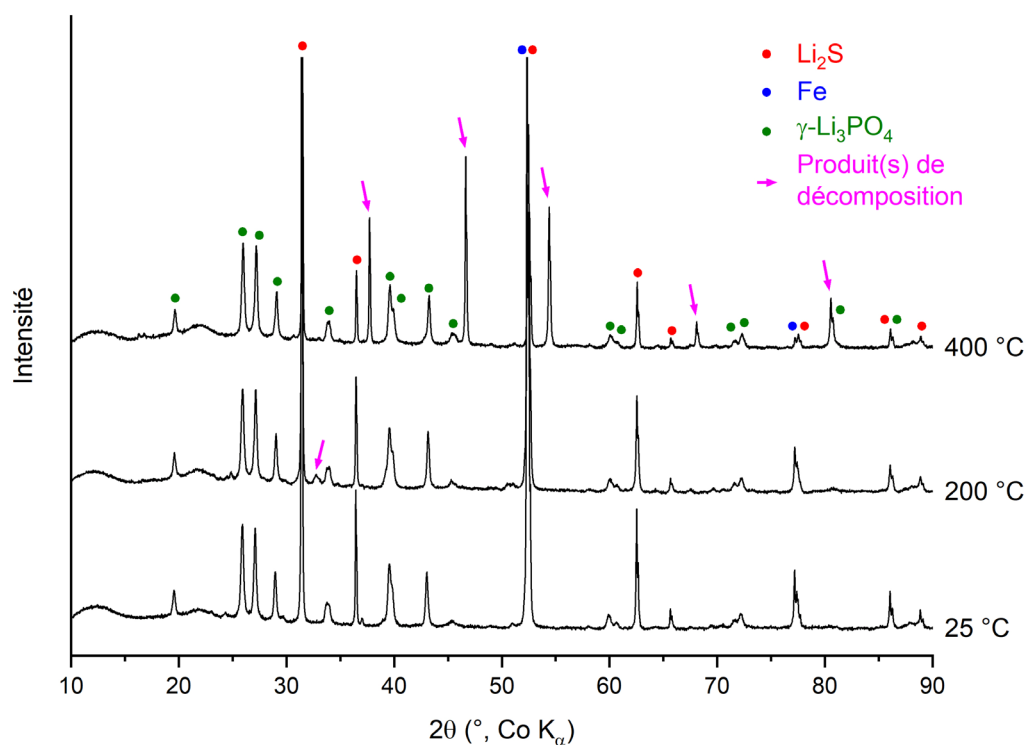


Figure 4.10 : Diffractogrammes obtenus pour un mélange de poudres de Fe , Li_2S et Li_3PO_4 recuit sous argon à différentes températures

Afin d'obtenir plus d'information sur cette phase cubique, notamment sur sa composition chimique, des recuits de 5 jours à 400 °C sous argon ont été effectués sur des mélanges de poudres de Li_2S - Li_3PO_4 , de Fe - Li_3PO_4 et de Fe - Li_2S , en utilisant les mêmes ratios que dans le cas où les trois poudres sont mélangées (Figure 4.11). Le diffractogramme obtenu sur le mélange Li_2S - Li_3PO_4 ne permet pas de mettre en évidence la formation d'une nouvelle phase après le recuit à 400 °C. En ce qui concerne le mélange Fe - Li_3PO_4 , le diffractogramme permet d'identifier la présence d'une nouvelle phase de Fe_3O_4 . Le fer s'oxydant durant le recuit, une phase seconde phase comprenant du phosphore à l'état réduit doit certainement être présente, mais non discernable sur le diffractogramme. Enfin, pour le mélange Fe - Li_2S , les pics correspondant à la phase cubique identifiée précédemment sont clairement identifiables sur le diffractogramme. La faible intensité relative des pics de la phase vis-à-vis des pics de Fe et de Li_2S montre cependant que la réaction n'est pas complète. L'optimisation de la stœchiométrie du mélange et de la température de traitement thermique pourrait permettre d'obtenir la phase pure afin de la caractériser plus finement.

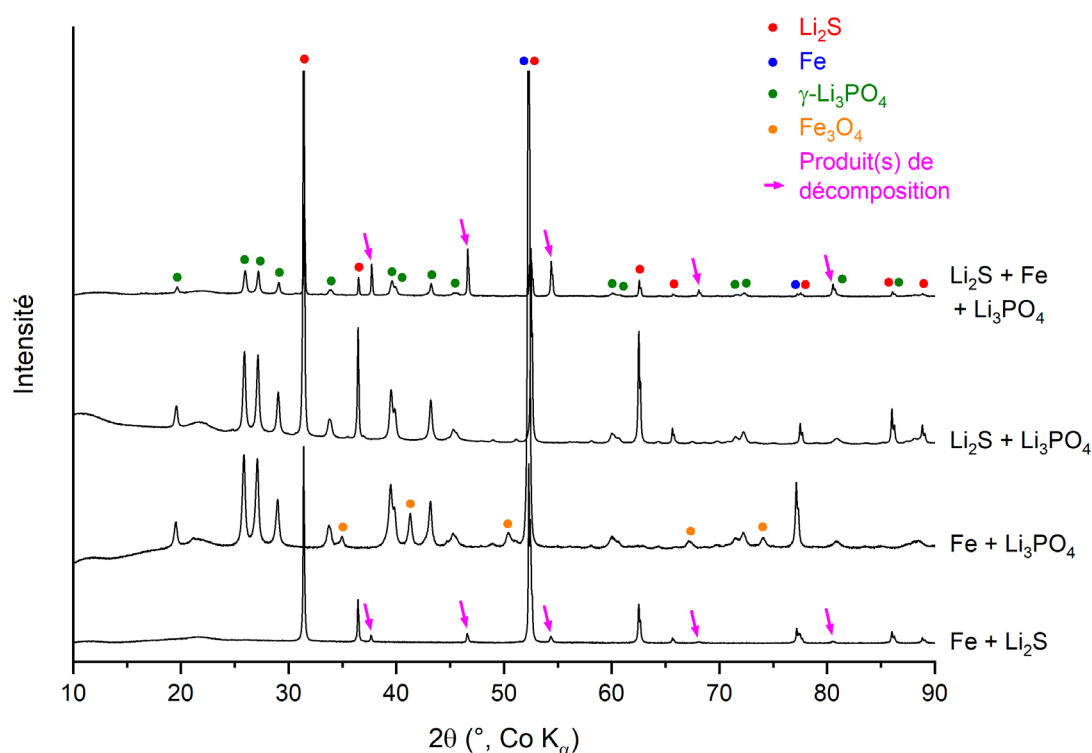


Figure 4.11 : Diffractogrammes obtenus pour des mélanges de poudres de $\text{Fe-Li}_2\text{S-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Fe-Li}_3\text{PO}_4$ et $\text{Fe-Li}_2\text{S}$ après un traitement thermique de 5 jours à 200 °C sous argon

4.4.2. Préparation des couches minces de Li_2FeS_2

Ces résultats semblent montrer qu'une interphase est susceptible de se former entre le matériau d'électrode et le LiPON au cours du fonctionnement de l'accumulateur à haute température. Cependant, ils ne permettent pas d'établir que la présence de cette interphase sera un handicap au bon fonctionnement de la cellule, ni de prédire si la réaction entre le matériau d'électrode et le LiPON se poursuivra au cours du temps (si le processus est auto-limitant par exemple). Il a donc été décidé de poursuivre malgré tout dans cette voie avec la réalisation de couches minces de Li_2FeS_2 et l'étude de l'interface en couches minces avec le LiPON.

La première étape a consisté en l'élaboration d'une cible de Li_2FeS_2 . Étant donné le protocole de synthèse de Li_2FeS_2 , il n'est possible d'en préparer qu'une quantité limitée (250 mg par synthèse), alors que la préparation d'une cible de pulvérisation en requiert une grande quantité (environ 15 g). Par conséquent, la cible a été préparée directement à partir d'un mélange de poudres de FeS_2 , Fe et Li_2S sans effectuer la synthèse de Li_2FeS_2 . Pour cela, les différentes poudres ont été mélangées dans un mortier en agate avant d'être broyées durant 1 heure à 500 tpm dans une jarre en carbure de tungstène sous argon. La poudre a ensuite été récupérée et introduite dans un moule à pastiller de 5 cm de diamètre puis pressée à froid durant 5 minutes à 50 T. La cible ainsi formée possède une compacité

d'environ 70 %. Après démoulage, la cible a été collée sur une cale de cuivre de 2 mm d'épaisseur avec de la colle époxy conductrice chargée en carbone afin d'améliorer sa tenue mécanique et le transfert de chaleur lors du dépôt.



Figure 4.12 : Cible utilisée pour le dépôt des couches minces de Li_2FeS_2 , obtenue par pressage à froid d'un mélange de poudres de FeS_2 , Fe et Li_2S

Après une phase d'optimisation des paramètres, les dépôts de Li_2FeS_2 étudiés par la suite ont été préparés par pulvérisation cathodique de la cible à une puissance de 5 W avec un débit d'argon de 32 mL min^{-1} , pour une pression totale de 1 à 2 Pa et avec une distance cible-substrat fixée à 8 cm. Les substrats utilisés sont des wafers de silicium revêtus d'une couche de SiO_x isolante électronique et d'une couche de nitrure Si_3N_4 assurant le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis du lithium. La vitesse de dépôt a été déterminée par profilométrie mécanique après une métallisation à l'or et a été déterminée aux alentours de $1,3 \text{ nm min}^{-1}$, pour une épaisseur totale du film déposé d'environ 500 nm. La composition chimique des dépôts a été déterminée par deux méthodes d'analyses chimiques complémentaires : d'une part l'ICP-OES a permis de déterminer le rapport molaire Li/Fe et d'autre part la microsonde de Castaing a permis d'accéder au rapport S/Fe (Tableau 4.1).

Pression (Pa)	Rapport Li/Fe	Rapport S/Fe	Formule
1	$2,1 \pm 0,2$	$2,21 \pm 0,06$	$\text{Li}_{2,1}\text{FeS}_{2,21}$
2	$1,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$\text{Li}_{1,7}\text{FeS}_{2,0}$

Tableau 4.1 : Résultats des analyses chimiques effectuées sur les dépôts de Li_2FeS_2

Comme le montrent les analyses chimiques, les conditions de dépôt permettent d'obtenir des dépôts dont la composition est proche de la composition désirée. Sur la base de ces résultats, une pression de 1,1 Pa a été utilisée pour les dépôts, permettant le meilleur compromis sur la stœchiométrie finale des dépôts et la stabilité du processus de pulvérisation cathodique.

4.4.3. Caractérisation des dépôts de Li_2FeS_2

Les dépôts ont tout d'abord été caractérisés par microscopie électronique afin d'examiner la morphologie des films (Figure 4.13).

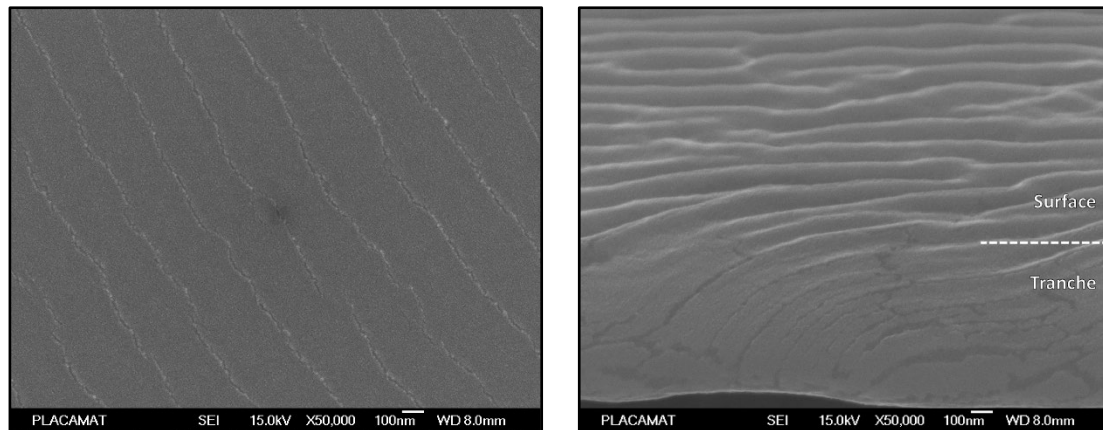


Figure 4.13 : Images MEB des couches minces de Li_2FeS_2 : surface (gauche) et tranche (droite)

Les images MEB montrent que les couches minces possèdent une surface texturée liée à la présence de fissures, régulièrement espacées d'environ 250 nm. La vue de profil de l'échantillon permet de mettre en évidence que ces fissures se situent au sommet d'arrêtes présentes à la surface de la couche et que les fissures se prolongent jusque dans l'épaisseur de la couche. Cette morphologie particulière pourrait être liée à la dissipation de contraintes mécaniques accumulées lors du processus de dépôt. En effet, le processus de dépôt par pulvérisation entraîne une élévation de la température du dépôt et du substrat. Dans le cas où la dilatation thermique du film est plus importante que celle du substrat, la dilatation différentielle peut engendrer des contraintes dans le film qui peuvent être relâchées à la surface de la couche. La présence de zones où la couche mince de Li_2FeS_2 s'enroule sur elle-même accrédite cette hypothèse (Figure 4.14). En effet, l'existence de ces zones montrent qu'il existe probablement un gradient de contraintes au sein du film, plus contraint à la base, qui provoque cet enroulement.

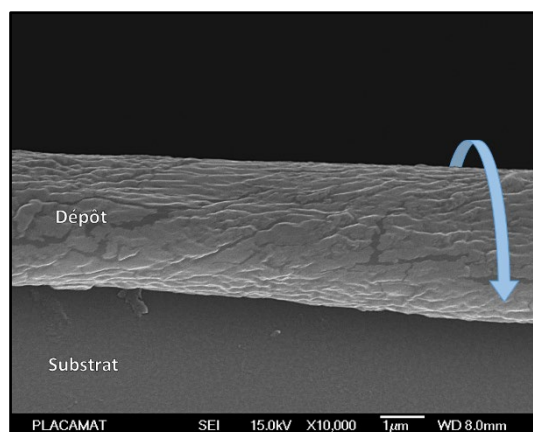


Figure 4.14 : Image MEB d'une couche mince de Li_2FeS_2 en tranche. La flèche bleue représente l'enroulement du film sur lui même

La structure cristalline après dépôt a été caractérisée par DRX. Pour cela, une couche mince de Li_2FeS_2 a été grattée et la poudre ainsi récupérée a été insérée dans un capillaire en silice pour y être analysée à l'abri de l'atmosphère. Comme le montre la Figure 4.15, le composé est obtenu sous forme amorphe après dépôt, les seuls pics présents étant les pics du silicium provenant du substrat. Pour favoriser la cristallisation de la structure, une couche mince a été recuite durant 2 heures à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sous argon. Le diffractogramme de la poudre récupérée après grattage montre que le traitement thermique permet de cristalliser partiellement le matériau, sous forme de pyrrhotite principalement. Cette cristallisation partielle ne permet pas *a priori* d'améliorer les performances en cyclage, cette voie n'a donc pas été retenue dans la suite de l'étude.

A partir des dimensions et de la masse des dépôts, la masse volumique de ces derniers a pu être estimée à $1,4\text{ g cm}^{-3}$. Cette valeur correspond à la moitié de la valeur théorique de $2,9\text{ g cm}^{-3}$ du composé Li_2FeS_2 cristallisé.

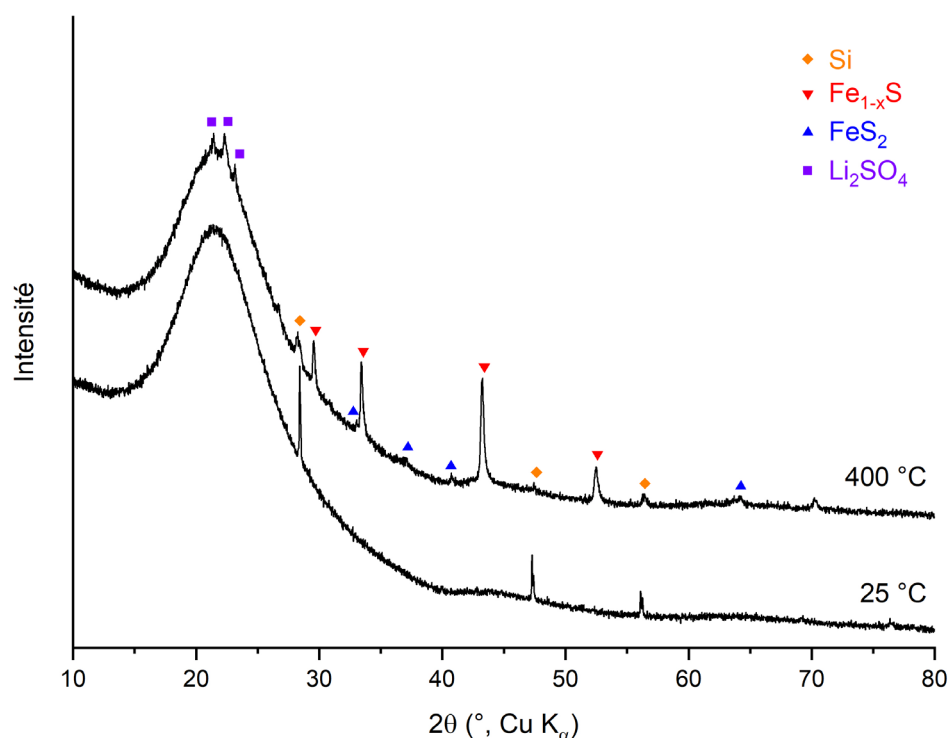


Figure 4.15 : Diffractogrammes obtenus sur les dépôts de Li_2FeS_2 à température ambiante et après un recuit à 400 °C. La contribution large aux alentours de 20 ° correspond au verre du capillaire

Afin de caractériser le comportement électrochimique des couches minces de Li_2FeS_2 , des dépôts ont été préparés sur des cales en inox puis cyclés en piles boutons face à une électrode négative en lithium métal à un régime de C/10. Deux électrolytes ont été testés, un premier à base de liquide ionique (LiTFSI à 1 mol L^{-1} dans du PYR13TFSI) et un second à base de carbonates (LiPF_6 à 1 mol L^{-1} dans un mélange EMC:DEC:DMC). Les performances des dispositifs utilisant un électrolyte à base de liquide ionique étant très médiocres, probablement du fait de sa viscosité élevée, l'électrolyte à base de carbonates a été retenu malgré l'existence connue d'interactions avec les composés soufrés. La courbe de cyclage obtenue dans ces conditions (Figure 4.16) présente une allure proche de celle attendue au regard de la littérature [228,231,233,237]. Cependant, les différentes caractéristiques de la courbe semblent plus lissées, en particulier le plateau en potentiel en charge lié à la réaction d'intercalation du lithium provoquant un biphasage entre Li_2FeS_2 et FeS_2 . L'allure de la courbe de cyclage se conserve au fil des cycles.

