

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

PAR

Lucile MARTIN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie Physique**

Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium : caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage.

Soutenue le : 15 novembre 2013

Après avis de :

M.	P. POIZOT	Professeur Université de Nantes	Rapporteur
M.	P. KNAUTH.....	Professeur Aix-Marseille Université	Rapporteur

Membres du jury :

M ^{me} .	I. BARAILLE.....	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Présidente
M.	P. POIZOT	Professeur Université de Nantes	Rapporteur
M.	P. KNAUTH.....	Professeur Aix-Marseille Université	Rapporteur
M.	X. ROCQUEFELTE	Maître de Conférences Université de Nantes	Examinateur
M.	F. LE CRAS	Ingénieur - Chercheur (HDR) CEA LITEN Grenoble	Co-directeur de Thèse
M.	H. MARTINEZ	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de Thèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques.....	9
1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium.....	9
1.2. Grandeurs caractéristiques.....	10
1.2.1. La tension d'équilibre ou force électromotrice (f.e.m.).....	10
1.2.2. La capacité et l'énergie stockée.....	11
1.2.3. La puissance.....	12
1.2.4. La polarisation.....	12
1.2.5. La cyclabilité.....	13
2. Micro-accumulateurs au lithium.....	14
2.1. Description du dispositif et spécificités.....	14
2.2. Critères de performances des microbatteries au lithium.....	16
2.3. Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium.....	17
2.3.1. Les matériaux d'électrode négative.....	17
2.3.2. Les matériaux d'électrode positive.....	20
2.3.3. Les matériaux d'électrolyte solide.....	24
2.4. Les applications potentielles.....	26
2.5. Les principaux acteurs.....	28
3. Matériaux de conversion.....	29
3.1. Mécanisme de la réaction de conversion.....	29
3.2. Influence de la nature du cation et de l'anion.....	38
4. Conclusion.....	40
Références bibliographiques.....	42
CHAPITRE II: ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES MINCES DE CuO.....	47
1. Analyses par XPS de composés de référence à base de cuivre.....	49
1.1. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).....	49
1.1.1. Principe général de la photoémission.....	49
1.1.2. Mesure expérimentale d'énergie de liaison.....	50
1.1.3. Pics de cœur et analyse élémentaire.....	52
1.1.4. Spectres de valence.....	54
1.1.5. Conditions opératoires.....	55
1.2. Signature des composés à base de cuivre en XPS.....	57
2. Couches minces à base de CuO.....	65
2.1. Elaboration.....	65
2.2. Caractérisations physico-chimiques.....	67
2.2.1. Caractérisation de la structure et de la morphologie.....	67
2.2.1.1. Modes de croissance des couches minces.....	67
a. Le Modèle SZM.....	67
b. Le modèle de Thornton.....	68
2.2.1.2. Caractérisation morphologique de la section des couches minces de CuO.....	69
2.2.1.3. Caractérisation structurale des couches minces de CuO.....	69
2.2.2. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X des couches minces de CuO.....	70

2.2.3.	Caractérisation de la morphologie de surface	72
2.2.3.1.	La microscopie à force atomique (AFM)	73
a.	Principe de fonctionnement	73
b.	Modes de fonctionnement	76
c.	Traitement des images	77
d.	Mesure de rugosité	78
2.2.3.2.	Optimisation des conditions d'analyse AFM	79
2.2.3.3.	Morphologie de surface des couches minces de CuO	80
3.	Conclusion	82
	Références bibliographiques	83

CHAPITRE III: ETUDE DU PROCESSUS REDOX DES COUCHES MINCES DE CuO PAR XPS

1.	Etat de l'art sur le matériau d'électrode CuO	87
1.1.	Mécanismes réactionnels proposés pour CuO massif	87
1.2.	Etudes électrochimiques menées sur CuO sous forme de couche mince	93
2.	Analyses par XPS de couches minces de CuO cyclées	96
2.1.	Conditions des tests électrochimiques	97
2.1.1.	Montage des cellules électrochimiques	97
2.1.2.	Cyclage électrochimique	98
2.2.	Conditions de décapages mécanique et ionique	99
2.3.	Etude du processus redox des couches minces de CuO élaborées à TA	101
2.3.1.	Etude du premier cycle voltamétrique	101
2.3.2.	Etude du deuxième cycle voltamétrique	119
2.3.3.	Etude du vingtième cycle électrochimique	126
2.4.	Etude du processus redox des couches minces élaborées à 350°C	129
3.	Conclusion	134
	Références bibliographiques	137

CHAPITRE IV: ETUDE DES PHENOMENES DE SURFACE DES COUCHES MINCES DE CuO CYCLEES

1.	Interfaces électrode/électrolyte	144
1.1.	Cas des matériaux d'électrode négative (lithium et matériaux carbonés)	145
1.2.	Cas des matériaux de conversion	148
2.	Etude de l'interface électrode/électrolyte liquide dans le cas des couches minces de CuO élaborées à température ambiante, article accepté dans <i>J. Power Sources</i>	150
3.	Etude de l'interface électrode/électrolyte liquide dans le cas des couches minces de CuO élaborées à 350 °C	164
3.1.	Analyses par XPS de la couche interfaciale au cours du cyclage	164
3.2.	Analyses par AFM de la morphologie de surface au cours du cyclage	169
4.	Conclusion	173
	Références bibliographiques	175

CHAPITRE V: ETUDE THEORIQUE DES INTERFACES SOLIDE/SOLIDE DU MATERIAU DE CONVERSION CuO177

1. Généralités sur les interfaces et les grandeurs thermodynamiques associées.....	181
1.1. Description des caractéristiques d'une interface	181
1.2. Thermodynamique des interfaces	184
1.2.1. Tension d'interface : définition et approche calculatoire	185
1.2.2. Energie d'adhésion.....	190
2. Modélisation des phases massives.....	193
2.1. Description des méthodes et formalismes théoriques utilisés	194
2.2. Structure des phases massives	196
2.2.1. L'oxyde de cuivre CuO	196
2.2.2. L'oxyde de cuivre Cu ₂ O.....	200
2.2.3. L'oxyde de lithium Li ₂ O.....	202
2.2.4. Le peroxyde de lithium Li ₂ O ₂	202
2.2.5. Le cuivre métallique	203
2.2.6. Le lithium métallique	203
2.3. Diagramme de phases et grandeurs thermodynamiques calculés pour les phases massives	205
3. Caractérisation des interfaces solide/solide formées au cours du processus de conversion de CuO ...	212
3.1. Etude des interfaces solide/solide entre les phases Cu ₂ O, Cu et Li ₂ O, article publié dans <i>J. Mater. Chem.</i>	213
3.2. Effet de la phase Li ₂ O ₂ au niveau des interfaces solide/solide	223
3.2.1. Choix de l'orientation étudiée pour la phase Li ₂ O ₂	223
3.2.2. Déformations anisotropes de la phase Li ₂ O ₂	224
3.2.3. Construction des modèles d'interface Li ₂ O ₂ /X (X = Cu, Cu ₂ O, Li ₂ O)	225
3.2.4. Caractérisation des interfaces Li ₂ O ₂ /X (X = Cu, Cu ₂ O, Li ₂ O).....	229
a. Energies de liaison des interfaces Li ₂ O ₂ /Cu	230
b. Energies de liaison des interfaces Cu ₂ O/Li ₂ O ₂	234
c. Energies de liaison des interfaces Li ₂ O ₂ /Li ₂ O.....	238
3.3. Etude exploratoire des interfaces formées avec la phase CuO	241
3.3.1. Choix de l'orientation étudiée pour la phase CuO	241
3.3.2. Déformations anisotropes de la phase CuO.....	242
3.3.3. Construction des modèles d'interface CuO/X (X = Cu ₂ O, Li ₂ O, Li ₂ O ₂).....	243
3.3.4. Stabilité relative des interfaces CuO/X (X = Cu ₂ O, Li ₂ O, Li ₂ O ₂)	244
3.4. Discussion autour de la texturation et de la nanostructuration de l'électrode	245
4. Conclusion et perspectives.....	249

Références bibliographiques	251
--	------------

CONCLUSION GENERALE

255

ANNEXE I : RELATION ENTRE LE POTENTIEL CHIMIQUE ET LA TENSION DE LA BATTERIE EN CIRCUIT OUVERT (OCV).....	263
--	------------

ANNEXE II : CONDITIONS DE CALCUL UTILISEES	269
---	------------

Références bibliographiques	273
--	------------

ANNEXE III: DENSITES D'ETATS DES PHASES MASSIVES	275
---	------------

INTRODUCTION GENERALE

Le stockage de l'énergie est crucial pour tous les utilisateurs de systèmes dits nomades (les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, ...) puisqu'il assure l'autonomie du système. Les appareils électroniques étant de plus en plus performants et intégrant de nouvelles fonctionnalités, ils consomment de plus en plus d'énergie tout en étant moins encombrants et plus légers. A l'heure actuelle, ces systèmes comportent au moins deux sources d'énergie, l'une principale qui assure l'alimentation en cours de fonctionnement (accumulateur Li-ion) et l'autre assurant la conservation des données de base comme la date, l'heure ... L'alimentation de cette horloge interne est actuellement assurée par une pile-bouton, celle-ci étant surdimensionnée en termes de taille. Il est donc envisagé de la remplacer par un micro-accumulateur capable d'offrir des performances comparables. Un micro-accumulateur désigne un accumulateur tout solide composé d'un empilement d'une dizaine de couches minces dont l'épaisseur totale ne dépasse pas 15 μm . Outre ce marché de « remplacement » des piles-bouton, les micro-accumulateurs pourront également être utilisés pour alimenter des dispositifs médicaux, des étiquettes « intelligentes », des capteurs autonomes, des cartes à puce sécurisées... Ils présentent aussi l'intérêt de pouvoir, à terme, être directement intégrés dans divers dispositifs de microélectronique. Il est à noter que ces micro-accumulateurs présentent un grand avantage du point de vue de la sécurité (aucun risque de fuite ou d'explosion du fait de l'utilisation d'un électrolyte solide) et du point de vue environnemental (faible quantité de matériaux actifs). Finalement, les micro-accumulateurs sont principalement conçus pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non-rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent également être envisagés pour certaines applications telles que le suivi de colis, l'alimentation d'horloge à temps réel, ...

Depuis plus de 25 ans, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les différents matériaux constituant le micro-accumulateur. Pour favoriser la conduction ionique et/ou électronique, les épaisseurs de matériaux actifs doivent rester relativement faibles. Elles limitent donc la capacité des micro-accumulateurs actuels entre 50 et 200 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$, ce qui est faible comparé à la demande en énergie de nombreux appareils électroniques. Actuellement, l'optimisation des performances des matériaux d'électrodes est donc au cœur des recherches fondamentales, le cahier des charges étant particulièrement strict. Il inclut des aspects cinétiques et thermodynamiques liés au matériau d'électrode (propriétés mécaniques, chimiques, électroniques), mais également des aspects liés à l'élaboration par dépôts successifs de couches minces et à l'intégration du micro-accumulateur dans divers dispositifs.

Dans le but d'augmenter la capacité surfacique des micro-accumulateurs, l'étude de nouveaux matériaux d'électrode positive est essentielle. En effet, les matériaux d'électrode positive utilisés jusqu'à présent (TiS_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou V_2O_5) possèdent des capacités volumiques théoriques nettement inférieures à celles des matériaux d'électrode négative tels que le lithium et le silicium. Dans ces travaux de thèse, nous avons choisi d'étudier des matériaux dits de « conversion » qui réagissent avec le lithium suivant un mécanisme différent d'une insertion « classique », le composé binaire de type M_aX_b se transformant en une électrode composite de nanoparticules métalliques incluses dans une matrice Li_nX lors de la lithiation. La formule générale de la réaction de conversion est telle que $\text{M}_a\text{X}_b + (b.n) \text{Li} \rightarrow a \text{M} + b \text{Li}_n\text{X}$ (où 'M' est le métal de transition, 'X' l'anion et 'n' le degré d'oxydation formel de l'anion). Les matériaux de conversion ont l'avantage de pouvoir échanger un nombre d'ions lithium plus important que les matériaux d'insertion du fait de la réduction complète du métal de transition. Néanmoins, la plus ou moins bonne réversibilité de la réaction de conversion peut être limitante, tout comme la valeur souvent élevée de l'hystérésis (différence entre le potentiel moyen de décharge et de charge) qui est à l'origine d'un rendement énergétique faible. L'oxyde de cuivre CuO a été envisagé dans le cadre de cette thèse pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans un micro-accumulateur au lithium pour trois raisons principales: (1) son potentiel (*vs* Li^+/Li) est adapté aux applications visées ; (2) sa capacité volumique théorique est très attractive et largement supérieure à celle des matériaux d'électrode positive déjà utilisés ; (3) il peut être aisément préparé sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique (technique de dépôt couramment employée dans l'industrie pour la réalisation de micro-accumulateurs). De plus, en jouant sur la taille des particules et sur la morphologie des matériaux d'électrode, il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion, ce qui renforce l'intérêt d'étudier des couches minces de CuO , caractérisées par différentes morphologies initiales en fonction des conditions de dépôt sélectionnées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ces travaux de thèse, effectués avec le CEA LITEN (Grenoble) et développés sur la base d'une collaboration entre le groupe GEMBatt (groupe énergie : matériaux pour batteries) de l'ICMCB (Bordeaux) et le groupe ECP (équipe chimie physique) de l'IPREM (Pau). Cette thèse, co-financée par le CNRS et le CEA, a été réalisée dans les laboratoires de l'IPREM et a pour objectif de déterminer les processus électrochimiques et chimiques mis en jeu au cours du cyclage d'une électrode de CuO sous forme de couche mince, l'utilisation de ce matériau de conversion ayant pour but d'augmenter la capacité surfacique de

micro-accumulateurs au lithium. La compréhension des mécanismes mis en jeu nécessite donc une caractérisation fine du matériau actif étudié et de ses interfaces (c.à.d. les interfaces solide/solide générées au sein du matériau de conversion et l'interface électrode/électrolyte) au cours du cyclage. Parmi les moyens d'étude des matériaux susceptibles d'apporter des informations d'ordre chimique et morphologique, la Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) et la technique de microscopie à champ proche (AFM) sont particulièrement bien adaptées et ont été utilisées tout au long de ces travaux de thèse. La technique d'analyse XPS renseigne de façon privilégiée sur la structure électronique et la composition chimique de matériaux. Elle est à ce titre bien adaptée pour l'analyse des mécanismes redox mis en jeu lors du cyclage et permet l'étude de systèmes cristallisés mais également de phases amorphes. Les méthodes de la chimie quantique peuvent également apporter une aide précieuse dans le but d'appréhender le concept même de la liaison chimique au sein des phases massives mais également aux interfaces solide/solide et ainsi d'accéder à des grandeurs macroscopiques caractérisant le matériau nanocomposite formé au cours du cyclage.

Dans ce manuscrit, l'exposé des études expérimentales et théoriques menées sur le matériau de conversion CuO est articulé en cinq chapitres.

Le premier chapitre résume brièvement le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium ainsi que les grandeurs thermodynamiques et cinétiques qui le caractérisent. Les spécificités des micro-accumulateurs au lithium, les matériaux les plus utilisés dans ces systèmes et les applications envisagées sont également détaillées. Ceci permet de présenter le contexte de l'étude et de justifier notre intérêt pour les matériaux de conversion. La fin de ce chapitre est entièrement consacrée à la description du mécanisme particulier de conversion et des principales caractéristiques de ces matériaux sur la base des différents travaux de la littérature.

Le deuxième chapitre correspond à une étape préliminaire nécessaire pour aborder notre étude sur les couches minces de CuO cyclées. Il regroupe dans une première partie les données XPS relatives à des composés de référence à base de cuivre (CuO, Cu₂O et Cu métal). La deuxième partie expose les propriétés physico-chimiques (propriétés chimiques, structurales, électroniques et morphologiques) des couches minces de CuO élaborées par pulvérisation cathodique réactive en fonction des conditions de dépôt retenues dans le cadre de ces travaux.

Suite à un état de l'art sur le matériau d'électrode CuO, étudié à l'état massif ou sous forme de couche mince, le troisième chapitre est dédié aux deux types de couches minces de CuO élaborées et analysées systématiquement à différents stades des cycles de décharge/charge

par XPS. L'objectif est ici de mieux apprécier, pas à pas, l'évolution des processus redox associés à la réaction de conversion/régénération de chaque type de couches minces, au cours du premier cycle mais également après plusieurs cycles. Cette étude nous permettra également de mieux appréhender l'influence des propriétés initiales des couches minces sur leur comportement électrochimique. Il est à noter que le cyclage électrochimique des cellules Li/CuO est effectué en électrolyte liquide pour faciliter la caractérisation des couches minces cyclées.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés aux couches interfaciales électrode/électrolyte liquide, ces couches influençant à la fois les valeurs de capacités réversibles et la tenue en cyclage. Cependant, elles demeurent encore mal connues dans le cas des matériaux de conversion. Dans ce travail, nous avons cherché à dégager des caractéristiques sur ces interfaces CuO/électrolyte liquide en étudiant la composition chimique et la morphologie de la surface des couches minces cyclées jusqu'à différents potentiels de décharge/charge, au premier cycle et au cours des cycles suivants (par XPS et AFM).

Pour finir, le chapitre 5 présente la méthodologie mise en œuvre au cours de cette thèse pour modéliser et comparer la stabilité thermodynamique de nombreuses interfaces solide/solide de composition variable, celles-ci pouvant être générées au cours de la réaction de conversion de l'oxyde CuO avec le lithium. Cette première approche, basée sur la construction de modèles A/B périodiques (où A et B désignent deux matériaux cristallisés différents), permet de caractériser l'interaction chimique entre deux phases, de déterminer les interfaces les plus favorables en différents points du cyclage et de proposer une évolution probable de la texturation et de la nanostructuration du matériau composite formé au cours du cyclage. Nous discuterons également des perspectives envisagées pour poursuivre cette étude.

CHAPITRE I :
GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre commencera par une présentation générale du principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium ainsi que de ces principales grandeurs caractéristiques. Dans une seconde partie, le cas particulier des micro-accumulateurs sera abordé et un état de l'art des principaux matériaux d'électrodes et d'électrolyte constituant ces systèmes sera dressé. Finalement, les caractéristiques de nouveaux matériaux d'électrode, regroupés sous le nom de matériaux de « conversion », seront décrites. Nous discuterons alors de leurs avantages et des aspects encore non-résolus pour ce type de matériaux.

Il est à noter que le terme « microbatterie », souvent utilisé en remplacement du terme micro-accumulateur, provient d'un anglicisme. En effet, une batterie est à proprement parlé une association d'accumulateurs (série ou parallèle). Le terme microbatterie étant malgré tout employé dans la communauté, je l'utiliserai donc par la suite.

1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

Un accumulateur électrochimique est un dispositif capable de convertir réversiblement une énergie chimique en énergie électrique. La partie active de ce dispositif est classiquement constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique.

1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

Dans le cas des accumulateurs au lithium, l'électrode positive est constituée d'un matériau hôte [H] capable d'insérer réversiblement du lithium au cours d'une réaction rédox. L'électrode négative, quant à elle, est constituée de lithium métallique. Ce dernier peut être remplacé dans certain cas par un matériau hôte et nous parlerons alors d'accumulateur Li-ion. La réaction électrochimique globale est scindée en deux demi-réactions, une oxydation et une réduction, qui se produisent simultanément à chacune des deux électrodes du dispositif. Lorsque le circuit électrique reliant les deux pôles du générateur est fermé, les électrons libérés par l'oxydation d'une électrode sont utilisés pour la réduction de l'autre électrode. Comme le montre la Figure 1-1, l'équilibre des charges est alors assuré par un échange d'ions Li^+ entre les électrodes via un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique) qui est liquide dans les accumulateurs dits « conventionnels ».

Quand le générateur est chargé, ces réactions sont spontanées et les électrons échangés entre les électrodes vont générer un courant électrique jusqu'à la décharge complète du système. Lors de la charge, les électrodes peuvent être ramenées à leur état initial du fait de la ré-

versibilité des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu, grâce à l'utilisation d'une source d'énergie externe.

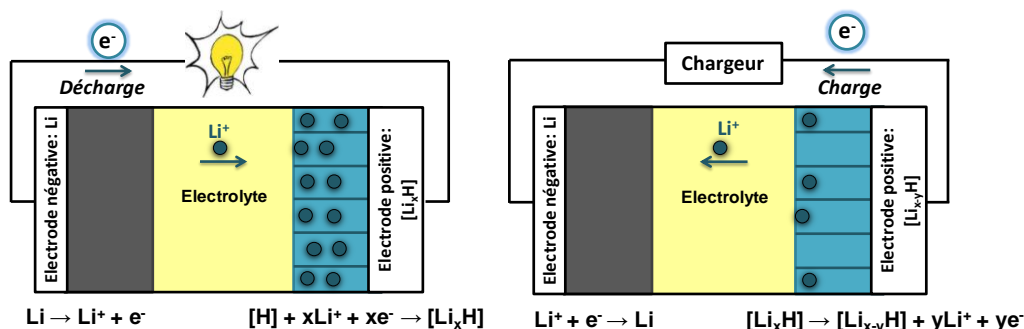


Figure 1-1 : Schéma d'un accumulateur au lithium composé d'un matériau hôte à l'électrode positive et de lithium métallique à l'électrode négative. Fonctionnement en décharge (à gauche) et en charge (à droite).

Pour que les réactions d'oxydation et de réduction se produisent spontanément, il faut bien entendu qu'il existe une force électromotrice entre les deux pôles de la cellule électrochimique : un accumulateur chargé doit donc associer un réducteur à l'électrode négative (potentiel redox standard le plus bas possible) et un oxydant à l'électrode positive (potentiel redox standard le plus haut possible). Lors de la décharge (Figure 1-1, gauche), les ions Li^+ sont produits à l'électrode négative qui est alors oxydée (anode) et viennent s'insérer dans l'électrode positive qui est alors réduite (cathode). Les réactions inverses ont lieu lors de la charge au moyen d'une source d'énergie extérieure (Figure 1-1, droite) : l'électrode positive (négative) est alors oxydée (réduite) et se comporte comme l'anode (cathode) du dispositif. Chaque électrode joue donc alternativement le rôle d'anode et de cathode dans les processus de décharge et de charge : on notera que par abus de langage, la communauté scientifique des batteries nomme généralement l'électrode négative *anode* et l'électrode positive *cathode*.

1.2. Grandeurs caractéristiques

1.2.1. La tension d'équilibre ou force électromotrice (f.e.m.)

Ces valeurs caractéristiques du générateur électrochimique s'expriment en volts et correspondent à la différence des potentiels d'équilibre des couples rédox mis en jeu dans les deux électrodes. Ce potentiel d'équilibre est déterminé dans le cas d'un processus infiniment lent (réversible, i (*courant*) $\rightarrow 0$), une surtension notable étant observée en pratique (sous courant), qui s'explique naturellement par des considérations d'ordre cinétique. S'il est possible de mesurer expérimentalement une différence de potentiel entre deux électrodes, il est en revanche

impossible de connaître le potentiel absolu de chacune des électrodes, celui-ci étant défini à une constante près. Pour le définir, il faut donc choisir un potentiel de référence. Bien que l'électrode normale à hydrogène (ENH) soit choisie comme électrode de référence en électrochimie, dans le domaine des batteries au lithium, l'électrode de référence naturelle est l'électrode de lithium métallique associée au couple Li^+/Li . Son potentiel est l'un des plus bas vis-à-vis de l'ENH ($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V/ENH}$). En laboratoire, tous les matériaux d'électrodes, qu'ils soient destinés à être utilisés comme électrode positive ou négative, sont testés par rapport au lithium métallique (qui constitue l'électrode de plus bas potentiel) et cette configuration est nommée « demi-batterie ».

1.2.2. La capacité et l'énergie stockée

La capacité et l'énergie stockées permettent de déterminer l'autonomie de l'accumulateur. La capacité Q d'un accumulateur (exprimée en ampère-heure (Ah)) représente la quantité d'électricité fournie par le système et est définie par l'équation :

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

Avec

i : l'intensité du courant traversant l'accumulateur (A)

t : la durée du passage du courant (h)

L'équation de Faraday permet de remonter au nombre de moles d'électrons mis en jeu par mole de matériau actif lors de la décharge (ou de la charge) de l'accumulateur, c'est-à-dire au nombre d'ions Li^+ insérés (ou désinsérés) dans le matériau hôte :

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

Avec

m : masse de matériau actif (g)

F : nombre de Faraday = $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Δx : nombre d'électrons stockés par groupement formulaire de matériau actif

M : masse molaire du matériau actif ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Cette grandeur Q est souvent rapportée au poids ou au volume du matériau utilisé à l'électrode. On parle alors de capacité massique (en $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$) ou volumique (en $\text{Ah} \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour comparer des accumulateurs fonctionnant avec une tension nominale différente, on s'intéressera plutôt à l'énergie stockée (exprimée en Watt-heure (Wh)) qui correspond à la

quantité d'énergie électrique E qui peut être délivrée en décharge par l'accumulateur. Elle est directement proportionnelle au produit du potentiel moyen \bar{V} par la quantité d'électrons échangés (c.a.d. la capacité Q).

$$E = \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} V \cdot dQ$$

Avec : V , le potentiel de l'accumulateur (V).

1.2.3. La puissance

La puissance, exprimée en Watt (W), représente la quantité d'énergie par unité de temps fournie par l'accumulateur. Elle est liée à la rapidité des échanges et donc à des paramètres intrinsèques de l'accumulateur tels que la conductivité électronique et ionique des matériaux d'électrode, la conductivité ionique de l'électrolyte ainsi que la géométrie des différents constituants. Elle est définie par :

$$P = \int_0^t \frac{V \cdot i}{t} dt$$

1.2.4. La polarisation

En fonctionnement, la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule électrochimique s'écarte de la valeur d'équilibre (f.e.m.), d'autant plus que le courant généré est important. Cette déviation à la valeur d'équilibre est appelée polarisation. Cette polarisation inclut au moins trois types de contributions : (i) une contribution ohmique liée à la résistance électrique des différents conducteurs (électroniques, ioniques), (ii) les surtensions d'activation liées au transfert de charge à la surface des électrodes, (iii) les surtensions de concentration liées à la modification de la concentration des espèces actives (consommées ou produites) à l'interface électrode/électrolyte.

La polarisation globale apparaît ainsi clairement sur les courbes de tension enregistrées en décharge et en charge. Elle est généralement ramenée à la différence (ΔV) entre le potentiel moyen de charge et le potentiel moyen de décharge (cf. figure 1-2) (en réalité, elle est d'environ la moitié compte-tenu de la somme des contributions en charge et en décharge). C'est un paramètre qui influence de manière prépondérante le rendement énergétique de l'accumulateur, c'est-à-dire l'énergie délivrée par rapport à l'énergie à fournir lors de la charge. Comme évoqué précédemment, la polarisation dépend de l'intensité du courant. Dans la pratique, cette der-

nière est caractérisée par le régime de cyclage $\frac{C}{n}$ signifiant que l'accumulateur sera complètement chargé (ou déchargé) en n heures. Lorsque le régime de fonctionnement est plus rapide (n diminue), l'intensité du courant augmente, de même que la polarisation.

Cependant, il arrive que dans des situations proches de l'équilibre (relaxation du système après un échange infinitésimal de lithium entre les deux électrodes), une différence de potentiel notable puisse encore être observée entre la charge et la décharge. Ceci laisse entrevoir l'existence d'une hystérèse de potentiel d'origine thermodynamique [1].

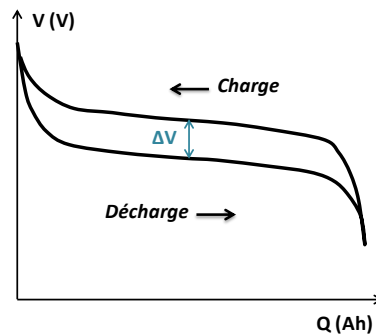


Figure 1-2 : Schéma d'une courbe galvanostatique représentant l'évolution de la tension aux bornes de l'accumulateur en fonction de l'état de charge au cours d'un cycle de charge/décharge.

1.2.5. La cyclabilité

La cyclabilité reflète la réversibilité des processus internes et caractérise la durée de vie de l'accumulateur (exprimée en nombre de cycles de charge/décharge). Celle-ci est définie pour des conditions précises de cyclage, à un seuil de capacité résiduelle donné. Généralement, ce seuil est de 80% de la capacité initiale. La perte de capacité en cyclage est en réalité liée à deux types de phénomènes : (i) des phénomènes liés au cyclage proprement dit comme les modifications structurales ou morphologiques des matériaux d'électrode, et des endommagements mécaniques dus au transfert de matière, et (ii) une évolution permanente et indépendante des cycles généralement due à des réactions chimiques entre les différents constituants internes et fonction du temps; on parle alors de vieillissement calendaire.