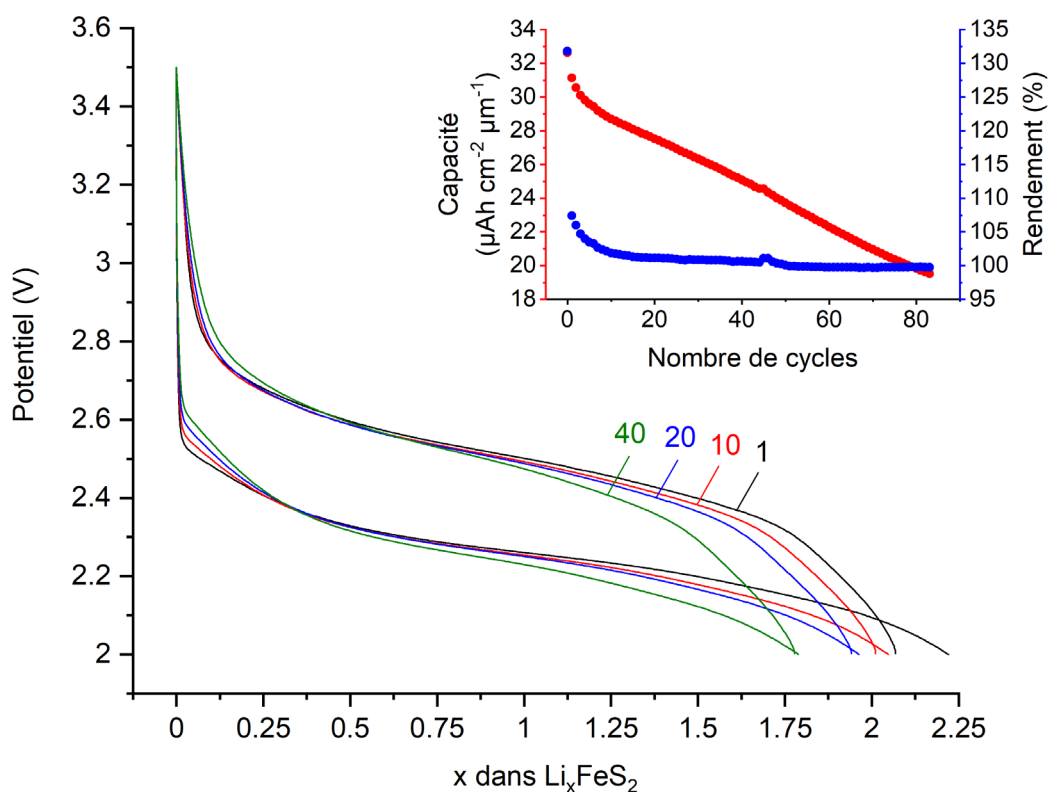


Figure 4.16 : Courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour une couche mince de Li_2FeS_2 , évolution de la capacité volumique et du rendement faradique en fonction du nombre de cycles

En ce qui concerne la capacité (Figure 4.16), la valeur obtenue peu apparaître très faible par rapport à celle obtenue dans l'étude de Pelé et coll. [219], mais cela s'explique tout à fait par différents facteurs. Tout d'abord, la capacité est ici exprimée en prenant en compte la masse molaire de Li_2FeS_2 ($2,9 \text{ g cm}^{-3}$) et non pas FeS_2 (5 g cm^{-3}), ce qui diminue de moitié la valeur de capacité volumique. De plus, le dépôt amorphe présente une densité effective deux fois plus faible que celle du composé cristallisé. Enfin, la limitation du cyclage dans la fenêtre de potentiel [2 - 3,5] V vs. Li^+/Li correspond à l'intercalation de 2 ions Li^+ et non pas 4 lorsque la fenêtre de potentiel est de [0,5 - 3,5] V vs. Li^+/Li . En prenant en compte tous ces facteurs, la capacité volumique devrait être 8 fois plus faible que celle reportée par Pelé et coll., ce qui est bien l'ordre de grandeur de l'écart constaté.

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles montre une rapide décroissance de cette dernière. Ceci peut s'expliquer par la dégradation de l'électrolyte à base de carbonates au contact de l'électrode à base de sulfure. Cette dégradation est bien visible sur la courbe de cyclage qui présente une contribution en réduction plus importante qu'en oxydation, ce qui se traduit par un rendement faradique bien supérieur à 100 % dans les premiers cycles.

Afin d'étudier de façon plus précise le mécanisme d'oxydo-réduction se produisant lors de l'intercalation/la désintercalation des ions Li^+ dans le matériau, une étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée (Figure 4.17). La courbe de voltampérométrie permet d'identifier deux phénomènes majeurs en oxydation à 2,41 et 2,51 V. En réduction, un phénomène principal est visible à 2,20 V mais une seconde contribution est visible vers 2,10 V. Dans la littérature, une unique contribution est obtenue en oxydation aux alentours de 2,5 V et en réduction aux alentours de 2,2 V [220,231,238]. Ces contributions sont liées à l'activité du soufre, avec l'oxydation (en charge) et la réduction (en décharge) des paires disulfures [225,239].

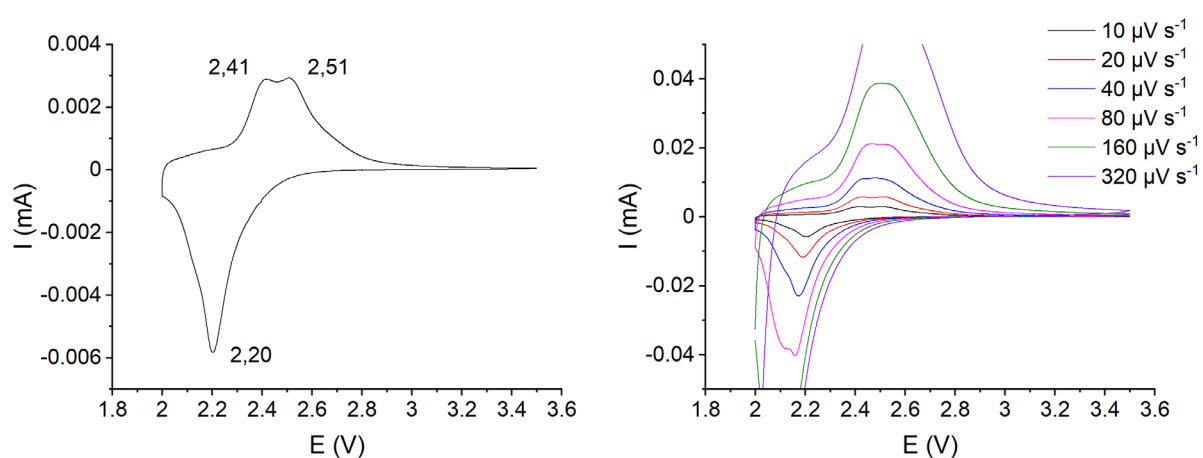


Figure 4.17 : Courbe de voltampérométrie cyclique d'une couche mince de Li_2FeS_2 cyclée à une vitesse de balayage de $10 \mu\text{V s}^{-1}$ (gauche) et évolution des courbes de voltampérométrie cyclique d'une couche mince de Li_2FeS_2 en fonction de la vitesse de balayage (droite)

Dans notre cas, le double pic observé en oxydation pourrait être lié à la présence d'un mécanisme de couplage rédox entre les bandes $3p$ du soufre et $3d$ du fer, ces deux bandes étant très proches en énergie dans FeS_2 (Figure 4.18) [240,241]. Par spectroscopie Mössbauer, Brec et coll. ont montré que lors de la charge de Li_2FeS_2 , les ions Fe^{2+} s'oxydent en Fe^{3+} aux côtés du soufre [229,242,243]. Ce type de couplage métal-ligand se retrouve fréquemment dans les composés soufrés [244].

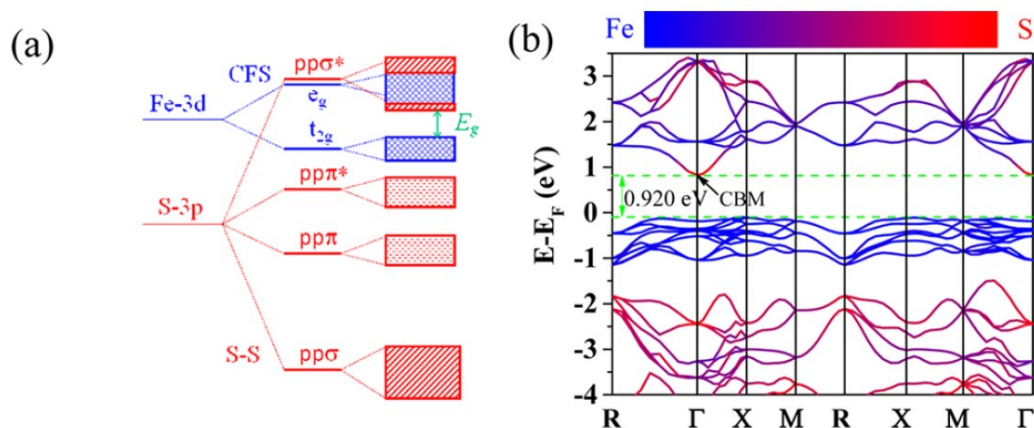


Figure 4.18 : Diagramme d'énergie (a) et structure de bande (b) de FeS_2 [241]

Afin d'étudier l'évolution de ces contributions en fonction de la vitesse de balayage, une série de voltampérométries cycliques a été réalisée pour des courants allant de 10 à $320 \mu\text{V s}^{-1}$ (Figure 4.17). Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les deux contributions visibles en oxydation se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à se confondre à $320 \mu\text{V s}^{-1}$. A l'inverse, l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne la séparation des deux contributions visibles en réduction. En considérant le couple Li^+/Li comme rapide et étant donné les densités de courants utilisées (quelques dizaines de $\mu\text{V cm}^{-2}$), la contre électrode de lithium métallique peut être considérée comme une électrode de référence. Dans ce cas, l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction observés en voltampérométrie étant bien supérieur à $59/n \text{ mV}$ (ici $n = 2$), les couples d'oxydoréduction mis en jeu lors du cyclage de l'électrode de Li_2FeS_2 peuvent être considérés comme irréversibles. L'évolution des intensités des pics en oxydation et en réduction est donnée en Figure 4.19. Pour une réaction limitée par le transfert de masse, cette intensité suit la relation suivante [245] :

$$|i_{pic}|^{ox,red} = F A C^* \left(\frac{\alpha F v D}{R T} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \chi(bt) \quad (4.3)$$

avec F la constante de Faraday (96486 C mol^{-1}), A la surface active de l'électrode (cm^2), C^* la concentration des espèces (mol cm^{-3}), α le coefficient de transfert, v la vitesse de balayage (V s^{-1}), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T la température (K) et $\chi(bt)$ la valeur de courant normalisée pour un système irréversible en voltampérométrie. Dans le cas d'une limitation par un transfert de masse, l'intensité des pics devrait ainsi varier linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui n'est visiblement pas le cas ici.

L'expression (4.3) peut être généralisée sous la forme suivante :

$$|i_{pic}|^{ox,red} = a v^b \quad (4.4)$$

où a et b sont des paramètres ajustables. En traçant l'évolution de $\log(i_{pic})$ en fonction de $\log(v)$, la pente de la droite permet de déterminer la valeur du paramètre b [246,247]. Une valeur de 0,5 indique que la réaction est limitée par un processus de transfert de masse, tandis qu'une valeur de 1 indique que la réaction est limitée par un transfert de charge. Dans notre cas (Figure 4.19), la valeur de 0,9 déterminée en oxydation et en réduction montre donc que c'est essentiellement un phénomène de transfert de charge qui régit la cinétique de réaction. Ce résultat est cohérent avec le mécanisme de couplage redox proposé précédemment entre le soufre et le fer.

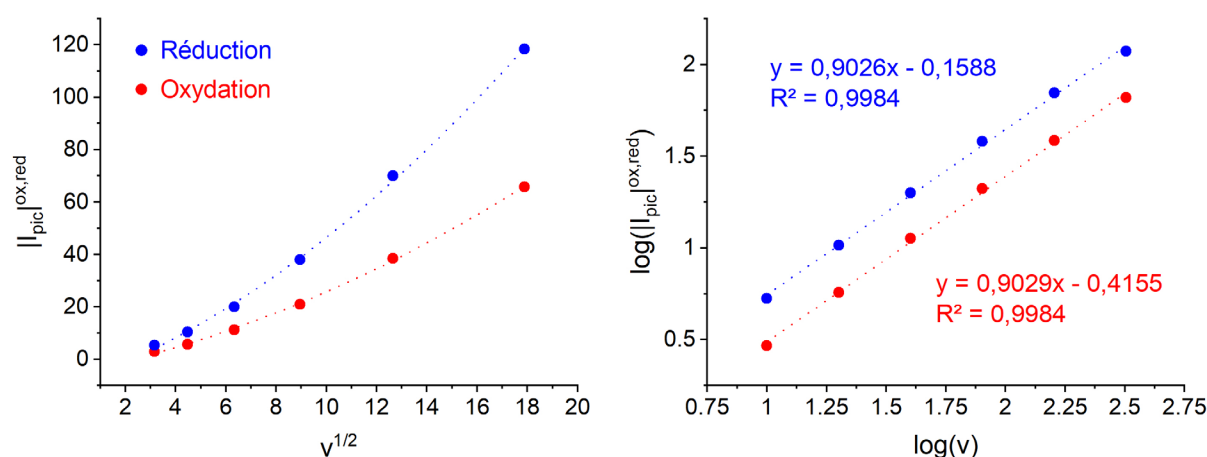


Figure 4.19 : Évolution des courants de pic de voltampérométrie en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (gauche) et évolution du logarithme de l'intensité en fonction du logarithme de la vitesse de balayage (droite). Les intensités des deux pics observables en oxydation étant comparables, les deux points se superposent sur les figures

4.4.4. Étude du bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$

Après la caractérisation des dépôts de Li_2FeS_2 , l'interface avec l'électrolyte a été étudiée. Les dépôts de Li_2FeS_2 ont été préparés sur des wafers de silicium recouverts d'une couche de Si_3N_4 puis les dépôts de LiPON ont été effectués, d'une épaisseur d'environ 3 μm . Pour cela, une cible de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ a été pulvérisée sous atmosphère réactive d'azote à une puissance de 40 W et un flux de gaz de 40 mL min^{-1} , pour une pression 1 Pa et une distance cible-substrat de 8 cm. Dans ces conditions, la conductivité ionique de l'électrolyte à température ambiante a été déterminée par spectroscopie d'impédance complexe à $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, en accord avec les données de la littérature.

La moitié des bicouches a été traitée thermiquement à 200 °C durant 5 jours dans un tube hermétique sous argon. Les échantillons recuits et non recuits ont été étudiés par ToF-SIMS, dans les mêmes conditions que pour l'étude des bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. Dans un premier temps, la couche de Li_2FeS_2 a été analysée seule afin de s'assurer de l'uniformité du film, ce qui est le cas (Figure 4.20).

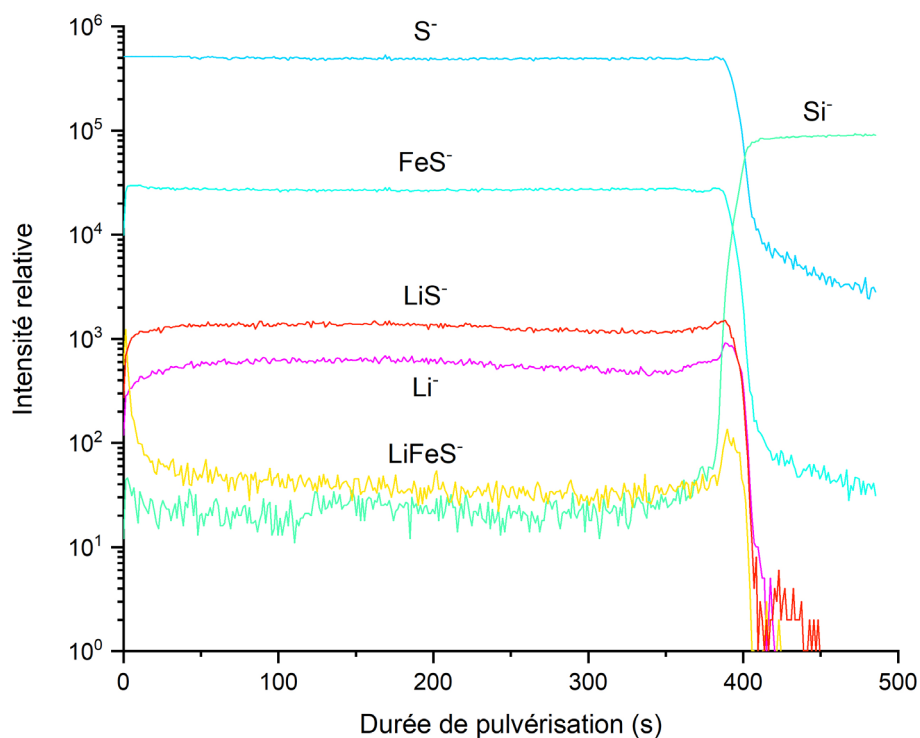


Figure 4.20 : Profils de concentration obtenus par ToF-SIMS pour une couche de Li_2FeS_2

L'interface entre le matériau d'électrode et l'électrolyte a ensuite été étudiée (Figure 4.21). Les profils de concentration montrent une bonne homogénéité des couches de LiPON et Li_2FeS_2 . A l'interface, aucune accumulation de lithium n'est visible comme dans le cas des bicouches $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. L'interface est nette et aucune inter-diffusion n'est visible de part et d'autre de celle-ci.

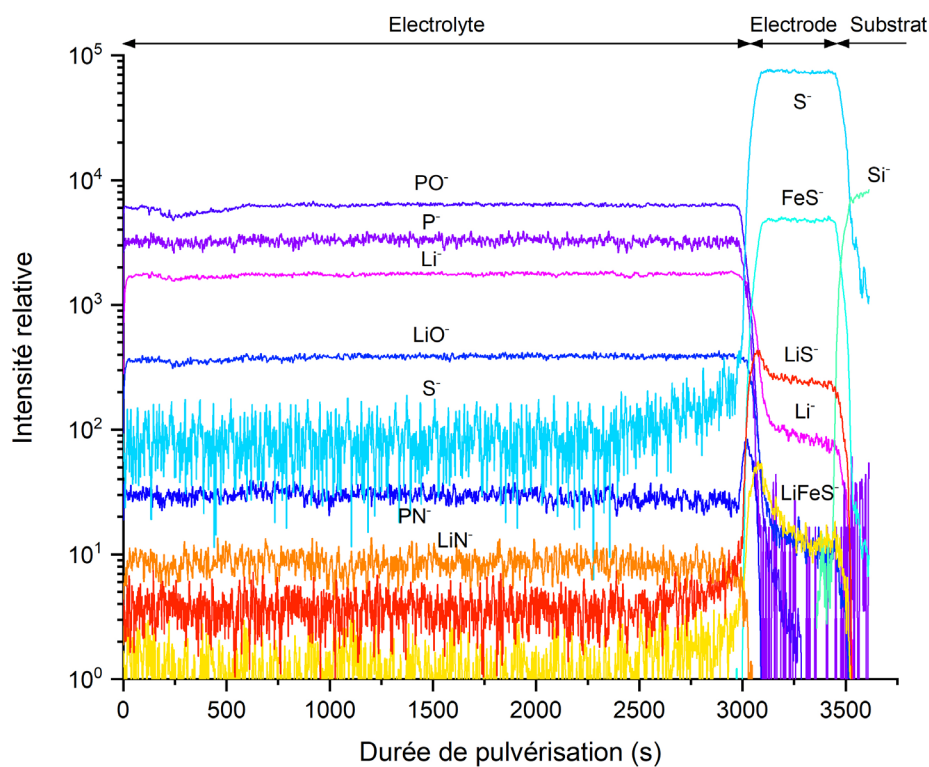


Figure 4.21 : Profils de concentration obtenus par ToF-SIMS sur un bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ non recuit

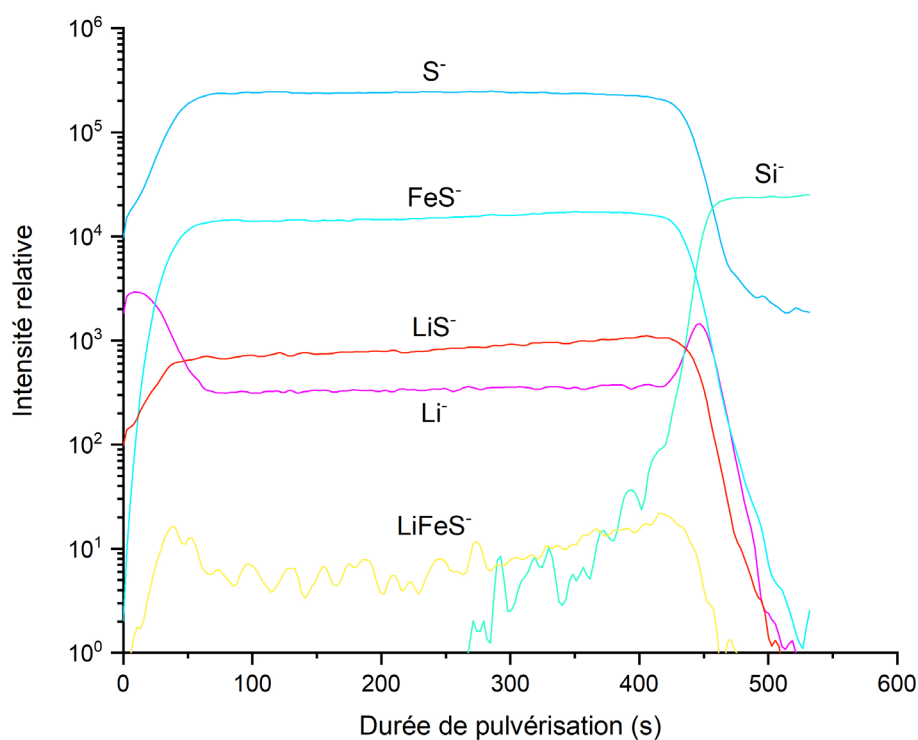


Figure 4.22 : Profils de concentration obtenus par ToF-SIMS sur un bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ après un recuit à 200°C et le décollement du film d'électrolyte

Après recuit, le bicouche est très dégradé comme le montre la photographie de la Figure 4.23. Le recuit a entraîné des fissurations et un décollement de la couche de LiPON.



Figure 4.23 : Photographies de la couche de Li_2FeS_2 (gauche) et des bicouches $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ avant (centre) et après recuit à 200 °C (droite)

L'analyse par ToF-SIMS a été menée sur le bicouche recuit à 200 °C. Cependant, seule la couche de sulfure a pu être étudiée, la couche de LiPON étant fracturée, elle s'est décrochée du substrat lors de l'analyse. Les profils de concentrations obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque inter-diffusion d'oxygène ou de soufre de part et d'autre de l'interface (Figure 4.22). Pour expliquer le décollement de la couche de LiPON, l'hypothèse la plus vraisemblable reste un faible dégagement de soufre gazeux au niveau du matériau d'électrode qui a entraîné la délamination du film de LiPON.

4.5. Optimisation de l'interface $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$

4.5.1. Modification des dépôts du matériau d'électrode

Afin de rendre l'empilement plus résistant à haute température, le procédé de dépôt de l'électrode positive a été quelque peu modifié. En effet, en considérant que la délamination du film de LiPON est liée à un dégagement de soufre lors du recuit, une modification de surface de l'électrode permettrait de réduire voire supprimer ce phénomène. Ainsi, une couche d'oxysulfure de lithium et de fer d'environ 40 nm a été déposée à la surface de la couche de Li_2FeS_2 en ajoutant un flux d'oxygène à la fin du dépôt de Li_2FeS_2 (rapport Ar/O_2 21:3) durant 20 minutes, les autres paramètres de dépôt étant gardés constants.

Après dépôt, les couches minces de Li_2FeS_2 recouvertes d'une fine couche d'oxysulfure ont été analysées en pile bouton avec un électrolyte liquide à base de carbonates afin de vérifier les performances électrochimiques (Figure 4.24 et Figure 4.25). L'ajout d'une couche d'oxysulfure en surface de l'électrode n'entraîne pas de changement flagrant au niveau l'allure de la courbe de cyclage. Une faible augmentation de la polarisation est cependant observable, en oxydation notamment avec le décalage des pics d'environ 0,02 V. En voltampérométrie cyclique, l'analyse indique que dans ce cas encore la réaction est régie par un processus de transfert de charge. L'ajout de cette couche permet cependant de moins dégrader l'électrolyte liquide, comme en témoigne le rendement faradique d'environ 99,5 %. Ceci étant, les interactions entre l'électrode soufrée et l'électrolyte à base de carbonates entraîne ici aussi une chute rapide de la capacité, de l'ordre de 0,5 % par cycle. En ce qui concerne la valeur de la capacité volumique, elle est plus faible pour l'électrode modifiée, de l'ordre de 10 %. Cet écart est du même ordre de grandeur que l'écart d'épaisseur liée au dépôt de la couche d'oxysulfure, ce qui pourrait indiquer que cette dernière ne prendrait pas part aux processus d'oxydo-réduction mis en jeu lors du cyclage.

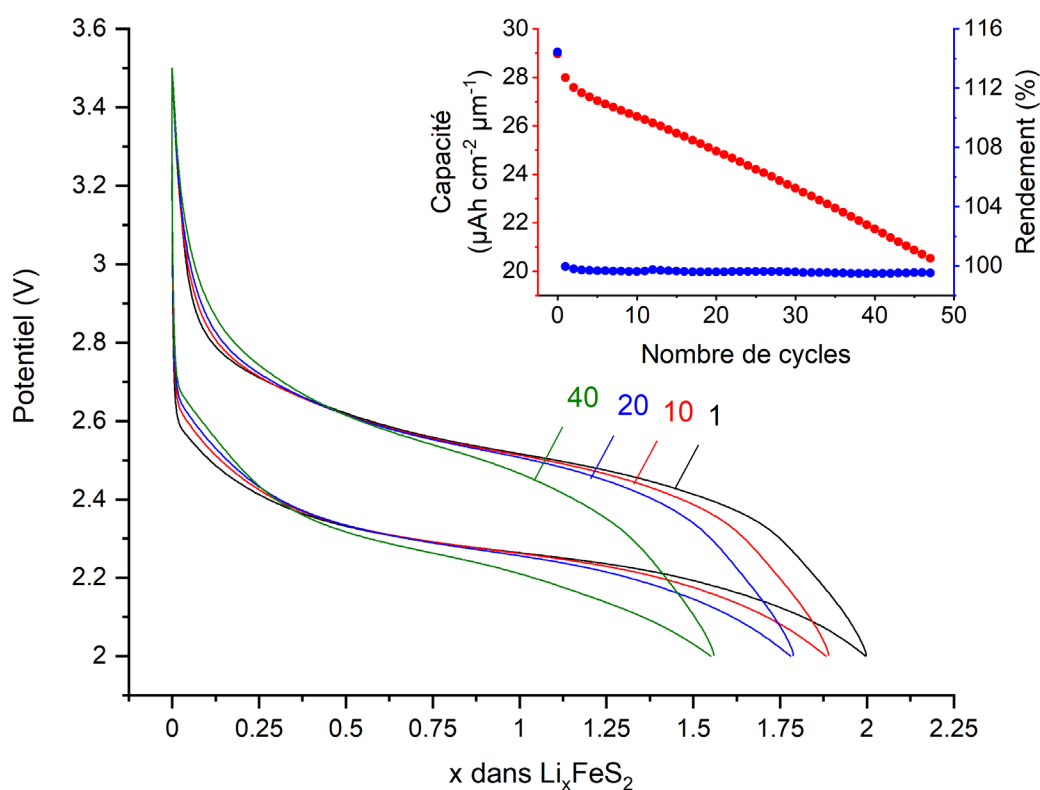


Figure 4.24 : Courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour une couche mince de Li_2FeS_2 avec modification de surface oxysulfure, évolution de la capacité volumique et du rendement faradique en fonction du nombre de cycles

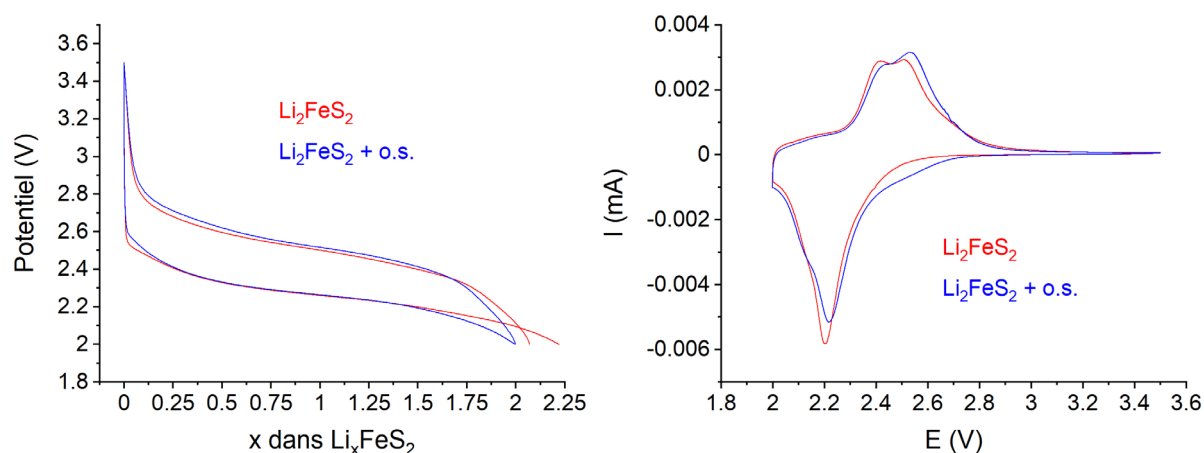


Figure 4.25 : Comparaison des courbes de cyclage (gauche) et des voltampérométries cycliques (droite) des dépôts de Li_2FeS_2 sans et avec modification de surface oxysulfure

4.5.2. Étude de l'interface électrode modifiée/LiPON

L'interface entre l'électrode modifiée et l'électrolyte a été étudiée par ToF-SIMS. En l'absence de recuit (Figure 4.27), les profils de concentration montrent que l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est bien définie. La composition est très homogène sur toute l'épaisseur pour le LiPON, ce qui n'est pas tout à fait le cas pour la couche de Li_2FeS_2 , contrairement au cas d'un film de Li_2FeS_2 sans modification de surface.

Après recuit, le dépôt de LiPON est préservé et aucune craquelure n'est visible (Figure 4.26).

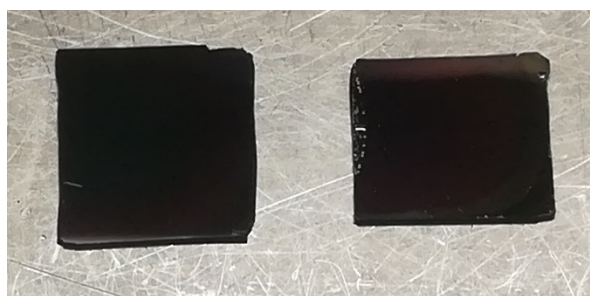


Figure 4.26 : Photographies des bicouches de Li_2FeS_2 modifiée/LiPON, avant (gauche) et après recuit à 200 °C (droite)

L'analyse par ToF-SIMS du bicouche après recuit montre une bonne tenue en température de ce dernier (Figure 4.28). Les profils de concentration évoluent peu et aucune nouvelle entité n'est observée à l'interface. La fine couche d'oxysulfure en surface de l'électrode permet de protéger la surface de l'électrode et de limiter la réactivité entre les deux matériaux à 200 °C. Seul le Li^+ présente une surconcentration à la surface de l'électrode.

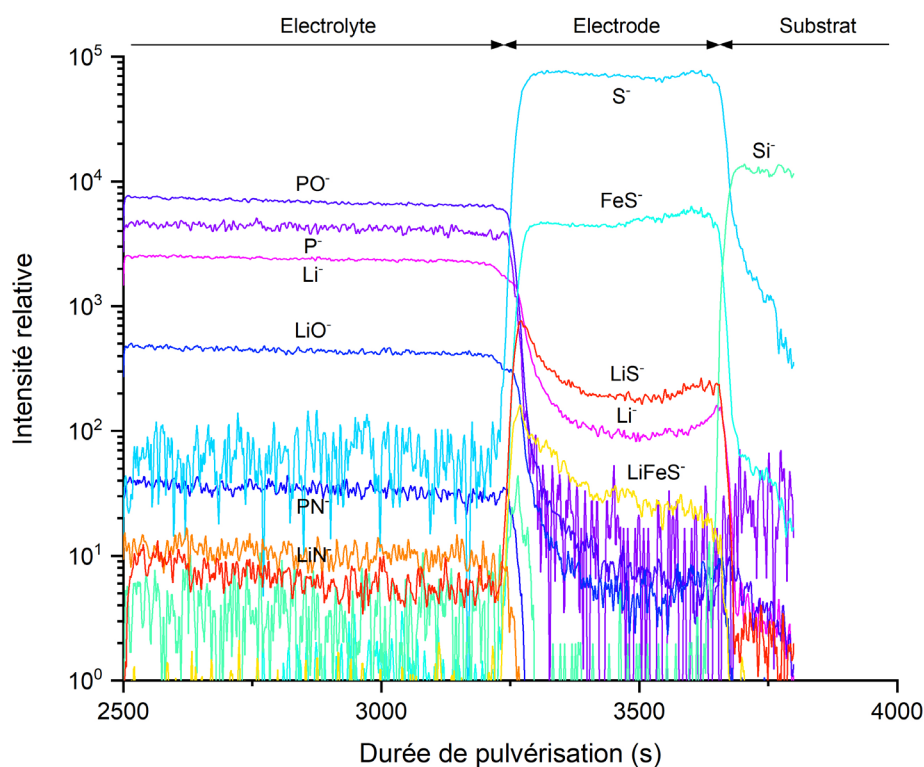


Figure 4.27 : Profils de concentration obtenus par ToF-SIMS sur un bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ avec une couche d'oxysulfure en surface de l'électrode. Étant donné la forte épaisseur de la couche de LiPON, seule la partie proche de la couche d'électrode est présentée

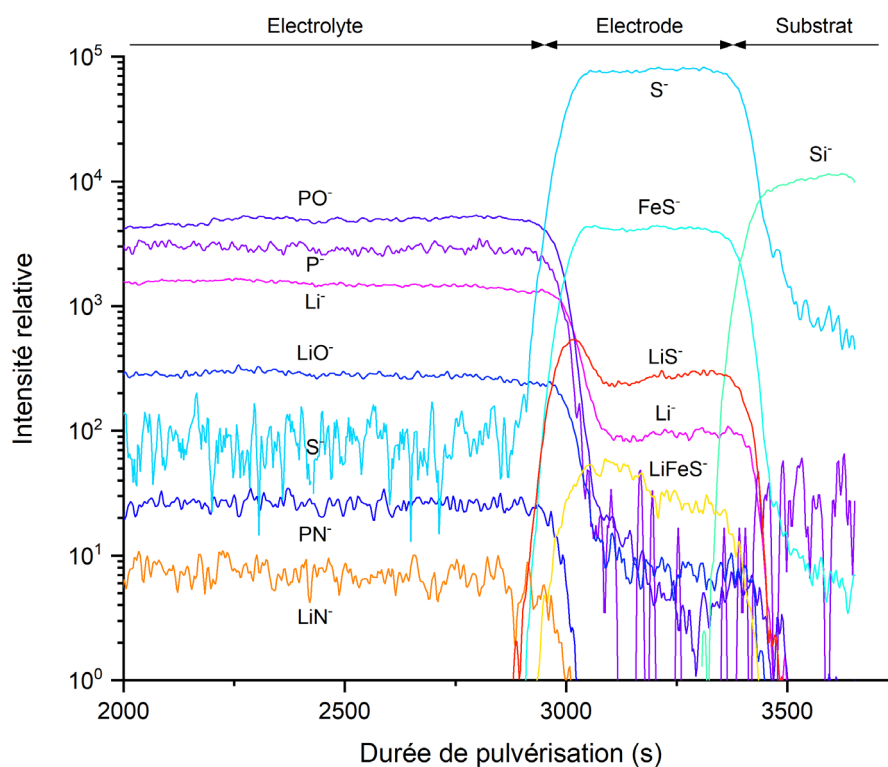


Figure 4.28 : Profils de concentration obtenus par ToF-SIMS sur un bicouche $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ avec une couche d'oxysulfure en surface de l'électrode, après un recuit à 200 °C

4.6. Conclusion

Ce quatrième chapitre s'est concentré sur l'étude du matériau Li_2FeS_2 en tant qu'alternative au LiCoO_2 pour l'électrode positive. La première partie de l'étude s'est focalisée sur l'étude de la stabilité thermique du matériau. Pour cela, une poudre de Li_2FeS_2 a été synthétisée à partir de Li_2S , FeS_2 et Fe . Ensuite, la stabilité des composés FeS_2 et Li_2FeS_2 , correspondant respectivement à l'état chargé et à l'état déchargé de l'électrode positive, a été étudiée par ATG. L'étude a montré une bonne stabilité des composés jusqu'à plus de 300 °C.