Les paramètres suivants influencent généralement la cyclabilité des accumulateurs :

- les matériaux d'électrodes utilisés
- l'électrolyte
- les impuretés (H_2O , HF , ...)
- la profondeur de décharge par cycle
- la densité de courant
- la température de fonctionnement (ou de stockage)

2. Micro-accumulateurs au lithium

2.1. Description du dispositif et spécificités

Les micro-accumulateurs au lithium fonctionnent sur le même principe que les accumulateurs au lithium dits « conventionnels » mais présentent cependant certaines spécificités. En effet, ils sont réalisés par dépôts successifs, sur un substrat souple ou rigide en fonction des applications visées, du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative, ce dernier étant très souvent le lithium métallique (Figure 1-3 et Figure 1-4). Après le dépôt des matériaux actifs, il est indispensable de protéger l'ensemble de l'atmosphère ambiante par une encapsulation constituée classiquement d'un dépôt de polymère jouant le rôle d'isolant électrique, chimique et thermique puis d'un dépôt de couches barrières métalliques ou en matériau inorganique permettant de limiter la perméation de l'eau ou de l'oxygène à un niveau extrêmement faible. L'épaisseur totale du dispositif, incluant les couches barrières et les couches d'encapsulation, n'excède pas $15\ \mu\text{m}$ pour une surface allant généralement du cm^2 au mm^2 .

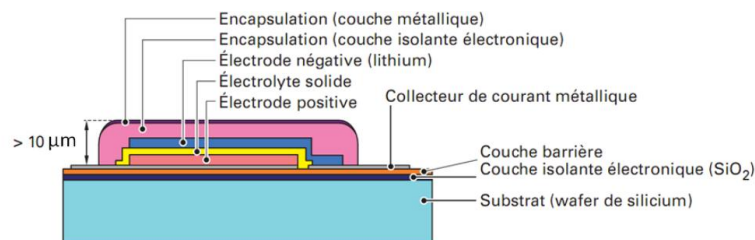


Figure 1-3 : Schéma d'une microbatterie (vue en coupe) décrivant l'empilement des différentes couches d'un micro-accumulateur [2].

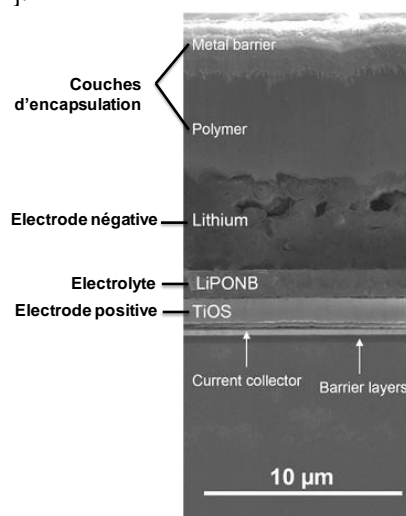


Figure 1-4 : Vue en coupe d'un empilement complet de micro-accumulateur obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) [3].

Les couches minces sont déposées par des techniques de dépôt sous vide telles que l'évaporation pour l'électrode négative de lithium et la pulvérisation cathodique pour le dépôt de l'électrolyte solide et de l'électrode positive qui sont toutes les deux des techniques de PVD (dépôt physique en phase vapeur, *Physical Vapor Deposition*). D'autres techniques, telle que la CVD (dépôt chimique en phase vapeur, *Chemical Vapor Deposition*), sont plus rarement employées. Le dépôt des couches minces successives suivant une architecture d'empilement bien précise nécessite l'utilisation de techniques telles que le masquage mécanique ou la photolithographie. Enfin, même si les matériaux utilisés dans les micro-accumulateurs au lithium sont en général les mêmes que ceux utilisés dans les accumulateurs au lithium classiques, le mode d'élaboration, et notamment la pulvérisation cathodique, permet de réaliser des films minces de composition et/ou de structure inaccessible par les voies de synthèse classique des matériaux massifs. Il est à noter que la croissance de ces couches minces a lieu hors équilibre thermodynamique et conduit généralement à des propriétés structurales (fortes orientations préférentielles) et morphologiques particulières. Les propriétés électrochimiques peuvent donc être sensiblement différentes en films minces.

Un autre caractère spécifique de ces systèmes est l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique généralement vitreux permettant la réalisation d'un système monolithique. Sa faible conductivité ionique ($\sim 10^{-6}$ S.cm⁻¹, environ 1000 fois plus faible que celle des électrolytes liquides) est en grande partie compensée par son épaisseur (~ 1 μm). Il permet le stockage de l'énergie sur une très longue durée grâce à sa faible auto-décharge résultant de sa très faible conductivité électronique ($10^{-13} - 10^{-14}$ S.cm⁻¹). De plus, la réactivité de cet électrolyte solide vis-à-vis des électrodes étant quasi-inexistante, un nombre de cycles électrochimiques très important peut être réalisé, ceci avec d'excellents rendements faradiques¹. Par ailleurs, un tel électrolyte rend possible l'utilisation d'une électrode négative en lithium métallique. En effet, alors que cette utilisation a été abandonnée dans les accumulateurs conventionnels du fait de sa redéposition sous forme dendritique lors des différentes recharges (risques de court-circuit), l'utilisation d'un électrolyte solide évite totalement la formation de ces dendrites. Du côté de l'électrode positive, tout matériau utilisé dans un accumulateur au lithium conventionnel est potentiellement utilisable dans une microbatterie et nous en discuterons plus en détails dans la partie 2.3.2. Dans le cas des microbatteries, il n'existe pas de réelle nécessité d'avoir un matériau d'électrode positive fonctionnant à potentiel élevé. La plupart des applications visées re-

¹ Le rendement faradique est exprimé à partir du rapport de la capacité de charge Q_C sur la capacité de décharge Q_D .

quiert au contraire une tension d'alimentation ne dépassant pas 3 V. L'utilisation d'un matériau à relativement haut potentiel ($> 4 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$) ne se justifie généralement que lors du remplacement du lithium métal par un autre matériau d'électrode négative pour conserver une différence de potentiel suffisante.

2.2. Critères de performances des microbatteries au lithium

Les performances des microbatteries peuvent être évaluées selon divers critères :

- la capacité surfacique ($\mu\text{Ah.cm}^{-2}$) ou volumique ($\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$)
- le potentiel de fonctionnement
- la cyclabilité
- la durée de vie calendaire
- l'auto-décharge
- la tenue en température
- le courant maximal applicable (impédance du système)

La capacité de la microbatterie reste le critère le plus important et dépend des propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode. Contrairement aux accumulateurs conventionnels pour lesquels la capacité est rapportée à la masse du système, cette dernière est généralement rapportée à la surface des microbatteries, la masse de la partie active restant très faible devant la masse totale avec substrat et encapsulation. A l'heure actuelle, les capacités habituellement obtenues sont de l'ordre de 100 à 200 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ [2]. Le lithium ayant une capacité volumique assez élevée (égale à 203 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$), ce sont les matériaux d'électrode positive utilisés qui limitent les capacités surfaciques des microbatteries complètes. Il est donc nécessaire d'augmenter significativement la capacité surfacique de l'électrode positive si nous souhaitons améliorer la capacité surfacique d'une microbatterie complète. Afin de satisfaire cet objectif, plusieurs voies de recherche peuvent être proposées:

- La première consiste à employer des couches minces d'électrode positive plus épaisses. L'épaisseur du matériau actif est toutefois limitée à quelques micromètres pour des raisons de diffusion (des électrons et des ions).
- Une autre solution envisagée est l'empilement de microbatteries 2D ou la conception de microbatteries 3D [4, 5] dans le but d'augmenter le rapport surface sur volume des électrodes grâce à des architectures 3D bien spécifiques (figure 1-5).

- Une troisième possibilité consiste à remplacer les matériaux d'insertion par des matériaux qui réagissent avec le lithium suivant un mécanisme de conversion. Ces matériaux de conversion restent jusqu'à présent peu étudiés sous forme de couche mince.

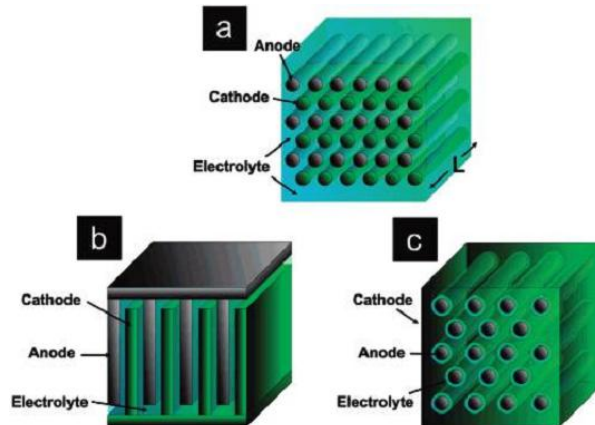


Figure 1-5 : Exemples d'architecture 3D pour micro-accumulateurs [4]: (a) plots d'électrodes négative et positive interdigités séparés par un électrolyte, (b) plaques interdigitées, (c) arrangement concentrique de plots d'électrode négative recouverts par un électrolyte séparés par le matériau d'électrode positive.

D'excellentes performances en termes de cyclabilité ont été rapportées avec plus de 10 000 cycles réalisés pour des microbatteries [2]. Outre les propriétés intrinsèques des matériaux actifs (diffusion des ions lithium et/ou des électrons), la nature des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte influe également sur le courant maximal qui peut être appliqué aux bornes de la microbatterie. En général, la densité de courant appliquée est de l'ordre de 10 à 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ lors d'un processus de charge ou de décharge normal avec des pics de courant qui peuvent atteindre quelques mA pendant plusieurs secondes. La densité de courant maximale est également imposée par la faible conductivité ionique de l'électrolyte. A faible courant (moins de 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la capacité mesurée renseigne sur la capacité intrinsèque des matériaux actifs, alors qu'à plus fort courant, les effets de polarisation la réduisent. Enfin, le potentiel de fonctionnement est principalement déterminé par le choix de combinaison des matériaux d'électrode positive et négative comme pour les accumulateurs conventionnels.

2.3. Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium

2.3.1. Les matériaux d'électrode négative

Dans les microbatteries au lithium, l'électrode négative la plus répandue est le lithium métallique. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être aisément déposé par évaporation thermique (cette technique de dépôt diffère de celle des autres couches de l'empilement, ce qui

être un handicap au niveau industriel) et d'être par définition un conducteur métallique. Le lithium métallique est particulièrement intéressant en tant qu'électrode négative de part son fort pouvoir réducteur ($E^0 = -3 \text{ V/ENH}$) permettant son association avec une large gamme de matériaux d'électrode positive (dans l'état oxydé ou réduit) et l'obtention de cellules couvrant une vaste fenêtre de tension de fonctionnement (1,5 V - 4,5 V). Sa capacité volumique théorique, égale à $203 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (capacité massique théorique de $3828 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), est généralement 2 à 3 fois supérieure à celle de la plupart des matériaux d'électrode positive utilisés. En association avec certains électrolytes solides, ce matériau offre une excellente cyclabilité, dépassant plusieurs milliers de cycle. Cependant, sa forte réactivité vis-à-vis de l'air et de l'humidité implique certaines contraintes comme la manipulation sous atmosphère inerte (Ar) et l'encapsulation du micro-accumulateur pour le protéger de l'environnement extérieur. D'autre part, le lithium présente un point de fusion relativement bas (181°C), ce qui le rend peu compatible avec le traitement thermique (un passage à 260°C est imposé) nécessaire au procédé de connectique par brasure à refusion (*solder-reflow*) utilisé en microélectronique.

De ce fait, des matériaux alternatifs au lithium sont donc actuellement à l'étude, conduisant à une technologie de type lithium-ion. Un bon matériau d'électrode négative doit vérifier certains critères, à savoir :

- Une capacité volumique élevée ;
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte ;
- Un potentiel d'insertion et de désinsertion des ions lithium relativement bas (typiquement $< 1 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$) ;
- Une bonne conductivité électronique et ionique ;
- Une bonne cyclabilité ;
- Une température de fusion $> 300^\circ\text{C}$.

Dans les accumulateurs conventionnels, les carbones de type graphique ou coke sont les matériaux d'électrode négative les plus utilisés, ce qui n'est pas le cas dans les microbatteries, en raison de la difficulté associée à leur préparation sous forme de couches minces. Les tapis de nanotubes de carbones multi-parois (MWNT : *Multi Walls Nano Tube*), réalisés par CVD, sont également étudiés [6] mais ne semblent pas adaptés au dépôt d'un électrolyte solide.

Différents oxydes ont été envisagés comme matériaux d'électrode négative parmi lesquels figurent les oxydes de titane, les vanadates de type Li_xMVO_4 , et les oxydes à base d'étain. Le tableau 1-1 regroupe des résultats de la littérature obtenus pour certains de ces oxydes élaborés sous forme de couche mince.

Matériau (couche mince)	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [7, 8]	$\text{Li}_{1,1}\text{NiVO}_4$ [9]	SnO_2 [10]
élaboration	Méthode sol-gel, recuit à 600-700°C	Pulvérisation cathodique	
Performances électrochimiques	Capacité proche de la valeur théorique (175 mAh.g ⁻¹) et stable sur 40 cycles	Capacité stable après 3 cycles et égale à 1000 mAh.g ⁻¹	Capacité de 500 mAh.g ⁻¹ qui chute drastiquement après 130 cycles (micro-cracks, décohésion)
Inconvénient principal	Potentiel moyen d'insertion du lithium élevé (~1,5 V)	perte de capacité allant de 200 à 700 mAh.g ⁻¹ entre 1 ^{er} et 2 ^{ème} cycle [11]	

Tableau 1-1: Caractéristiques de quelques couches minces d'oxydes envisagés comme matériaux d'électrode négative pour les microbatteries lithium-ion.

Les éléments susceptibles de former des alliages binaires avec le lithium à température ambiante tels que Al, Si, Ge, Sb, Sn ont été envisagés et apparaissent très prometteurs. Ces matériaux d'électrode négative, à base d'alliages binaires Li_xM , retiennent une attention particulière grâce à leur capacité spécifique théorique largement supérieure à celle du carbone (372 mAh.g⁻¹ pour LiC_6) allant de 660 mAh.g⁻¹ pour Li_3Sb à 3579 mAh.g⁻¹ pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en passant par 990 mAh.g⁻¹ pour LiAl et $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ et 1624 mAh.g⁻¹ pour $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ [12]. De plus, leur potentiel de fonctionnement est souvent situé autour de 0,4-0,5 V vs Li^+/Li , ce qui constitue un avantage indéniable pour une utilisation en tant qu'électrode négative. Cependant, la formation d'alliages Li_xM caractérisés par un taux x de lithium élevé implique des variations volumiques importantes entre l'état initial et l'état lithié, pouvant atteindre 300%. Ces importantes variations volumiques engendrent des contraintes mécaniques répétées au cours des cycles d'insertion/désinsertion du lithium. Ceci conduit à une détérioration du matériau d'électrode [13, 14] et limite donc fortement la tenue en cyclage de ce type d'électrode négative, tout particulièrement lorsque le cyclage est réalisé avec un électrolyte liquide [15]. Le comportement électrochimique de films minces de Si s'est avéré bien meilleur pour un cyclage avec un électrolyte solide. Des résultats récents ont été obtenus par Phan et al. [16] sur des couches minces de Si cyclées à partir de cellules tout solide Li/LiPONB/Si (100 nm) montrant une excellente tenue en cyclage avec une capacité de $\sim 40 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$ sur plus de 1500 cycles réalisés entre 0,05 et

1 V vs Li^+/Li à une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Enfin, des matériaux à base de silicium et d'étain, nommés oxynitrides de silicium et d'étain (SiTON), ont été envisagés et leur utilisation en tant qu'électrode négative a été brevetée par Bates et *al.* [17]. Un point important concerne la possibilité de traiter thermiquement (recuit de 10 min à 250°C sous air) l'empilement SiTON/LiPON/LiCoO₂ sans préjudice [18], ce qui le rendrait compatible avec un processus de « solder-reflow ».

Des microbatteries dites « Li-free », c'est-à-dire sans lithium métallique, peuvent aussi être envisagées. Neudecker et *al.* [19] ont proposé un empilement de type Cu/LiPON/LiCoO₂ dans lequel l'électrode de lithium métallique est générée électrochimiquement *in-situ* sur le collecteur de courant en cuivre à partir des ions lithium extraits de l'électrode positive LiCoO₂ lors de la première charge. Cette configuration a l'avantage de rendre la microbatterie compatible avec le processus de « solder-reflow » du fait de l'absence de lithium métallique à l'état initial. Néanmoins, des problèmes apparaissent à cause d'un dépôt de lithium inhomogène et non-continu à l'interface Cu/LiPON et de la diffusion de celui-ci à travers les joints de grains de l'électrode négative-collectrice de courant. Une configuration « Li-free » encore plus surprenante a été reportée par Liu et *al.* [20] avec un empilement SS(inox : *Stainless Steel*)/LiPON/Ag. Ce système utilise uniquement les ions lithium de l'électrolyte pour former l'électrode négative et positive *in-situ* et a permis la réalisation de plus de 450 cycles électrochimiques entre 4,0 et 0,5 V à une densité de courant de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.3.2. Les matériaux d'électrode positive

Le matériau d'électrode positive doit respecter un certain nombre de critères [21], à savoir :

- Une bonne conductivité ionique permettant une bonne diffusion des ions Li^+ de la surface vers le cœur du matériau ;
- Une bonne conductivité électronique ;
- Une capacité volumique élevée ;
- Un potentiel standard suffisamment élevé par rapport à celui de l'électrode négative permettant l'obtention d'une différence de potentiel adaptée à l'application envisagée ;
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte ;
- Une bonne réversibilité de la réaction d'insertion.

Tout matériau d'électrode positive utilisé dans un accumulateur au lithium conventionnel est potentiellement envisageable. Cependant, certaines spécificités des micro-accumulateurs, relatives à l'élaboration sous forme de couche mince, à la possibilité d'utiliser le lithium métallique en tant qu'électrode négative, et aux tensions d'alimentation inférieures à 3 V requises pour un certain nombre d'applications, peut conduire à un choix de matériaux différents. Ainsi, les principaux matériaux utilisés en tant qu'électrode positive dans les microbatteries sont : V_2O_5 , TiO_yS_z , $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$

Les premières microbatteries ont été développées en 1983 par Kanehori et *al.* [22] qui avaient choisi d'utiliser une électrode positive de TiS_2 , élaborée par CVD. A partir de l'empilement de type $Li/Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4/TiS_2$, une capacité de $150 \mu Ah.cm^{-2}$ (80% de la valeur théorique) a été obtenue pour une couche mince de TiS_2 de $3,7 \mu m$ d'épaisseur cyclée sous une densité de courant de $3 \mu A.cm^{-2}$ entre 2,5 et 1,5 V. Les courbes de décharge/charge observées par ces auteurs sont similaires à celles obtenues pour une électrode de TiS_2 cyclée avec un électrolyte liquide. La perte de capacité était de l'ordre de 10% après 200 cycles pour un film mince de TiS_2 de $1 \mu m$ d'épaisseur lorsqu'une profondeur de décharge de 75% et une densité de courant de $6 \mu A.cm^{-2}$ sont appliquées. Bates et *al.* [23] ont également envisagé ce composé en tant qu'électrode positive pour leur système tout solide constitué d'une électrode négative de lithium et d'un électrolyte LiPON. Leurs valeurs de capacité volumique, densité d'énergie et énergie spécifique pour la gamme de potentiel de fonctionnement [2,45-1,8 V] sont reportées dans le tableau 1-2. Plusieurs études portent également sur le TiO_yS_z amorphe, celui-ci pouvant être déposé sur tout type de substrat à température ambiante. Par pulvérisation cathodique d'une cible de TiS_2 ou d'une cible TiS_2/TiS_3 , un oxysulfure de titane TiO_yS_z (avec $y+z \sim 2$ à 3) est systématiquement obtenu, sa composition exacte dépendant des conditions de préparation [24, 25]. L'oxygène, toujours présent, provient d'une part de la poudre commerciale utilisée pour la préparation de la cible et de traces résiduelles d'eau dans la chambre de pulvérisation (même avec un bon vide initial). La présence d'oxygène dans ces couches minces est à l'origine de leur faible cristallinité. Cette couche, nommée TiOS, peut également être élaborée par pulvérisation cathodique réactive en partant d'une cible de titane sous atmosphère d'argon et de sulfure de dihydrogène (H_2S) [26]. Une étude des propriétés électrochimiques des couches minces TiOS a révélé que les couches de type TiX_3 ($X=O+S$) présentaient de meilleures performances que les couches de type TiX_2 , grâce à la présence d'une plus grande proportion de paires disulfures S_2^{2-} qui participent aux processus électrochimique [27, 28]. Intégrées dans un

système tout solide de type Li/LiPONB/TiOS [3], l'électrode positive $\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,6}$ de 1,3 μm présente une capacité volumique élevée égale à $90 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, pour un cyclage entre 1,0 et 3,0 V (densité de courant $j= 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). De plus, le comportement électrochimique de la cellule est stable sur un grand nombre de cycle (500 cycles) avec une perte de capacité égale à -0,02 % par cycle.

Lorsque des tensions d'alimentation supérieures à 3 V sont recherchées, il est nécessaire d'employer des oxydes comme électrode positive tels que LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et LiFePO_4 . Ces matériaux d'électrode présentent l'avantage d'être des oxydes lithiés sous leurs formes réduites ce qui permet d'envisager la réalisation de micro-accumulateurs Li-ion, configuration nécessaire pour que ces derniers soient compatibles avec le processus de « Solder Reflow » utilisé en microélectronique. Le matériau LiCoO_2 est le composé le plus largement utilisé dans les accumulateurs conventionnels. Sa capacité volumique théorique ($65 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) reste inférieure à celle du matériau TiOS, mais la réalisation de couches minces épaisses de LiCoO_2 (jusqu'à 17 μm) permet tout de même l'obtention de fortes capacités surfaciques [29]. La capacité volumique et la gamme de potentiel de fonctionnement des matériaux LiCoO_2 [30, 31] et LiMn_2O_4 [23, 32, 33] cyclés en système tout solide ont été reportées par Bates et *al.* en utilisant un empilement de type Li/LiPON/Cathode (tableau 1-2). Peu de travaux concernent des films minces de LiFePO_4 élaborés par pulvérisation cathodique. Zhu et *al.* [34] ont reporté l'effet de la température du substrat (25, 300, 400 et 500°C) imposée pendant le dépôt de couches minces de LiFePO_4 par pulvérisation cathodique (~ 400 nm d'épaisseur) sur la structure, la morphologie et les propriétés électrochimiques. La température optimale de 400°C a permis l'obtention de couches minces présentant un processus d'insertion et de désinsertion réversible et délivrant une capacité volumique stable de l'ordre de $54 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ sur 50 cycles effectués entre 3,0 et 4,3 V (densité de courant $j= 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Finalement, les bonnes performances électrochimiques de ces trois oxydes (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et LiFePO_4) étant reliées à leur cristallinité, il est important d'effectuer un recuit entre 400 et 700 °C après dépôt ou de chauffer le substrat au cours du dépôt ($T_{\text{opt}}=400$ °C pour LiFePO_4 [34] et LiCoO_2 [35]). Ceci restreint le choix quant à la nature du substrat et exclut par exemple tout substrat polymère flexible. Ceci implique également la réalisation d'une électrode négative ne nécessitant pas de recuit par la suite, car dans ce cas c'est tout l'empilement qu'il faudrait porter à haute température, avec le risque de cristallisation de l'électrolyte et de réactions entre les différentes couches. Une alternative à ces traitements thermiques a été proposée récemment par Hwange et *al.* [36] qui ont envisagé

d'intercaler une couche d'oxyde ITO (*Indium-Tin Oxide*, c.a.d. un oxyde d'étain et d'indium) entre la couche mince active de LiMn_2O_4 et le collecteur de courant. Ainsi, la couche mince de LiMn_2O_4 déposée sur l'empilement ITO/Pt/Al est bien cristallisée pour des températures relativement plus basses ($\leq 300^\circ\text{C}$). De plus, l'empilement $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{ITO}/\text{Pt}/\text{Al}$ non-recuit présente des performances électrochimiques supérieures à celles de l'empilement $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Al}$ recuit à 500°C sur les 20 cycles réalisés.

	LiCoO_2 (cristallisé)	LiMn_2O_4 (cristallisé)	V_2O_5	TiS_2
Capacité ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	62 [4,2-3,5]	40 [4,2-3,9 V]	123 [3,6-1,5 V]	75 [2,45-1,8 V]
Densité d'énergie (Wh/l)	400	420	700	500
Energie spécifique (Wh/kg)	200	190	444	250

Tableau 1-2 : Caractéristiques électrochimiques des principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans une microbatterie au lithium. Ces résultats ont été obtenus par Bates et *al.* [23, 30] au cours du cyclage d'un empilement de type Li/LiPON(1 μm)/Cathode (1 μm) sous une densité de courant limitée à $\sim 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le matériau V_2O_5 suscite un grand intérêt sous forme de couche mince car il ne nécessite pas de traitement thermique et possède une capacité spécifique théorique élevée, supérieure à $400 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dans la gamme de potentiel de fonctionnement [3,6-1,5 V], correspondant à l'insertion de 3 ions Li^+ par groupement formulaire [33]: $3 \text{Li} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ (voir tableau 1-2 pour toutes les caractéristiques). Ce nombre d'ions Li^+ échangés est donc largement supérieur au nombre d'ions Li^+ mis en jeu dans les réactions électrochimiques du matériau LiCoO_2 (0,5 Li échangés par groupement formulaire, soit une capacité spécifique théorique égale à $137 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) et du matériau TiS_2 (1 Li échangé par groupement formulaire, soit une capacité spécifique théorique de $239 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cependant, Bates et *al.* [32] évoque la faible diffusion des ions Li^+ au sein de ce matériau V_2O_5 qui limiterait les densités de courant utilisables en pratique à $\sim 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (cette valeur dépend aussi de l'épaisseur du film). Plusieurs études portent sur des couches minces cristallisées et amorphes de V_2O_5 préparées par pulvérisation cathodique sous plasma d'argon et d'oxygène, ces dernières présentant une meilleure tenue en cyclage que les couches minces cristallisées grâce à une meilleure réversibilité des processus d'oxydo-réduction [37-40]. Cependant la capacité spécifique obtenue pour ces films minces amorphes et denses est inférieure à la capacité théorique et égale à $\sim 220 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sur 50 cycles effectués entre 1,5 et 3,7 V à une densité de courant de $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [40]. L'amélioration des performances électrochimiques de ces films minces est possible en incorporant un élément conducteur

M (M= Ag, Cu, Fe, ...) au sein du matériau. Zhang et *al.* ont récemment testé l'effet de ce dopage en utilisant un système tout solide $V_2O_5/LiPON/LiCoO_2$ [41]. Ces auteurs obtiennent une meilleure capacité et une tenue en cyclage satisfaisante (30 cycles effectués) à partir d'une électrode $Cu_xV_2O_5$ comparé à l'électrode non-dopée. Par ailleurs, Gies et *al.* [42] ont également montré que l'argent (élément dopant) intervenait dans les processus d'oxydo-réduction de la couche mince $Ag_{0,26}V_2O_5$ induisant une capacité supérieure par rapport à la couche mince non-dopée. Enfin, des études portent sur la réalisation d'électrodes lithiées $Li_xV_2O_5$ pouvant être utilisées dans une microbatterie Li-ion. Navone et *al.* [43] ont obtenu une capacité surfacique stable, égale à $50 \mu Ah.cm^{-2}$, pour leur système tout solide $Li_{1,5}V_2O_5$ (1 μm)/LiPON (1,4 μm)/Li (3,5 μm), initialement constitué de l'électrode lithiée $Li_{1,5}V_2O_5$ de 1 μm d'épaisseur, cyclé à une densité de courant de $10 \mu A.cm^{-2}$ entre 3,8 et 2,15 V.

2.3.3. Les matériaux d'électrolyte solide

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer à la fois le transport des ions lithium et l'isolation électronique entre les deux électrodes. Ainsi, un bon matériau d'électrolyte pour microbatteries doit satisfaire les critères suivants :

- une conductivité ionique élevée à température ambiante, une conductivité électronique faible ($\sim 10^{-13} - 10^{-14} S.cm^{-1}$), et une énergie d'activation faible afin d'assurer le transport ionique même à basse température et limiter les phénomènes d'auto-décharge ;
- une compatibilité chimique avec les matériaux d'électrodes ;
- une large fenêtre de stabilité électrochimique afin d'éviter d'éventuelles réactions de l'électrolyte aux interfaces lors de l'utilisation de la microbatterie ;
- une bonne stabilité thermique permettant le passage au « solder-reflow » et l'utilisation de la microbatterie dans une large gamme de température ;
- une bonne aptitude à être déposé par pulvérisation cathodique, la méthode la plus utilisée au niveau industriel. Cela implique donc de pouvoir former une cible par pressage.