Ensuite, une première évaluation de la réactivité chimique entre FeS_2 ou Li_2FeS_2 et Li_3PO_4 a été menée par DRX sur des mélanges de poudres recuits. L'étude a révélé la formation de différentes phases, soulignant une certaine réactivité de l'interface. Malgré cela, la bonne stabilité thermique de Li_2FeS_2 et le bon fonctionnement du système $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ a motivé la préparation de couches minces de Li_2FeS_2 . Pour cela, une cible a été préparée par pressage à froid à partir d'un mélange de poudres de Fe , FeS_2 et Li_2S . Les paramètres de dépôts optimaux ont été déterminés afin d'obtenir une composition chimique la plus proche possible de Li_2FeS_2 . Ensuite, les dépôts ont été étudiés par cyclage galvanostatique et voltampérométrie cyclique afin d'évaluer leurs performances en électrolyte liquide. La cyclabilité est relativement bonne mais la capacité volumique est quant à elle faible, en lien avec la faible densité des dépôts et la fenêtre de potentiel réduite.

De manière à analyser l'interface avec l'électrolyte, des bicouches $\text{Li}_2\text{FeS}_2/\text{LiPON}$ ont été préparés. Leur analyse par ToF-SIMS juste après dépôt montre que les deux couches sont bien définies, sans inter-diffusion de part et d'autre de l'interface. Cependant, après un recuit à 200 °C, le film de LiPON se détache de celui de Li_2FeS_2 , probablement en raison d'un dégagement de soufre. Le dépôt d'une fine couche d'oxysulfure de fer et de lithium en surface de l'électrode permet de palier ce phénomène, tout en conservant les performances électrochimiques.

De manière à confirmer la viabilité de ce changement d'électrode positive, il est nécessaire d'effectuer des analyses en cyclage sur les bicouches Li_2FeS_2 modifié/ LiPON avant et après recuit. Ces dernières avaient été débutées mais ont malheureusement dû être arrêtées en raison de dépôts de LiPON défectueux, entraînant une délithiation du matériau d'électrode. Ensuite, des dispositifs complet Li_2FeS_2 modifié/ LiPON/Si devront être préparés et analysés en température afin de conclure sur la viabilité de ce nouvel empilement à haute température.

Conclusion générale

Le développement important de la microélectronique ces dernières décennies a conduit à l'émergence de microcapteurs fonctionnant à haute température (150 - 250 °C) pour répondre à des besoins dans différents secteurs tels que le forage pétrolier, l'automobile, l'aérospatial ou le domaine militaire. Pour alimenter ces dispositifs, les générateurs électrochimiques actuellement disponibles (accumulateurs conventionnels, piles thermiques etc.) sont peu voire pas du tout adaptés à ces usages. Les microbatteries tout solide, qui ont été initialement développées pour des applications à température ambiante, sont en revanche susceptibles d'être de bonnes candidates pour alimenter ces microcapteurs car elles intègrent un électrolyte céramique, le LiPON, qui est stable jusqu'à 300 °C. Le but de cette thèse a donc été d'évaluer la possibilité d'utiliser des microbatteries standards de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ pour alimenter des microcapteurs fonctionnant à haute température et, en cas d'incompatibilité, de proposer des choix de matériaux et des types d'empilement alternatifs. Pour répondre à cet objectif, la démarche expérimentale a été basée sur une approche incrémentale. Dans un premier temps, la stabilité des matériaux seuls a été évaluée, puis celle des interfaces avant de considérer le système complet.

Tout d'abord, le contexte général de l'étude a été présenté et les spécificités des microbatteries ont été rappelées. Ensuite, une étude bibliographique approfondie a été menée à la fois sur la stabilité thermique des dispositifs complets et sur celle des matériaux actifs et des interfaces. Les résultats disponibles dans la littérature pour les systèmes complets sont contradictoires, rapportant dans certains cas une perte de capacité importante après un cyclage à 80°C ou à l'inverse de bonnes performances jusqu'à 170°C. Il faut noter par ailleurs que ces travaux fournissent peu d'informations pouvant aider à comprendre les pertes de performances ; en particulier, aucune caractérisation n'est effectuée au niveau de la couche d'encapsulation qui est pourtant un élément critique et qui est susceptible de se dégrader rapidement avec l'élévation de température. En ce qui concerne la stabilité thermique des phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, étudiées sous forme de poudre, la plupart des études mentionnent l'existence d'un processus de décomposition au-delà de 200°C. On note par ailleurs qu'aucune étude de ce type n'a été menée jusqu'à présent sur des couches minces délithiées. Les études dédiées à l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ mettent quant à elles en évidence la formation d'une interphase qui est susceptible d'évoluer avec la température. Au final, tous les éléments publiés sur la stabilité des

matériaux actifs semblent indiquer qu'une utilisation de la microbatterie à haute température est envisageable.

La première partie de l'étude s'est par conséquent focalisée sur la caractérisation de la stabilité thermique du matériau d'électrode positive, LiCoO_2 . Pour cela, une série de composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ a été synthétisée à partir d'une poudre commerciale, avec $0,45 \leq (1-x) \leq 1,03$. La composition chimique et la structure des différents composés ont été caractérisés à température ambiante par ICP-OES, DRX, spectroscopies Raman et XPS. Ensuite, une première évaluation de leur stabilité thermique a été obtenue par DSC. Ces mesures montrent clairement que les matériaux délithiés se décomposent au-delà de 200 °C et que leur stabilité thermique est d'autant moins bonne que la teneur en lithium est faible. Des analyses par DRX et par spectroscopie Raman ont été menées sur les composés ayant subi des traitements thermiques de 5 jours sous argon à différentes températures afin de caractériser leur stabilité sur des temps longs. Contrairement à ce qui pouvait être attendu au regard des résultats de la littérature, il apparaît clairement que les matériaux délithiés commencent à évoluer dès 100 °C, quelle que soit leur teneur en lithium avant le recuit. L'analyse des produits de réaction par DRX, spectroscopies Raman, RMN et XPS montre que la dégradation des composés délithiés aboutit à la formation d'une phase lamellaire HT- LiCoO_2 et d'une phase spinelle de type Co_3O_4 . La formation de ces deux phases a lieu au sein même des cristallites de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, ce qui suggère un mécanisme par lequel une fraction de la phase lamellaire initiale s'enrichit progressivement en lithium jusqu'à atteindre la stoechiométrie LiCoO_2 ; parallèlement, l'appauvrissement en lithium induit l'évolution du reste de la structure vers une structure de type spinelle. Les résultats suggèrent également la présence résiduelle d'une faible quantité de lithium dans la phase spinelle. Après un recuit à 600 °C, les deux phases lamellaire HT- LiCoO_2 et spinelle Co_3O_4 sont observées exemptes de défaut. Les analyses par MET montrent que la décomposition des composés délithiés conduit à la formation de mésopores dans la structure en raison de la différence de densité des phases lamellaire et spinelle. En surface, la formation d'une couche de structure spinelle est clairement identifiée ; au cœur, la formation de la phase spinelle s'effectue de façon sporadique et localisée sans réorganisation du sous réseau d'oxygène. La cinétique du processus de décomposition a été modélisée à partir d'un modèle de réaction avec contraction de géométrie de type R2. L'énergie d'activation de la réaction a été évaluée à environ 150 kJ mol⁻¹ (approx. 1,5 eV), ce qui montre que la réaction est probablement contrôlée par la diffusion des ions cobalt depuis les feuillettes de CoO_2 vers l'espace interfeuillelet lors de la formation de la phase spinelle. Après décomposition thermique à 200 °C, la cyclabilité et la capacité spécifique sont très fortement réduites, en raison de la présence en surface et au sein des grains de la phase spinelle, peu active électrochimiquement et constituant un obstacle à la diffusion du Li^+ .

En parallèle de l'étude sur la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, l'étude de l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ a été menée. Les deux études préliminaires sur la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en couche mince ainsi que sur la compatibilité chimique entre LiCoO_2 et Li_3PO_4 a permis de mieux comprendre la formation de la couche d'interphase observée après dépôt du LiPON sur les couches minces de LiCoO_2 . Ainsi, lors du dépôt de LiPON, un transfert de lithium depuis l'électrode vers l'électrolyte a lieu étant donné la différence de potentiel chimique de celui-ci entre les deux matériaux. Cette diffusion de Li^+ engendre ainsi la délithiation de la surface du matériau d'électrode et par là-même sa déstabilisation structurale, qui va faciliter sa dégradation sous l'effet de l'échauffement induit par le processus de dépôt. Après un recuit à 200 °C, l'épaisseur de l'interphase s'est largement accrue, la décomposition de l'électrode étant amplifiée par la température. Cette interphase de plusieurs centaines de nanomètre d'épaisseur est susceptible d'entraîner une augmentation de l'impédance du système et une diminution de la capacité en cyclage.

Les travaux menés sur les phases délithiées $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et sur l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ montrent clairement que la stabilité thermique du matériau d'électrode est un point limitant pour le fonctionnement de la microbatterie à haute température. Un changement de matériau d'électrode positive a donc été entrepris afin d'obtenir un empilement plus robuste à haute température. Pour cela, la pyrite a été sélectionnée notamment en raison de sa bonne stabilité thermique et de sa mise en forme aisée en couches minces. Après s'être assurés de la bonne stabilité thermique des formes oxydée (FeS_2) et réduite (Li_2FeS_2), l'étude préliminaire sur des matériaux sous forme de poudres a mis en évidence une certaine réactivité chimique avec le Li_3PO_4 . Cependant, étant donné la bonne stabilité thermique de l'électrode et les bonnes performances du système $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$, l'étude a été poussée plus en avant. Pour cela, des couches minces de Li_2FeS_2 ont été préparées par pulvérisation cathodique. Leur caractérisation après dépôt montre que le composé est obtenu sous forme amorphe et peu dense mais que la réponse électrochimique est proche de celle attendue. L'étude de l'interface avec le LiPON fait état d'une interface nette et ne présentant pas d'interdiffusion d'oxygène et/ou de soufre. Cependant, le recuit du bicouche à 200 °C provoque la délamination de l'électrolyte, probablement en raison d'un départ de soufre. L'ajout d'une couche d'oxysulfure en surface de l'électrode permet finalement de pallier ce problème et de consolider l'empilement.

En ce qui concerne le développement de microbatteries tout solide stables à haute température, plusieurs points méritent d'être mis en avant, indépendamment de l'empilement considéré. Tout d'abord, comme l'a bien montré l'étude de la stabilité thermique des composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, il est possible

que celle-ci évolue sur la gamme de composition en lithium exploitée lors du cyclage. Ainsi, en surdimensionnant (raisonnablement) l'électrode positive, il est possible d'obtenir une capacité convenable tout en restant dans une gamme de composition où les phénomènes de dégradation sont moins importants (pour des raisons cinétiques notamment). Il est ainsi possible, si ce n'est d'empêcher totalement la dégradation de l'électrode, d'au moins la ralentir pour rendre le dispositif plus durable. Une autre voie d'amélioration serait de réaliser des empilements tout solide massifs en utilisant des poudres. Cette solution permettrait notamment de pouvoir utiliser le matériau d'électrode positif LiFePO_4 très stable en température. Dans ce cas, les effets thermomécaniques doivent être sérieusement étudiés, de même que la compatibilité chimique du matériau d'électrode positive avec l'électrolyte, très souvent à base de sulfures. Derniers points, mais non le moindre, un dispositif d'encapsulation thermodynamiquement et chimiquement compatible avec le cœur actif de la microbatterie (et son substrat) doit permettre d'assurer une parfaite étanchéité sur le long terme. Dans tous les cas, l'environnement de la batterie doit être maîtrisé au maximum, en réduisant au mieux la température et ses variations, ainsi que les contraintes mécaniques extérieures.

Annexe : Simulation thermomécanique d'un empilement $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$

1. Introduction

L'élévation de la température de fonctionnement des microbatteries est susceptible d'engendrer une dilatation thermique et des contraintes thermomécaniques, susceptibles de provoquer des dégradations au niveau du système tout solide. La simulation numérique d'un empilement de microbatterie a été menée pour effectuer une analyse précise des contraintes thermomécaniques au sein de celui-ci. Dans la littérature, la simulation du comportement électrochimique des microbatteries a été réalisée, en prenant en compte la rétroaction de l'énergie thermique dégagée par le fonctionnement de la batterie [248–250] ou l'effet d'une contrainte mécanique extérieure [251]. A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'étude thermomécanique d'un empilement de microbatterie à haute température.

Ainsi, la simulation numérique a été employée afin de d'appréhender l'état de contraintes d'un empilement de type $\text{Si}/\text{Pt}/\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$. Cet empilement a été sélectionné afin d'initier ce travail car il est proche de celui préparé et les données thermomécaniques de chacun des matériaux sont renseignées dans la littérature. Ces premiers résultats pourront par la suite être complétés avec des données déterminées expérimentalement sur Li_2FeS_2 et Li_xSi . De même, la comparaison des résultats de simulation avec des données expérimentales permettrait de valider le modèle thermomécanique utilisé.

2. Description du modèle

Afin de calculer l'état de contraintes au sein des différents matériaux d'un empilement de microbatterie, le logiciel Comsol MultiPhysics a été utilisé. Ce dernier est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis, permettant d'étudier de nombreux phénomènes physicochimiques et leurs interactions. Pour cette étude, le module *Thermal Stress* a été utilisé afin de coupler les équations de transfert de chaleur et de mécanique du solide. En régime stationnaire, les équations résolues par le logiciel sont l'équation de Navier pour la partie mécanique et la loi de Fourier avec source de chaleur pour la partie thermique.

Afin d'effectuer la simulation, il est nécessaire de fournir au modèle la géométrie du système, les conditions aux limites mécaniques et thermiques ainsi que différents paramètres physiques caractéristiques des matériaux tels que les coefficients de dilatation thermique, les modules d'Young etc. Les paramètres utilisés pour la simulation sont regroupés dans le Tableau 0.1.

Substrat		Collecteur de courant		Électrode	Électrolyte	Électrode
Si	YSZ	Pt	Au	FeS ₂	LiPON	Li métal
[260,261]	[260,261]	[260,261]	[260,261]	[252–257]	[258,259]	[260,261]
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})						
2,56	10,1	8,8	14,2	9,07	14	46
Capacité calorifique à pression constante ($\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)						
0,712	0,4	0,133	0,129	0,52	0,371	3,57
Masse volumique (g cm^{-3})						
2,3296	6,045	21,5	19,32	5	2,68	0,534
Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)						
83,7	1,8	71,6	317	19,2	5	84,7
Module d'Young (GPa)						
113	200	172,4	78,5	265,4	79	4,91
Coefficient de poisson (u. a.)						
0,42	0,23	0,397	0,42	0,16	0,27	0,362
Épaisseur (μm)						
500	500	0,2	0,2	0,5	3	3

Tableau 0.1 : Paramètres thermomécaniques caractéristiques des matériaux utilisés dans la simulation

Afin de rendre le problème transposable, la géométrie retenue est extrêmement basique, consistant en la simple superposition des différentes couches minces en 2 dimensions (Figure 0.1). En ce qui concerne les conditions aux limites, étant donné que l'électrode négative considérée dans la simulation est constituée de lithium, la température de consigne est fixée à 150 °C sur toutes les surfaces externes de l'empilement. Pour les conditions aux limites mécaniques, l'empilement est considéré en appui plan sur la frontière basse du substrat. Un point d'encastrement est ajouté au centre de cette frontière afin d'améliorer la convergence du calcul. Pour finir, un maillage quadrangulaire régulier extrêmement fin a été utilisé pour mailler la structure et diminuer la charge de calcul.

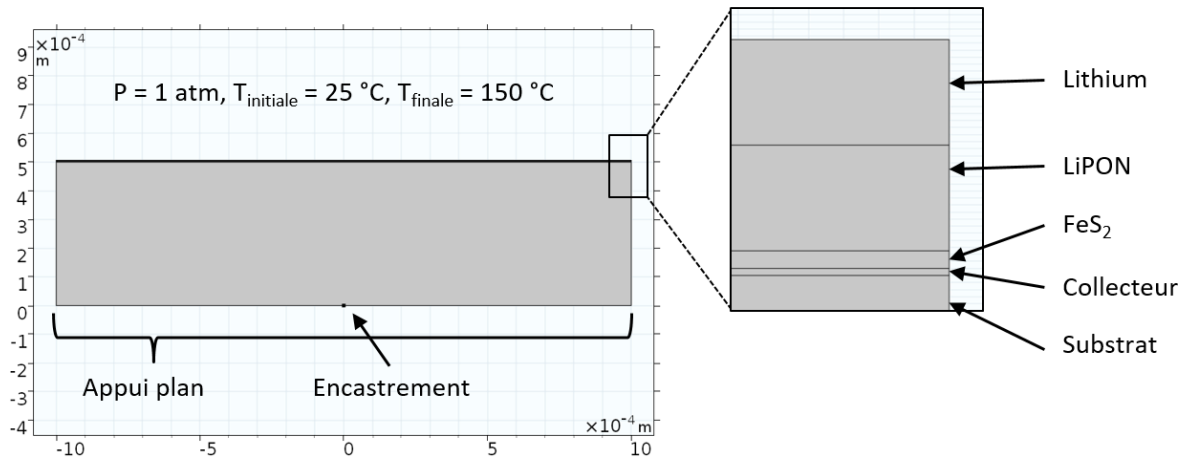


Figure 0.1 : Géométrie et conditions aux limites utilisées dans la simulation

3. Résultats

3.1. Empilement Si/Pt/FeS₂/LiPON/Li

La simulation numérique permet de caractériser facilement la déformation du matériau à 150 °C en représentant le déplacement engendré par celle-ci (Figure 0.2). Le déplacement total engendré par l'élévation de température est de plus en plus élevé au fur et à mesure qu'on s'éloigne du point d'encastrement.

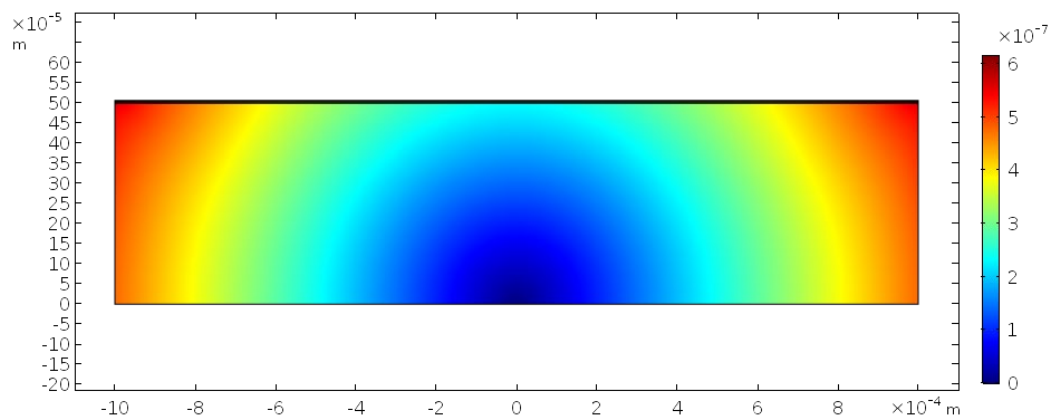


Figure 0.2 : Déplacement total au sein de l'empilement (en m)

En ce qui concerne l'état de contraintes au sein de l'empilement, la représentation graphique est plus complexe. En effet, la contrainte est caractérisée par un tenseur se présentant sous la forme d'une matrice 3x3 regroupant les contraintes normales (σ_{ii}) et tangentielles ($\sigma_{ij}, i \neq j$). La contrainte équivalente de von Mises permet de simplifier le tenseur en un champ scalaire selon l'équation suivante :

$$\sigma_{VM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2)} \quad (0.1)$$

Cette contrainte équivalente permet une analyse rapide du champ de contraintes au sein d'un matériau. Pour une analyse plus complète de l'état de contraintes, il est néanmoins indispensable de revenir au tenseur des contraintes. La contrainte de von Mises au sein de l'empilement est représentée en Figure 0.3. Les contraintes engendrées par la dilatation thermique sont très différentes selon les couches de l'empilement. Le substrat de silicium, de par son épaisseur importante, impose sa dilatation au reste de l'empilement et est donc peu contraint. La couche de lithium est elle aussi peu contrainte, en raison notamment d'un module d'Young très faible. A l'inverse, la couche de pyrite est quant à elle plus fortement contrainte, avant tout en raison de son haut module d'Young. En bordure d'empilement les contraintes sont généralement un peu plus faibles en raison de la diminution des restrictions de déplacement. Au centre de la couche de FeS_2 , là où la contrainte est maximale, celle-ci atteint une valeur de 0,31 GPa, soit environ 1,6 % de la valeur de contrainte maximale ou 2 % de la limite d'élasticité [262,263]. Cette contrainte reste donc très faible vis-à-vis de la résistance du matériau.

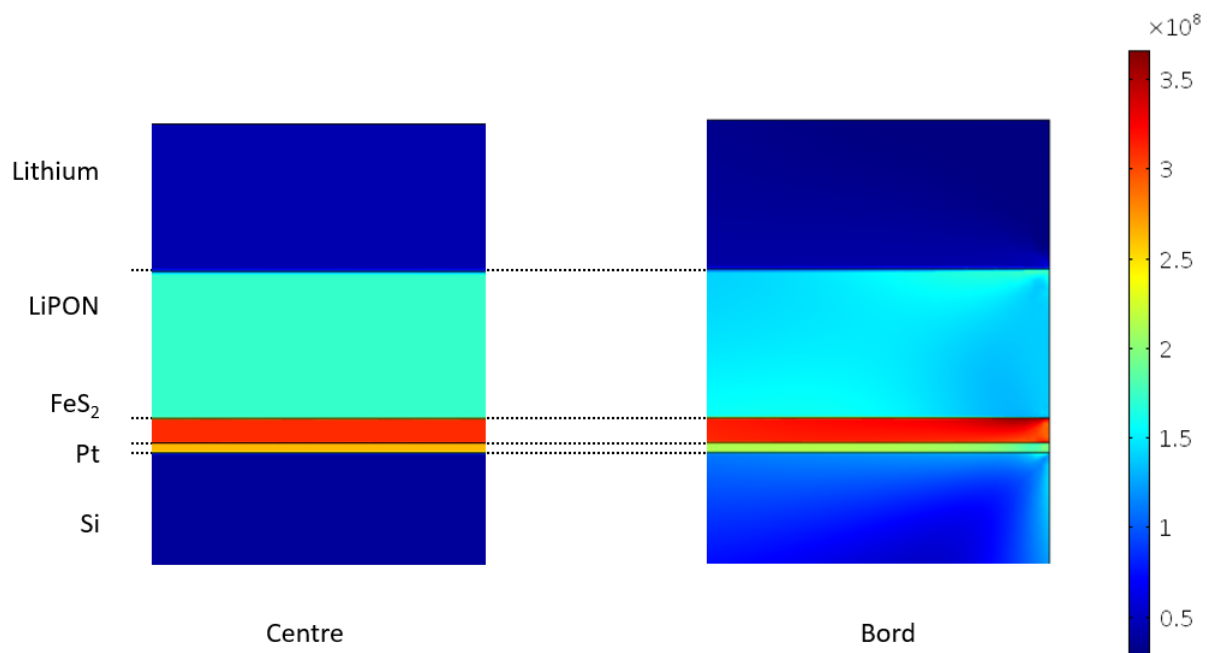


Figure 0.3 : Contrainte de von Mises obtenue au centre et en bordure d'empilement (en Pa)

Afin de caractériser plus en détail l'état de contraintes du film de pyrite, les contraintes selon la largeur (σ_{xx}) et selon l'épaisseur (σ_{yy}) ont été calculées au centre de la couche, avec des valeurs de respectivement 0,24 et 0,35 GPa. Dans les deux cas, la valeur obtenue dans le tenseur des contraintes possède un signe négatif, traduisant une sollicitation en compression.

3.2. Étude paramétrique

Sous réserve de connaître les valeurs des différents paramètres thermomécaniques des matériaux, la simulation thermomécanique permet de réaliser rapidement des calculs sur divers empilements. Ainsi, l'évolution de la contrainte au centre de la couche de pyrite a été évaluée en faisant varier différents paramètres. D'une part, l'influence de l'épaisseur de la couche de pyrite a été étudiée, dans une gamme allant de 100 nm à 2 µm. D'autre part, l'effet du substrat a également été analysée, en variant son épaisseur (50 - 500 µm) et sa nature (silicium ou zircone). La zircone yttriée (YSZ, *Yttria Stabilized Zirconia*) a été étudiée car elle possède un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la pyrite (voir Tableau 0.1), ce qui pourrait potentiellement diminuer la contrainte dans la couche. Enfin, l'influence de la nature du collecteur de courant (or ou platine) a elle aussi été étudiée. L'or a été étudié car son caractère ductile est susceptible lui aussi de diminuer la contrainte dans la couche de pyrite.

Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur de la couche de pyrite ainsi que la nature et l'épaisseur du substrat ont été étudiées, en considérant un collecteur de courant en platine. La Figure 0.4 présente l'évolution de la contrainte au centre de la couche de pyrite en fonction des différents paramètres. Quelle que soit la nature du substrat, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de pyrite entraîne une diminution de la contrainte au centre de celle-ci, qui impose d'avantage sa dilatation au reste de l'empilement. En ce qui concerne la nature du substrat, la contrainte calculée au centre de la couche de pyrite est supérieure lorsque le substrat est en zircone. De plus, alors que la contrainte décroît avec la diminution de l'épaisseur du substrat de silicium, elle augmente lorsque l'épaisseur du substrat en zircone décroît.

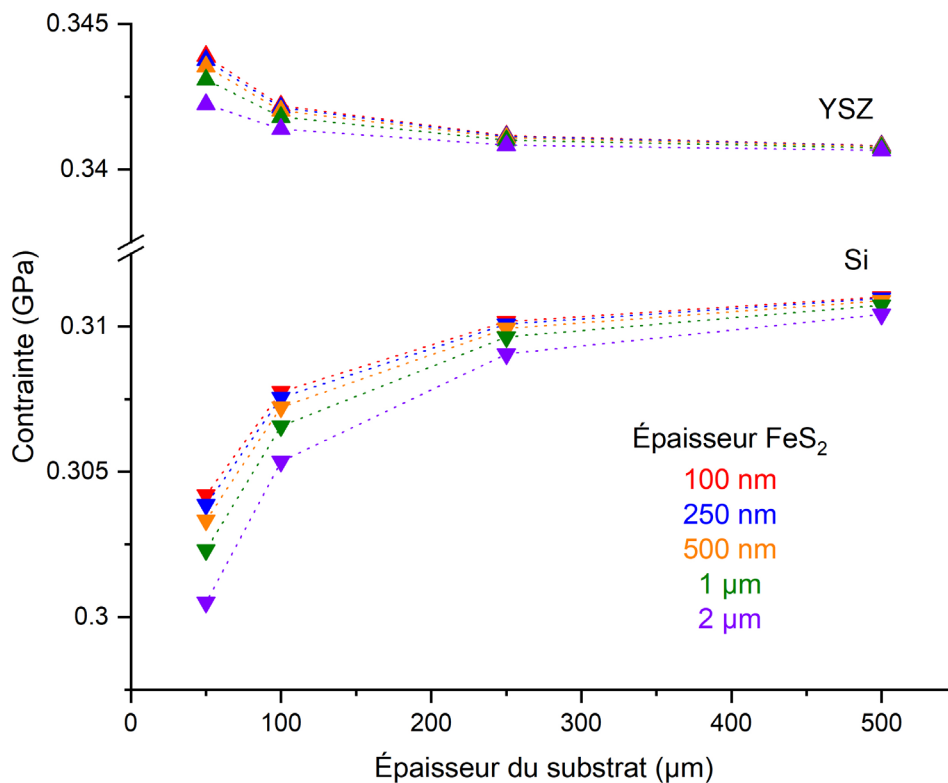


Figure 0.4 : Contrainte au centre de la couche de pyrite en fonction de son épaisseur, de la nature et de l'épaisseur du substrat

Afin de mieux comprendre cette différence de comportement, les composantes du tenseur des contraintes selon la largeur et selon l'épaisseur ont été extraites dans le cas d'un substrat en silicium ou en zircone (Figure 0.5). Quelle que soit la nature du substrat, la composante selon y est négative, traduisant une sollicitation en compression. Cette sollicitation diminue légèrement avec la diminution de l'épaisseur du substrat, celui-ci imposant moins sa dilatation à l'ensemble de l'empilement. La nature du substrat influe par contre grandement sur la sollicitation selon x . Pour le silicium, la valeur est négative et décroît avec l'épaisseur du substrat. A l'inverse, pour le substrat en zircone, la composante selon x est positive, traduisant une sollicitation en traction. Dans le cas du substrat en zircone, ces sollicitations simultanées en traction et en compression aboutissent à une contrainte équivalente de von Mises plus importante. Enfin, le dernier point à noter est lié à l'augmentation de la contrainte selon x avec la diminution de l'épaisseur du substrat en zircone. Ce comportement peut s'expliquer par les forts coefficients de dilatation thermique du LiPON et du lithium, qui imposent une traction à la couche de pyrite (sans ces deux couches, la contrainte selon x diminue avec l'épaisseur).

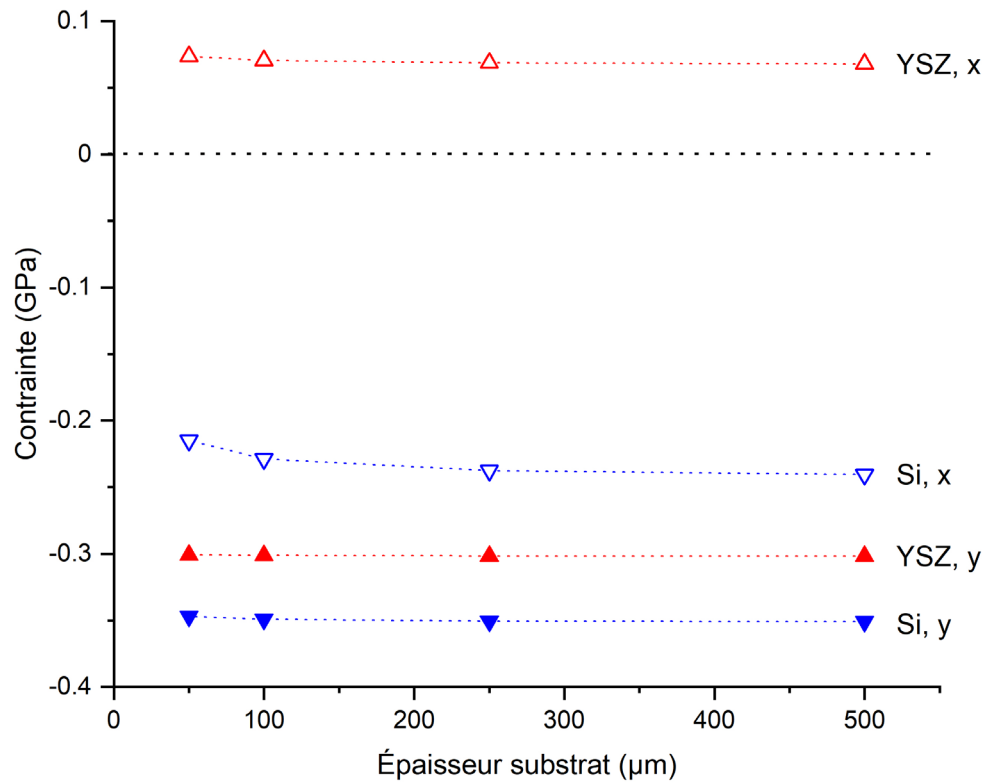


Figure 0.5 : Évolution des contraintes au centre de la couche de pyrite (500 nm) selon x et y dans le cas d'un substrat en silicium ou en zircone

Enfin, concernant la nature du collecteur de courant, différentes simulations ont été réalisées pour une couche mince de FeS₂ de 500 nm, un substrat en silicium ou en zircone de 50 à 500 µm d'épaisseur et un collecteur en or ou en platine. La différence relative obtenue entre Au et Pt sur la valeur de contrainte au centre de la couche de pyrite est donnée dans le Tableau 0.2.

Substrat (µm)		Différence relative Au/Pt
Si	500	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	250	$3,7 \cdot 10^{-5}$
	100	$7,1 \cdot 10^{-5}$
	50	$8,4 \cdot 10^{-5}$
YSZ	500	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	250	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	100	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	50	$7,2 \cdot 10^{-4}$

Tableau 0.2 : Différence relative obtenue sur la valeur de contrainte au centre de la couche de FeS₂ (500 nm) en considérant un collecteur de courant en or ou en platine

Indépendamment de la nature du substrat et de son épaisseur, la contrainte au centre de la couche de pyrite est systématiquement supérieure de quelques kPa pour le collecteur en or. Ceci peut être expliqué par deux phénomènes. D'une part, l'or est plus ductile que le platine, il est donc possible qu'il fasse moins barrière à la déformation engendrée par la dilatation du substrat. D'autre part, il est possible

que la contrainte interfaciale entre le collecteur et la pyrite soit plus importante dans le cas de l'or. Cette dernière est définie par la relation suivante :

$$\sigma_{int} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}} \quad (0.2)$$

avec E_i le module d'Young de chacun des deux matériaux, $\Delta\alpha$ la différence entre leurs deux coefficients de dilatation thermique et ΔT l'écart de température vis-à-vis de l'état de référence [264,265]. Les contraintes interfaciales entre la pyrite et l'or ou le platine ont ainsi été calculées à respectivement 38,8 et 3,53 MPa.

4. Conclusion

Cette première étude s'est focalisée sur la simulation thermomécanique d'un empilement tout solide $\text{FeS}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$. La contrainte engendrée par la dilatation de l'empilement complet entraîne une contrainte maximale au niveau de la couche de pyrite. Cependant, la contrainte étant très faible, cela ne devrait pas *a priori* entraîner une dégradation du film. L'étude paramétrique a mis en évidence que le remplacement du substrat de silicium par la zircone yttrée, possédant un coefficient de dilatation thermique plus proche de celui de la pyrite, ne permet pas de diminuer cette contrainte et a même tendance à l'augmenter. De même, le remplacement du collecteur en platine par de l'or, plus ductile, ne réduit pas la contrainte au centre de la couche de pyrite. Cette étude numérique permet une première approche de la réponse thermomécanique d'un empilement complet et permet une exploration rapide de l'évolution de celle-ci en fonction des matériaux utilisés. Il serait intéressant de poursuivre l'étude afin d'étudier la réponse thermomécanique de l'empilement à différents états de charge et comparer ces calculs à des résultats expérimentaux.