De manière générale, l'utilisation d'un électrolyte solide est bénéfique du fait de sa faible réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode, de sa stabilité chimique, électrochimique et thermique, de sa résistance mécanique et de la conduction des seuls ions Li^+ . Parmi les nombreux matériaux d'électrolyte solide étudiés, les verres conducteurs ioniques présentent l'avantage de pouvoir être déposés par pulvérisation cathodique et d'avoir une conductivité ionique isotrope.

Les électrolytes solides sous forme de couches minces utilisés dans les microbatteries dérivent des verres massifs. La composition de ces matériaux comprend [44]:

- un formateur du réseau vitreux (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , ...)
- un modificateur (Li_2O ou Li_2S)
- et parfois un sel dopant (LiI , Li_2SO_4 , ...) permettant d'améliorer la conductivité ionique

La conductivité ionique d'un verre est liée à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge mobiles. La majorité des électrolytes utilisés dans les microbatteries sont des verres conducteurs ioniques à base d'oxydes ou de sulfures préparés par pulvérisation cathodique, ces matériaux possédant des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} S.cm⁻¹. Le même comportement a été observé pour les matériaux massifs et les couches minces : les verres soufrés présentent les meilleures conductivités ioniques, le soufre étant plus polarisable que l'oxygène. A titre d'exemple, citons le système B_2S_3 - Li_2S - LiI avec une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C [45, 46]. Cependant, les couches minces de sulfures sont très réactives vis-à-vis de l'humidité et de l'air, ce qui rend leur utilisation difficile d'un point de vue industriel. Le tableau 1-3 regroupe quelques exemples d'électrolytes, préparés sous forme de couche mince, utilisables dans des microbatteries au lithium.

Electrolyte	σ_i (S.cm ⁻¹), à 25°C	Ea (eV)	Procédé d'élaboration	Réf.
LiPON de composition $Li_{3,25}PO_{3,00}N_{1,00}$	3.10^{-6}	0,56	Pulvérisation cathodique d'une cible de Li_3PO_4 sous plasma d'azote	[47]
$Li_{3,09}BO_{2,53}N_{0,52}$	$2,3.10^{-6}$	0,49	Pulvérisation cathodique d'une cible de composition $3Li_2O-B_2O_3$ sous plasma d'azote	[48]
LiSiPON de composition $Li_{2,9}Si_{0,45}P_{1,0}O_{1,6}N_{1,3}$	$1,24.10^{-5}$	0,48	Pulvérisation cathodique d'une cible de composition $0,6Li_3PO_4-0,4Li_2SiO_3$ sous plasma d'azote	[49]
LiSON de composition $Li_{0,29}S_{0,28}O_{0,35}N_{0,09}$	2.10^{-5}	0,47	Pulvérisation cathodique d'une cible de Li_2SO_4 (dopant) sous plasma d'azote	[50]
Verres d'oxysulfures	2.10^{-5}	-	Pulvérisation cathodique d'une cible $6LiI-4Li_3PO_4-P_2S_5$	[51]

Tableau 1-3 : Propriétés des principaux verres conducteurs ioniques du lithium étudiés comme électrolyte solide pour les microbatteries au lithium.

Le matériau d'électrolyte solide le plus répandu actuellement dans les microbatteries est le LiPON, préparé par pulvérisation cathodique. Ce matériau a été préparé pour la première fois par Bates et *al.* [52] sous forme de couches minces dans les années 1990. Ces auteurs se sont

basés sur des travaux menés sur des verres massifs qui révélait une amélioration de la conductivité ionique lorsque de l'azote est incorporé dans le réseau vitreux. Ainsi, les couches minces de LiPON ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, typiquement $x = 2,1$ à $4,4$; $y = 1,3$ à $4,5$ et $z = 0$ à $1,4$) sont préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous un plasma d'azote. Ces couches minces présentent une bonne stabilité électrochimique, leur décomposition ayant lieu au-delà de $5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ [23]. Il est important de noter que leur composition chimique ainsi que leurs propriétés électriques sont intimement liées aux conditions de dépôt [53]. Pour un matériau LiPON de formule chimique $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, une conductivité ionique de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ a été mesurée à température ambiante (et $E_a=0,54 \text{ eV}$), ce qui est largement supérieur à la conductivité ionique de $\text{Li}_{2,7}\text{PO}_{3,9}$ égale à $7 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ($E_a=0,68 \text{ eV}$) [54]. Une étude récente de l'influence de la composition chimique et de la structure locale sur les propriétés électriques du LiPON a été menée par Fleutot et *al.* [47] pour une gamme de composition $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ allant de $3,25$ à $4,43$ pour x , $3,00$ à $4,35$ pour y , et $0,00$ à $1,00$ pour z . Ces auteurs ont démontré qu'il existait une relation linéaire entre la quantité d'azote présente au sein du matériau et ses performances électriques, l'amélioration des performances du matériau après nitruration (σ_i augmente et E_a diminue) ayant été expliquée par une augmentation de la mobilité des ions lithium au sein de la matrice vitreuse. Enfin, une modification de l'électrolyte LiPON en LiPONB via l'incorporation de l'élément bore améliore la stabilité globale de la couche tout en préservant les propriétés électrochimiques [55].

2.4. Les applications potentielles

Le développement important des micro-accumulateurs est aujourd'hui directement lié à l'évolution technologique des systèmes électroniques. En effet, les critères d'encombrement et de poids deviennent prépondérants pour de nombreuses applications. A l'heure actuelle, les principales applications visées pour les micro-accumulateurs sont décrites ci-dessous.

- **L'utilisation comme source d'énergie de secours**

De nombreuses applications nécessitent une source d'énergie de secours qui permet d'alimenter des systèmes de stockage de données comme la mémoire SRAM (*Static Random Access Memory*) ou encore d'assurer le fonctionnement de l'horloge à temps réel (RTC pour *Real Time Clocking*) comme pour les téléphones portables lors de la coupure du système général d'alimentation. Actuellement, ces composants qui requièrent de très faibles courants (de l'ordre de quelques centaines de nA) sont alimentés par des piles-bouton surdimensionnées en termes

de capacité et d'épaisseur (> 1 mm) pour une intégration optimale. Le gain de place étant un enjeu primordial dans la miniaturisation des systèmes, les microbatteries pourraient à terme remplacer ces piles-bouton et être intégrées comme un composant classique à un microcircuit électronique, à condition qu'elles soient compatibles avec le traitement thermique nécessaire au processus de brasage habituellement utilisé, nommé « solder-reflow » (nécessite un passage à 260°C pendant quelques secondes).

- **L'alimentation des étiquettes intelligentes**

L'identification par onde radio (RFID : *Radio Frequency IDentification*) n'est pas une nouvelle technologie et existe depuis longtemps. Les étiquettes RFID se trouvent dans les badges de contrôle d'accès, les clés de voiture, des chaînes logistiques et de production, Ces étiquettes électroniques réagissent aux ondes radio émises par le lecteur et transmettent ainsi des informations à distance. Différentes catégories d'étiquettes RFID existent :

- tag passif : retourne un identifiant unique
- tag « read-write » : retourne un identifiant qui peut être ré-inscrit par le lecteur
- tag intelligent : dialogue complet entre lecteur et étiquette avec variété d'échange de données.

Pour ces derniers systèmes (tags intelligents), une source d'énergie embarquée est nécessaire afin de mesurer et sauvegarder des données sur la vie d'un composant (suivi de température pour la traçabilité de la chaîne du froid par exemple, mesure de chocs ...). Par ailleurs, la transmission des données est fondamentale pour l'usage de ces produits. Une source d'énergie embarquée doit permettre d'augmenter significativement les distances de transmission actuellement de l'ordre de 50 cm (dans la version la plus courante) pour les porter jusqu'au mètre. Les microbatteries pourraient alimenter ces étiquettes RFID dont le marché va augmenter dans les prochaines années, mais pour cela elles devront répondre à un cahier des charges strict, notamment en termes de coût.

- **L'alimentation de microcapteurs autonomes**

Les experts prévoient une forte augmentation du marché des réseaux de capteurs sans fil dans les prochaines années, ces capteurs autonomes faisant partie des dix technologies qui vont avoir un impact fort sur le fonctionnement de nos sociétés. Le concept de ces microcapteurs sans fil implique la présence, dans un petit volume, d'un capteur, d'un microprocesseur, d'une source d'énergie et d'un système de transmission de données. L'énergie chargée dans une mi-

crobatte appaissant généralement trop limitée, le scénario le plus couramment envisagé consiste à combiner une batterie avec un système de récupération de l'énergie. Ce dernier peut être basé sur la récupération d'énergie photovoltaïque, mécanique (vibration, via des matériaux piezoélectrique), ou thermique (gradient de température via l'effet *Seebeck*). Néanmoins, en raison de leur faible volume, de leur faible auto-décharge, de leur durée de vie et de leur rendement énergétique élevés, les microbatteries pourraient stocker l'énergie récupérée. Le domaine médical est également particulièrement demandeur de sources d'énergie embarquées pour alimenter des microsystèmes implantés. Les microsystèmes peuvent permettre la surveillance et le diagnostic à distance, mais également de délivrer régulièrement des doses médicamenteuses.

- **La sécurisation des cartes à puce**

Ces dernières années, les cartes à puces ont connu un développement très important et contiennent généralement des informations sensibles telles que les données bancaires pour les cartes bleues. Protéger ces données est donc devenu un enjeu majeur et l'une des solutions pour améliorer la sécurité de ces cartes à puce est d'utiliser une source d'énergie embarquée, réalisée directement sur le microcircuit ; ceci voue à l'échec toute tentative de déconnexion de cette dernière. La puissance nécessaire pour ce type d'application reste faible et les microbatteries peuvent donc être envisagées, leur présence ne modifiant pas la taille et l'encombrement des cartes à puce actuelle.

2.5. Les principaux acteurs

Quelques sociétés s'intéressent aux microbatteries et à leur production à l'échelle industrielle et la commercialisation de certains systèmes a débuté récemment. Toutes les sociétés (Front Edge Technology, Infinite Power Solutions, Cymbet, ...) se sont inspirées des travaux de J.B. Bates, menées au « Oak Ridge National Laboratory ».

En France, les principaux acteurs industriels sont des multinationales ou des organismes publics travaillant en partenariat avec des laboratoires de recherche académiques.

- **STMicroelectronics (France/Italie)**

Cette multinationale s'investit de plus en plus dans le domaine des microbatteries. Elle a signé un partenariat avec la société Front Edge Technologie pour la commercialisation de microbatteries Li/LiPON/LiCoO₂ et prévoit de monter prochainement une unité pilote de production de microbatteries. Récemment, le projet de R&D Tours 2015, porté par le site de produc-

tion de STMicroelectronics en lien avec le CEA et 13 laboratoires du CNRS, a été sélectionné dans l'appel à projets Nanoélectronique. Ce projet vise l'étude et le développement de composants nouveaux destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les dispositifs électroniques. Il porte en partie sur l'intégration de microbatteries et de circuits de récupération de l'énergie dans les composants électroniques. Les applications potentielles sont très larges, notamment dans l'habitat, le domaine médical, les transports et de nombreuses autres applications industrielles.

- **CEA-LITEN (France)**

Cet organisme public à caractère industriel et commercial développe une ligne pilote en partenariat avec STMicroelectronics. Il s'intéresse donc à l'ensemble de la chaîne de réalisation de la microbatterie : préparation, caractérisation, et optimisation de couches minces actives ou couches barrières, conception et réalisation des architectures en intégrant des techniques de masquage ou de photolithographie.

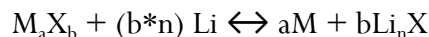
3. Matériaux de conversion

Dans le but d'accéder à de plus grandes capacités surfaciques pour les micro-accumulateurs et d'élargir leur champ d'application, le développement de nouveaux matériaux d'électrodes à forte capacité est nécessaire. C'est dans cette perspective que des matériaux dits de « conversion » sont actuellement à l'étude sous forme de couche mince et testés électrochimiquement en vue d'une utilisation comme électrode négative ou positive. Il aura fallu attendre les années 2000 pour que des matériaux de ce type soient envisagés pour des systèmes rechargeables, suite à l'exploration de certains oxydes de métaux de transition, étudiés en tant que matériaux d'électrode négative, par Tarascon et *al.* [56] et Leroux et *al.* [57]. Avant ces premiers travaux, le mécanisme de conversion était en effet supposé irréversible à température ambiante. Ces matériaux étaient donc utilisés dans des systèmes non-rechargeables (exemple : piles commerciales CuO/Li, FeS₂/Li).

3.1. Mécanisme de la réaction de conversion

Dans les années 2000, la mise en évidence de la réversibilité électrochimique surprenante d'oxydes aussi simples que CoO ou Co₃O₄ a ouvert un nouveau champ d'investigation [56]. Pour ces composés, le mécanisme impliqué diffère clairement des processus d'insertion « classiques », comme l'intercalation réversible du lithium ionique dans un réseau hôte ou encore la formation d'alliages avec des particules métalliques. Depuis, cette réaction électrochimique dite

de conversion ou de déplacement chimique a été étudiée dans de nombreux autres matériaux binaires M_aX_b , où M est un métal de transition tel que Ni, Fe, Cr, Mn, ... et X = O, N, F, S, P et même parfois H [58]. La famille des matériaux de conversion est donc très large et leur réaction avec le lithium peut être généralisée par l'équation suivante :



Où M est le métal de transition, X l'anion et n le degré d'oxydation formel de l'anion.

Contrairement au mécanisme d'intercalation, le mécanisme de conversion induit une décomposition profonde de la matière active en nanoparticules métalliques qui se retrouvent dispersées dans une matrice lithiée Li_nX peu cristallisée ou amorphe (Figure 1-6). Ce mécanisme présente donc l'avantage de réduire le métal de transition jusqu'à l'état métallique. Ainsi, le nombre d'ions lithium échangés par métal de transition est souvent supérieur ou égal à 2 du fait du degré d'oxydation formel des métaux de transition initialement présents dans les composés binaires M_aX_b , ce qui conduit à des capacités massiques et volumiques nettement supérieures à celles obtenues avec les matériaux d'intercalation.

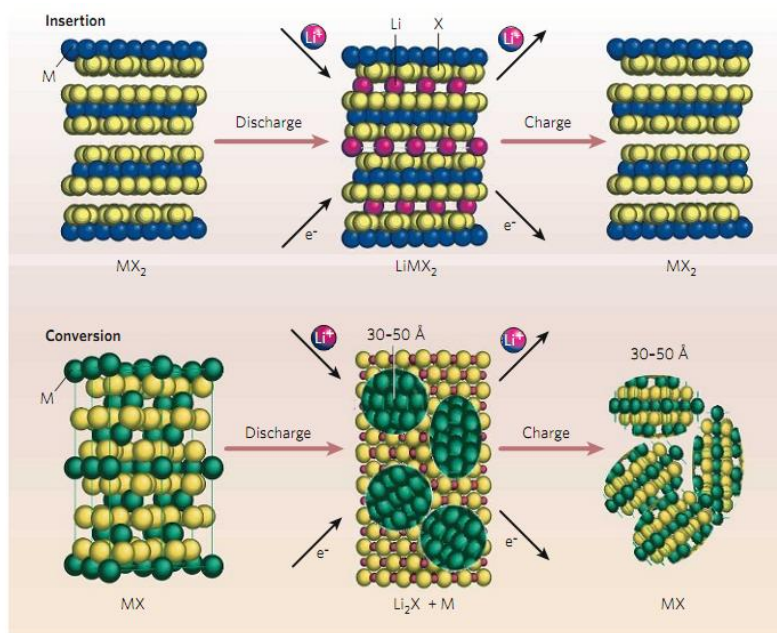
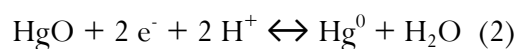
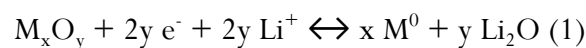


Figure 1-6 : comparaison du mécanisme d'intercalation du lithium (ligne du haut) et du mécanisme de conversion (ligne du bas) [59].

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont permis d'observer la disparition de la texture homogène initiale des particules de CoO (0,5-1 μm) au profit de la formation de nanoparticules d'environ 20 Å de diamètre [60]. La diffraction électronique a établi qu'il s'agissait de cobalt métallique piégé dans une matrice quasi-amorphe de Li_2O . De plus, il est

important de noter que la forme des particules initiales est conservée après la décomposition totale du matériau actif [60, 61]. La clé de la réversibilité des réactions de conversion semble être liée d'une part à la génération électrochimique d'un milieu hautement divisé [61, 62], constitué de nanoparticules métalliques dont la taille (quelques dizaines d'angströms de diamètre) engendre une surface développée importante en contact direct avec la phase lithiée Li_nX , ce qui exacerbe la réactivité des deux phases, et d'autre part à l'agencement de ces phases favorisant ou non la percolation électronique des particules métalliques au sein de la matrice isolante de Li_nX [61]. Au cours de la désinsertion du lithium, les transformations de phase n'induisent pas de changement morphologique notable, puisque le contour des particules initiales est toujours préservé, tout comme l'allure des nanoparticules [60]. Le matériau d'électrode subit donc un « formatage » textural important au cours du premier cycle d'insertion/désinsertion du lithium avec la génération d'une nanostructure particulière induite par le mécanisme de conversion. Au cours des cycles de réduction/oxydation, le caractère nanométrique des particules métalliques de Co est maintenu (~ 4 nm) [63]. Ainsi des résultats prometteurs ont été obtenus par Poizot *et al.* [56] pour des électrodes à base de particules de CoO ($2 \mu\text{m}$) présentant une excellente tenue en cyclage (100 cycles reportés) à des capacités supérieures à 700 mAh.g^{-1} . Certains auteurs ont cherché à préparer le matériau composite $\text{Li}_n\text{X}/\text{M}$ en utilisant des méthodes variées ('ball milling' [64], co-pulvérisation [65], PLD (ablation laser, 'Pulsed Laser Deposition') [66]) afin d'étudier sa réactivité électrochimique au cours de la charge d'une demi-batterie. Il s'est avéré que les capacités de charge mesurées étaient en général inférieures et les signatures électrochimiques différentes de celles du matériau d'électrode M_aX_b , indiquant un comportement électrochimique quelque peu différent du matériau composite élaboré comparé à celui généré électrochimiquement, en raison d'un mélange souvent moins « intime » des différentes phases actives.

Poizot *et al.* [67] ont proposé un mécanisme réactionnel en deux étapes afin de décrire la réaction de conversion par une approche thermodynamique classique, dans le cas des oxydes de métaux de transition. Ces auteurs sont partis d'une comparaison entre la réaction de conversion d'un oxyde (1) et la réaction mise en jeu à l'électrode HgO/Hg^0 (2) en milieu aqueux.



La réaction (2) est une réaction classique qui implique l'ion O^{2-} , ce dernier réagissant immédiatement soit avec les protons du milieu pour former une molécule d'eau, soit avec Hg^{2+}

(espèce acide) pour former HgO. Plus spécifiquement, ce mécanisme peut être décrit à partir de deux étapes, nommées *CT* et *CR*. Dans le sens de la réduction, l'étape *CT* (*Charge Transfer*) permet de réduire l'ion Hg^{2+} en Hg^0 à partir des deux électrons mis en jeu dans la réduction, l'oxygène « O^{2-} » du composé HgO (espèce basique) étant capturé par des protons H^+ dans la réaction acido-basique consécutive (*CR*) pour former une molécule d'eau. Le comportement des matériaux de conversion M_xO_y serait donc analogue à celui de HgO dans le cas où ils présentent un caractère basique et où M ne forme pas d'alliage avec le lithium. Dans la théorie de Lux-Flood, l'échelle de Smith permet de comparer l'acidité/basicité des oxydes en fonction de leur plus ou moins grande facilité à transférer l'anion O^{2-} . Sur cette échelle (tableau 1-4), la constante **a** est fixée égale à zéro pour H_2O (référence) et devient positive ou négative pour les oxydes acides ou basiques, respectivement. Plus le paramètre **a** est négatif, plus l'oxyde est basique. Ainsi, Poizot et *al.* ont remarqué que tous les oxydes qui réagissaient réversiblement avec le lithium selon une réaction de conversion étaient basiques, de même que la phase Li_2O .

Table III. Values of parameter <i>a</i> for binary oxides, relative to H_2O , given by Smith's scale. ²⁴	
Compound	Parameter <i>a</i>
H_2O	0
Li_2O	-9.2
TiO_2	0.7
MnO	-4.8
FeO	-3.4
NiO	-2.4
CoO	-3.8
Cu_2O	-1.0
CuO	-2.5

Tableau 1-4 : Valeurs du paramètre **a** pour différents oxydes binaires (H_2O étant la référence) dans l'échelle de Smith [68].

Ils ont donc proposé le mécanisme illustré sur la figure 1-7, sur la base du mécanisme en deux étapes *CT* et *CR*, dans lequel le lithium n'est pas inséré mais agit comme un acide pour piéger et fixer la base « O^{2-} ».

Finalement, ce modèle souligne l'importance des interfaces et de la diffusion de l'anion impliqués dans le mécanisme de conversion.

Actuellement, les matériaux de conversion sont principalement étudiés à l'état massif pour une application dans les accumulateurs Li-ion. Pourtant ce mécanisme de réaction original n'est pas encore complètement élucidé et certains obstacles devront être dépassés avant que leur utilisation devienne envisageable. Nous allons donc décrire les principales caractéristiques des

matériaux de conversion du point de vue de leur comportement électrochimique ainsi que les facteurs limitants. Il est important de préciser que les tests électrochimiques menés dans les différents travaux de la littérature sont principalement effectués à partir de demi-cellules constituées d'une électrode négative de lithium métallique et d'un électrolyte liquide. Le matériau de conversion joue donc le rôle d'électrode positive, quelque soit l'utilisation visée par la suite.

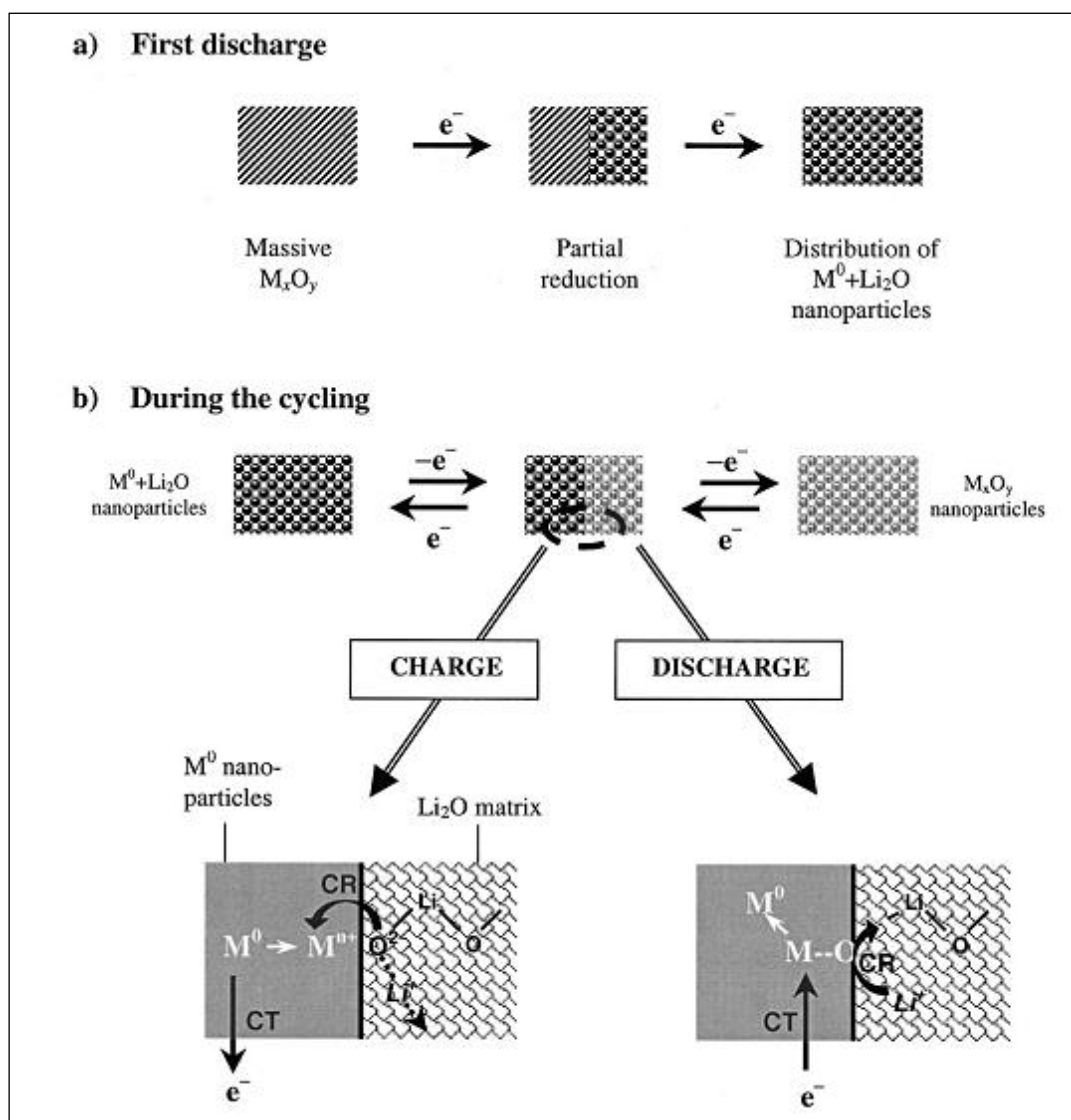


Figure 1-7 : schéma du mécanisme réactionnel proposé par Poizot et al. [67] pour des oxydes de métaux de transition M_xO_y réagissant selon une réaction de conversion avec le lithium. (a) Evolution de la texture du matériau d'électrode au cours de la 1^{ère} décharge avec la formation d'un matériau composite nanostructuré M^0/Li_2O . (b) Evolution du matériau au cours des cycles de charge/décharge réalisés après la 1^{ère} décharge et illustration schématique du mécanisme en deux étapes successives, CT (Charge Transfer) puis CR (acido-basic Consecutive Reaction).

Plusieurs aspects caractérisent le comportement électrochimique des matériaux de conversion et sont reportés ci-dessous. La figure 1-8 permet d'illustrer tous les aspects détaillés dans le texte.

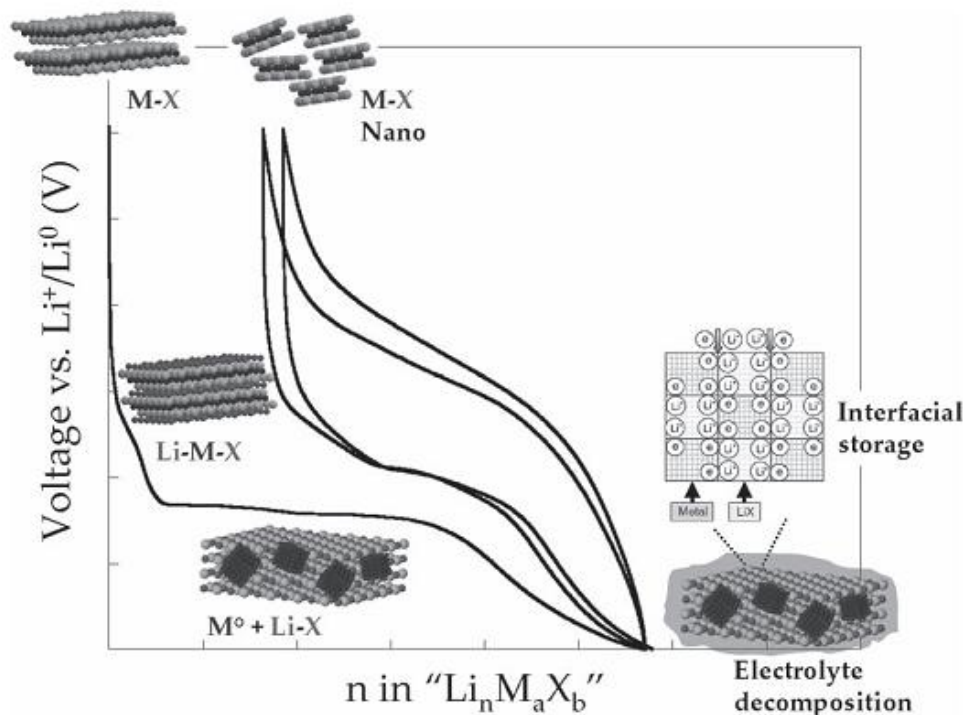


Figure 1-8 : Profile typique d'une courbe tension-composition obtenue au cours du cyclage d'un matériau d'électrode M_aX_b réagissant selon une réaction de conversion avec le lithium [58]. Les différents processus mis en jeu au cours du cyclage sont indiqués à proximité des potentiels auxquels ils ont lieu et sont détaillés dans le texte ci-dessous. Les sphères en gris clair, gris foncé, et noir sont associées aux éléments X, Li et M respectivement. Le schéma du mécanisme de stockage interfacial est issu des travaux de Zhukovskii et *al.* [69].