Références

- [1] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, M. Martin, Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces, Techniques de l'Ingénieur. (2009).
- [2] C. Buttay, D. Planson, B. Allard, D. Bergogne, P. Bevilacqua, C. Joubert, M. Lazar, C. Martin, H. Morel, D. Tournier, C. Raynaud, State of the art of high temperature power electronics, Materials Science and Engineering: B. 176 (2011) 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.10.003>.
- [3] J. Watson, G. Castro, A review of high-temperature electronics technology and applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 26 (2015) 9226–9235. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3459-4>.
- [4] M.-T.F. Rodrigues, G. Babu, H. Gullapalli, K. Kalaga, F.N. Sayed, K. Kato, J. Joyner, P.M. Ajayan, A materials perspective on Li-ion batteries at extreme temperatures, Nature Energy. 2 (2017) 17108–17121. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.108>.
- [5] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, C. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng, W. Shang, Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review, Progress in Natural Science: Materials International. 28 (2018) 653–666. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.11.002>.
- [6] D.R. Wright, N. Garcia-Araez, J.R. Owen, Review on high temperature secondary Li-ion batteries, Energy Procedia. 151 (2018) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.09.044>.
- [7] D.R. Linden, B. Thomas, Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, 2002.
- [8] R.A. Guidotti, P. Masset, Thermally activated (“thermal”) battery technology Part I: An overview, Journal of Power Sources. 161 (2006) 1443–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025>.
- [9] C.-H. Dustmann, Advances in ZEBRA batteries, Journal of Power Sources. 127 (2004) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.039>.
- [10] M.A. Carrillo Solano, M. Dussauze, P. Vinatier, L. Croguennec, E.I. Kamitsos, R. Hausbrand, W. Jaegermann, Phosphate structure and lithium environments in lithium phosphorus oxynitride amorphous thin films, Ionics. 22 (2016) 471–481. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1573-1>.
- [11] E.M.F. Vieira, J.F. Ribeiro, M.M. Silva, N.P. Barradas, E. Alves, A. Alves, M.R. Correia, L.M. Goncalves, Electrical insulation properties of RF-sputtered LiPON layers towards electrochemical stability of lithium batteries, Journal of Physics D: Applied Physics. 49 (2016) 485301–485310. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/48/485301>.
- [12] L. Li, X. Xue, S. Liu, H. Zhou, Thermally activated ionic conduction and local structure in solid LiPON thin films, Ionics. 23 (2017) 1451–1459. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1963-z>.
- [13] G. Nagasubramanian, D.H. Doughty, Electrical characterization of all-solid-state thin film batteries, Journal of Power Sources. 136 (2004) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.019>.
- [14] J.S. Van Sluytman, W.C. West, J.F. Whitacre, F.M. Alamgir, S.G. Greenbaum, Cycling-induced degradation of LiCoO₂ thin-film cathodes at elevated temperature, Electrochimica Acta. 51 (2006) 3001–3007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.032>.
- [15] C.-N. Li, J.-M. Yang, V. Krasnov, J. Arias, K.-W. Nieh, Phase Transformation of Nanocrystalline LiCoO₂ Cathode After High-Temperature Cycling, Electrochemical and Solid-State Letters. 11 (2008) A81–A83. <https://doi.org/10.1149/1.2888174>.
- [16] M. Ogawa, K. Yoshida, K. Harada, All-Solid-State Lithium Batteries with Wide Operating Temperature Range, SEI Technical Review. (2012) 88–90.
- [17] D. Li, Z. Ma, J. Xu, Y. Li, K. Xie, High temperature property of all-solid-state thin film lithium battery using LiPON electrolyte, Materials Letters. 134 (2014) 237–239. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.092>.
- [18] Z. Wang, J.Z. Lee, H.L. Xin, L. Han, N. Grillon, D. Guy-Bouyssou, E. Bouyssou, M. Proust, Y.S. Meng, Effects of cathode electrolyte interfacial (CEI) layer on long term cycling of all-solid-state thin-film

- batteries, *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.098>.
- [19] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, U. Vonsacken, Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 265–270. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90415-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90415-4).
- [20] M. Fingerle, R. Buchheit, S. Siculo, K. Albe, R. Hausbrand, Reaction and Space Charge Layer Formation at the LiCoO_2 -LiPON Interface: Insights on Defect Formation and Ion Energy Level Alignment by a Combined Surface Science-Simulation Approach, *Chemistry of Materials*. 29 (2017) 7675–7685. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00890>.
- [21] A. Uhart, J.B. Ledeuil, B. Pecquenard, F. Le Cras, M. Proust, H. Martinez, Nanoscale Chemical Characterization of Solid-State Microbattery Stacks by Means of Auger Spectroscopy and Ion-Milling Cross Section Preparation, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 33238–33249. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07270>.
- [22] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin*. 43 (2008) 1913–1942. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>.
- [23] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z.D. Deng, J. Xiao, Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review, *Journal of Power Sources*. 286 (2015) 330–345. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.164>.
- [24] P. Knauth, Inorganic solid Li ion conductors: An overview, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.022>.
- [25] E. Quartarone, P. Mustarelli, Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives, *Chemical Society Reviews*. 40 (2011) 2525–2540. <https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>.
- [26] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [27] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- [28] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>.
- [29] Y.-N. Zhou, M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *Journal of Power Sources*. 234 (2013) 310–332. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>.
- [30] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.B. Bates, Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics, *Journal of Power Sources*. 81–82 (1999) 27–32. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00202-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00202-X).
- [31] C.C. Liang, J. Epstein, G.H. Boyle, A High-Voltage, Solid-State Battery System, *Journal of The Electrochemical Society*. 116 (1969) 1452. <https://doi.org/10.1149/1.2411560>.
- [32] K. Miyauchi, K. Matsumoto, K. Kanehori, T. Kudo, New amorphous thin films of lithium ion conductive solid electrolyte, *Solid State Ionics*. 9–10 (1983) 1469–1472. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90197-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90197-2).
- [33] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell, *Solid State Ionics*. 9–10 (1983) 1445–1448. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90192-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90192-3).
- [34] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries, *Materials Science and Engineering: B*. 3 (1989) 19–23. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(89\)90173-6](https://doi.org/10.1016/0921-5107(89)90173-6).
- [35] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, Composite element comprising a titanium chalcogenide or oxychalcogenide as a positive electrode in a thin-layer electrochemical cell, brevet WO1990005387, 1990.

- [36] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, New amorphous titanium oxysulfides obtained in the form of thin films, *Thin Solid Films*. 205 (1991) 213–217. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90302-E](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90302-E).
- [37] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*. 53–56 (1992) 647–654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R).
- [38] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride, *Journal of The Electrochemical Society*. 144 (1997) 524–532. <https://doi.org/10.1149/1.1837443>.
- [39] E.G. Herbert, W.E. Tenhaeff, N.J. Dudney, G.M. Pharr, Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.068>.
- [40] A.S. Westover, N.J. Dudney, R.L. Sacchi, S. Kalnaus, Deposition and Confinement of Li Metal along an Artificial Lipon–Lipon Interface, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 651–655. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b02542>.
- [41] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, R.A. Zuhr, Thin-film rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*. 54 (1995) 58–62. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A).
- [42] E.J. Jeon, Y.W. Shin, S.C. Nam, W.I. Cho, Y.S. Yoon, Characterization of All-Solid-State Thin-Film Batteries with V_2O_5 Thin-Film Cathodes Using Ex Situ and In Situ Processes, *Journal of The Electrochemical Society*. 148 (2001) A318–A322. <https://doi.org/10.1149/1.1354609>.
- [43] A. Gies, Synthèse et caractérisation de couches minces de V_2O_5 dope ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2005.
- [44] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, R. Salot, Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries, *Journal of The Electrochemical Society*. 156 (2009) A763–A767. <https://doi.org/10.1149/1.3170922>.
- [45] N.J. Dudney, Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Materials Science and Engineering: B*. 116 (2005) 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.05.045>.
- [46] S. Tintignac, Étude structurale et électrochimique de films de $LiCoO_2$ préparés par pulvérisation cathodique : application aux microaccumulateurs tout solide, Thèse de l'Université Paris-Est, 2008.
- [47] H. Porthault, Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positive $LiCoO_2$ pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique, Thèse de l'Université de Paris Sud XI, 2011.
- [48] F. Michalak, K. von Rottkay, T. Richardson, J. Slack, M. Rubin, Electrochromic lithium nickel oxide thin films by RF-sputtering from a $LiNiO_2$ target, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 3085–3092. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00024-9).
- [49] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, Y.-S. Yoon, Fabrication of a Thin Film Battery Using a Rapid-Thermal-Annealed $LiNiO_2$ Cathode, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 5 (2002) A252–A255. <https://doi.org/10.1149/1.1510323>.
- [50] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, An amorphous $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 5780–5783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.040>.
- [51] J. Hong, C. Wang, N.J. Dudney, M.J. Lance, Characterization and Performance of $LiFePO_4$ Thin-Film Cathodes Prepared with Radio-Frequency Magnetron-Sputter Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*. 154 (2007) A805. <https://doi.org/10.1149/1.2746804>.
- [52] Y. Iriyama, M. Yokoyama, C. Yada, S.-K. Jeong, I. Yamada, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, Preparation of $LiFePO_4$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition and Their Electrochemical Properties, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 7 (2004) A340. <https://doi.org/10.1149/1.1795052>.
- [53] F. Sauvage, E. Baudrin, L. Gengembre, J. Tarascon, Effect of texture on the electrochemical properties of $LiFePO_4$ thin films, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1869–1876. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.012>.

- [54] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3203–3213. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>.
- [55] B. Laïk, I. Ressejac, C. Venet, J.-P. Pereira-Ramos, Comparative study of electrochemical performance of commercial solid-state thin film Li microbatteries, *Thin Solid Films*. 649 (2018) 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.033>.
- [56] Julien, Mauger, Hussain, Sputtered LiCoO₂ Cathode Materials for All-solid-state Thin-film Lithium Microbatteries, *Materials*. 12 (2019) 2687. <https://doi.org/10.3390/ma12172687>.
- [57] M. Ménétrier, I. Saadoun, S. Levasseur, C. Delmas, The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO₂: electronic properties and ⁷Li NMR study, *Journal of Materials Chemistry*. 9 (1999) 1135–1140. <https://doi.org/10.1039/a900016j>.
- [58] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, P.H.L. Notten, Influence of Diffusion Plane Orientation on Electrochemical Properties of Thin Film LiCoO₂ Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*. 149 (2002) A699–A709. <https://doi.org/10.1149/1.1471543>.
- [59] H. Xia, L. Lu, Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO₂ thin films prepared by PLD, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 7014–7021. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.019>.
- [60] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.051>.
- [61] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 59. <https://doi.org/10.1149/1.1393157>.
- [62] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates, “Lithium-Free” Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode, *Journal of The Electrochemical Society*. 147 (2000) 517–523. <https://doi.org/10.1149/1.1393226>.
- [63] J. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 33–45. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1).
- [64] F. Ferreira Gomes, Caractérisation électrochimique de microbatteries, Thèse de l’Université Paris Saclay, 2018.
- [65] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, Three-Dimensional Battery Architectures, *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4463–4492. <https://doi.org/10.1021/cr020740l>.
- [66] D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. Strauss, S. Menkin, E. Peled, Advanced materials for the 3D microbattery, *Journal of Power Sources*. 153 (2006) 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.029>.
- [67] P.H.L. Notten, F. Roozeboom, R.A.H. Niessen, L. Baggetto, 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4564–4567. <https://doi.org/10.1002/adma.200702398>.
- [68] S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat, Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries, *Journal of Power Sources*. 286 (2015) 25–46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.133>.
- [69] M. Choi, Y. Sui, I.H. Lee, R. Meredith, Y. Ma, G. Kim, D. Blaauw, Y.B. Gianchandani, T. Li, Autonomous Microsystems for Downhole Applications: Design Challenges, Current State, and Initial Test Results, *Sensors (Basel)*. 17 (2017). <https://doi.org/10.3390/s17102190>.
- [70] M. Ogawa, R. Kanda, K. Yoshida, T. Uemura, K. Harada, High-capacity thin film lithium batteries with sulfide solid electrolytes, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 487–490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.086>.
- [71] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, J. Ubrig, Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process, *Applied Surface Science*. 256 (2009) S54–S57. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.086>.
- [72] H. Lee, K.Y. Lim, K.-B. Kim, J.-W. Yu, W.K. Choi, J.-W. Choi, Hybrid Thin-Film Encapsulation for All-Solid-State Thin-Film Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2020) acsami.9b20471. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20471>.

- [73] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, J. Perichon, N. Baffier, Low-temperature cobalt oxide as rechargeable cathodic material for lithium batteries, *Journal of Power Sources*. 54 (1995) 373–377. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02105-C](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02105-C).
- [74] Y. Kan, Y. Hu, Y. Ren, J. Bareño, I. Bloom, Y.-K. Sun, K. Amine, Z. Chen, Differentiating allotropic $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$: A structural and electrochemical study, *Journal of Power Sources*. 271 (2014) 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.178>.
- [75] J.N. Reimers, J.R. Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 , *Journal of The Electrochemical Society*. 139 (1992) 2091–2097. <https://doi.org/10.1149/1.2221184>.
- [76] T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *Journal of The Electrochemical Society*. 141 (1994) 2972. <https://doi.org/10.1149/1.2059267>.
- [77] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Structural classification and properties of the layered oxides, *Physica B+C*. 99 (1980) 81–85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4).
- [78] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas, Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT- LiCoO_2 : electrochemical, electronic properties and ^7Li NMR studies, *Solid State Ionics*. 128 (2000) 11–24. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00335-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00335-5).
- [79] C.A. Marianetti, G. Kotliar, G. Ceder, A first-order Mott transition in Li_xCoO_2 , *Nature Materials*. 3 (2004) 627–631. <https://doi.org/10.1038/nmat1178>.
- [80] M. Duffiet, Compréhension des mécanismes structuraux limitant les performances de LiCoO_2 à haut potentiel dans des batteries Li-ion et optimisations des matériaux par dopage Al, Thèse de l'Université de Bordeaux, 2019.
- [81] S. Levasseur, Contribution à l'étude des phases $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion : Effets combinés de la surstoechiométrie en lithium et de la substitution ($\text{M}=\text{Ni},\text{Mg}$), Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2001.
- [82] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, CoO_2 , The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution, *Journal of The Electrochemical Society*. 143 (1996) 1114–1123. <https://doi.org/10.1149/1.1836594>.
- [83] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1179–1184. <https://doi.org/10.1149/1.1837569>.
- [84] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, N. Baffier, The structure of low temperature crystallized LiCoO_2 , *Solid State Ionics*. 80 (1995) 111–118. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00117-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00117-0).
- [85] W.L. Roth, The magnetic structure of Co_3O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 25 (1964) 1–10. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8).
- [86] W.L. Smith, A.D. Hobson, The structure of cobalt oxide, Co_3O_4 , *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 29 (1973) 362–363. <https://doi.org/10.1107/S0567740873002505>.
- [87] Y. Jugnet, T.M. Duc, Structure électronique des oxydes de cobalt CoO et Co_3O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 40 (1979) 29–37. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90091-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90091-X).
- [88] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, J.-M. Tarascon, The Electrochemical Reduction of Co_3O_4 in a Lithium Cell, *Journal of The Electrochemical Society*. 149 (2002) A234. <https://doi.org/10.1149/1.1435358>.
- [89] A. Manthiram, S. Choi, Comparison of the layered-spinel-like phase transition in $\text{Li}_{0.5}\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni) cathodes, in: *Rechargeable Lithium Batteries*, Electrochemical Society Proceedings, 2000: pp. 24–32.
- [90] Y. Baba, S. Okada, J.-I. Yamaki, Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery, *Solid State Ionics*. 148 (2002) 311–316. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00067-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00067-X).
- [91] Y.-B. He, Z.-Y. Tang, Q.-S. Song, H. Xie, Q. Xu, Y.-G. Liu, G.-W. Ling, The thermal stability of fully charged and discharged LiCoO_2 cathode and graphite anode in nitrogen and air atmospheres, *Thermochimica Acta*. 480 (2008) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.09.019>.

- [92] J. Geder, H.E. Hoster, A. Jossen, J. Garche, D.Y.W. Yu, Impact of active material surface area on thermal stability of LiCoO_2 cathode, *Journal of Power Sources*. 257 (2014) 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.116>.
- [93] Z. Zhang, D. Fouchard, J.R. Rea, Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 70 (1998) 16–20. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02611-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02611-6).
- [94] D.D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J.R. Dahn, A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes, *Journal of Power Sources*. 108 (2002) 8–14. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01013-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01013-8).
- [95] J. Yamaki, Y. Baba, N. Katayama, H. Takatsuji, M. Egashira, S. Okada, Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode, *Journal of Power Sources*. 119–121 (2003) 789–793. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00254-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00254-4).
- [96] A. Veluchamy, C.-H. Doh, D.-H. Kim, J.-H. Lee, H.-M. Shin, B.-S. Jin, H.-S. Kim, S.-I. Moon, Thermal analysis of Li_xCoO_2 cathode material of lithium ion battery, *Journal of Power Sources*. 189 (2009) 855–858. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.090>.
- [97] T. Yi, M. Kombolias, H. Gabrisch, Investigation of Li_xCoO_2 Phases Produced by Heat Treatment of Delithiated LiCoO_2 Powders, in: *ECS Transactions*, 2007: pp. 145–151. <https://doi.org/10.1149/1.2795116>.
- [98] S. Choi, A. Manthiram, Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo_2O_4 Spinel Cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*. 149 (2002) A162–A166. <https://doi.org/10.1149/1.1431574>.
- [99] S.H. Lee, J.-M. Jung, J.H. Ok, C.-H. Park, Thermal studies of charged cathode material (Li_xCoO_2) with temperature-programmed decomposition-mass spectrometry, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 5049–5051. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.064>.
- [100] D. Mohanty, H. Gabrisch, Comparison of magnetic properties in Li_xCoO_2 and its decomposition products LiCo_2O_4 and Co_3O_4 , *Solid State Ionics*. 194 (2011) 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.05.005>.
- [101] H. Gabrisch, M. Kombolias, D. Mohanty, Thermal decomposition of Li_xCoO_2 monitored by electron energy loss spectroscopy and magnetic susceptibility measurements, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.12.007>.
- [102] A. Van der Ven, G. Ceder, Electrochemical properties of spinel Li_xCoO_2 : A first-principles investigation, *Physical Review B*. 59 (1999) 742–749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.742>.
- [103] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials, *Chemistry of Materials*. 19 (2007) 543–552. <https://doi.org/10.1021/cm0620943>.
- [104] G. Ceder, A. Van der Ven, Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles, *Electrochimica Acta*. 45 (1999) 131–150. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00199-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00199-1).
- [105] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D.R. Sadoway, Y.M. Chiang, TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO_2 Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*. 146 (1999) 473–480. <https://doi.org/10.1149/1.1391631>.
- [106] H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, Reversible and irreversible phase transformation in Li_xCoO_2 , in: *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion*, *Electrochemical Society Proceedings*, 2003: pp. 347–352.
- [107] H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, A transmission electron microscopy study of cycled LiCoO_2 , *Journal of Power Sources*. 119–121 (2003) 674–679. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00234-9).
- [108] C. Wolverton, A. Zunger, Prediction of Li Intercalation and Battery Voltages in Layered vs. Cubic Li_xCoO_2 , *Journal of The Electrochemical Society*. 145 (1998) 2424–2431. <https://doi.org/10.1149/1.1838653>.
- [109] J. Reed, G. Ceder, Role of Electronic Structure in the Susceptibility of Metastable Transition-Metal Oxide Structures to Transformation, *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4513–4534. <https://doi.org/10.1021/cr020733x>.

- [110] S. Choi, A. Manthiram, Factors Influencing the Layered to Spinel-like Phase Transition in Layered Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1157. <https://doi.org/10.1149/1.1497171>.
- [111] R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries, *Chemical Reviews*. 110 (2010) 1278–1319. <https://doi.org/10.1021/cr800344k>.
- [112] W.-Y. Shieh, T.-C. Chang, S.-K. Yen, Electrochemical Synthesis of Lithium Dicobalt Tetraoxide for Thin Film Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*. 160 (2013) A1128–A1133. <https://doi.org/10.1149/2.048308jes>.
- [113] B. Fleutot, Amélioration des performances des microbatteries au lithium, corrélation entre la structure locale et la conduction ionique d'électrolytes solides amorphes, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2010.
- [114] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances, *Solid State Ionics*. 206 (2012) 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.009>.
- [115] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance, *Solid State Ionics*. 186 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.01.006>.
- [116] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.10.021>.
- [117] S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker, W. Jaegermann, Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6911–6914. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.022>.
- [118] P.D. Mani, S. Saraf, V. Singh, M. Real-Robert, A. Vijayakumar, S.J. Duranceau, S. Seal, K.R. Coffey, Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films, *Solid State Ionics*. 287 (2016) 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.046>.
- [119] A. Sepúlveda, F. Criscuolo, B. Put, P.M. Vereecken, Effect of high temperature LiPON electrolyte in all solid state batteries, *Solid State Ionics*. 337 (2019) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.023>.
- [120] C. Fang, X. Wang, Y.S. Meng, Key Issues Hindering a Practical Lithium-Metal Anode, *Trends in Chemistry*. 1 (2019) 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.015>.
- [121] U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J.R. Dahn, Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*. 54 (1995) 240–245. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02076-F](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02076-F).
- [122] H. Okamoto, Li-Si (Lithium-Silicon), *J. Phase Equilib. Diffus.* 30 (2009) 118–119. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9431-8>.
- [123] Y.-S. Park, S.-M. Lee, Thermal Stability of Lithiated Silicon Anodes with Electrolyte, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 32 (2011) 145–148. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2011.32.1.145>.
- [124] M. Ulldemolins, Étude du silicium et du germanium sous forme de couche mince en tant qu'électrode négative de (micro)accumulateur lithium-ion, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2013.
- [125] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, W. Jaegermann, Investigation of the solid-state electrolyte/cathode LiPON/LiCoO₂ interface by photoelectron spectroscopy, *Ionics*. 16 (2010) 769–775. <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0479-1>.
- [126] R. Hausbrand, A. Schwöbel, W. Jaegermann, M. Motzko, D. Enslin, Surface and Interface Analysis of LiCoO₂ and LiPON Thin Films by Photoemission: Implications for Li-Ion Batteries, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 229 (2015). <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0664>.
- [127] F.S. Gittleson, F. El Gabaly, Non-Faradaic Li⁺ Migration and Chemical Coordination across Solid-State Battery Interfaces, *Nano Letters*. 17 (2017) 6974–6982. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03498>.

- [128] K. Leung, A.J. Pearse, A.A. Talin, E.J. Fuller, G.W. Rubloff, N.A. Modine, Kinetics-Controlled Degradation Reactions at Crystalline LiPON/Li_xCoO₂ and Crystalline LiPON/Li-Metal Interfaces, *ChemSusChem*. 11 (2018) 1956–1969. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800027>.
- [129] P. Morin, Etude des propriétés d'électrolytes solides et d'interfaces dans les microbatteries tout solide : Cas du LiPON et des électrolytes soufrés, Thèse de la Communauté Université Grenoble Alpes, 2019.
- [130] Z. Wang, D. Santhanagopalan, W. Zhang, F. Wang, H.L. Xin, K. He, J. Li, N. Dudney, Y.S. Meng, In Situ STEM-EELS Observation of Nanoscale Interfacial Phenomena in All-Solid-State Batteries, *Nano Letters*. 16 (2016) 3760–3767. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01119>.
- [131] Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, K. Kikuchi, Charge-Transfer Reaction at the Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte/Lithium Manganese Oxide Thin-Film Interface and Its Stability on Cycling, *Journal of The Electrochemical Society*. 153 (2006) A821–A825. <https://doi.org/10.1149/1.2178647>.
- [132] K.H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C.A.J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi, Characterization of the interface between LiCoO₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 764–767. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.073>.
- [133] A.M. Glass, K. Nassau, Lithium ion conduction in rapidly quenched Li₂O-Al₂O₃, Li₂O-Ga₂O₃, and Li₂O-Bi₂O₃ glasses, *Journal of Applied Physics*. 51 (1980) 3756–3761. <https://doi.org/10.1063/1.328164>.
- [134] N.D. Lepley, N.A.W. Holzwarth, Y.A. Du, Structures, Li⁺ mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes Li₃PS₄ and Li₃PO₄ from first principles, *Physical Review B*. 88 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104103>.
- [135] A. Schwöbel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission, *Solid State Ionics*. 273 (2015) 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.017>.
- [136] S. Siculo, M. Fingerle, R. Hausbrand, K. Albe, Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined Density Functional Theory and spectroscopic study, *Journal of Power Sources*. 354 (2017) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.005>.
- [137] W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder, Interface Stability in Solid-State Batteries, *Chemistry of Materials*. 28 (2016) 266–273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>.
- [138] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*. 4 (2016) 3253–3266. <https://doi.org/10.1039/C5TA08574H>.
- [139] E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S.C. Nam, S. Cho, Investigation of interfacial resistance between LiCoO₂ cathode and LiPON electrolyte in the thin film battery, *Journal of Power Sources*. 159 (2006) 223–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.042>.
- [140] J. Sastre, X. Chen, A. Aribia, A.N. Tiwari, Y.E. Romanyuk, Fast Charge Transfer across the Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte/LiCoO₂ Cathode Interface Enabled by an Interphase-Engineered All-Thin-Film Architecture, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 36196–36207. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09777>.
- [141] E. Antolini, M. Ferretti, Synthesis and Thermal Stability of LiCoO₂, *Journal of Solid State Chemistry*. 117 (1995) 1–7. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1238>.
- [142] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*. 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [143] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, Raman study of layered rock-salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation, *Journal of Raman Spectroscopy*. 28 (1997) 613–617. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199708\)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199708)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T).
- [144] C. Julien, M. Massot, Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 4 (2002) 4226–4235. <https://doi.org/10.1039/b203361e>.

- [145] W. Huang, R. Frech, Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}$ or Ti), *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 395–400. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00158-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00158-0).
- [146] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, J.P. Pereira-Ramos, Raman evidence of the formation of LT- LiCoO_2 thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C, *Applied Surface Science*. 225 (2004) 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.026>.
- [147] M. Ménétrier, D. Carlier, M. Blangero, C. Delmas, On “Really” Stoichiometric LiCoO_2 , *Electrochemical and Solid-State Letters*. 11 (2008) A179–A182. <https://doi.org/10.1149/1.2968953>.
- [148] S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau, C. Delmas, Oxygen Vacancies and Intermediate Spin Trivalent Cobalt Ions in Lithium-Overstoichiometric LiCoO_2 , *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 348–354. <https://doi.org/10.1021/cm021279g>.
- [149] M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, A. Wattiaux, L. Fournès, C. Delmas, Iron Substitution in Lithium-Overstoichiometric “ $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ ”: Combined ^{57}Fe Mössbauer and ^7Li NMR Spectroscopies Studies, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 4653–4659. <https://doi.org/10.1021/cm0504384>.
- [150] D. Carlier, J.-H. Cheng, C.-J. Pan, M. Ménétrier, C. Delmas, B.-J. Hwang, DFT+U Calculations and XAS Study: Further Confirmation of the Presence of CoO_5 Square-Based Pyramids with IS-Co^{3+} in Li-Overstoichiometric LiCoO_2 , *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 26493–26500. <https://doi.org/10.1021/jp409850q>.
- [151] N. Kumagai, J.-M. Kim, Overlithiated $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_z\text{Co}_{1-2z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ as Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, in: *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*, Wiley VCH, 2009.
- [152] S. Choi, A. Manthiram, Chemical Synthesis and Properties of Spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{4-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry*. 164 (2002) 332–338. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9480>.
- [153] A.R. Wizansky, P.E. Rauch, F.J. Disalvo, Powerful oxidizing agents for the oxidative deintercalation of lithium from transition-metal oxides, *Journal of Solid State Chemistry*. 81 (1989) 203–207. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90007-8).
- [154] K. Miyoshi, C. Iwai, H. Kondo, M. Miura, S. Nishigori, J. Takeuchi, Magnetic and electronic properties of Li_xCoO_2 single crystals, *Physical Review B*. 82 (2010) 075113–075119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.075113>.
- [155] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [156] T. Nishi, H. Nakai, A. Kita, Visualization of the State-of-Charge Distribution in a LiCoO_2 Cathode by In Situ Raman Imaging, *Journal of the Electrochemical Society*. 160 (2013) A1785–A1788. <https://doi.org/10.1149/2.061310jes>.
- [157] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 Investigated by XPS, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 583–590. <https://doi.org/10.1021/cm702546s>.
- [158] Y. Furushima, C. Yanagisawa, T. Nakagawa, Y. Aoki, N. Muraki, Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO_2 , *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 2260–2263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.076>.
- [159] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov, The Raman spectra of Co_3O_4 , *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 21 (1988) L199–L201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>.
- [160] J. Preudhomme, P. Tarte, Infrared studies of spinels-III: The normal II-III spinels, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 27 (1971) 1817–1835. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80235-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80235-0).
- [161] H.D. Lutz, J. Himmrich, H. Haeuseler, Lattice Vibration Spectra. LX. Lattice Dynamical Calculations on Spinel Type MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Cd), *Zeitschrift Für Naturforschung A*. 45 (1990) 893–902. <https://doi.org/10.1515/zna-1990-0710>.

- [162] M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ and $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ and 0.30), *Chem. Mater.* 15 (2003) 4476–4483. <https://doi.org/10.1021/cm030059f>.
- [163] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen.* 26 (1918) 98–100.
- [164] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J Appl Crystallogr.* 11 (1978) 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [165] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas, New Spinel Cobalt Oxides, Potential Conductive Additives for the Positive Electrode of Ni-MH Batteries, *Chemistry of Materials.* 18 (2006) 5840–5851. <https://doi.org/10.1021/cm060175t>.
- [166] E. Antolini, Formation of lithium-cobalt spinel oxide ($\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) by solid-state reaction of a Li_2CO_3 - Co_3O_4 powder mixture, *Materials Research Bulletin.* 32 (1997) 9–14. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00166-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00166-3).
- [167] D. Pyke, K.K. Mallick, R. Reynolds, A.K. Bhattacharya, Surface and bulk phases in substituted cobalt oxide spinels, *Journal of Materials Chemistry.* 8 (1998) 1095–1098. <https://doi.org/10.1039/a707092f>.
- [168] N.K. Appandairajan, B. Viswanathan, J. Gopalakrishnan, Lithium-substituted cobalt oxide spinels $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; 0 \leq x \leq 0.4$), *Journal of Solid State Chemistry.* 40 (1981) 117–121. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90369-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90369-8).
- [169] E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Angelov, Doping of Co_3O_4 with lithium by a solid-state reaction in air I. Oxidation degree and coordination of cations, *Materials Chemistry and Physics.* 25 (1990) 351–360. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(90\)90124-S](https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90124-S).
- [170] S. Angelov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Atanasov, Bulk defects in Co_3O_4 , pure and slightly doped with lithium, revealed by EPR of the tetrahedral Co^{2+} ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 51 (1990) 1157–1161. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90095-W](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90095-W).
- [171] E. Zhecheva, R. Stoyanova, Low-temperature preparation of a lithium-cobalt spinel ($\text{Li}_{0.35}\text{Co}_{2.65}\text{O}_4$) by thermal decomposition of CoOOH in a LiNO_3 melt, *Materials Research Bulletin.* 26 (1991) 1315–1322. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90147-E](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90147-E).
- [172] F. Xing, S. Ma, L. Zhang, Anisotropic Atomic Mobilities of Layer-Structured $\text{O}_3 \text{Li}_x\text{CoO}_2$ Cathodes and Their Applications in Optimization of Battery Performance, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 10832–10844. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01946>.
- [173] S. Sharifi-Asl, F.A. Soto, A. Nie, Y. Yuan, H. Asayesh-Ardakani, T. Foroozan, V. Yurkiv, B. Song, F. Mashayek, R.F. Klie, K. Amine, J. Lu, P.B. Balbuena, R. Shahbazian-Yassar, Facet-Dependent Thermal Instability in LiCoO_2 , *Nano Letters.* 17 (2017) 2165–2171. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04502>.
- [174] A.K. Galwey, M.E. Brown, Chapter 3 Kinetic models for solid state reactions, in: *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Elsevier, 1999: pp. 75–115. [https://doi.org/10.1016/S0167-6881\(99\)80004-4](https://doi.org/10.1016/S0167-6881(99)80004-4).
- [175] A. Khawam, D.R. Flanagan, Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective, *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 95 (2006) 472–498. <https://doi.org/10.1002/jps.20559>.
- [176] A. Khawam, D.R. Flanagan, Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>.
- [177] J. Yamaki, Y. Shinjo, T. Doi, S. Okada, The Rate Equation for Oxygen Evolution by Decomposition of Li_xCoO_2 at Elevated Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1648–A1654. <https://doi.org/10.1149/2.0621410jes>.
- [178] Q.S. Wang, J.H. Sun, C.H. Chen, X.M. Zhou, Thermal properties and kinetics study of charged LiCoO_2 by TG and C80 methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 92 (2008) 563–566. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8289-z>.

-
- [179] S. Vyazovkin, Computational aspects of kinetic analysis., *Thermochimica Acta*. 355 (2000) 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00445-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00445-7).
- [180] A.K. Galwey, What is meant by the term ‘variable activation energy’ when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crystolysis reactions)?, *Thermochimica Acta*. 397 (2003) 249–268. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00271-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00271-X).
- [181] A.K. Galwey, What theoretical and/or chemical significance is to be attached to the magnitude of an activation energy determined for a solid-state decomposition?, *J Therm Anal Calorim*. 86 (2006) 267–286. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7157-y>.
- [182] E.B. Isaacs, C.A. Marianetti, Compositional phase stability of correlated electron materials within DFT + DMFT, *Phys. Rev. B*. 102 (2020) 045146. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.045146>.
- [183] M. Hirooka, T. Sekiya, Y. Omomo, M. Yamada, H. Katayama, T. Okumura, Y. Yamada, K. Ariyoshi, Degradation mechanism of LiCoO₂ under float charge conditions and high temperatures, *Electrochimica Acta*. 320 (2019) 134596. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134596>.
- [184] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*. 201 (1964) 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>.
- [185] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II., *J. Polym. Sci. B Polym. Lett*. 3 (1965) 917–920. <https://doi.org/10.1002/pol.1965.110031106>.
- [186] E. Zhecheva, R. Stayanova, Li_{1-x-y}H_yCoO₂: Metastable Layered Phases Obtained by Acid Digestion of LiCoO₂ (O3), *Journal of Solid State Chemistry*. 109 (1994) 47–52. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1069>.
- [187] N. Koga, J.M. Criado, Influence of the particle size distribution on the CRTA curves for the solid-state reactions of interface shrinkage type, *Journal of Thermal Analysis*. 49 (1997) 1477–1484. <https://doi.org/10.1007/BF01983706>.
- [188] N. Koga, J.M. Criado, Kinetic Analyses of Solid-State Reactions with a Particle-Size Distribution, *Journal of the American Ceramic Society*. 81 (1998) 2901–2909. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02712.x>.
- [189] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, H. Moriwake, Atomic Level Investigations of Lithium Ion Battery Cathode Materials, *J. Phys. Soc. Jpn*. 79 (2010) 59–64. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.79SA.59>.
- [190] E. Lee, K.-R. Lee, B.-J. Lee, An interatomic potential for the Li-Co-O ternary system, *Computational Materials Science*. 142 (2018) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.10.010>.
- [191] C.-H. Lu, P.-Y. Yeh, W.-T. Hsu, Non-isothermal reaction kinetics of lithium cobalt oxide, *Journal of Alloys and Compounds*. 476 (2009) 749–754. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.102>.
- [192] K. Ariyoshi, K. Yuzawa, Y. Yamada, Reaction Mechanism and Kinetic Analysis of the Solid-State Reaction to Synthesize Single-Phase Li₂Co₂O₄ Spinel, *J. Phys. Chem. C*. (2020) acs.jpcc.0c01115. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01115>.
- [193] J.D. James, J.A. Spittle, S.G.R. Brown, R.W. Evans, A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures, *Measurement Science and Technology*. 12 (2001) R1–R15. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/201>.
- [194] M. Hunkel, H. Surm, M. Steinbacher, Chapter 3 Dilatometry, in: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier B.V, 2018: pp. 103–129.
- [195] E.J. Cheng, N.J. Taylor, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Elastic properties of lithium cobalt oxide (LiCoO₂), *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5 (2017) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.03.001>.
- [196] S.O. Dang, Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds for Lithium Ion Batteries, Thèse de RWTH Aachen University, 2015.
- [197] Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, J. Akimoto, Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO₂ single crystals, *Journal of Solid State Chemistry*. 180 (2007) 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.018>.
- [198] J. Graetz, A. Hightower, C.C. Ahn, R. Yazami, P. Rez, B. Fultz, Electronic Structure of Chemically-Delithiated LiCoO₂ Studied by Electron Energy-Loss Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 1286–1289. <https://doi.org/10.1021/jp0133283>.