- **La signature du processus de conversion est un plateau de potentiel bien défini au cours de la 1^{ère} décharge. La longueur de ce plateau correspond typiquement à la quantité d'électrons nécessaire à la réduction totale du composé binaire M_aX_b .**

Cependant, le mécanisme électrochimique, associé à la transformation globale du composé binaire M_aX_b en phases M^0 et Li_nX , peut être plus complexe et conduire à la formation de phases ternaires intermédiaires Li-M-X (via un processus d'intercalation ou d'insertion 'classique') avant que la conversion ne se produise [70, 71]. Dans d'autres cas, une décomposition partielle initiale a pu être observée avec la formation d'un composé binaire intermédiaire et de la phase Li_nX , comme dans le cas de CuO [72] et CuS [73] par exemple. Certains travaux montrent l'existence d'une compétition entre un processus initial d'insertion du lithium et de conversion partielle. Ainsi, pour une électrode de Co_3O_4 (Figure 1-9), l'étape initiale de la réduction peut conduire à la formation d'une phase $Li_xCo_3O_4$ (chemin 1 : insertion) ou à la formation

des phases intermédiaires CoO et Li_2O (chemin 2 : conversion partielle), le chemin emprunté dépendant essentiellement de la densité de courant appliquée et de la texture initiale du matériau actif (surface spécifique, taille des cristallites, ...) [74, 75].

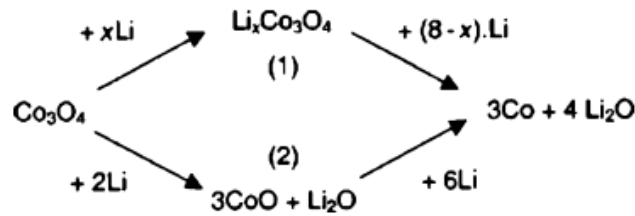


Figure 1-9: présentation des deux chemins de réaction en compétition lors de la réduction d'une électrode Co_3O_4 [74].

Au final, l'existence de processus intermédiaires indique que la conversion directe en particules métalliques (1-10 nm) à partir du composé binaire initial n'est pas énergétiquement favorable.

- **Une polarisation relativement importante est observée entre le potentiel de charge V_c et de décharge V_d , à l'origine d'un (très) mauvais rendement énergétique.**

Pour une grande part, les phénomènes qui sont responsables de cette hystérèse de potentiel trouvent leur origine dans les aspects cinétiques reliés à la mobilité des espèces anionique X^{n-} et cationique M^{n+} (transport de masse) pendant les transformations de phases qui se produisent au cours de la décharge (création du matériau nanocomposite) et de la charge (régénération de la phase initiale) [76]. Doe et *al.* [77] ont proposé, sur la base de leurs travaux expérimentaux et théoriques menés sur le matériau FeF_3 , que les chemins de réaction empruntés au cours de la conversion et de la régénération ('de-conversion') pouvaient être différents et donc conduire à des potentiels moyens V_{md} et V_{mc} différents. Dans le cas du matériau FeF_3 , ces chemins de réaction pourraient être contrôlés par la très faible diffusion du fer dans la structure, ce qui induirait la formation de $\text{Li}_x[\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x]\text{F}_3$ avant la réduction totale en LiF et Fe , et de $\text{Li}_{3-3x}\text{Fe}_x\text{F}_3$ pendant l'oxydation, avant la régénération de FeF_3 . Cependant, une contribution thermodynamique ne doit pas être exclue, l'hystérèse persistant entre la décharge et la charge même lorsque la cellule est relaxée jusqu'à l'équilibre thermodynamique à chaque pas de l'insertion/désinsertion du lithium Δx_{Li} [78]. En effet, une contribution énergétique non négligeable peut provenir de la formation d'une grande aire d'interfaces entre les différentes phases générées au cours de la

conversion/régénération [58, 78, 79], et ainsi affecter les valeurs de potentiels moyens de décharge et de charge.

- **Le processus de conversion induit une réorganisation structurale et morphologique massive lors de la première insertion du lithium avec la formation de nanoparticules métalliques (1-10 nm) ou d'un nanomaillage métallique au sein d'une matrice lithiée de Li_nX .**

Les conséquences de ces importantes modifications structurales et morphologiques du matériau d'électrode au cours de la 1^{ère} décharge ont pu être suivies par la technique d'émission acoustique dans le cas du matériau de conversion NiSb_2 [80]. En effet, cette technique permet de mesurer l'énergie élastique (signal d'émission acoustique) qui est spontanément libérée par le matériau lors de sa déformation mécanique. Des analyses en microscopie électronique à balayage ont montré que le matériau de départ NiSb_2 était constitué d'agrégats de 20-50 μm , tandis que le matériau actif observé après une décharge complète jusqu'à 0 V vs Li^+/Li présentait des cristallites de plus petites dimensions, de 500 nm à 5 μm . L'importante variation du signal d'émission acoustique mesuré au cours de la 1^{ère} décharge est donc cohérente avec le broyage électrochimique observé qui transforme les cristallites micrométriques de NiSb_2 en un matériau composite de $\text{Li}_3\text{Sb}/\text{Ni}$ de morphologie différente (particules plus petites). Au cours des décharges suivantes, l'amplitude de la variation du signal d'émission acoustique est bien plus faible (1^{ère} D : 16000 aJ, 2^{ème} D : 2000 aJ et 3^{ème} D : 1500 aJ), témoin d'une réorganisation bien moindre du matériau après le 1^{er} cycle.

- **Généralement, l'insertion d'un nombre d'ions lithium supérieur à la valeur théorique est observé lorsque le potentiel de décharge atteint 0 V vs Li^+/Li . La signature de cette capacité additionnelle est une diminution progressive et monotone du potentiel qui a lieu en dessous du plateau de potentiel associé à la réaction de conversion (Figure 1-8).**

Cette capacité excédentaire peut avoir deux origines : soit elle provient de la décomposition de l'électrolyte [63, 81], soit elle provient d'une accumulation de charges interfaciale [82, 83]. La nature chimique de la couche de passivation résultant de la décomposition/réduction de l'électrolyte liquide à la surface de l'électrode a été étudiée en utilisant différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie XPS [84, 85] et la spectrométrie de masse [86, 87]. Pour une électrode déchargée en dessous de 1,0 V vs Li^+/Li , les particules de matière active (matériau de conversion) se recouvrent d'une fine couche de nature inorganique (couche inférieure) [60]

et d'un gel polymérique majoritairement constitué d'oligomères PEO (*poly(ethylene oxide)*) dont l'épaisseur peut atteindre quelques centaines de nanomètres [72, 84, 86]. Une certaine quantité d'électrons et d'ions lithium est donc consommée dans la réduction du sel et des solvants de l'électrolyte, ce qui contribue à la capacité additionnelle observée. Le second mécanisme proposé dans la littérature pour expliquer l'existence de cette capacité excédentaire est basé sur un comportement capacitif qui met en jeu les deux phases, M^0 et Li_nX , générées au cours de la réaction de conversion [88, 89]. L'interface entre ces deux phases Li_nX/M^0 permettrait le stockage d'ions Li^+ du côté du composé lithié tandis que les électrons seraient localisés du côté du métal, conduisant ainsi formellement à une séparation de charge (Figure 1-8).

- **Concernant l'allure des courbes de 1^{ère} charge et de décharge/charge des cycles suivants, l'évolution du potentiel s'apparente à des plateaux mal définis.**

Nous ne retrouvons pas de vrais plateaux, mais plutôt une évolution monotone du potentiel, en réponse à une distribution d'états rédox résultant de la nanostructuration du milieu réactionnel. Cette nanostructuration du matériau actif apparaît au cours de la première conversion (1^{ère} décharge) et elle est maintenue au cours du processus de délithiation (1^{ère} charge), des nanoparticules de composé binaire étant générées (Figure 1-8 : fin de charge). Les sites de surface/interface (présents en grande proportion dans les matériaux nanostructurés) réagissant à des énergies légèrement différentes par rapport aux phases massives, il en résulte un élargissement de la gamme de potentiel dans laquelle la réaction de conversion/régénération se produit.

Malgré une forte réactivité du matériau nano-composite Li_nX/M généré électrochimiquement, la capacité spécifique mesurée au cours de la 1^{ère} charge Q_C est, dans la majorité des cas, inférieure à celle de la décharge Q_D . Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cette irréversibilité observée au 1^{er} cycle (rendement faradique allant de 40% à 80%) :

- la formation de la couche de passivation au cours de la 1^{ère} réduction.
- la présence de régions Li_nX/M inactives ou déconnectées d'un point de vue électrique. La réorganisation structurale et morphologique massive et les changements de volume (100% pour Cr_2O_3 , 80% pour CuO) induits par le processus de conversion peuvent entraîner l'isolation de certaines particules.
- la formation d'un composé binaire dans un état d'oxydation inférieur comparé au composé initial. Prenons l'exemple d'une électrode composite de CuO (particules d'environ

1 μm de diamètre), pour laquelle le processus de régénération a conduit essentiellement à l'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , lors la charge [90].

Enfin, il est important de noter que les variations de volume non négligeables des matériaux de conversion au cours des cycles de décharge/charge sont susceptibles de provoquer des évolutions morphologiques notables de l'électrode pouvant conduire à une chute de capacité après un certain nombre de cycles.

3.2. Influence de la nature du cation et de l'anion

Le mécanisme de conversion a été mis en évidence pour des oxydes, des sulfures, des fluorures, des nitrures, des phosphures et même des hydrures de métaux de transition. Les valeurs de capacités spécifiques correspondantes (capacité théorique et capacités mesurées pour la 1^{ère} décharge et charge d'après un ensemble de résultats présents dans la littérature) étant indiquées sur la figure 1-10 pour une large série de composés.

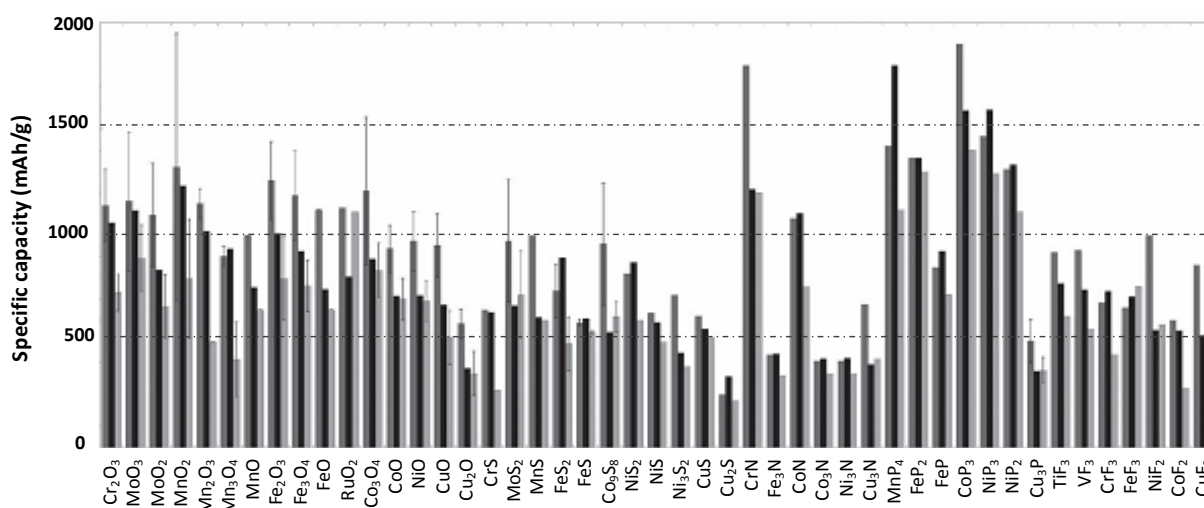


Figure 1-10 : Capacités spécifiques théorique (barres noires) et mesurées pour la 1^{ère} décharge (gris foncé) et la 1^{ère} charge (gris clair) pour des matériaux de conversion. Les capacités expérimentales sont issues de plusieurs travaux dans certains cas et une barre d'erreur est fournie afin d'indiquer la dispersion des valeurs observées dans la littérature [58].

Si nous considérons les résultats obtenus pour un ensemble de matériaux de conversion, il est clair que le potentiel pour lequel la réaction de conversion se produit dépend à la fois de la nature du cation et de l'anion. Il semblerait tout de même qu'il y ait une tendance, pour un anion donné : le potentiel de réduction expérimental semble augmenter avec le numéro atomique Z du métal de transition (figure 1-11). Il est donc en principe possible de sélectionner le matériau de conversion le mieux adapté aux besoins de l'application en termes de potentiel de

fonctionnement. D'autre part, il existe une déviation de potentiel plus ou moins grande en fonction du matériau binaire M_aX_b , notée ΔE_{conv} sur la figure 1-11, qui correspond à la différence entre la valeur du potentiel mesuré expérimentalement au cours de la 1^{ère} décharge et la valeur du potentiel d'équilibre déterminée à partir des données thermodynamiques des phases massives impliquées dans la réaction de conversion. Il est intéressant de noter que les composés binaires à base de cuivre présentent les plus petites valeurs de ΔE_{conv} , ce qui laisse entrevoir l'importance de la diffusivité du cation à l'état solide pour ce type de mécanisme, celle des ions cuivre étant satisfaisante comparé à d'autres cations M^{n+} [61, 91].

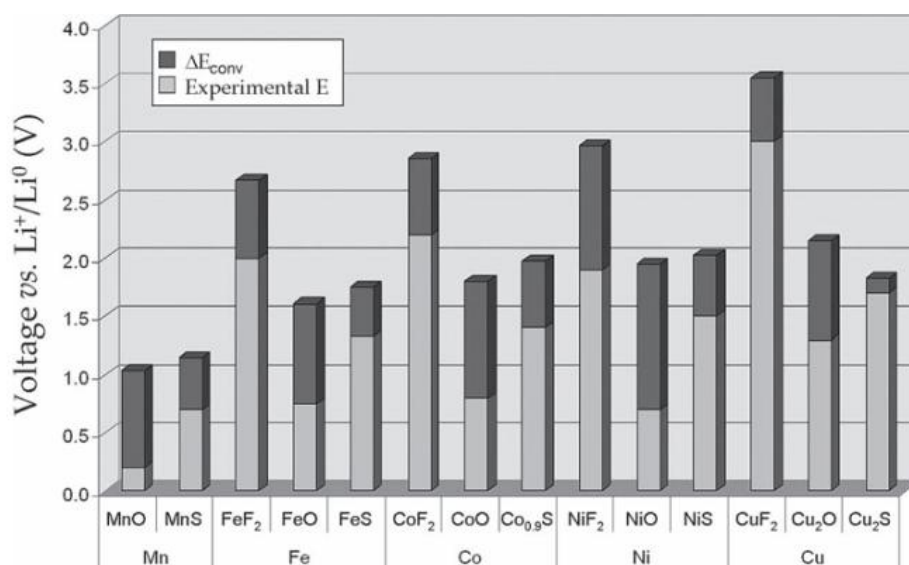


Figure 1-11 : valeurs de potentiel déterminées expérimentalement et associées à la réaction de conversion du matériau binaire M_aX_b au cours de la 1^{ère} décharge (gris clair) et valeurs de la déviation de potentiel ΔE_{conv} égale à la différence entre le potentiel d'équilibre et le potentiel mesuré expérimentalement (utilisation de faibles densités de courant en mode galvanostatique) [58].

La somme des déviations mesurées en décharge (ΔE_{conv}) et charge ($\Delta E_{\text{de-conv}}$) correspond à l'hystérésis de potentiel liée à ce type de réaction (définie dans la partie 1.2.4). L'existence de cette hystérésis non négligeable est très handicapante car elle conduit d'une part à un mauvais rendement énergétique, et d'autre part nécessite de travailler dans une grande gamme de potentiel pour tirer partie de la forte capacité du matériau (ce qui n'est pas toujours possible selon l'application). L'étude de nombreux matériaux de conversion a permis de dégager une tendance pour cette valeur d'hystérésis qui tend à augmenter avec le caractère ionique de la liaison M-X. Rappelons que la réaction de conversion est associée à la rupture de la liaison M-X et à la formation des liaisons M-M et Li-X (cf. équation page 30). Il semblerait donc que la nature de la liaison M-X dans les matériaux de départ joue un rôle important et influence l'hystérésis de poten-

tel comme nous pouvons le voir sur la figure 1-12. Cependant les évolutions observées en fonction de la nature des liaisons ne sont pas encore bien comprises.

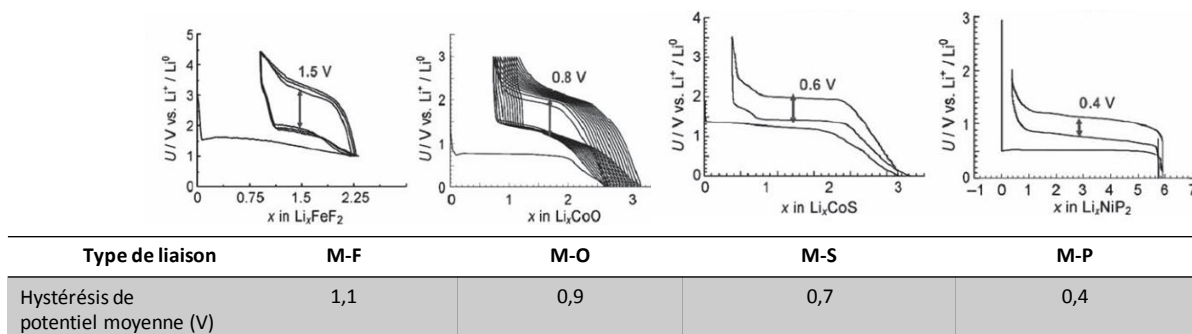


Figure 1-12 : Profils tension-composition, les valeurs de polarisation ΔV étant reportées sur les courbes, dans le cas d'un fluorure, d'un oxyde, d'un sulfure, et d'un phosphore [92]. Le tableau ci-dessus regroupe les valeurs moyennes d'hystérésis de potentiel issues de la littérature [93].

4. Conclusion

Les microbatteries au lithium sont désormais en phase d'industrialisation. Elles sont destinées à une utilisation pour des applications très diverses telles que l'alimentation de capteurs ou d'étiquettes intelligentes, la sécurisation de cartes à puce, ... Actuellement, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique, celle-ci étant principalement limitée par la capacité volumique des matériaux d'électrode positive, généralement inférieures à $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Une nouvelle classe de matériaux d'électrode pour accumulateurs au lithium (ou Li-ion), regroupés sous le nom de « matériaux de conversion », semble particulièrement prometteuse pour atteindre des capacités volumiques sensiblement plus importantes. Ces matériaux binaires M_aX_b (M étant un métal de transition et X un anion) sont susceptibles de réagir avec le lithium selon un mécanisme, partiellement réversible la plupart du temps, qui induit une décomposition profonde de la matière active en un réseau tridimensionnel de nanoparticules métalliques M^0 contenu dans une matrice lithiée Li_nX . Les valeurs de capacités spécifiques théoriques des matériaux de conversion associées sont particulièrement attractives ; le choix de la nature du cation et de l'anion permet de moduler la valeur du potentiel auquel la réaction de conversion a lieu, et la valeur de l'hystérésis de potentiel.

Dans ces travaux, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à la conversion de l'oxyde de cuivre II, CuO , ce matériau possédant une capacité volumique théorique nettement supérieure à $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ($Q_v^{\text{théo}}(\text{CuO}) = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de $1,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Ainsi, ce matériau peut être employé en tant qu'électrode

positive au sein d'une microbatterie au lithium et peut éventuellement être envisagé pour une utilisation en tant qu'électrode négative dans une microbatterie Li-ion si on recherche la compatibilité de la microbatterie avec l'opération de « solder-reflow » utilisée en microélectronique. Par ailleurs, l'oxyde CuO est peu coûteux, non-toxique et peut être aisément préparé sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique. La suite de ce manuscrit sera donc consacrée à l'étude de couches minces à base de CuO avant et après la réalisation de leur cyclage électrochimique ainsi qu'à la détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu.

Références bibliographiques

- [1] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moskon, and M. Gaberscek, "The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries," *Nature Materials*, vol. 9, no. 5, pp. 448–453, 2010.
- [2] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, and M. Martin, "Microbatteries: Microsources d'énergie en couches minces," *Techniques de l'ingénieur*, vol. D3 342v2, May 2009.
- [3] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, and D. Guy-Bouyssou, "Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10289–10296, 2011.
- [4] J. Long, B. Dunn, D. Rolison, and H. White, "Three-dimensional battery architectures," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4463–4492, 2004.
- [5] J. Oudenhoven, L. Baggetto, and P. Notten, "All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 10–33, 2011.
- [6] C. Liu and H.-M. Cheng, "Carbon nanotubes for clean energy applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 14, pp. R231–R252, 2005.
- [7] Y. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J.-I. Hamagami, S.-I. Suda, and T. Umegaki, "Preparation of Li₄Ti₅O₁₂ and LiCoO₂ thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method," *Solid State Ionics*, vol. 151, no. 1-4, pp. 151–157, 2002.
- [8] J. Mosa, J. Vélez, I. Lorite, N. Arconada, and M. Aparicio, "Film-shaped sol-gel Li₄Ti₅O₁₂ electrode for lithium-ion microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 491–494, 2012.
- [9] M. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur, "LiNiVO₄-promising thin films for use as anode material in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 101–105, 2003.
- [10] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, and K. Yun, "Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 1, pp. 6–10, 2001.
- [11] I. Courtney and J. Dahn, "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 6, pp. 2045–2052, 1997.
- [12] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, and J.-M. Tarascon, "Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 36, pp. 3759–3772, 2007.
- [13] L. Beaulieu, K. Eberman, R. Turner, L. Krause, and J. Dahn, "Colossal reversible volume changes in lithium alloys," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, no. 9, pp. A137–A140, 2001.
- [14] T. Moon, C. Kim, and B. Park, "Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 391–394, 2006.
- [15] S. Bourderau, T. Brousse, and D. Schleich, "Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 233–236, 1999.
- [16] V. Phan, B. Pecquenard, and F. Le Cras, "High-performance all-solid-state cells fabricated with silicon electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 2580–2584, 2012.
- [17] B. Neudecker and al., "Silicon-tin oxynitride glassy composition and use as anode for lithium-ion batteries", U.S. patent n° US6242132, 2001.
- [18] B. Neudecker, R. Zuhr, and J. Bates, "Lithium silicon tin oxynitride (liysiton): High-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics," *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 27–32, 1999.
- [19] B. Neudecker, N. Dudney, and J. Bates, "'lithium-free" thin-film battery with in situ plated Li anode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 517–523, 2000.

- [20] W.-Y. Liu, Z.-W. Fu, and Q.-Z. Qin, "A "lithium-free" thin-film battery with an unexpected cathode layer," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, no. 1, pp. A8–A13, 2008.
- [21] M. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4301, 2004.
- [22] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell," *Solid State Ionics*, vol. 9-10, no. PART 2, pp. 1445–1448, 1983.
- [23] J. Bates, G. Gruzalski, N. Dudney, C. Luck, and X. Yu, "Rechargeable thin-film lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 70-71, no. PART 1, pp. 619–628, 1994.
- [24] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries," *Materials Science and Engineering B*, vol. 3, no. 1-2, pp. 19–23, 1989.
- [25] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, and G. Ouvrard, "Characterization of rf sputtered TiO_ySz thin films," *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 113–123, 2005.
- [26] H. Boucher, N. Laforge, and R. Salot, Brevet WO 2006/021718 A1, 2006.
- [27] M. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "XPS investigations of TiO_ySz amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17-18, pp. 1529–1537, 2005.
- [28] M. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. Petit, and G. Ouvrard, "Electrochemical mechanisms during lithium insertion into TiO_{0.6}S_{2.8} thin film positive electrode in lithium microbatteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 1, pp. A141–A146, 2005.
- [29] Front edge technology website: www.frontedgetechnology.com.
- [30] J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 33–45, 2000.
- [31] N. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 116, no. 3 SPEC.ISS., pp. 245–249, 2005.
- [32] J. Bates, D. Lubben, and N. Dudney, "Thin-film Li-LiMn₂O₄ batteries," *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, vol. 10, no. 4, pp. 30–32, 1995.
- [33] J. Bates, N. Dudney, D. Lubben, G. Gruzalski, B. Kwak, X. Yu, and R. Zuhr, "Thin-film rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 1, pp. 58–62, 1995.
- [34] X.-J. Zhu, L.-B. Cheng, C.-G. Wang, Z.-P. Guo, P. Zhang, G.-D. Du, and H.-K. Liu, "Preparation and characteristics of LiFePO₄ thin film by radio frequency magnetron sputtering for lithium microbatteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14518–14522, 2009.
- [35] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, and H. Liu, "LiCoO₂ cathode thin film fabricated by rf sputtering for lithium ion microbatteries," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11, pp. 1710–1714, 2010.
- [36] B.-J. Hwang, C.-Y. Wang, M.-Y. Cheng, and R. Santhanam, "Structure, morphology, and electrochemical investigation of LiMn₂O₄ thin film cathodes deposited by radio frequency sputtering for lithium microbatteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 26, pp. 11373–11380, 2009.
- [37] A. Benayad, *Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour micro-accumulateurs au lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2005.
- [38] A. Gies, *Synthèse et caractérisation de couches minces de V₂O₅ dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2005.
- [39] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "XPS investigations achieved on the first cycle of V₂O₅ thin films used in lithium microbatteries," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, no. 1, pp. 1–10, 2006.

- [40] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "Vanadium pentoxide thin films used as positive electrode in lithium microbatteries: An XPS study during cycling," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 5-6, pp. 1320–1324, 2006.
- [41] L. Zhang, J. Song, Q. Dong, and S. Wu, "Cu-doped V₂O₅ film as anode in V₂O₅/LiPON/LiCoO₂ lithium microbattery," in *2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE 2011 - Proceedings*, (Pen Tung Sah MEMS Research Center, Xiamen University, Xiamen, China), pp. 5849–5852, 2011.
- [42] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, and A. Levasseur, "Effect of silver co-sputtering on V₂O₅ thin films for lithium microbatteries," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7271–7281, 2008.
- [43] C. Navone, J.-P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, and R. Salot, "Lithiated c-V₂O₅ thin-film as positive electrode for rocking-chair solid-state lithium microbattery," *Ionics*, vol. 16, no. 7, pp. 577–580, 2010.
- [44] M. Duclot and J.-L. Souquet, "Glassy materials for lithium batteries: Electrochemical properties and devices performances," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 610–615, 2001.
- [45] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, "Preparation and ionic conductivity of new B₂S₃-Li₂S-LiI glasses," *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 2, pp. 189–193, 1983.
- [46] M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, "Electrochemical properties of B₂S₃-Li₂S-LiI vitreous electrolytes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 131, no. 9, pp. 1971–1973, 1984.
- [47] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, "Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance," *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011.
- [48] J. Kim, G. Park, K. Lee, H. Park, S. Nam, and S. Song, "Li-B-O-N electrolytes for all-solid-state thin film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 211–216, 2009.
- [49] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films," *Journal of Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 61–64, 2003.
- [50] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 8, pp. A256–A258, 2004.
- [51] S. Jones and J. Akridge, "A thin film solid state microbattery," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, no. PART 1, pp. 628–634, 1992.
- [52] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, R. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, and J. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, no. PART 1, pp. 647–654, 1992.
- [53] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 3-4, pp. 257–261, 2006.
- [54] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, R. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, and J. Robertson, "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 43, no. 1-3, pp. 103–110, 1993.
- [55] M. Martin and O. Blandenet, "Solid electrolyte, in particular for a thin layer electrochemical cell and production method", brevet WO n° 050764 A1, 2006.
- [56] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries," *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 496–499, 2000.
- [57] F. Leroux, G. Goward, W. Power, and L. Nazar, "Understanding the nature of low-potential Li uptake into high volumetric capacity molybdenum oxides," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 1, no. 6, pp. 255–258, 1998.
- [58] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. Palacin, "Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E170–E192, 2010.

- [59] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries," *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–657, 2008.
- [60] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, and J.-M. Tarascon, "Réactivité et réversibilité électrochimiques d'oxydes de cobalt vis-à-vis du lithium," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIc: Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 681–691, 2000.
- [61] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. S. Whittingham, C. P. Grey, G. G. Amatucci, Y. Zhu, and J. Graetz, "Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries: Study of the binary metal fluoride electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 18828–18836, Sept. 2011.
- [62] C. Marino, M. Sougrati, B. Gerke, R. Pöttgen, H. Huo, M. Ménétrier, C. Grey, and L. Monconduit, "Role of structure and interfaces in the performance of TiSnSb as an electrode for Li-ion batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 24, pp. 4735–4743, 2012.
- [63] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, "An update on the reactivity of nanoparticles Co-based compounds towards Li," *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 6, pp. 895–904, 2003.
- [64] A. Hayashi, R. Ohtsubo, and M. Tatsumisago, "Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with mechanochemically activated Li₂S-Cu composite electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27-32, pp. 1702–1705, 2008.
- [65] P. Liao, B. MacDonald, R. Dunlap, and J. Dahn, "Combinatorially prepared [LiF]_{1-x}Fe_x nanocomposites for positive electrode materials in Li-ion batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 2, pp. 454–461, 2008.
- [66] Y. Zhou, C. Wu, H. Zhang, X. Wu, and Z. Fu, "Electrochemical reactivity of Co-Li₂S nanocomposite for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3130–3136, 2007.
- [67] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, and J.-M. Tarascon, "Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based inorganic compounds toward Li," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 9, pp. A1212–A1217, 2002.
- [68] D. Smith, "An acidity scale for binary oxides," *Journal of Chemical Education*, vol. 64, no. 6, pp. 480–481, 1987.
- [69] Y. Zhukovskii, E. Kotomin, P. Balaya, and J. Maier, "Enhanced interfacial lithium storage in nanocomposites of transition metals with LiF and Li₂O: Comparison of DFT calculations and experimental studies," *Solid State Sciences*, vol. 10, no. 4, pp. 491–495, 2008.
- [70] S. Boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J.-M. Tarascon, L. Monconduit, and M.-L. Doublet, "FeP: Another attractive anode for the Li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 15, pp. 3531–3538, 2006.
- [71] S. Boyanov, J. Bernardi, E. Bekaert, M. Ménétrier, M.-L. Doublet, and L. Monconduit, "P-redox mechanism at the origin of the high lithium storage in NiP₂-based batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 298–308, 2009.
- [72] A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, and J. Tarascon, "A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 11, pp. A1266–A1274, 2001.
- [73] A. Debart, L. Dupont, R. Patrice, and J.-M. Tarascon, "Reactivity of transition metal (Co, Ni, Cu) sulphides versus lithium: The intriguing case of the copper sulphide," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 6, pp. 640–651, 2006.
- [74] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, "The electrochemical reduction of Co₃O₄ in a lithium cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 3, pp. A234–A241, 2002.
- [75] M. Thackeray, S. Baker, K. Adendorff, and J. Goodenough, "Lithium insertion into Co₃O₄: A preliminary investigation," *Solid State Ionics*, vol. 17, no. 2, pp. 175–181, 1985.
- [76] K. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z. Wang, and L. Chen, "MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 10, pp. 3300–3308, 2010.

- [77] R. Doe, K. Persson, Y. Meng, and G. Ceder, "First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5274–5283, 2008.
- [78] R. Khatib, A.-L. Dalverny, M. Saubanère, M. Gaberscek, and M.-L. Doublet, "Origin of the voltage hysteresis in the CoP conversion material for Li-ion batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 2, pp. 837–849, 2013.
- [79] A.-L. Dalverny, J.-S. Filhol, and M.-L. Doublet, "Interface electrochemistry in conversion materials for Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 27, pp. 10134–10142, 2011.
- [80] C. Villevieille, M. Boinet, and L. Monconduit, "Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 10, pp. 1336–1339, 2010.
- [81] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, "On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 5, pp. A627–A634, 2002.
- [82] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, and J. Maier, "Fully reversible homogeneous and heterogeneous Li storage in RuO₂ with high capacity," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 8, pp. 621–625, 2003.
- [83] E. Bekaert, P. Balaya, S. Murugavel, J. Maier, and M. Ménétrier, "Li MAS NMR investigation of electrochemical lithiation of RuO₂: Evidence for an interfacial storage mechanism," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 5, pp. 856–861, 2009.
- [84] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, and J.-M. Tarascon, "Contribution of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of the electrochemical reactivity of CoO toward lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 1056–1061, 2004.
- [85] J.-T. Li, V. Maurice, J. Swiatowska-Mrowiecka, A. Seyeux, S. Zanna, L. Klein, S.-G. Sun, and P. Marcus, "XPS, time-of-flight-SIMS and polarization modulation IRRAS study of Cr₂O₃ thin film materials as anode for lithium ion battery," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3700–3707, 2009.
- [86] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, and S. Laruelle, "Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 409–421, 2008.
- [87] Y. Zeng, L. Li, H. Li, X. Huang, and L. Chen, "TG-MS analysis on thermal decomposable components in the SEI film on Cr₂O₃ powder anode in Li-ion batteries," *Ionics*, vol. 15, no. 1, pp. 91–96, 2009.
- [88] J. Jamnik and J. Maier, "Nanocrystallinity effects in lithium battery materials: Aspects of nano-ionics. part IV," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 23, pp. 5215–5220, 2003.
- [89] P. Balaya, A. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. Zhukovskii, E. Kotomin, and J. Maier, "Nano-ionics in the context of lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 171–178, 2006.
- [90] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, and J.-M. Tarascon, "Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, pp. A285–A292, 2001.
- [91] A. Etienne, "Electrochemical method to measure the copper ionic diffusivity in a copper sulfide scale," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 117, pp. 870–874, 1970.
- [92] P. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 47, no. 16, pp. 2930–2946, 2008.
- [93] R. Malini, U. Uma, T. Sheela, M. Ganesan, and N. Renganathan, "Conversion reactions: A new pathway to realise energy in lithium-ion battery - review," *Ionics*, vol. 15, no. 3, pp. 301–307, 2009.

CHAPITRE II :
ELABORATION ET CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES
DES COUCHES MINCES DE CuO

Ce deuxième chapitre commencera par une présentation succincte de l'une des principales techniques expérimentales utilisée dans le cadre de ce travail, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS). Les signatures expérimentales associées en XPS aux différents états d'oxydation du cuivre seront ensuite précisées. Cette étude préliminaire a été effectuée sur trois matériaux de référence présentant les trois degrés d'oxydation formels du cuivre (0, +1 et +2), à savoir : le cuivre métal, Cu₂O et CuO.

La seconde partie de ce chapitre concernera l'élaboration par pulvérisation cathodique réactive et les caractérisations physico-chimiques de couches minces d'oxyde de cuivre (II), utilisables en tant que matériaux d'électrode positive dans des microbatteries au lithium. En amont de ce travail de thèse, une étude complète de l'influence des paramètres de dépôt, notamment la pression totale et la configuration de la cible, sur les propriétés physico-chimiques et les performances électrochimiques des couches minces de CuO a été réalisée par Delphine Poinot dans le cadre de sa thèse à l'ICMCB (Bordeaux). A partir des résultats de ce travail, des conditions de dépôt ont été retenues et seront détaillées dans ce chapitre. Ensuite, les caractérisations physico-chimiques des couches minces élaborées seront réalisées à l'aide de deux techniques expérimentales principales, la spectroscopie XPS et la microscopie AFM, celles-ci permettant d'accéder à la composition, aux caractéristiques électroniques et à la morphologie de surface des couches minces.

1. Analyses par XPS de composés de référence à base de cuivre

1.1. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

En préliminaire à la présentation et à la discussion de nos résultats, les notions essentielles de la technique expérimentale majeure utilisée pour l'ensemble de ce travail sont décrites brièvement.

1.1.1. Principe général de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), appelée aussi ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) a été développée à partir des années 1950 par le groupe de K. Siegbahn à Uppsala (Suède). Cette technique d'extrême surface (profondeur d'analyse ≈ 50 Å) est un moyen d'investigation parmi les plus directs de l'environnement chimique des atomes et de la structure électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des

électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_L ou potentiel d'ionisation du photoélectron k par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

$$\text{d'où } E_L(k) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(k)$$

E_i et E_f étant les énergies fondamentales du système dans l'état initial (neutre à N électrons) et l'état final (ionisé à $N-1$ électrons).

$h\nu$ étant l'énergie du photon ; en XPS on utilise en général la radiation de la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV) ou du magnésium (1253,6 eV) comme source primaire.

Les spectres XPS fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé, séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_L de l'électron. On distingue généralement les potentiels d'ionisation de cœur (≈ 30 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 30 eV). L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux électrons des niveaux de cœur réside dans la sensibilité de celles-ci à l'environnement chimique des atomes comme nous le verrons dans la partie 1.1.3.

Après la photoionisation, le système final peut se désexciter grâce à la transition d'un électron d'une orbitale plus externe, qui comble la vacance générée par l'éjection d'un photoélectron, suivie de l'un des deux processus en compétition suivants :

- une fluorescence X : émission d'un photon
- une désexcitation par effet Auger : l'énergie libérée par la transition électronique est communiquée à un autre électron externe qui est à son tour éjecté de l'ion.

En XPS, on détermine l'énergie des photoélectrons mais aussi celle des électrons Auger car leurs transitions sont mesurées dans le même spectre.

1.1.2. Mesure expérimentale d'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante comme nous pourrions le constater dans le cas des composés à base de cuivre. Cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des

énergies de liaison absolues et montre l'intérêt de réaliser l'analyse d'échantillons de référence à partir du spectromètre et des conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail.

Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre, il s'établit un équilibre thermodynamique et leurs niveaux de Fermi E_F s'égalisent comme le montre le diagramme de la figure 2-1. Le niveau du vide (noté N.V.) du spectromètre est séparé du niveau de Fermi (noté N.F.) de Φ_{sp} , la fonction d'extraction du spectromètre. Ce niveau N.V. correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques E_{cin} dans le spectromètre.

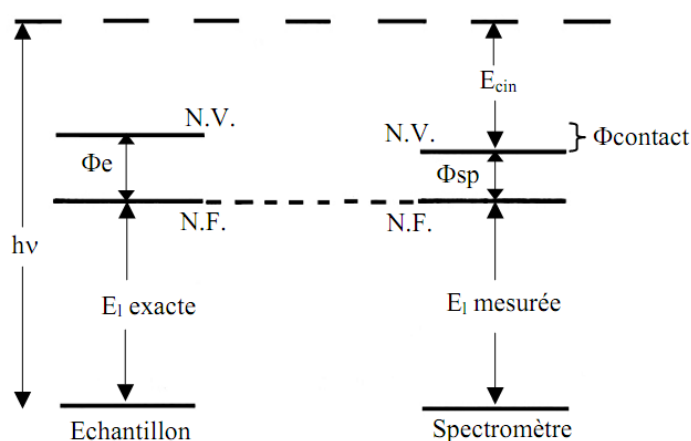


Figure 2-1: Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi) dans le cas d'un échantillon conducteur

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques E_{cin} des photoélectrons éjectés afin d'en déduire les énergies de liaison E_L suite à l'irradiation du matériau analysé. Le niveau de Fermi est utilisé comme niveau de référence pour la mesure des énergies de liaison dans le cas des solides, d'où:

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \Phi_{sp}$$

Mentionnons que Φ_{sp} est une constante qui s'élimine facilement suite à un étalonnage en énergie des spectromètres XPS réalisé à partir de matériaux de référence pour lesquelles l'énergie de liaison d'un niveau de cœur a été préalablement déterminée par rapport au niveau de Fermi (utilisation de Au $4f_{7/2}$, Ag $3d_{5/2}$, Cu $2p_{3/2}$, ...).

Le problème posé par les échantillons isolants est double (figure 2-2) [1, 2]:

- la création d'une charge positive résiduelle et non-homogène à la surface de l'échantillon suite à l'émission de photoélectrons, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie (inférieure à

10 eV), produit par un canon (flood gun), permet d'uniformiser et de diminuer cette charge, mais le point de neutralisation est difficile à obtenir.

- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas à l'équilibre ; il s'ensuit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte). Il est donc nécessaire d'opérer par calibration interne. La raie 1s du carbone de contamination, toujours présent à la surface des échantillons, est souvent utilisée pour calibrer les spectres XPS, son énergie de liaison étant fixée à 285,0 eV.

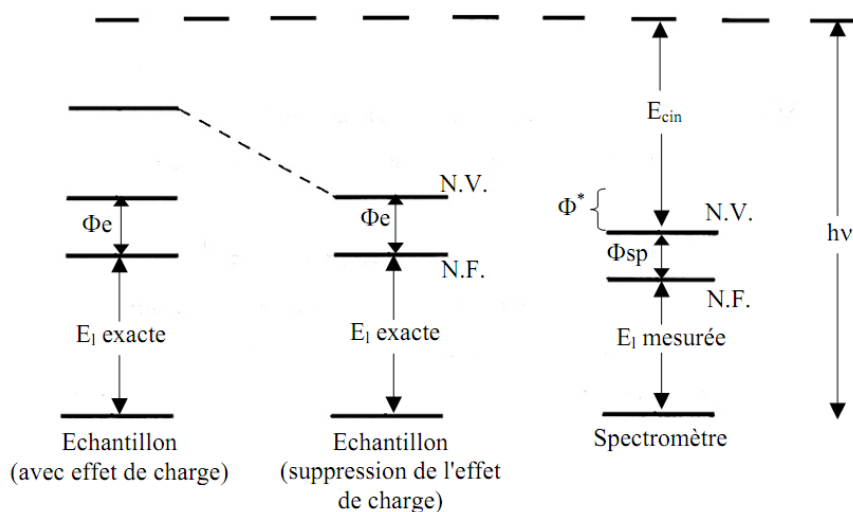


Figure 2-2 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (N.V. : niveau du vide, N.F. : niveau de Fermi) dans le cas d'un échantillon isolant.

1.1.3. Pics de cœur et analyse élémentaire

Seuls les électrons de valence sont échangés lorsque les atomes établissent des liaisons chimiques entre eux. Cependant, l'établissement de liaisons perturbe les niveaux des électrons de cœur. Par conséquent, les énergies de liaison de ces niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome considéré. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée de la manière suivante :

Lorsqu'un atome A est lié ou se trouve dans l'environnement d'un atome B plus électronégatif, la probabilité de présence des électrons de valence autour de B augmente. Il est alors plus difficile d'extraire un électron du cœur de A retenu plus fortement par le potentiel positif créé autour de cet atome. Sur le spectre photoélectronique, un tel phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de cœur de A vers des positions énergétiques de E_L plus élevées.

Les déplacements chimiques peuvent s'interpréter sur la base de propriétés liées à l'état initial en utilisant les modèles de potentiel [3]. Dans ce cadre, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A libre de charge nulle est :

$$\Delta E_L = kq_A + V_B$$

- le premier terme traduit la différence d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à une modification de la distribution électronique dans les couches de valence de l'atome A.
- le deuxième terme représente la différence dans le potentiel extra-atomique créé par les charges ponctuelles assimilées aux atomes présents dans l'environnement de l'atome A ; on l'exprime souvent par :

$$V_B = e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignorent les effets d'état final liés à la réorganisation du cortège électronique suite à l'éjection du photoélectron, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès [4].

De façon globale et sur la base d'échantillons de référence, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques ...

La mesure de l'intensité des pics de cœur, la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau. Par ailleurs, un traitement rigoureux des spectres (soustraction du bruit de fond et déconvolution) permet l'obtention des résultats XPS qualitatifs et quantitatifs présentés par la suite, et s'effectue sur la base de différents critères déduits de l'analyse des composés de référence.

Il convient de souligner que lors du phénomène de photoionisation, plusieurs processus peuvent conduire à la formation d'états ionisés excités, en plus de l'état fondamental ionisé qui est associé au pic primaire (généralement le plus intense), et donc générer des structures additionnelles. Ces « sondes » complémentaires peuvent contenir des informations utiles pour l'analyse des échantillons.

- **structure en multiplet de spin**

Dans le cas de systèmes à couches fermées, la photoémission d'un électron de cœur conduit à un seul état final. Cependant, lors de l'étude de composés paramagnétiques, plusieurs états finals ont été caractérisés suite aux couplages entre les électrons non-appariés de valence et l'électron de cœur non-apparié résultant de la photoémission.

- **pics satellites (pics secondaires de photoionisation)**

La photoémission d'un électron de cœur provoque un changement soudain du potentiel électrostatique ressenti par l'ensemble du cortège électronique externe. Il en résulte une relaxation de ces niveaux externes pouvant conduire, simultanément à l'éjection de l'électron de cœur, soit à une excitation d'un électron de valence vers un niveau non occupé situé, dans l'état initial, au dessus du niveau de Fermi (transition shake-up), soit à l'éjection d'un électron de valence dans le continuum des niveaux libres (transition shake-off). Dans ces deux cas, l'énergie ΔE de transition (shake-up ou shake-off) concomitante à la photoémission est à retrancher de l'énergie cinétique du photoélectron qui est donc émis avec une énergie cinétique distincte de celle du pic principal (pic primaire) et inférieure de ΔE .

- **pic Auger**

Il s'agit d'un processus de désexcitation qui suit la photoionisation primaire (cf. partie 1.1.1). Contrairement aux pics de photoionisation, l'énergie cinétique des raies Auger $E_{\text{cin}}(\text{Auger})$ est indépendante de l'énergie $h\nu$ des photons. Nous définissons alors une énergie de liaison apparente E_L^{app} à partir de la loi de conservation de l'énergie (cf. partie 1.1.1), celle-ci dépendant de l'énergie $h\nu$ des photons dans le cas des raies Auger. De plus, leur déplacement chimique peut être plus important que celui des raies XPS primaires en raison de la formation d'un état final doublement ionisé, ce dernier pouvant être plus fortement affecté par les phénomènes de relaxation [5] (effet d'état final associé au réarrangement des électrons en réponse à l'ionisation) que l'état final simplement ionisé issu de la photoionisation primaire.

1.1.4. Spectres de valence

L'analyse des spectres de valence en XPS, bien que moins courante que celle des pics de cœur, n'en est pas moins riche d'informations.

En effet, ces spectres correspondent à une visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide et sont ainsi susceptibles de renseigner sur la nature des

liaisons chimiques et les interactions interatomiques. Elles peuvent ainsi servir d’empreinte pour des détails structuraux fins.

L’interprétation approfondie des bandes de valence nécessite cependant le support de calculs théoriques. Pour les phases cristallisées, l’utilisation de codes adaptés au traitement de systèmes périodiques permet d’accéder au calcul des densités d’états (DOS : *Density of states*) théoriques. Les confrontations expérience-théorie (spectre de valence XPS – DOS) impliquent une modulation des DOS théoriques par les sections efficaces de photoionisation variables selon l’atome A et l’orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$).

1.1.5. Conditions opératoires

La profondeur d’analyse de la technique XPS ($\approx 50 \text{ \AA}$) impose des conditions très strictes de préparation, de manipulation et de conservation des échantillons, afin de limiter au maximum la contamination de surface de ces derniers. Tous les échantillons analysés sous forme de film mince sont transportés sous argon dans des tubes en verre hermétiques et stockés dans une boîte à gants également sous argon avant de réaliser leurs analyses. La mise en place des films minces sur le porte échantillon est réalisée dans la boîte à gants directement connectée au spectromètre. Les poudres des composés de référence ont été finement broyées dans un mortier sous atmosphère contrôlée avant d’être déposées sur le porte échantillon. Cette préparation a pour but de réduire une partie de la contamination de surface et d’obtenir une surface à analyser (par XPS) la plus plane et la plus homogène possible.

Au cours de cette thèse, les analyses XPS ont été effectuées à partir du spectromètre K-alpha (Thermo-Fisher) du laboratoire (figure 2-3).

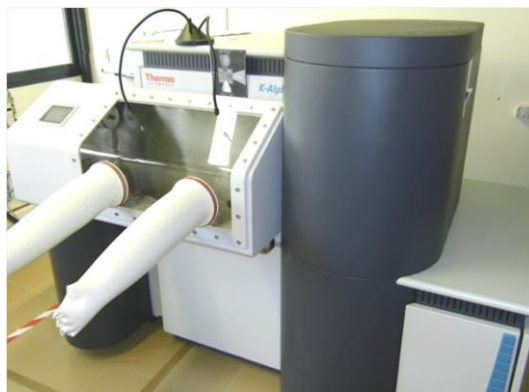


Figure 2-3 : Spectromètre XPS K-alpha de Thermo-Fisher avec sa boîte à gants connectée

Cet appareil utilise la radiation de la raie K_{α} de l'aluminium et ce rayonnement X est microfocalisé sur l'échantillon à analyser. Un disque de 400 μm de diamètre est irradié lors de l'analyse des échantillons. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-9} mbar. L'utilisation du mode scan avec une *Pass Energy* de 30 eV permet d'obtenir à la fois une bonne résolution en énergie pour l'analyse en haute résolution des pics de cœur, un nombre de coups satisfaisant (intensité des pics de cœur) ainsi qu'un nombre de scans (déterminé pour chaque pic de cœur en fonction de son rapport signal/bruit) raisonnable (temps de manipulation de l'ordre de 4-5 heures par échantillon). Les effets de charge, résultant de l'analyse d'échantillons isolants, ont été minimisés grâce à l'utilisation d'un système de neutralisation de type double faisceau plus performant qu'un *Flood Gun* classique n'utilisant qu'un flux d'électrons de faible énergie. Ce système de neutralisation combine des électrons et des ions de faible énergie de manière à compenser plus efficacement les charges de surface. Pour chaque échantillon analysé, nous avons vérifié qu'il ne se produisait pas de dégradation de certaines phases et/ou de réduction de certains éléments sous l'impact du flux des photons X. Pour cela, un scan de contrôle pour chaque pic de cœur est enregistré au début (*test début*) et à la fin (*test fin*) de l'analyse XPS de l'échantillon. La comparaison de ces deux scans de contrôle nous permet de déterminer si l'échantillon est stable sous le faisceau de rayons X (si les 2 scans sont identiques) dans les conditions d'analyse utilisées (temps d'irradiation, dose de photons reçue par unité de surface, ...), ce qui est le généralement le cas. Dans la suite de ce manuscrit, nous discuterons du cas particulier du composé LiOH pour lequel une dégradation a été observée.

Les spectres XPS présentés dans ce chapitre, comme dans les suivants, ont tous été calibrés à partir de la raie C 1s du carbone de contamination (son énergie de liaison est fixée à 285,0 eV) et normalisés en raison de leur utilisation pour une description qualitative (pas d'échelle d'intensité reportée). Les résultats quantitatifs sont reportés dans des tableaux. La déconvolution des pics de cœur est effectuée de façon systématique en utilisant le logiciel Casa XPS, sur la base de composés de référence et de résultats issus de travaux de la littérature, après soustraction du bruit de fond B en tout point $E_{\text{cin}}(i)$ du spectre. L'intensité du bruit de fond I_B à soustraire au point i est proportionnelle au nombre de photoélectrons (I_{XPS}) d'énergie cinétique supérieure à $E_{\text{cin}}(i)$, comme proposé par Shirley [6]. En effet, la contribution réelle d'un signal n'est obtenue qu'après élimination des contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastiques des photoélectrons par collision dans le solide qui sont à l'origine de ce bruit de fond. Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond au produit d'une

fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30%), notée GL(30), sauf mention contraire dans certains cas particuliers. Le spectre simulé est comparé à la courbe expérimentale en appliquant la méthode des moindres carrés. Pour la représentation des spectres XPS déconvolués, des points noirs (•) sont utilisés pour le tracé du spectre expérimental tandis que le trait noir (—) correspond à l'enveloppe du spectre simulé à partir des différentes composantes. Enfin, l'analyse quantitative est effectuée en modulant l'intensité de chaque pic de cœur par sa section efficace de photoionisation issue des facteurs de Scofield [7].

1.2. Signature des composés à base de cuivre en XPS

Les échantillons des différents matériaux de référence ont été choisis sous différentes formes, afin de limiter les influences dues à leur état de surface. En effet, dans le cas de la poudre de Cu_2O , la présence d'une grande proportion d'hydroxydes de surface ainsi que de la phase CuO (37,8 % de la proportion totale de cuivre) s'est révélée gênante, essentiellement pour une analyse fine du pic de cœur O 1s.

Les résultats XPS présentés dans cette étude préliminaire ont été obtenus pour:

- un feuillard de **cuivre métal**, analysé après un décapage ionique sous ultra-vide afin de s'affranchir de la contamination de surface ;
- un oxyde de cuivre (I), **Cu_2O** , unique oxyde présent à la surface d'un feuillard de cuivre oxydé ;
- un oxyde de cuivre (II), **CuO** , sous forme de poudre.

Dans le cas des composés à base de cuivre, une analyse complète des différents pics de cœur et du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ est nécessaire pour caractériser précisément les trois degrés d'oxydation formels du cuivre : Cu^0 , Cu^+ et Cu^{2+} . En effet, les déplacements chimiques enregistrés au niveau du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ sont faibles ou quasi-inexistants comme nous pouvons le constater à partir des résultats issus de la littérature (tableau 2-1). Cependant, le pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ constitue une sonde complémentaire exploitable pour distinguer efficacement les trois degrés d'oxydation du cuivre (tableau 2-1), les déplacements chimiques de ce dernier étant plus importants et son enveloppe expérimentale plus spécifique [12, 14]. Le processus de désexcitation associé à cette raie Auger met en jeu le niveau Cu $2p_{3/2}$ sur lequel se trouve la vacance électronique et des niveaux de valence 3d du cuivre.

E_L (eV) du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ (FWHM (eV))			E_L^{app} (eV) du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$			E_L (eV) du pic de cœur O 1s (FWHM (eV))		
Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu ₂ O	CuO	Réf.
932,3	932,4 (1,9)	933,2 (3,4)	-	569,6	568,1	530,2	529,2	[8]
-	-	934,1 (3,1) <i>Sat.</i> : 941,4 ; 942,5 ; 944,3	-	-	-	-	529,8 (0,75)	[9]
-	-	934,0 (3,1) <i>Sat.</i> : 941,4 - 944,8	-	-	-	-	530,0 (0,9)	[10]
-	932,5	933,7	-	-	-	530,3	529,6	[11]
-	-	-	567,8	569,5	569,0	-	-	[12]
932,5 (1,1)	932,5 (1,2)	933,8 (2,9)	-	-	-	530,5 (1,2)	529,6 (1,3)	[13]

Tableau 2-1: Valeurs issues des travaux de la littérature pour les composés à base de cuivre (Cu, Cu₂O et CuO) analysés par spectroscopie XPS. Les énergies de liaison E_L sont reportées pour les pics de cœur Cu $2p_{3/2}$ (« *Sat.* » indique qu'il s'agit de satellites shake-up) et O 1s ainsi que la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM : *Full Width at Half-Maximum*) lorsque celle-ci est donnée. Dans le cas du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, les énergies de liaison apparentes sont reportées, celles-ci étant calculées à partir des valeurs de E_{cin} et de l'énergie des photons $h\nu = 1486,6$ eV (Al K α).

Les trois matériaux de référence, analysés dans le cadre de ce travail, n'ont pas subi de dégradation ou de réduction sous l'impact du flux de photons X. Les résultats qualitatifs et quantitatifs issus de ces analyses XPS sont présentés dans les figures 2-4 (pics de cœur Cu $2p_{3/2}$ et pics Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$) et 2-5 (pics de cœur O 1s) et dans les tableaux associés 2-2 et 2-3.

L'analyse XPS du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ du cuivre métal permet d'identifier un pic fin à 932,6 eV, ce qui est cohérent avec les résultats issus des travaux de la littérature (tableau 2-1).

Pour l'oxyde Cu₂O, le pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ est également caractérisé par un pic fin, localisé à une énergie de liaison ($E_L = 932,8$ eV) voisine de celle du cuivre métal, ce qui empêche la distinction de ces deux composés sur la base de l'analyse de ce pic de cœur. Cependant, une très faible différence peut tout de même être observée entre le signal Cu $2p_{3/2}$ du cuivre métal et du composé Cu₂O, le signal de ce dernier présentant des pics satellites de très faible intensité entre 942,0 et 948,0 eV (figure 2-4). L'existence de ces pics satellites de très faible intensité dans le spectre Cu $2p_{3/2}$ de l'oxyde Cu₂O a déjà été reportée par Harmer et *al.* [15]. Ces auteurs ont proposé d'associer ces satellites à une contribution mineure de la configuration Cu $3d^9$ dans l'état initial, la configuration majoritaire des atomes de cuivre étant Cu $3d^{10}$ dans le composé Cu₂O. De plus, mentionnons que la somme d'une fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30 %), notée SGL(30), permet un meilleur ajustement du spectre simulé au spectre expérimental du côté des basses énergies de liaison comparé au produit GL(30) [15].