- [199] A. Van der Ven, First Principles Investigation of the Thermodynamic and Kinetic Properties of Lithium Transition Metal Oxides, Thèse du Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [200] M. Aykol, S. Kim, C. Wolverton, van der Waals Interactions in Layered Lithium Cobalt Oxides, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 19053–19058. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06240>.
- [201] H.Y. Park, S.R. Lee, Y.J. Lee, B.W. Cho, W.I. Cho, Bias sputtering and characterization of LiCoO_2 thin film cathodes for thin film microbattery, *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2005) 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.024>.
- [202] R. Hausbrand, Electronic energy levels at Li-ion cathode–liquid electrolyte interfaces: Concepts, experimental insights, and perspectives, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 180902. <https://doi.org/10.1063/1.5143106>.
- [203] M.W. Swift, Y. Qi, First-Principles Prediction of Potentials and Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019) 167701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.167701>.
- [204] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P.A. Rolland, Further studies on the lithium phosphorus oxynitride solid electrolyte, *Materials Chemistry and Physics*. 123 (2010) 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.04.001>.
- [205] J.E. De Souza, S. Rojas De Souza, R. Gebhardt, S. Kmiec, A. Whale, S. Warthen Martin, LiPON and NaPON glasses: A study of the ammonolysis of lithium and sodium metaphosphate melts, *Int J Appl Glass Sci.* 11 (2020) 78–86. <https://doi.org/10.1111/ijag.13508>.
- [206] Y. Yoon, C. Park, J. Kim, D. Shin, The mixed former effect in lithium borophosphate oxynitride thin film electrolytes for all-solid-state micro-batteries, *Electrochimica Acta*. 111 (2013) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.053>.
- [207] N. Mascaraque, J.L.G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, An interpretation for the increase of ionic conductivity by nitrogen incorporation in LiPON oxynitride glasses, *Solid State Ionics*. 233 (2013) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.017>.
- [208] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B.K. Meyer, LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering, *Solid State Ionics*. 282 (2015) 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.022>.
- [209] A. Reyes Jiménez, R. Nölle, R. Wagner, J. Hüsker, M. Kolek, R. Schmuck, M. Winter, T. Placke, A step towards understanding the beneficial influence of a LiPON-based artificial SEI on silicon thin film anodes in lithium-ion batteries, *Nanoscale*. 10 (2018) 2128–2137. <https://doi.org/10.1039/C7NR06568J>.
- [210] V. Ramakrishnan, J. Kumar, M. Thirumavalavan, F.D. Gnanam, P. Ramasamy, Infrared and Raman studies on neodymium pentaphosphate and metaphosphates, *Pramana - J Phys.* 33 (1989) 659–665. <https://doi.org/10.1007/BF02845690>.
- [211] L.L. Velli, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Möncke, D. Ehrt, Structural investigation of metaphosphate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*. 46 (2005) 178–181.
- [212] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duday, C. Palacio, Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 396 (2010) 2725–2740. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3339-y>.
- [213] C. Dellen, H.-G. Gehrke, S. Möller, C.-L. Tsai, U. Breuer, S. Uhlenbruck, O. Guillon, M. Finsterbusch, M. Bram, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry study of lithium intercalation process in LiCoO_2 thin film, *Journal of Power Sources*. 321 (2016) 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.084>.
- [214] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment, *Journal of Power Sources*. 146 (2005) 745–748. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.073>.
- [215] S. Shiraki, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu, T. Hitosugi, Atomically Well-Ordered Structure at Solid Electrolyte and Electrode Interface Reduces the Interfacial Resistance, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10 (2018) 41732–41737. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08926>.

-
- [216] S.-W. Song, R.P. Reade, R. Kostecki, K.A. Striebel, Electrochemical Studies of the LiFePO_4 Thin Films Prepared with Pulsed Laser Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*. 153 (2006) A12–A19. <https://doi.org/10.1149/1.2128763>.
- [217] Z. Li, D. Zhang, F. Yang, Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO_4 as one promising cathode material, *Journal of Materials Science*. 44 (2009) 2435–2443. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3316-z>.
- [218] P.J. Masset, R.A. Guidotti, Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material, *Journal of Power Sources*. 177 (2008) 595–609. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>.
- [219] V. Pelé, F. Flamary-Mespoulie, B. Pecquenard, F. Le Cras, Perfect reversibility of the lithium insertion in FeS_2 : The combined effects of all-solid-state and thin film cell configurations, *Electrochemistry Communications*. 51 (2015) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.009>.
- [220] A. Madsen, Lithium iron sulphide as a positive electrode material for rechargeable lithium batteries, Thèse de Southampton University, 2013.
- [221] H. Qin, J. Jia, L. Lin, H. Ni, M. Wang, L. Meng, Pyrite FeS_2 nanostructures: Synthesis, properties and applications, *Materials Science and Engineering: B*. 236–237 (2018) 104–124. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.11.003>.
- [222] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, Q.C. Horn, Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS_2 Pyrite at Ambient Temperature, *Journal of The Electrochemical Society*. 149 (2002) A1547. <https://doi.org/10.1149/1.1516772>.
- [223] S.S. Zhang, The redox mechanism of FeS_2 in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 7689–7694. <https://doi.org/10.1039/C5TA00623F>.
- [224] V. Pelé, Nouveaux matériaux d’électrodes pour microbatteries au sodium, Thèse de l’Université Bordeaux, 2016.
- [225] F. Flamary-Mespoulie, Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d’électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium, Thèse de l’Université Bordeaux, 2016.
- [226] R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, C.H.W. Jones, R. Fong, J.R. Dahn, Crystal structure of Li_2FeS_2 , *Physical Review B*. 37 (1988) 3699–3702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.3699>.
- [227] R. Brec, A. Dugast, A. Le Mehauté, Chemical and electrochemical study of the Li_xFeS_2 cathodic system ($0 < x \leq 2$), *Materials Research Bulletin*. 15 (1980) 619–625. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90142-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90142-7).
- [228] A. Dugast, R. Brec, G. Ouvrard, J. Rouxel, Li_2FeS_2 , a cathodic material for lithium secondary battery, *Solid State Ionics*. 5 (1981) 375–378. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90271-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90271-X).
- [229] P. Gard, C. Sourisseau, G. Ouvrard, R. Brec, Infrared study of lithium intercalated phases in the Li_xFeS_2 system ($0 \leq x \leq 2$). Characterization of a new iron disulfide, *Solid State Ionics*. 20 (1986) 231–238. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90221-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90221-3).
- [230] A.G. Ritchie, P.G. Bowles, D.P. Scattergood, Lithium-ion/iron sulphide rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*. 136 (2004) 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.043>.
- [231] J. Barker, E. Kendrick, The electrochemical insertion and safety properties of the low-cost Li-ion active material, Li_2FeS_2 , *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6960–6963. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.051>.
- [232] R. Fong, J.R. Dahn, C.H.W. Jones, Electrochemistry of Pyrite-Based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3206. <https://doi.org/10.1149/1.2096426>.
- [233] C.J. Hansen, J.J. Zak, A.J. Martinolich, J.S. Ko, N.H. Bashian, F. Kaboudvand, A. Van der Ven, B.C. Melot, J. Nelson Weker, K.A. See, Multielectron, Cation and Anion Redox in Lithium-Rich Iron Sulfide Cathodes, *J. Am. Chem. Soc.* (2020). <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00909>.
- [234] I.C. Hoare, H.J. Hurst, W.I. Stuart, T.J. White, Thermal decomposition of pyrite. Kinetic analysis of thermogravimetric data by predictor–corrector numerical methods, *Journal of the Chemical*

- Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 84 (1988) 3071. <https://doi.org/10.1039/f19888403071>.
- [235] P.J. Masset, Thermal Stability of FeS₂ Cathode Material in “Thermal” Batteries: Effect of Dissolved Oxides in Molten Salt Electrolytes, *Zeitschrift Für Naturforschung A*. 63 (2008). <https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>.
- [236] H.D. Megaw, Crystal structure of double oxides of the perovskite type, *Proc. Phys. Soc.* 58 (1946) 133–152. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>.
- [237] E. Kendrick, A. Swiatek, E. Mcphee, J. Barker, Li₂FeS₂: A low-cost, high capacity and safe cathode material for lithium-ion batteries, *ECS Meeting Abstracts*. (2009). <https://doi.org/10.1149/MA2009-02/7/496>.
- [238] S.S. Zhang, D.T. Tran, Electrochemical verification of the redox mechanism of FeS₂ in a rechargeable lithium battery, *Electrochimica Acta*. 176 (2015) 784–789. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.096>.
- [239] 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, Solid State Enabled Reversible Four Electron Storage, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 120–127. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200267>.
- [240] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Fiechter, H. Tributsch, Electronic structure of FeS₂: The crucial role of electron-lattice interaction, *Physical Review B*. 57 (1998) 6350–6359. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.6350>.
- [241] J.-Y. Zhao, J.-M. Zhang, Modulating the Band Gap of the FeS₂ by O and Se Doping, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 19334–19340. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04568>.
- [242] L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec, J. Rouxel, Transition-metal dichalcogenides from disintercalation processes. Crystal structure determination and Mossbauer study of Li₂FeS₂ and its disintercalates Li_xFeS₂ (0.2 ≤ x ≤ 2), *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 4271–4281. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/27/007>.
- [243] R. Brec, E. Prouzet, G. Ouvrard, Redox processes in the Li_xFeS₂/Li electrochemical system studied through crystal, Mössbauer, and EXAFS analyses, *Journal of Power Sources*. 26 (1989) 325–332. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80142-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80142-9).
- [244] E.D. Grayfer, E.M. Pazhetnov, M.N. Kozlova, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, Anionic Redox Chemistry in Polysulfide Electrode Materials for Rechargeable Batteries, *ChemSusChem*. 10 (2017) 4805–4811. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701709>.
- [245] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Chapter 6: Potential Sweep Methods, in: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons Inc., New York, 2000: pp. 226–260.
- [246] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, Li⁺ Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 7717–7722. <https://doi.org/10.1021/jp970490q>.
- [247] J.S. Ko, M.B. Sassin, D.R. Rolison, J.W. Long, Deconvolving double-layer, pseudocapacitance, and battery-like charge-storage mechanisms in nanoscale LiMn₂O₄ at 3D carbon architectures, *Electrochimica Acta*. 275 (2018) 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.149>.
- [248] S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, C. Delacourt, Charge/Discharge Simulation of an All-Solid-State Thin-Film Battery Using a One-Dimensional Model, *Journal of The Electrochemical Society*. 159 (2012) A104–A115. <https://doi.org/10.1149/2.041202jes>.
- [249] N. N’Dri, M. Megahed, S.D. Fabre, Thermo-Mechanical Simulation of Solid Microbatteries, *ECS Transactions*. 40 (2012) 205–212. <https://doi.org/10.1149/1.4729104>.
- [250] P. Priimägi, H. Kasemägi, A. Aabloo, D. Brandell, V. Zadin, Thermal Simulations of Polymer Electrolyte 3D Li-Microbatteries, *Electrochimica Acta*. 244 (2017) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.055>.
- [251] D. Grazioli, V. Zadin, D. Brandell, A. Simone, Electrochemical-mechanical modeling of solid polymer electrolytes: Stress development and non-uniform electric current density in trench geometry microbatteries, *Electrochimica Acta*. 296 (2019) 1142–1162. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.146>.

-
- [252] R.S.B. Chrystall, Thermal expansion of iron pyrites, *Transactions of the Faraday Society*. 61 (1965) 1811. <https://doi.org/10.1039/tf9656101811>.
- [253] K. Horai, Thermal conductivity of rock-forming minerals, *Journal of Geophysical Research*. 76 (1971) 1278–1308. <https://doi.org/10.1029/JB076i005p01278>.
- [254] K. Midttømme, E. Roaldset, P. Aagaard, Thermal conductivity of selected claystones and mudstones from England, *Clay Minerals*. 33 (1998) 131–145. <https://doi.org/10.1180/000985598545327>.
- [255] M.L. Whitaker, W. Liu, L. Wang, B. Li, Acoustic velocities and elastic properties of pyrite (FeS_2) to 9.6 GPa, *Journal of Earth Science*. 21 (2010) 792–800. <https://doi.org/10.1007/s12583-010-0115-z>.
- [256] N. Benbattouche, G.A. Saunders, E.F. Lambson, W. Honle, The dependences of the elastic stiffness moduli and the Poisson ratio of natural iron pyrites FeS_2 upon pressure and temperature, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 22 (1989) 670–675. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/5/015>.
- [257] X. Wen, Y. Liang, P. Bai, B. Luo, T. Fang, L. Yue, T. An, W. Song, S. Zheng, First-principles calculations of the structural, elastic and thermodynamic properties of mackinawite (FeS) and pyrite (FeS_2), *Physica B: Condensed Matter*. 525 (2017) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.007>.
- [258] M.R. Reidmeyer, D.E. Day, Phosphorus oxynitride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 181 (1995) 201–214. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(94\)00511-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(94)00511-7).
- [259] F. Xu, L. Belliard, D. Fournier, E. Charron, J.-Y. Duquesne, S. Martin, C. Secouard, B. Perrin, Complete elastic characterization of lithium phosphorous oxynitride films using picosecond ultrasonics, *Thin Solid Films*. 548 (2013) 366–370. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.080>.
- [260] F. Cardarelli, *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 2nd édition, Springer-Verlag London, 2008.
- [261] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89ème édition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009.
- [262] D. Tromans, J.A. Meech, Fracture toughness and surface energies of minerals: theoretical estimates for oxides, sulphides, silicates and halides, *Minerals Engineering*. 15 (2002) 1027–1041. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00213-3).
- [263] R.F. Zhang, D. Legut, Z.H. Fu, S. Veprek, Q.F. Zhang, H.K. Mao, Mechanical strength and electronic instabilities in ultra-incompressible platinum dinitrides, *Phys. Rev. B*. 92 (2015) 104107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.104107>.
- [264] W. Boas, R.W.K. Honeycombe, The Plastic Deformation of Non-Cubic Metals by Heating and Cooling, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 186 (1946) 57–71. <https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0035>.
- [265] E.J. Cheng, K. Hong, N.J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Mechanical and physical properties of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC), *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 3213–3217. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.048>.

Microbatterie lithium(-ion) tout solide pour applications à haute température

Le développement de la microélectronique a conduit à l'émergence de capteurs capables de fonctionner à haute température (150 - 250 °C). Les sources d'énergie existantes (batteries conventionnelles, batteries ZEBRA etc.) sont peu ou pas du tout adaptées pour ce genre d'applications. L'utilisation du LiPON, électrolyte céramique stable jusqu'à plus de 200 °C, permet d'envisager l'utilisation des microbatteries comme source d'alimentation à haute température. L'objectif de la thèse consiste à évaluer la possibilité d'utiliser des microbatteries standards de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ à haute température. La première partie de l'étude porte sur la stabilité en température des différents matériaux de l'empilement, notamment celle des composés délithiés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. En parallèle, la deuxième partie de l'étude s'est concentrée sur l'analyse des interfaces entre les différents matériaux, notamment sur l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$. A partir des résultats obtenus sur la stabilité thermique du matériau d'électrode positive et sur sa réactivité vis-à-vis de l'électrolyte, son remplacement est étudié dans la troisième partie afin d'obtenir un empilement plus robuste à haute température. L'étude du composé Li_2FeS_2 et de l'interface avec le LiPON a permis de montrer des résultats encourageants pour l'application visée.

Mots-clefs : Microbatterie au lithium, Batterie tout solide, LiCoO_2 , Li_2FeS_2 , Stabilité thermique

All-solid-state lithium(-ion) microbattery for high temperature applications

The development of microelectronics has led to the manufacture of sensors able to operate at high temperatures (150 - 250 °C). For this kind of application, available power sources (conventional batteries, ZEBRA batteries etc.) are poorly or not adapted at all to this kind of applications. The use of LiPON, a ceramic electrolyte stable until high temperature, suggests that microbatteries could be used for high temperature current supplying. The aim of this work is to estimate the sustainability of standard microbatteries $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ at high temperature. The first part of the study focuses on the thermal stability of the different materials of the stack, especially on delithiated compounds $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. In parallel, the second part of the study is devoted to the interfaces between the different materials, focusing on the $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ interface. Given the results obtained on the thermal stability of the positive electrode material and its reactivity with the electrolyte, the third part deals with the electrode material substitution in order to make a more robust stack at high temperature. The study of Li_2FeS_2 and its interface with the electrolyte leads to promising results with regard to the aimed application.

Keywords: Lithium microbattery, All-solid-state battery, LiCoO_2 , Li_2FeS_2 , Thermal Stability

ICMCB, UMR 5026 - 87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 PESSAC Cedex (France)

CEA LITEN, 17 Avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE Cedex (France)