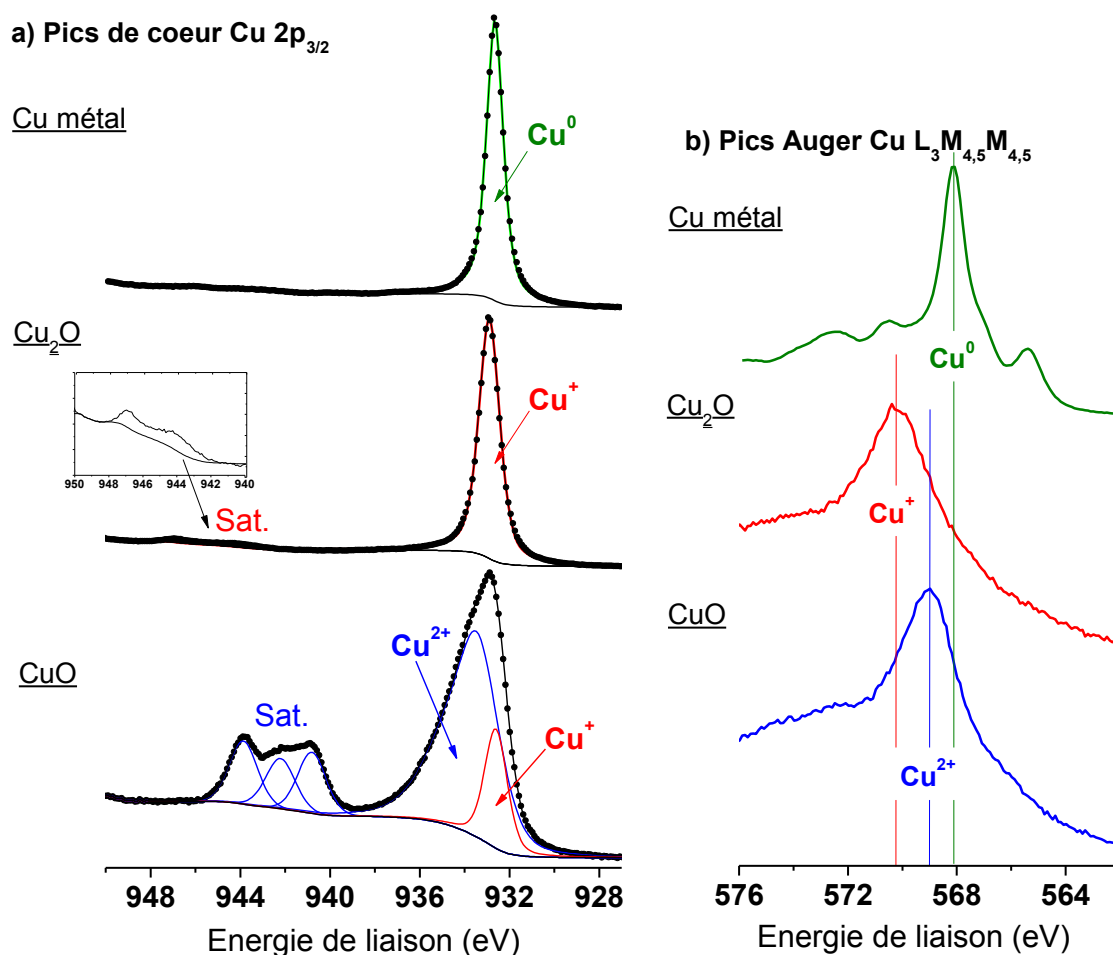


Figure 2-4 : Pics de cœur Cu 2p_{3/2} (a) et Pics Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} (b) des composés de référence à base de cuivre : Cu métal (feuillard de cuivre préalablement décapé), Cu₂O (feuillard de cuivre oxydé), et CuO (poudre). Pour le pic Auger, l'échelle correspond à une énergie de liaison apparente, soit $E_L^{app} = 1486,6 - E_{cin}$.

Références	Pics de cœur Cu 2p _{3/2} : E _L (eV) (FWHM (eV))	Conc. (%)
Cu	932,6 (1,0) (Cu ⁰)	95,4
Cu ₂ O	932,8 (1,1) (Cu ⁺)	39,8
	942,0 - 948,0 (sat. Cu ⁺) <i>total</i>	1,6 41,4
CuO	933,5 (2,3) (Cu ²⁺)	23,2
	932,6 (1,2) (Cu ⁺)	6,9
	940,8 (1,5), 942,2 (1,5), 943,9 (1,5) (sat. Cu ²⁺)	11,0
	<i>total</i>	41,1

Tableau 2-2: Résultats des analyses par XPS menées sur les composés de référence à base de cuivre : Cu métal (feuillard de cuivre préalablement décapé), Cu₂O (feuillard de cuivre oxydé) et CuO (poudre). Les valeurs d'énergies de liaison E_L, de largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les concentrations atomiques relatives à chaque composante du pic de cœur Cu 2p_{3/2} sont reportées.

Pour le composé CuO, la déconvolution du pic principal nécessite l'utilisation de deux composantes pour décrire correctement l'allure de la courbe expérimentale. En effet, ce pic principal présente un décrochement du côté des hautes E_L suggérant la présence de la deuxième composante et l'énergie de liaison correspondant au sommet du pic principal est intermédiaire entre celle des oxydes Cu₂O et CuO (d'après tableau 2-1). Nous en avons donc déduit que le pic principal pouvait être déconvolué en une composante majoritaire, située 933,5 eV, caractéristique des cations divalents Cu²⁺ de l'oxyde CuO et une composante additionnelle minoritaire, localisée à une énergie de liaison plus basse, caractéristique d'un abaissement du degré d'oxydation des atomes de cuivre à l'état de Cu⁺. La composante caractéristique des cations Cu²⁺ possède une largeur de pic à mi-hauteur (FWHM = 2,3 eV) supérieure à celle des cations Cu⁺ (FWHM = 1,2 eV), ce qui est en accord avec les résultats reportés dans la littérature (tableau 2-1). De plus, la composante à 933,5 eV, caractéristique des cations Cu²⁺, possède une asymétrie du côté des hautes énergies de liaison qui peut être prise en compte dans la fonction utilisée pour en affiner le profil. Cette fonction asymétrique, notée A.SGL(30), a donc été optimisée à partir du spectre expérimental Cu 2p_{3/2} de ce composé CuO de référence. L'analyse XPS du pic de cœur Cu 2p_{3/2} révèle également la présence de pics satellites localisés entre 940,0 et 945,0 eV. En effet, les pics satellites sont observés pour les pics XPS des composés des métaux de transition ayant des niveaux d inoccupés susceptibles d'accueillir les transitions de type « shake-up ». C'est le cas du composé CuO dont l'état initial peut être majoritairement décrit par la configuration électronique 3d⁹L, avec L symbolisant les niveaux localisés sur les ligands. Suite au processus de photoionisation, plusieurs états finals sont obtenus [4, 9, 16] :

- la composante intense du pic principal, située à 933,5 eV, décrit la configuration 2p⁵3d¹⁰L⁻¹ résultant d'un transfert de charge ligand-métal qui a lieu simultanément au processus de photoionisation.
- la structure satellite rend compte d'une configuration 2p⁵3d⁹L dans laquelle la couche 3d des atomes de cuivre est incomplète et possède un électron célibataire. Cette configuration permet donc d'expliquer l'existence d'une structure satellite complexe (trois composantes identifiées : 940,8 eV, 942,2 eV et 943,9 eV). En effet, le couplage des électrons non-appariés des orbitales 2p et 3d des atomes de Cu est à l'origine d'un multiplet de spin.

Le rapport de l'intensité des pics satellites sur celle du pic principal $2p_{3/2}$ est également un facteur pertinent, notamment pour rendre compte d'un environnement chimique différent autour des cations divalents Cu^{2+} présents au sein de composés tels que $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10]. Les distorsions structurales classiquement notées pour chacun de ces trois composés suggèrent des environnements locaux distincts du cuivre et seraient dès lors à l'origine des variations observées pour le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{Cu}2p_{3/2}}$. Pour la poudre de CuO analysée, ce rapport est égal à 0,47. Cette approche sera utilisée dans ce travail de façon exploratoire pour comparer l'environnement local des atomes de cuivre présents dans le composé CuO sous forme de poudre ou sous la forme des couches minces élaborées.

Enfin, nous pouvons remarquer que la signature du pic de cœur $\text{Cu } 2p_{3/2}$ du composé CuO se distingue clairement de celle des composés Cu_2O et Cu par la présence de satellites intenses (figure 2-4).

Au-delà de l'analyse du pic de cœur $\text{Cu } 2p_{3/2}$, le pic Auger $\text{Cu } L_3M_{4,5}M_{4,5}$ constitue une sonde complémentaire pour distinguer les états d'oxydation du cuivre. En effet, l'enveloppe expérimentale des pics Auger $\text{Cu } L_3M_{4,5}M_{4,5}$ est clairement différenciée pour les trois composés et un écart d'environ 1 eV est mesuré entre les maxima des raies associées aux différents degrés d'oxydation formels du cuivre (figure 2-4b). Les différentes valeurs d'énergies de liaison apparentes mesurées pour ces maxima sont égales à 568,1 eV pour le cuivre métal (Cu^0), 570,2 eV pour Cu_2O (Cu^+) et 569,0 eV pour CuO (Cu^{2+}) et apparaissent en bon accord avec les valeurs issues de la littérature (tableau 2-1). Signalons également que l'allure du pic Auger relatif au cuivre métal, précédemment décrite dans les travaux de Schön et *al.* [17], présente trois pics de faible intensité positionnés de part et d'autre du pic principal très fin. Dans le cas des oxydes, un unique pic plus large est observé.

Pour les deux oxydes de référence, l'analyse XPS du pic de cœur $\text{O } 1s$ a révélé un pic principal intense situé à 530,3 eV pour le composé Cu_2O et 529,7 eV pour le composé CuO (figure 2-5). Dans les deux cas, cette composante principale du pic de cœur $\text{O } 1s$ peut être attribuée aux anions O^{2-} présents au sein de chaque oxyde. La différence entre ces deux valeurs d'énergie de liaison ($E_L(\text{'O}^{2-}_{\text{Cu}_2\text{O}}) > E_L(\text{'O}^{2-}_{\text{CuO}})$) est liée à la différence d'ionicté moyenne de la liaison Cu-O (et donc à la différence de charge réelle portée par l'atome d'oxygène q_{O}) au sein des deux composés.

L'épaule observée du côté des hautes énergies de liaison (figure 2-5), localisé à $\sim 531,5$ eV pour les deux oxydes de cuivre, témoigne de la présence d'hydroxydes de surface, ces derniers étant couramment identifiés par XPS à la surface de matériaux (oxydes de cuivre) massifs, nano-structurés et de couches minces [15, 18, 19]. Nous notons également la présence d'impuretés de surface caractérisées par des groupements de type C-O et O-C=O, révélées à partir de l'analyse conjointe des pics de cœur O 1s et C 1s (tableau 2-3). Signalons également la présence de carbone de contamination (liaisons C-C, C-H) à la surface de chaque échantillon, son énergie de liaison C 1s étant fixée à 285,0 eV pour calibrer les spectres XPS.

Pics de cœur O1s

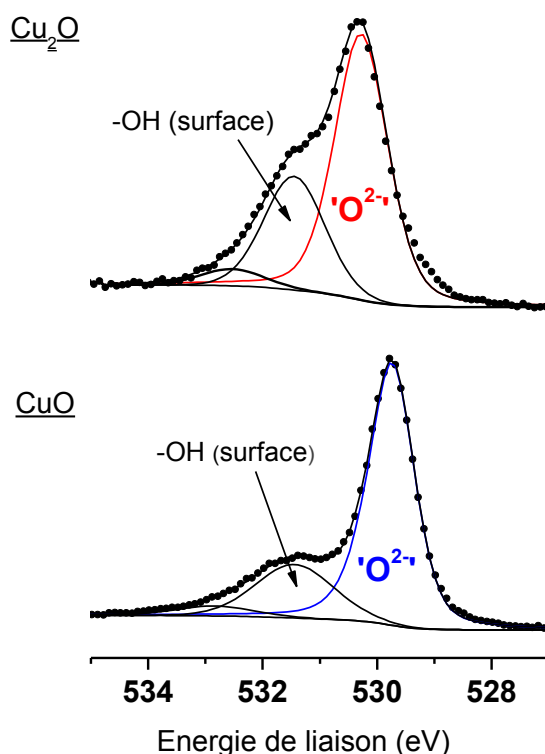


Figure 2-5 : Pics de cœur O 1s des composés de référence à base de cuivre : Cu_2O (feuillard de cuivre oxydé) et CuO (poudre).

Les résultats quantitatifs permettent, quant à eux, de déterminer le rapport des concentrations atomiques O/Cu et d'en déduire la composition de l'oxyde de cuivre analysé (tableaux 2-2 et 2-3). Seuls les atomes d'oxygène de la structure (composante ' O^{2-} ') doivent être considérés pour le calcul de ce rapport. Ainsi, la poudre de CuO analysée est caractérisée par la composition $\text{CuO}_{0,8}$. La sous-stœchiométrie en atome d'oxygène détectée est donc en accord avec la présence de cuivre à l'état de Cu^+ .

	Pics de coeur	E_L (eV) (FWHM (eV))	Conc. (%)
Cu	O1s	531,5 - 532,5	1,4
	C1s	285,0 (C-C, C-H)	3,2
Cu ₂ O	O1s	530,3 (1,1) ('O ²⁻ ')	20,0
		531,5 (1,3) (-OH)	8,6
		533,0 (1,3) (C-O)	1,4
		<i>total</i>	30,0
	C1s	285,0 (1,3) (C-C, C-H)	22,5
		286,3 (1,4) (C-O)	4,0
288,6 (1,4) (O=C-O)		2,1	
	<i>total</i>	28,6	
CuO	O1s	529,7 (0,9) ('O ²⁻ ')	33,3
		531,4 (1,6) (-OH)	10,3
		532,8 (1,6) (C-O)	1,9
		<i>total</i>	45,5
	C1s	285,0 (1,4) (C-C, C-H)	10,0
		286,4 (1,6) (C-O)	1,8
288,6 (1,6) (O=C-O)		1,6	
	<i>total</i>	13,4	

Tableau 2-3: Résultats des analyses par XPS menées sur les composés de référence à base de cuivre : Cu métal (feuillard de cuivre préalablement décapé), Cu₂O (feuillard de cuivre oxydé) et CuO (poudre). Les valeurs d'énergies de liaison E_L , de largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les concentrations atomiques relatives à chaque composante des pics de coeur O 1s et C 1s sont reportées.

Parallèlement, l'étude des bandes de valence des composés de référence a été entreprise (figure 2-6). Ces spectres de valence sont reportés sur une plage d'énergies de liaison comprises entre -2,5 et 27,0 eV. Rappelons que les bandes de valence sont plus représentatives du volume du composé que les raies de coeur. En effet, un photoélectron émis d'un niveau de valence faiblement lié possède une énergie cinétique nettement supérieure à celle d'un électron issu d'un niveau de coeur, caractérisé par une énergie de liaison importante. Ainsi, les électrons de valence proviennent d'une profondeur sensiblement plus grande que les électrons de coeur (d'après la variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique).

Dans le cas du cuivre métal, nous observons la présence d'un massif, associé aux orbitales 3d du cuivre, comportant un maximum d'intensité à 2,5 eV et un épaulement à 3,75 eV. On peut également noter l'existence de quelques états occupés au niveau de Fermi ($E_F = 0$ eV) et au dessus, caractéristiques d'un élément métallique.

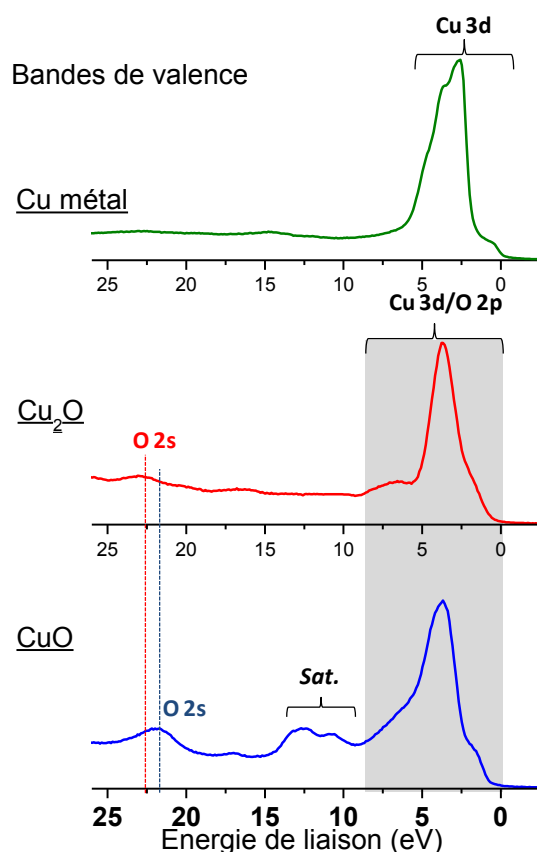


Figure 2-6 : Bandes de valence des matériaux de référence à base de cuivre : Cu métal (feuillard de cuivre préalablement décapé), Cu_2O (feuillard de cuivre oxydé) et CuO (poudre).

Pour les deux oxydes de cuivre de référence, un massif peu intense est enregistré vers les hautes énergies de liaison (à $\sim 22,5$ eV) et provient principalement de l'ionisation des orbitales 2s des atomes d'oxygène (position énergétique «O 2s» repérée par des traits pointillés sur la figure 2-6). Le massif «O 2s» du composé CuO apparaît à des énergies de liaison légèrement plus basses comparé au massif du composé Cu_2O , ce qui est en accord avec les observations faites au niveau du pic de cœur O 1s. Le deuxième massif, localisé à des énergies de liaison comprises entre 0 et 10 eV, correspond à l'interaction des orbitales 2p des atomes d'oxygène avec les orbitales 3d des atomes de cuivre. La section efficace de photoionisation des orbitales Cu 3d étant nettement plus grande que celle des orbitales 2p des atomes d'oxygène, nous observons donc majoritairement la contribution des orbitales Cu 3d au niveau du massif situé entre 0 et 10 eV. On peut remarquer que ce massif possède une forme différente pour les deux composés d'intérêt : CuO et Cu_2O . Le massif de la phase Cu_2O est caractérisé par un pic intense et assez fin accompagné d'une petite composante du côté des hautes énergies de liaison tandis que celui de la phase CuO présente un pic plus large accompagné d'une traînée aux hautes énergies.

2. Couches minces à base de CuO

2.1. Elaboration

Les couches minces de CuO étudiées dans ce travail ont toutes été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, à partir d'une cible de cuivre, sous atmosphère réactive d'argon et d'oxygène, au sein du groupe GEMbatt de l'ICMBCB de Bordeaux. La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des particules d'une cible, sous l'impact d'un bombardement d'atomes ionisés. Les espèces éjectées de la surface de la cible se condensent, pour une partie d'entre elles, sur un substrat placé en vis-à-vis de cette cible. Les ions qui bombardent la cible proviennent du gaz de décharge utilisé pour former le plasma luminescent. Dans notre cas, l'utilisation d'un gaz constitué d'un mélange argon/oxygène permet de travailler en mode dit « réactif » et de déposer des oxydes à partir d'une cible de cuivre métallique. L'emploi d'une cathode magnétron améliore le rendement de pulvérisation.

La cible utilisée est une cible commerciale (de 7,5 cm de diamètre) de cuivre dont la pureté est de 99,997 % (*Neyco*). Avant d'effectuer le dépôt, la chambre de pulvérisation est mise sous vide, jusqu'à une valeur limite d'au moins $4 \cdot 10^{-5}$ Pa obtenue grâce à une pompe turbomoléculaire. En effet, un mauvais vide initial peut entraîner la présence d'impuretés dans les couches minces (incorporation d'hydroxydes, d'azote ou de groupements carbonates) et favoriser la présence de défauts ponctuels. Selon les caractérisations envisagées par la suite, les couches minces de CuO sont déposées sur différents substrats (disques d'inox (utilisés pour mener notre étude des couches minces à partir des techniques d'analyse XPS et AFM), silicium, verre, ...) et le porte substrat est mis en rotation lors du dépôt afin d'obtenir des films homogènes. Le porte-substrat peut aussi être chauffé par une résistance chauffante en contact avec la face arrière du porte-substrat, la température étant contrôlée par un thermocouple.

Une première étude a été effectuée au cours des travaux de thèse de Delphine Poinot dans le but d'optimiser la concentration d'oxygène ($C(O_2)$) nécessaire à l'obtention de couches minces de CuO stœchiométriques par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. L'analyse des couches minces élaborées, par diffraction de rayons X et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), a permis d'établir qu'une concentration d'oxygène de 10 % ou de 12 % permettait l'élaboration de couches minces pures de CuO. De plus, la meilleure conductivité électronique ($9 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante) est obtenue pour les couches minces de CuO préparées avec une concentration d'oxygène de 12 %. Signalons que cette va-

leur de conductivité électronique est supérieure aux valeurs reportées dans la littérature pour des couches minces de CuO, les valeurs allant de 10^{-3} à $0,5 \text{ S.cm}^{-1}$ [20, 21]. L'analyse Auger des couches minces élaborées à partir de cette concentration optimale d'oxygène (12 %) a révélé une composition chimique globalement homogène sur l'épaisseur des couches minces, le rapport O/Cu étant en accord avec celui obtenu par spectroscopie RBS ($1,00 \pm 0,10$). Cependant, une composition de surface légèrement déficitaire en oxygène (CuO_{1-x}) a pu être mise en évidence dans certains cas. Ce résultat a pu être confirmé par celui des analyses XPS présentées dans la suite de ce chapitre (partie 2.2.2).

Compte tenu des résultats précédemment obtenus au cours de la thèse de Delphine Poinot, concernant l'influence de certains paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de CuO élaborées à partir d'une concentration d'oxygène fixée à 12 %, les conditions de dépôt retenues dans le cadre de ce travail sont les suivantes :

- Distance (cible-substrat) = 12 cm avec une configuration inclinée de la cible par rapport au substrat ; la cible est inclinée de 67° par rapport au porte-substrat, cet angle permettant, avec une distance cible-substrat de 12 cm, de placer le porte-substrat au centre du cône d'éjection des particules pulvérisées.
- Puissance = $2,3 \text{ W.cm}^{-2}$
- Débit total des gaz (argon et oxygène) dans l'enceinte est fixé à 50 sccm
- Pression totale = 1 Pa
- Concentration d'oxygène optimisée, égale à 12 %, et correspondant à une pression partielle d'oxygène de 0,12 Pa.
- Etude de l'effet de la température : lors du dépôt, les substrats sont intentionnellement chauffés à 350°C ou non chauffés (TA).

La configuration inclinée de la cible par rapport au porte-substrat, retenue dans le cadre de ce travail, a permis l'obtention de couches minces moins denses présentant une morphologie et une structure légèrement différentes de celles obtenues à partir d'une configuration classique (cible positionnée parallèlement au porte-substrat) grâce aux effets d'ombrage particuliers qui sont induits et à la mise en rotation du porte-substrat lors du dépôt. De plus, il a été démontré que les couches minces élaborées à partir de cette configuration inclinée présentent une meilleure réversibilité des processus électrochimiques mis en jeu.

2.2. Caractérisations physico-chimiques

2.2.1. Caractérisation de la structure et de la morphologie

Dans le but de faciliter la discussion autour des caractéristiques structurales et morphologiques des couches minces élaborées, les différents modes de croissance des couches minces sont décrits brièvement à partir des modèles présents dans la littérature.

2.2.1.1. Modes de croissance des couches minces

Des modèles ont été développés depuis une trentaine d'années dans le but d'expliquer l'influence des paramètres expérimentaux d'élaboration sur la morphologie et la microstructure des couches minces. Le modèle le plus connu est celui proposé par Movchan et Demchishin [22], dit SZM, et modifié par Thornton [23]. Ce dernier est désormais utilisé comme un moyen classique pour la description et surtout la comparaison des morphologies des couches minces obtenues par des techniques de dépôt comme la PVD et la CVD.

a. Le Modèle SZM

Une première description de la morphologie de couches minces obtenues par dépôt physique en phase vapeur (PVD) a été présentée par Movchan et *al.* [22]. Ces auteurs ont proposé trois zones pour la description de la microstructure développée par évaporation en fonction du rapport T/T_m , où T est la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau déposé.

- **zone I** ($T/T_m < 0,3$) : dans ce domaine de basse température, l'énergie des adatoms est trop faible pour qu'ils diffusent notablement. Les dépôts présentent une morphologie colonnaire et une faible compacité avec l'existence d'espaces vides entre ces colonnes. La surface est formée de dômes. L'obtention d'une surface rugueuse est due à des effets d'ombrage (les points hauts reçoivent plus de matière que les vallées de la surface) et à une diffusion de surface très limitée.
- **Zone II** ($0,3 < T/T_m < 0,5$) : la température plus élevée favorise la diffusion des adatoms en surface et les effets d'ombrage sont minimisés. Cette zone est caractérisée par une morphologie colonnaire dense avec une surface plus lisse.
- **Zone III** ($0,5 < T/T_m < 1,0$) : A haute température, la mobilité des atomes devient importante dans le volume, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Ainsi, les couches obtenues sont très compactes avec des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaux.

b. Le modèle de Thornton

Thornton a complété le modèle SZM précédent en prenant en compte la pression d'argon dans le cas de couches minces élaborées par pulvérisation cathodique. En effet, la morphologie subit aussi l'influence de la pression totale. Comme le montre la figure 2-7, si l'on augmente la pression d'argon lors du dépôt pour un rapport T/T_m peu élevé, les joints des colonnes de la zone I s'ouvrent davantage et il existe de nombreux espaces vides inter-colonnes. De plus, une zone supplémentaire a été mise en évidence par ces auteurs, appelée **zone T**, entre les zones I et II. Dans cette zone, les grains ont une forme fibreuse sans microporosité, les effets d'ombrage étant minimisés par rapport à la zone I.

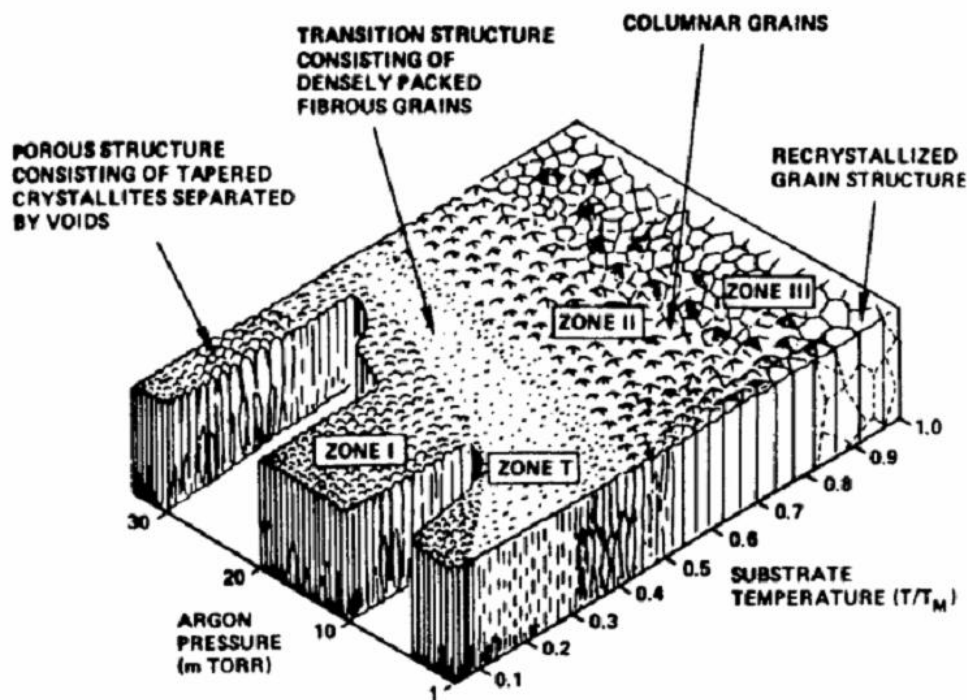


Figure 2-7 : Modèle de Thornton reliant la morphologie de matériaux préparés par pulvérisation cathodique aux paramètres de dépôt (pression totale d'argon dans l'enceinte, T température du substrat et T_m température de fusion du matériau déposé) [24].

Dans le cas du composé CuO, il est difficile de prévoir dans quelle zone du diagramme de Thornton nous serons en fonction des conditions de dépôt choisies puisqu'il n'est pas possible de définir sa température de fusion T_m . En effet, une augmentation de la température conduit à la réduction de CuO en Cu_2O à partir de 1100°C environ sous O_2 (et $T < 1100^\circ\text{C}$ sous vide) [25]. Néanmoins, comme on le verra dans la partie qui suit, les morphologies obtenues suggèrent un positionnement dans la zone I.

2.2.1.2. Caractérisation morphologique de la section des couches minces de CuO

L'analyse en tranche des couches minces par microscopie électronique à balayage (MEB) révèle une morphologie colonnaire bien marquée pour les deux températures d'élaboration (figure 2-8). Les couches minces préparées à 350°C présentent des colonnes facettées avec un diamètre moyen d'environ 100 à 150 nm sur lesquelles on peut distinguer un ensemble de stries parallèles. Cette morphologie particulière suggère l'empilement de plaquettes au sein des colonnes, caractéristique d'une croissance colonnaire 3D dans le volume : les particules qui atteignent le substrat se localisent préférentiellement sur les îlots de croissance déjà existants (croissance de la couche mince plus ou moins perpendiculaire au substrat), leur mobilité sur cette surface (parallèlement à la surface du substrat) participe ensuite au processus de croissance, ce qui conduit à la formation de plaquettes. Les couches minces préparées à TA présentent des colonnes en forme de bâtonnet d'environ 70 nm de large. Les couches minces déposées sur un substrat non chauffé sont donc caractérisées par des colonnes moins facettées et davantage arrondies avec un diamètre plus petit, en raison des processus de nucléation-croissance moins favorisés dans le volume à température ambiante.

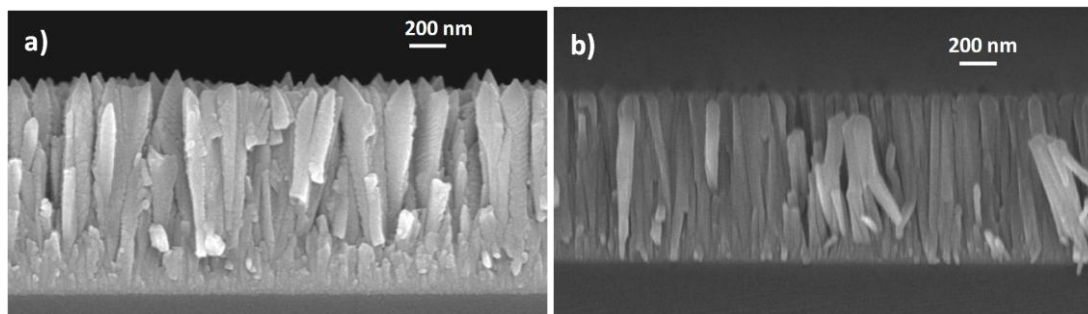


Figure 2-8 : Images MEB des sections des couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa (concentration d'oxygène de 12 %) : (a) à une température de 350 °C et (b) à TA.

2.2.1.3. Caractérisation structurale des couches minces de CuO

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces élaborées à 350°C ou à TA sont présentés sur la figure 2-9. Les raies observées ont pu être indexées à des plans (hkl) d'une phase cristalline CuO à partir des fiches JCPDS $n^{\circ}01-080-0076$ ($a=4,6797 \text{ \AA}$, $b=3,4314 \text{ \AA}$, $c=5,1362 \text{ \AA}$ et $\beta=99,262^{\circ}$) pour la couche mince préparée à 350°C et $n^{\circ}01-089-2531$ ($a=4,669 \text{ \AA}$, $b=3,4805 \text{ \AA}$, $c=5,118 \text{ \AA}$ et $\beta=98,598^{\circ}$) pour la couche mince élaborée à TA. Les réflexions $\{(002), (-111)\}$ présentent une très forte intensité comparée à celle observée

dans le cas d'une poudre commerciale de CuO. Ces deux raies sont pratiquement confondues et ne peuvent être aisément distinguées. Ces couches minces présentent donc une forte orientation préférentielle des plans (00l) ou (-hhh). L'expérience montre qu'une orientation préférentielle (on parle aussi de texture) est souvent observée pour des matériaux sous forme de film mince. De plus, les deux types de couches minces préparées (350°C et TA) diffèrent par leur texturation. En effet, la réflexion (202), d'intensité quasi-nulle pour la couche mince préparée à 350°C, est bien définie dans le diffractogramme de la couche mince obtenue à TA. Inversement, les raies (110), (111), (200), $\{(-311), (310)\}$, et $\{(113), (220)\}$ sont bien plus intenses pour la couche mince élaborée à 350°C. Enfin, une raie de très faible intensité correspondant à une impureté de Cu₂O (signalée sur la figure 2-9) est visible.

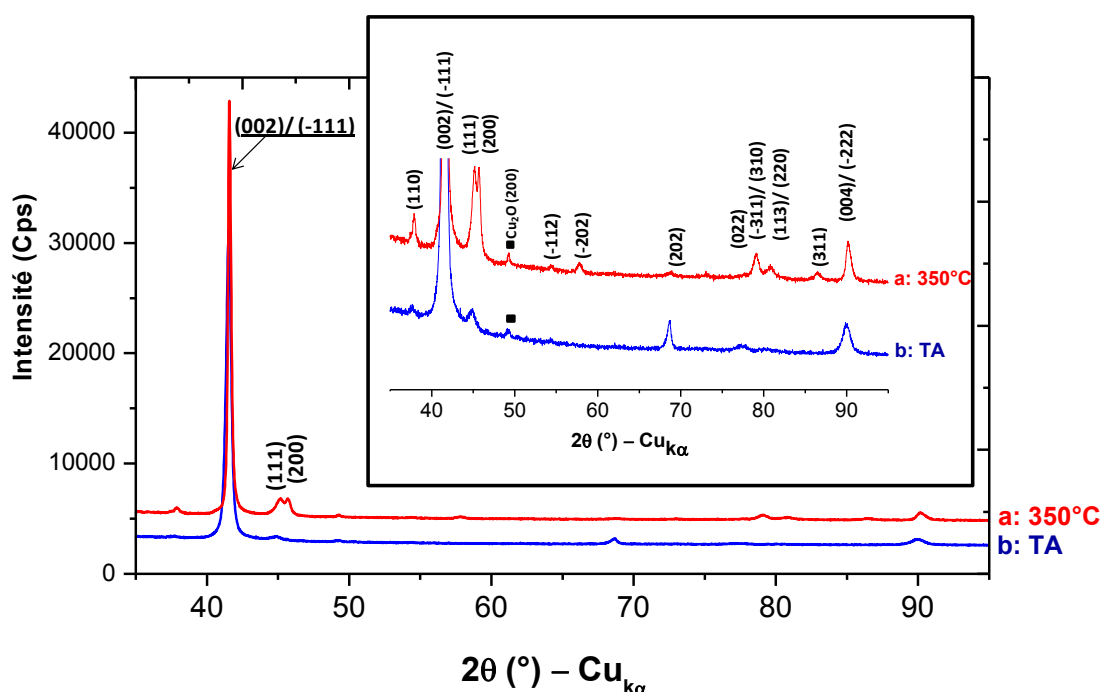


Figure 2-9 : Diffractogramme de rayons X des couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa ($C(O_2)=12\%$) : (a) à 350°C et (b) à TA.

2.2.2. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X des couches minces de CuO

Les caractéristiques électroniques des couches minces élaborées à TA et à 350°C ont été étudiées par XPS (figure 2-10). La déconvolution des pics de cœur Cu2p_{3/2} et O 1s a été effectuée sur la base des fonctions spécifiques précédemment déterminées à partir de l'analyse du composé de référence (poudre de CuO). L'ensemble des résultats obtenus est synthétisé dans le

tableau 2-4 avec les différentes positions en énergie de liaison (E_L), les largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM), et les concentrations atomiques (%) des différentes composantes.

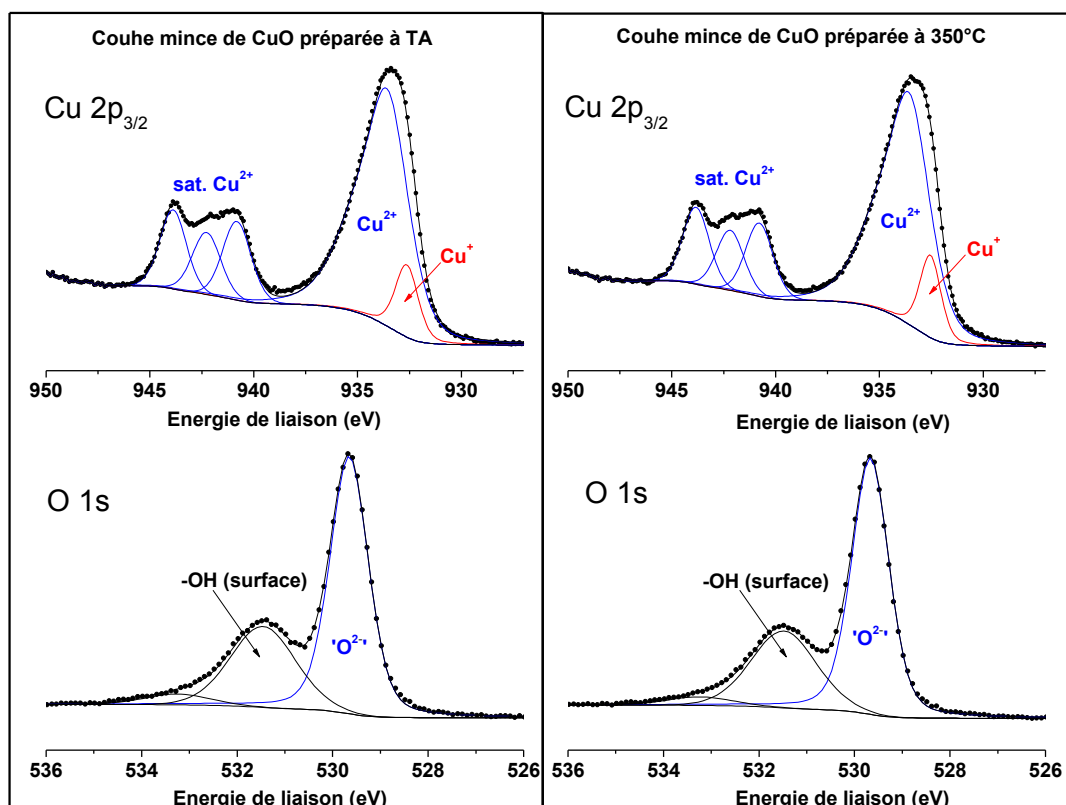


Figure 2-10 : Pics de cœur Cu $2p_{3/2}$ et O 1s pour les couches minces élaborées à TA et à 350°C

Couche mince de CuO préparée à TA			Couche mince de CuO préparée à 350°C		
Pics de cœur	E_L (eV) (FWHM (eV))	(%)	Pics de cœur	E_L (eV) (FWHM (eV))	(%)
Cu $2p_{3/2}$	933,6 (2,4) (Cu^{2+})	17,6	Cu $2p_{3/2}$	933,6 (2,4) (Cu^{2+})	16,1
	932,6 (1,3) (Cu^+)	2,9		932,5 (1,2) (Cu^+)	2,9
	940,8 (1,6), 942,3 (1,6),	-		940,8 (1,6), 942,2 (1,6),	-
	943,9 (1,5) (sat. Cu^{2+})	9,1		943,8 (1,5) (sat. Cu^{2+})	8,2
		29,6			27,2
Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$	568,9 (2,1) (Cu^{2+})	-	Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$	568,8 (1,9) (Cu^{2+})	-
O 1s	529,6 (1,0) (O^{2-})	26,0	O 1s	529,7 (0,9) (O^{2-})	25,9
	531,5 (1,6) (-OH)	12,3		531,5 (1,6) (-OH)	12,0
	533,2 (1,6) (C-O)	1,6		533,2 (1,6) (C-O)	1,3
		39,9			39,2

Tableau 2-4 : Résultats des analyses XPS menées sur les couches minces de CuO élaborées à TA et à 350°C. Les valeurs d'énergie de liaison E_L , de largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM) ainsi que les concentrations atomiques relatives à chaque composante d'un pic de cœur donné sont reportées. La somme des concentrations atomiques reportées ne donne pas 100 %, le reste (~30 %) étant associé aux espèces carbonées de surface caractérisées par des groupements de type C-C, C-H, C=O et O=C-O.

Des positions identiques (en E_L) sont mesurées pour les différentes composantes des pics de cœur $Cu2p_{3/2}$ et $O 1s$, pour les deux types de couches minces élaborées (TA et $350^\circ C$) et pour la poudre de CuO , l'écart maximal étant de 0,1 eV. De plus, les largeurs de pic à mi-hauteur utilisées pour l'analyse des pics de cœur sont similaires pour ces trois échantillons. La signature des pics de cœur $Cu 2p_{3/2}$, $O 1s$ et du pic Auger $Cu L_3M_{4,5}M_{4,5}$ n'est pas affectée par la forme de l'échantillon (poudre ou couches minces texturées) et les attributions des différentes composantes sont identiques à celles établies pour la poudre de CuO (cf. partie 1.2). Le calcul du rapport $I_{sat}/I_{Cu2p_{3/2}}$ révèle une valeur légèrement supérieure dans le cas des couches minces de CuO ($I_{sat}/I_{Cu2p_{3/2}} = 0,52$ et $0,51$ pour les couches minces élaborées à TA et $350^\circ C$ respectivement) comparé à la valeur obtenue pour CuO massif ($I_{sat}/I_{Cu2p_{3/2}}(CuO \text{ poudre}) = 0,47$). Cette faible différence pourrait être due à un environnement local plus perturbé des cations divalents Cu^{2+} présents au sein des couches minces nanostructurées comparé à celui des cations contenus au sein d'une phase massive (poudre).

Finalement, le calcul du rapport O/Cu pour les deux couches minces analysées met en évidence une légère sous-stoechiométrie en oxygène avec des rapports égaux à 0,88 pour la couche mince préparée à TA et 0,95 pour la couche mince élaborée à $350^\circ C$. Cette faible sous-stoechiométrie des couches minces de CuO en atomes d'oxygène permet donc d'expliquer la présence d'une faible proportion d'atomes de cuivre à l'état de Cu^+ (au lieu de Cu^{2+}). De plus, la présence d'une impureté de Cu_2O a été identifiée à partir des diffractogrammes de rayons X des couches minces ce qui concorde ainsi avec les résultats XPS. Une sous-stoechiométrie en oxygène a déjà été reportée dans la littérature pour des composés de CuO sous forme de couches minces ou de nanoparticules et résulterait de la présence de lacunes d'oxygène majoritairement présentes en surface de ces matériaux, celles-ci étant supposées à l'origine du ferromagnétisme observé à température ambiante [26, 27] (CuO massif est paramagnétique à température ambiante).

2.2.3. Caractérisation de la morphologie de surface

Comme précédemment, la microscopie à force atomique sera présentée en préliminaire à la présentation de nos résultats, cette technique ayant été employée tout au long de ces travaux de thèse pour caractériser la morphologie de surface des couches minces. Les conditions expérimentales sélectionnées seront également détaillées.

2.2.3.1. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale) dont le principe repose sur la mesure de l'interaction existante entre les atomes présents à l'extrémité d'une pointe très fine et ceux de la surface de l'échantillon à analyser. Binnig et *al.* [28] ont inventé le microscope à force atomique en 1986 afin de combler la lacune du microscope à effet tunnel (STM) qui impose aux surfaces d'être conductrices ou semi-conductrices. Le développement de cette technique AFM a été rapide aussi bien dans les laboratoires universitaires qu'en milieu industriel car elle permet de caractériser, à l'air, en milieu liquide ou sous atmosphère contrôlée, la topographie de la surface d'échantillons conducteurs ou non, de nature très diverse. A l'air, la microscopie AFM permet d'obtenir une résolution latérale de quelques nanomètres et une résolution verticale inférieure à 0,1 nm. Les images AFM présentées dans ce manuscrit ont été obtenues à partir d'un microscope MultiMode (MM-SPM) « Nanoscope IIIA » commercialisé par la société Veeco Instruments. Cet appareil est placé au sein d'une boîte à gants sous une atmosphère contrôlée d'argon afin de permettre l'analyse d'échantillons réactifs (figure 2-11).

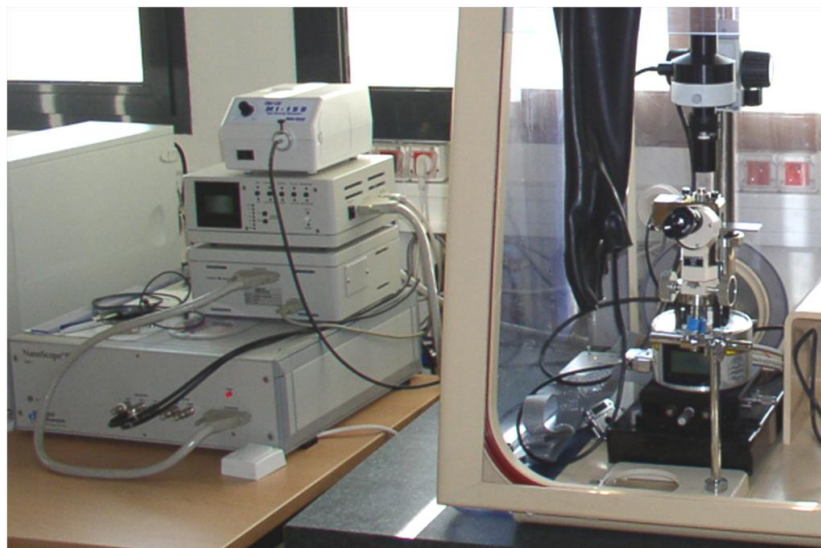


Figure 2-11: Microscope MultiMode « Nanoscope IIIA » de Veeco Instruments placé au sein d'une boîte à gants

a. Principe de fonctionnement

Le principe général de fonctionnement d'un microscope à force atomique est schématisé sur la figure 2-12. Par souci de clarté, son principe de fonctionnement sera développé dans le cas du mode contact, mis au point par Binnig et *al.*

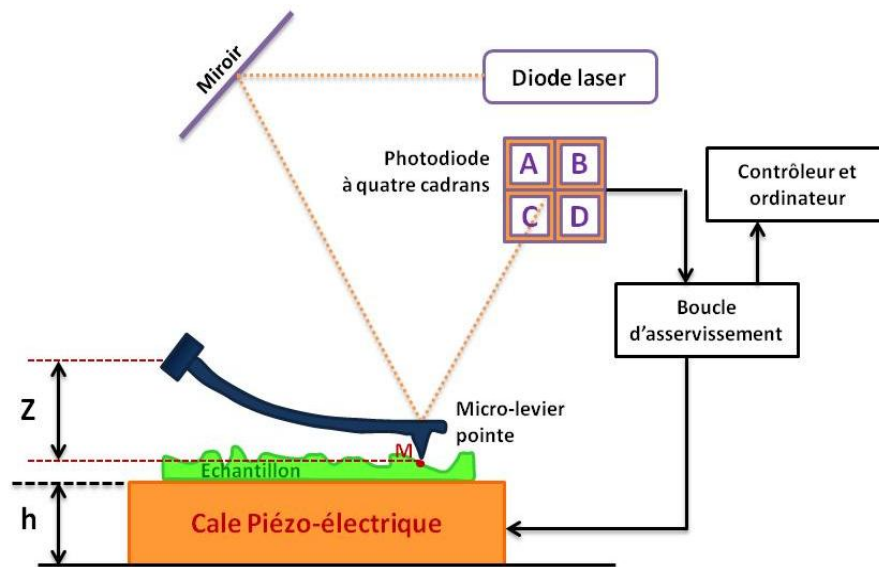
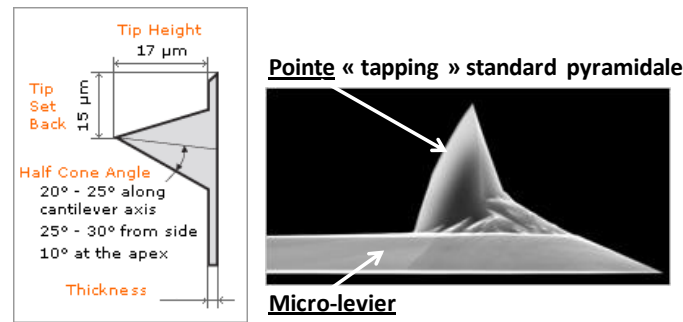


Figure 2-12 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

- **Système de micro-levier + pointe**

Les micro-leviers (*cantilever* en anglais) utilisés sont généralement en nitrure de silicium avec une pointe pyramidale intégrée et sont fabriqués par des techniques de micro-fabrication développées notamment pour la micro-électronique des circuits intégrés (photolithographie). L'ensemble constitué du micro-levier et de la pointe, nommé sonde AFM, est l'élément central de tout AFM. Le micro-levier agit comme une lame ressort flexible caractérisée par une constante de raideur k et sa déflexion z permet de mesurer la force F résultante sur l'apex de la pointe ($F = kz$) lorsque cette dernière est amenée près de la surface. L'obtention d'une image nécessite d'enregistrer la déflexion du micro-levier, et donc le mouvement vertical de la pointe, en fonction de la position horizontale (x et y) de l'échantillon, donnée par le système de balayage piézo-électrique. La constante de raideur k caractéristique des micro-leviers utilisés est de l'ordre de $0,01-1 \text{ N.m}^{-1}$ (en mode contact), ce qui permet la détection de forces d'interaction de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} N . De plus, la fréquence propre de résonance des micro-leviers (quelques dizaines de kilohertz) doit être grande devant les fréquences caractéristiques d'acquisition afin que ceux-ci soient peu sensibles au balayage piézo-électrique en x et y ainsi qu'aux vibrations de l'environnement. Enfin, la sonde AFM peut également être mise en régime d'oscillation forcée (à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier) par excitation du levier grâce à un système piézo-électrique. Ce régime particulier est employé dans le mode contact intermittent, ou mode tapping, qui diffère du mode contact et dont le fonctionnement est décrit dans la *section b* suivante. Le mode tapping ayant été retenu dans le cadre de ce

travail (cf. partie 2.2.3.2), les caractéristiques des sondes AFM adaptées à ce mode (figure 2-13) sont détaillées.



Caractéristiques du micro-levier					Pointe
Longueur (μm)	Largeur (μm)	Épaisseur (μm)	Constante de raideur (N/m)	Fréquence de résonance (kHz)	Rayon de courbure
125	25	2,1	5	150	< 10 nm
125	30	4,0	40	300	< 10 nm

Figure 2-13 : Caractéristiques des sondes AFM utilisées en mode contact intermittent (tapping) [29]

- **Système de mesure de la déflexion**

La méthode la plus répandue actuellement, grâce à sa simplicité de mise en œuvre et ses performances, est une méthode optique qui consiste à diriger avec un miroir un rayon laser en direction du dos de la pointe, où il se réfléchit vers un photodétecteur à quatre cadrans. Celui-ci détecte la moindre déviation du faisceau laser provoqué par une déflexion z du micro-levier.

- **Le scanner**

Le translateur ou « scanner » est composé d'un matériau piézo-électrique. Il s'agit d'un solide cristallin dont la maille unité se déforme sous l'action d'un champ électrique. Ce système est placé sur le support échantillon dans notre cas et permet le déplacement de la surface à observer selon les trois directions de l'espace.

- **Boucle d'asservissement**

La mesure de la déflexion du levier fournit le signal de force $F(x,y)$. Au cours du balayage de l'échantillon, une boucle d'asservissement (régulation électronique) permet de commander les variations de hauteur Δh du tube piézo-électrique, placé au niveau du support de l'échantillon, dans le but de maintenir constante la force $F(x,y)$ entre la pointe et la surface (mode à déflexion constante). La force F étant constante en tout point (x, y) grâce à un asservissement de la hauteur h de la cale piézo-électrique (c'est-à-dire de la position de l'échantillon suivant z), l'acquisition permet l'obtention d'une image trois dimensions qui est une image topographique,

appelée image hauteur. Comme le montre la figure 2-12, une déflexion z constante du micro-levier est possible si la distance Z entre le support fixe du micro-levier et le point de contact M reste constante, ce qui nécessite de faire varier (asservir) la hauteur h de la cale piézo-électrique en chaque point (x, y) de la surface en fonction de sa topographie.

b. Modes de fonctionnement

Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM, qui correspondent à des fonctionnements différents et mettent en jeu des interactions pointe-surface de nature différente : le mode contact, le mode contact intermittent (ou mode tapping) et le mode non-contact (figure 2-14).

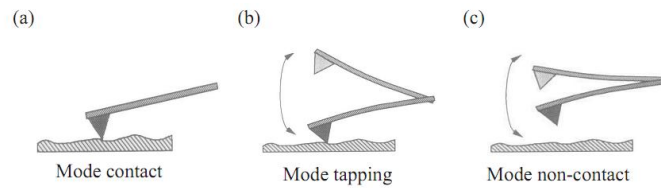


Figure 2-14 : Schéma de fonctionnement d'un AFM en mode : (a) contact, (b) tapping et (c) non-contact

La figure 2-15 donne une représentation de l'interaction pointe-surface de type Lennard-Jones en fonction de la distance d qui les sépare. On distingue deux domaines de force :

- $d < d_0$: au fur et à mesure que d tend vers 0, les forces répulsives sont de plus en plus importantes. Les nuages électroniques se repoussent en raison de forces coulombiennes et/ou quantiques (principe d'exclusion de Pauli).
- $d > d_0$: il y a prédominance de forces attractives, assurant la cohésion des atomes constituant l'édifice. Elles sont de type électrostatique, de type van der Waals ou d'origine covalentes.

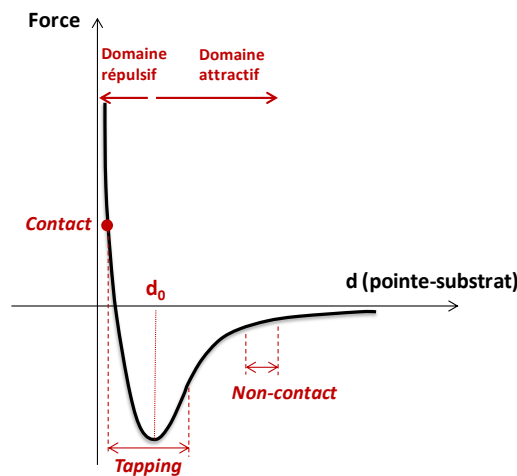


Figure 2-15 : Représentation schématique de l'interaction pointe-surface (de type Lennard-Jones) et des domaines d'interaction associés aux différents modes de l'AFM [30]

Même si les forces d'interaction entre une pointe et une surface font intervenir des phénomènes plus complexes que ceux décrits précédemment, les différents modes AFM se différencient essentiellement par la nature des forces détectées : attractives ou répulsives. La composante attractive à longue portée correspond au mode non-contact, la composante répulsive à très courte portée correspond au mode contact et le régime transitoire entre les deux, au mode contact intermittent. Je ne reviendrai pas dans cette partie sur le mode contact, ce dernier ayant servi de base pour la description du fonctionnement d'un microscope à force atomique (*section a* ci-dessus). Le mode non-contact ne sera pas non plus détaillé ici car il est plus difficile à mettre en œuvre, son utilisation nécessitant de se placer sous vide pour obtenir une résolution correcte.

Le mode contact intermittent (tapping) consiste à faire vibrer le micro-levier près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm), la pointe venant en contact de la surface par intermittence. Ce mode est particulièrement adapté à l'imagerie d'échantillons délicats (polymères, matériaux biologiques, ...) et présente l'avantage de ne pas générer de forces de friction puisque le contact entre la surface et la pointe est très court. Dans ce mode, la sonde est excitée par un signal sinusoïdal de pulsation ω , de telle sorte que son oscillation soit décrite par :

$$f = A_l \cos(\omega t + \phi_l)$$

A_l est l'amplitude libre et ϕ_l est le déphasage libre de la sonde AFM lorsque celle-ci est hors de tout champ de force (loin de la surface de l'échantillon). Du fait de l'interaction pointe-surface, l'amplitude A_i est inférieure à l'amplitude A_l de l'oscillation libre. La topographie de la surface est obtenue en utilisant la boucle d'asservissement qui a pour but de maintenir A_i constant en translatant verticalement la cale piézo-électrique de Δh (et donc l'échantillon). La valeur de A_i est imposée par l'expérimentateur et correspond à la consigne de la boucle d'asservissement, nommée A_c pour *Amplitude Setpoint*. Plus le rapport A_c/A_l (toujours inférieur à 1) est faible, plus la force lors du contact pointe surface est élevée. En mode tapping, l'image Phase peut aussi être obtenue par la mesure du déphasage $\Delta\phi$ entre l'oscillation du ressort libre et l'oscillation du ressort en interaction avec la surface [31]. Celle-ci permet de mettre en évidence des zones de propriétés mécaniques différentes.

c. *Traitement des images*

Il existe plusieurs filtres pour améliorer *a posteriori* la qualité des images AFM et corriger certaines distorsions. Dans ce travail, un seul type de filtre, nommé *Plan fit*, a été utilisé. Celui-

ci permet de soustraire les défauts de forme d'ordre n, en calculant l'écart d'altitude entre la surface réelle et la surface des moindres carrés d'ordre n. En pratique, l'ordre n du *Plan fit* varie de 0 à 3. L'ordre 0 correspond juste à un décalage de l'origine. L'ordre 1 permet de soustraire le défaut d'inclinaison. Les ordres 2 et 3 permettent de soustraire les défauts d'ondulation. Les images présentées par la suite ont subi un *Plan fit* d'ordre 2 ou 3 lorsque celui-ci apparaissait nécessaire. L'effet de ce filtre est présenté sur la figure 2-16 ci-dessous. Nous pouvons constater que deux des extrémités de la surface apparaissent déviées vers les fortes valeurs de z (angle en haut à gauche et angle en bas à droite de l'image (a) non-traitée), ce qui a pu être efficacement corrigé par un *Plan fit* d'ordre 3 (images traitées (c) et (d) de la figure 2-16).

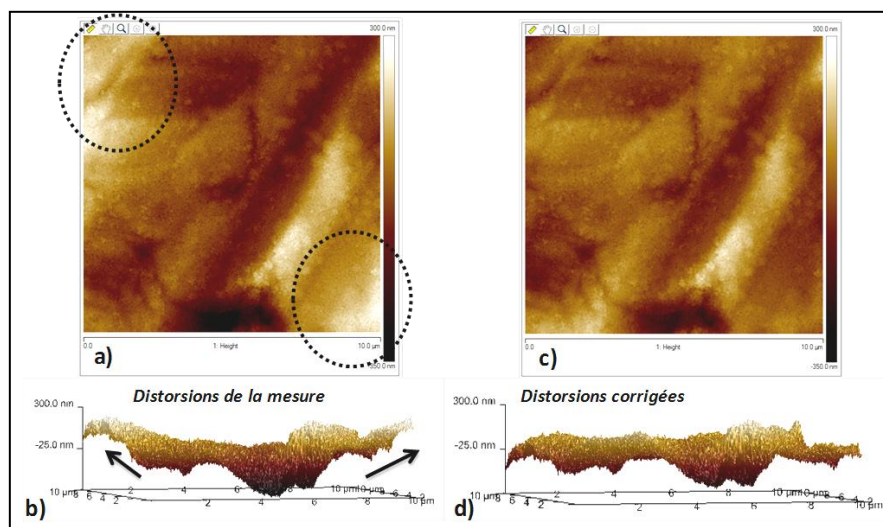


Figure 2-16 : Influence du traitement d'image (présentation d'images AFM 10x10 µm² ayant la même échelle en z): (a) et (b) images 2D et 3D non-traitées, (c) et (d) images 2D et 3D après un *Plan fit* d'ordre 3.

d. Mesure de rugosité

L'indicateur standard de rugosité, nommé R_q , est couramment utilisé dans le but de mesurer la rugosité des surfaces. Il s'agit du calcul d'un écart-type ou RMS en anglais (*Root Mean Square*) qui correspond à la déviation standard des valeurs de hauteur z_i à l'intérieure d'une aire donnée. Il est défini par la relation suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - z_{moy})^2}{N}}$$

où

N : nombre de points analysés pour une surface donnée

z_i : valeur de la hauteur z mesurée au point (x_i, y_i) de la surface

z_{moy} : hauteur moyenne

Les valeurs de R_q reportées par la suite sont systématiquement calculées à partir de plusieurs images (moyenne de 4 valeurs minimum) obtenues en analysant différentes régions (de même aire) de l'échantillon.

2.2.3.2. Optimisation des conditions d'analyse AFM

Une étude préliminaire a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions d'analyse AFM. En effet, il est nécessaire de tester, pour un type d'échantillon donné, différents modes, différentes sondes AFM et différents paramètres de balayage afin de déterminer les conditions optimales d'analyse permettant l'obtention de la meilleure définition de chaque détail de la surface de l'échantillon. Pour ce faire, la couche mince de CuO élaborée à TA a été analysée en testant, dans un premier temps, les modes contact et tapping (les mêmes conclusions sont obtenues à partir de la couche mince préparée à 350°C). Les images AFM obtenues à partir de ces deux modes sont comparées à l'image MEB de la couche mince (figure 2-17).

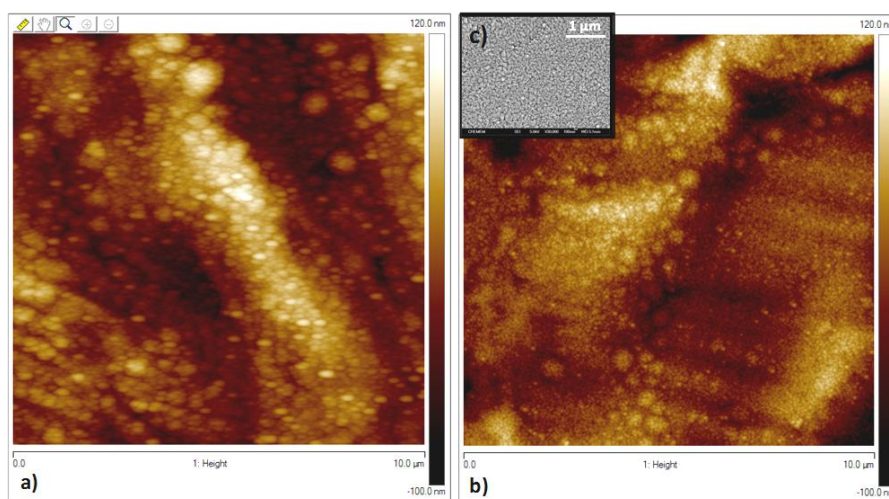


Figure 2-17 : Images AFM (scans de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la surface d'une couche mince de CuO préparée à TA obtenues : (a) en mode contact et (b) en mode tapping. L'image MEB (c) correspondante est donnée pour comparaison (sa largeur a été mise à l'échelle des images AFM).

Le mode contact s'est clairement avéré peu adapté pour caractériser la surface de nos couches minces : les grains nanométriques présents à la surface ne peuvent pas être correctement définis dans ce mode à cause d'une érosion rapide de la pointe lors de son contact continu avec la surface de l'échantillon (augmentation du rayon de courbure de la pointe). De ce fait, les grains observés sur l'image AFM obtenue en mode contact (fig. 2-17a) apparaissent bien plus gros que les grains réels observés sur l'image AFM obtenue en mode tapping (fig. 2-17b) ou sur l'image MEB (fig. 2-17c : la dimension de l'image MEB a été adaptée pour une comparaison directe avec les images AFM). Il faut donc privilégier le mode tapping pour l'analyse de ce type

de surface. Deux pointes classiques, utilisées couramment en mode tapping (cf. partie 2.2.3.1.a), ont donc été testées. Elles sont commercialisées sous le nom de tap150 et tap300 ce qui permet de caractériser leurs fréquences de résonance respectives, à savoir 150 kHz et 300 kHz. La surface de la couche mince scannée à partir de la pointe tap150 (fig. 2-18a) présente une moins bonne définition des nanograins, leur forme pyramidale apparaissant plus arrondie comparée à la forme « réelle » observée sur l'image MEB (fig. 2-18c). Enfin, le choix du mode tapping et d'une pointe tap300 (fig. 2-18b) permettent l'obtention d'une très bonne résolution et d'une morphologie de surface en parfait accord avec celle observée sur l'image MEB (fig. 2-18c). Ces conditions sont donc utilisées pour réaliser les différentes analyses par AFM.

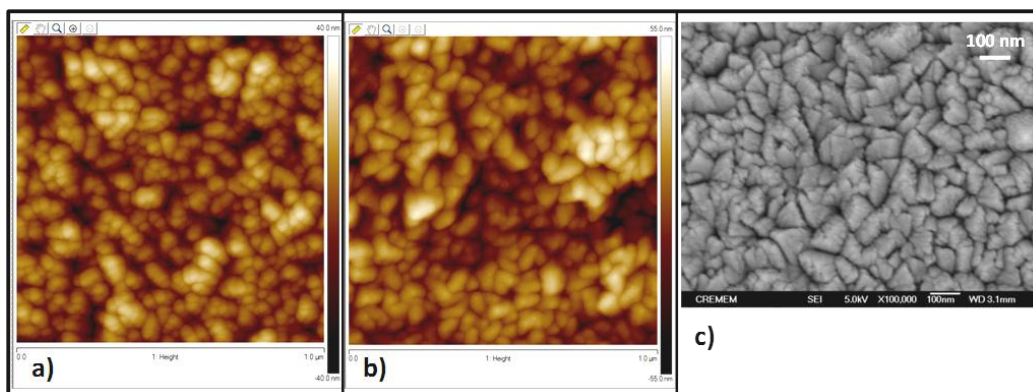


Figure 2-18 : Images AFM (scans de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface d'une couche mince de CuO préparée à TA obtenues en mode tapping en utilisant : (a) une sonde AFM tap150 et (b) une sonde AFM tap300. L'image MEB (c) correspondante est donnée pour comparaison (sa dimension est basée sur la même échelle que les images AFM).

2.2.3.3. Morphologie de surface des couches minces de CuO

La morphologie de surface des couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa aux deux températures étudiées (TA et 350°C) a été finement caractérisée par microscopie AFM en utilisant les conditions précédemment optimisées. Les images topographiques de ces deux types de couche mince sont présentées sur la figure 2-19 en trois dimensions (ligne du haut) et en deux dimensions (ligne du bas) afin d'avoir une vue des surfaces sous deux angles différents. Nous pouvons remarquer que les surfaces des deux couches minces (TA et 350°C) sont différentes en termes de morphologie et de rugosité (échelles en z différentes). L'image AFM de la couche mince élaborée à TA montre que les têtes de colonnes sont formées d'agrégats de forme pyramidale dont la taille varie entre 50 et 100 nm environ. En effet, des effets d'ombrage et une diffusion de surface très limitée, résultat des conditions de dépôt utilisées (cible inclinée, T/T_m faible, $P=1$ Pa), sont à l'origine de cette morphologie colonnaire avec des sommets pyramidaux. A partir de l'image AFM de la couche mince préparée à

350°C, on peut distinguer des têtes de colonnes caractérisées par des grains facettés de forme pyramidale (40 à 60 nm) et des agrégats (~100 nm) caractérisés par de larges facettes, ces derniers résultant de l'empilement des plaquettes observées dans le volume de la couche mince. Les têtes de colonnes caractéristiques des couches minces préparées à 350°C ont donc un aspect nettement plus facetté que celles des couches minces élaborées à TA, ce qui est directement en accord avec les morphologies identifiées dans le volume pour ces deux types de couches minces (partie 2.2.1.2). Nous pouvons aussi caractériser ces surfaces par leur rugosité à partir du paramètre R_q . La surface de la couche mince préparée à 350°C est plus rugueuse ($R_q^{350^\circ\text{C}} = 26,1 \text{ nm}$) que celle de la couche préparée à TA ($R_q^{TA} = 14,6 \text{ nm}$), ce qui est cohérent avec l'amplitude mesurée pour la variation de la hauteur z dans ces deux cas ($\Delta z^{350^\circ\text{C}} \approx 164 \text{ nm}$ au lieu de $\Delta z^{TA} \approx 98 \text{ nm}$).

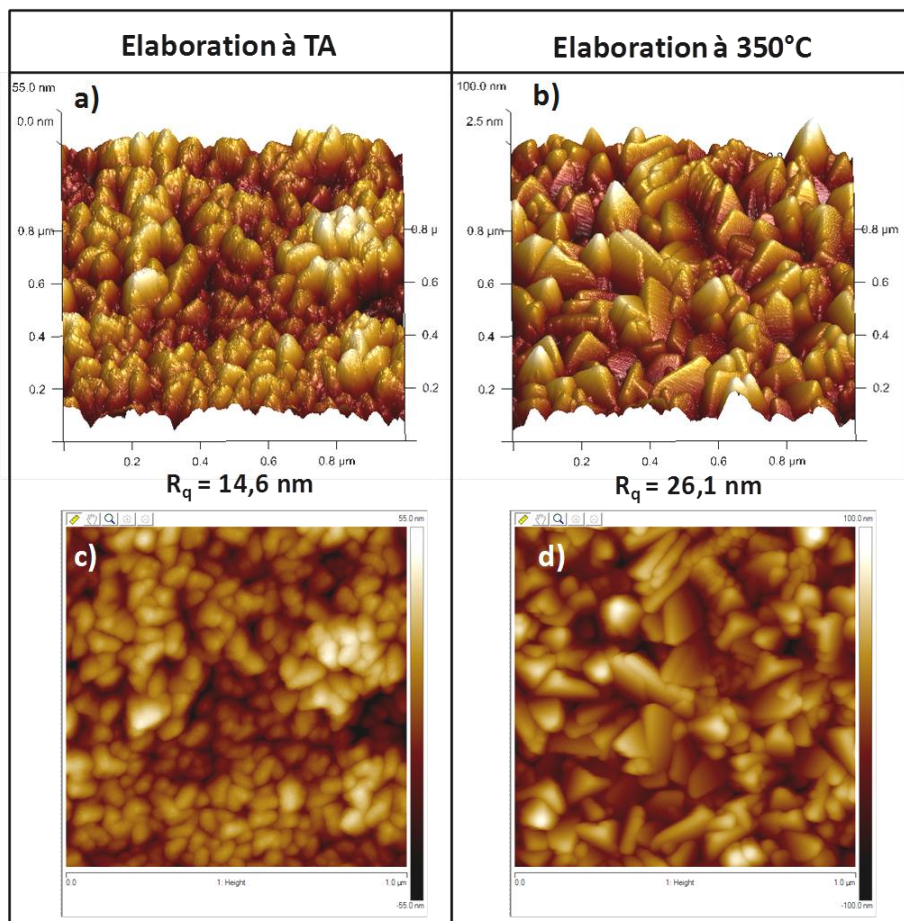


Figure 2-19 : images AFM 3D ou 2D (scans $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface des couches minces préparées : (a,c) à TA ou (b,d) à 350°C.

3. Conclusion

Dans un premier temps, des matériaux de référence à base de cuivre ont été analysés par XPS de manière à déterminer leur signature spécifique au niveau des différents pics de cœur (Cu $2p_{3/2}$ et O 1s), du pic Auger Cu $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ et de la bande de valence. Cette étude préliminaire par XPS servira de base pour une identification précise des phases formées au cours du cyclage électrochimique des couches minces de CuO.

Dans une deuxième partie, nous avons reporté les conditions de dépôt retenues pour l'élaboration des couches minces de CuO stœchiométrique par pulvérisation cathodique réactive (gaz : mélange Ar+O₂) à partir d'une cible de cuivre, une étude concernant l'optimisation des paramètres de dépôt ayant été effectuée au préalable (travaux de thèse de Delphine Poinot). Deux types de couches minces de CuO (élaboration à TA (*Température Ambiante*) ou à 350°C) ont été retenus dans le cadre de ce travail, celles-ci présentant des propriétés physico-chimiques et électrochimiques différentes et particulièrement intéressantes. Des différences notables ont été observées au niveau de la morphologie (dans le volume et à la surface) des couches minces avec l'obtention de colonnes plus larges et plus facettées lors d'une élaboration à 350°C. Les résultats obtenus par diffraction de rayons X ont également révélé l'existence d'une forte orientation préférentielle des plans (00l) ou (-hhh) pour les deux types de couches minces et d'une texturation différente en fonction des conditions d'élaboration. Enfin, les couches minces préparées à TA et à 350°C présentent des environnements locaux autour des atomes de cuivre et d'oxygène semblables d'après les résultats issus des analyses par XPS.

Références bibliographiques

- [1] R. Lewis and M. Kelly, "Binding-energy reference in X-ray photoelectron spectroscopy of insulators," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 20, no. 1, pp. 105–115, 1980.
- [2] T. Barr, "An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films," *Applications of Surface Science*, vol. 15, no. 1-4, pp. 1–35, 1983.
- [3] C. R. Brundle and A. D. Baker, *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*, vol. 1. Academic Press, London, 1977.
- [4] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [5] S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, R. Pollak, and D. Shirley, "Relative effect of extra-atomic relaxation on auger and binding-energy shifts in transition metals and salts," *Physical Review B*, vol. 9, no. 2, pp. 381–391, 1974.
- [6] D. Shirley, "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold," *Physical Review B*, vol. 5, no. 12, pp. 4709–4714, 1972.
- [7] J. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, 1976.
- [8] J. Ghijsen, L. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. Sawatzky, and M. Czyzyk, "Electronic structure of Cu₂O and CuO," *Physical Review B*, vol. 38, no. 16, pp. 11322–11330, 1988.
- [9] F. Parmigiani, G. Pacchioni, F. Illas, and P. Bagus, "Studies of the CuO bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 59, no. 3, pp. 255–269, 1992.
- [10] S. Fleutot, *Etudes expérimentale et théorique des interactions entre sous-réseaux organique/inorganique dans des systèmes hybrides modèles*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010.
- [11] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, 1992.
- [12] B. Timmermans, F. Reniers, A. Hubin, and C. Buess-Herman, "Chemical effects in the auger spectrum of copper-oxygen compounds," *Applied Surface Science*, vol. 144-145, no. 0, pp. 54–58, 1999.
- [13] N. McIntyre and M. Cook, "X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper.," *Analytical Chemistry*, vol. 47, no. 13, pp. 2208–2213, 1975.
- [14] P. Larson, "X-ray induced photoelectron and auger spectra of Cu, CuO, Cu₂O, and Cu₂S thin films," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 4, no. 3, pp. 213–218, 1974.
- [15] S. Harmer, W. Skinner, A. Buckley, and L.-J. Fan, "Species formed at cuprite fracture surfaces; observation of O 1s surface core level shift," *Surface Science*, vol. 603, no. 3, pp. 537–545, 2009.
- [16] F. Parmigiani, L. Depero, T. Minerva, and J. Torrance, "The fine structure of the Cu_{2p}3/2 X-ray photoelectron spectra of copper oxide based compounds," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 58, no. 4, pp. 315–323, 1992.
- [17] G. Schön, "High resolution auger electron spectroscopy of metallic copper," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 1, no. 4, pp. 377–387, 1972.
- [18] M. Al-Kuhaili, "Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)," *Vacuum*, vol. 82, no. 6, pp. 623–629, 2008.
- [19] D. Svintitskiy, A. Stadnichenko, D. Demidov, S. Koscheev, and A. Boronin, "Investigation of oxygen states and reactivities on a nanostructured cupric oxide surface," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 20, pp. 8542–8549, 2011.

- [20] J. Pierson, A. Thobor-Keck, and A. Billard, "Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 210, no. 3-4, pp. 359–367, 2003.
- [21] C.-L. Chu, H.-C. Lu, C.-Y. Lo, C.-Y. Lai, and Y.-H. Wang, "Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, no. 23-24, pp. 4831–4834, 2009.
- [22] B. A. Movchan and A. Demchishin, "Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide," *Physics of Metals and Metallography-ussr*, vol. 28, no. 4, p. 83, 1969.
- [23] J. A. Thornton, "High-rate thick-film growth," *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, pp. 239–260, 1977.
- [24] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670, 1974.
- [25] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J. Mayer, and K. Tu, "Oxidation and reduction of copper oxide thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 2, pp. 1020–1029, 1991.
- [26] D. Gao, J. Zhang, J. Zhu, J. Qi, Z. Zhang, W. Sui, H. Shi, and D. Xue, "Vacancy-mediated magnetism in pure copper oxide nanoparticles," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 769–772, 2010.
- [27] H. Qin, Z. Zhang, X. Liu, Y. Zhang, and J. Hu, "Room-temperature ferromagnetism in CuO sol-gel powders and films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 14, pp. 1994–1998, 2010.
- [28] G. Binnig, C. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [29] "Nanoandmore website (the world of scanning probes and more)": <http://www.nanoandmore.com/afm-probe-tap150-g.html> and <http://www.nanoandmore.com/afm-probe-tap300.html>.
- [30] J.-C. Rivoal and C. Frétygny, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur*, vol. R 1 394, pp. 1–18, 2005.
- [31] S. Magonov, V. Elings, and M.-H. Whangbo, "Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy," *Surface Science*, vol. 375, no. 2-3, pp. L385–L391, 1997.

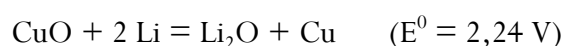
CHAPITRE III :
ETUDE DU PROCESSUS REDOX
DES COUCHES MINCES DE CuO PAR XPS

Dans ce chapitre, un bilan bibliographique sur les études électrochimiques du matériau d'électrode CuO sera présenté dans un premier temps. La seconde partie de ce chapitre sera entièrement consacrée à l'étude des processus redox mis en jeu au cours du cyclage électrochimique des cellules Li/CuO (couches minces élaborées à température ambiante (noté TA) ou à 350°C) à partir de l'analyse par XPS des couches minces de CuO à différents stades du cyclage. Une confrontation des résultats issus des analyses par XPS et des résultats électrochimiques sera ensuite effectuée et un mécanisme de conversion pourra être proposé pour ces couches minces de CuO. Enfin, une comparaison des résultats obtenus pour les couches minces élaborées à TA et à 350°C permettra de déterminer l'influence de la structure et de la morphologie initiale du dépôt sur les propriétés électrochimiques.

1. Etat de l'art sur le matériau d'électrode CuO

1.1. Mécanismes réactionnels proposés pour CuO massif

Le composé CuO a été étudié dans les années 70-80 en tant que matériau d'électrode positive pour des systèmes non-rechargeables (piles). Les cellules Li/CuO, produites et commercialisées par la société SAFT, sont caractérisées par une densité d'énergie élevée et une tension nominale de 1,5 V. Dans ce contexte, R. Bates et *al.* [1] ont formulé les premières hypothèses concernant les chemins réactionnels envisageables pour la décharge d'une telle cellule Li/CuO. Suite à l'observation de deux plateaux de potentiel à 1,6 V et 1,4 V au cours de la décharge (à une densité de courant de 0,1 mA.cm⁻² (à 70°C)), les auteurs ont formulé l'hypothèse d'un mécanisme en deux étapes. La première étape correspondrait à la formation d'une phase d'intercalation Li_xCuO, composé également proposé par Novak et *al.* [2], même si aucune preuve scientifique de son existence n'a été reportée. Dans l'étape suivante, R. Bates et *al.* [1] suggère une décomposition de cette première phase intermédiaire Li_xCuO, celle-ci conduisant à la formation du cuivre métal Cu et de la phase Li₂O, de manière directe ou de manière indirecte en passant par la formation de la phase intermédiaire Cu₂O (chemin dépendant de la température). Une étude par diffraction de rayons X a révélé que la réaction du composé CuO avec le lithium pouvait conduire à la formation du cuivre métal dès le début de la décharge, ce dernier ayant été identifié à partir d'une profondeur de décharge égale à 20 % [3]. La réaction globale associée à la décharge d'une cellule Li/CuO a donc été déduite de ces travaux, soit :



De plus, Bates et *al.* [1] ont montré l'existence d'un grand nombre de réactions possibles (exothermiques) entre les oxydes de cuivre et le lithium en reportant les valeurs d'enthalpies libres de réaction ΔG et de potentiels d'équilibre E^0 correspondants (tableau 3-1). Nous pouvons remarquer que les réactions qui mettent en jeu la phase lithiée Li_2O_2 se produisent à des potentiels d'équilibre E^0 inférieurs à 2 V tandis que les réactions qui impliquent la phase lithiée Li_2O ont lieu à des potentiels d'équilibre E^0 supérieurs. Les phases Cu_2O et Li_2O_2 ont été annoncées par Bates et *al.* [1] et seraient présentes au sein de cathodes de CuO partiellement déchargées (la méthode d'analyse et les résultats ne sont cependant pas décrits par les auteurs). Par conséquent, ils ont proposé que la formation de l'oxyde Cu_2O , de la phase peroxyde Li_2O_2 et du cuivre métal pouvait être justifiée dans un état de décharge partiel de la cathode au vue des différentes réactions possibles thermodynamiquement, de leurs potentiels E^0 (tableau 3-1) et des valeurs de potentiel mesurées.

	Réaction	ΔG (kcal)	E^0 (V)
(1)	$\text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	-103,5	2,24
(2)	$2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$	-108,08	2,34
(3)	$2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}$	-74,2	1,61
(4)	$4 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}_2\text{O}$	-83,36	1,87
(5)	$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O} + 2 \text{Cu}$	-98,92	2,14
(6)	$2 \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Li}_2\text{O}_2 + 4 \text{Cu}$	-65,04	1,41

Tableau 3-1 : Valeurs d'enthalpies libres de réaction ΔG et de potentiels d'équilibre E^0 pour différentes réactions entre le lithium et les oxydes de cuivre [1].

Cependant, dans un état totalement déchargé (réduction totale), seuls le cuivre métal et l'oxyde Li_2O sont attendus. Enfin, il est probable que différents chemins réactionnels soient suivis en fonction du régime de cyclage $\frac{C}{n}$ utilisé et de la température.

Hibble et *al.* [4] ont également cherché à élucider le processus de lithiation du composé CuO, par voies chimique et électrochimique, en utilisant les techniques de diffraction de rayons X et de microscopie électronique. L'étude électrochimique a été effectuée à température ambiante à partir du système [Li/ LiBF_4 (1 M), carbonate de propylène/ CuO] en utilisant le mode galvanostatique et de très faibles courants (1-10 μA). L'étude de la lithiation de CuO par voie chimique a été réalisée en utilisant le n-butyllithium, la variation du rapport CuO/n-BuLi permettant de contrôler la teneur x en Li (réaction à température ambiante pendant 24 h). Les différentes phases identifiées par Hibble et *al.* [4] en fonction du nombre de lithium x par groupement formulaire CuO et de la voie de lithiation sont regroupées dans le tableau 3-2.

<i>Lithiation par voie électrochimique</i> (décharge galvanostatique à 1 – 10 μA)			<i>Lithiation par voie chimique</i> (CuO/n-BuLi)		
x	Produits majoritaires	Autres	x	Produits majoritaires	Autres produits
0,20	« new phase »		0,21	LiCuO	Cu ₂ O
0,31	« new phase »	Cu	0,42	LiCuO	Cu ₂ O, Cu, Li ₂ O
0,48	« new phase », Cu ₂ O, Li ₂ O		0,80	Cu ₂ O, LiCuO, Cu	
0,72	Cu ₂ O, Cu, Li ₂ O		1,0	Cu ₂ O, Cu, Li ₂ O	
			2,0	Cu, Li ₂ O	

Tableau 3-2 : nature des phases formées lors d'une lithiation du composé CuO par voies électrochimique (gauche) et chimique (droite) en fonction du nombre de lithium x par groupement formulaire CuO. Ces résultats sont issus des travaux de Hibble et *al.* [4].

Ces résultats montrent que la phase LiCuO, caractérisée par une structure cristalline analogue à celle de KAgO (groupe d'espace $I\bar{4}m2$) [5] mais différente de celle de CuO ($C2/c$), est un produit de la lithiation chimique à température ambiante lorsque la teneur en lithium x reste inférieure ou égale à 0,80 Li/CuO. Contrairement aux résultats de la lithiation chimique, la phase LiCuO n'a pas été détectée au cours de la lithiation électrochimique, cette dernière conduisant à la formation de phases différentes en fonction de la profondeur de décharge parmi lesquelles figurent Cu₂O, Cu et Li₂O. Ces auteurs ont montré que la phase inconnue formée au début de la décharge (nommée « new phase ») présentait une structure CFC, de paramètre de maille $a \approx 4,1 \text{ \AA}^2$, différente de la structure initiale monoclinique de CuO. D'après ces auteurs, il apparaît peu probable qu'une phase d'intercalation du lithium de type Li_xCuO soit formée comme il avait été précédemment suggéré par Bates et Novak. En effet, la formation d'une telle phase ne serait *a priori* pas favorable, la structure de CuO ne présentant pas de sites cristallographiques capables d'accommoder les ions lithium.

La formation d'une phase d'intercalation Li_xCuO est envisageable seulement si la structure présente des longueurs de liaison respectivement de l'ordre de 1,9-2,2 \AA et de 2,5-3,0 \AA pour O-Li et Cu-Li, c'est-à-dire proches des longueurs déterminées dans les phases ternaires stables à base de Li, Cu et O telles que LiCuO [5] et Li₂CuO₂ [6]. Les trois sites interstitiels les plus probables pour l'intercalation du lithium dans la structure monoclinique de CuO (structure de CuO déterminée par Asbrink et *al.* [7] à 196 K et température ambiante) ont pour coordonnées : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ou ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$). L'occupation de ces sites par des ions Li⁺ conduit alors à la formation de liaisons Cu-Li relativement courtes de l'ordre de 1,8 \AA (figure 3-1). L'intercalation du lithium dans la structure monoclinique de CuO devrait donc induire de fortes distorsions des paramètres de maille.

² Paramètre de maille voisin de celui de la phase cristalline Cu₂O ($a = 4,27 \text{ \AA}$).

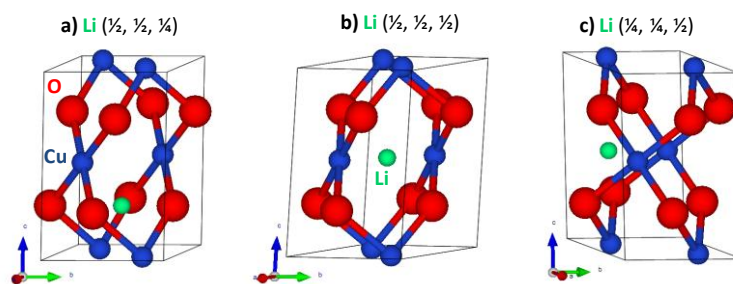


Figure 3-1 : Représentation de la structure monoclinique de CuO (issue des travaux d'Asbrink et *al.* [7]) et des trois sites interstitiels envisagés pour les ions lithium.

Ainsi, le mécanisme de la réaction de CuO avec le lithium resta relativement peu clair pendant quelques années avant de susciter une nouvelle attention dans les années 2000, suite à la mise en évidence de la réversibilité du mécanisme de conversion (cf. chapitre 1 partie 3) mis en jeu lors de la réaction de nombreux oxydes de métaux de transition avec le lithium [8, 9]. Dans ce nouveau contexte, Débart et *al.* [10] ont réalisé une étude du mécanisme de la réaction entre des particules de CuO obtenues par synthèse sous forme de plaquettes très fines (80-100 Å) et le lithium. La courbe de cyclage obtenue par ces auteurs pour une cellule Li/CuO à un régime de courant de C/300 (1 Li échangé en 300 h) met en évidence quatre domaines distincts lors de la décharge (ces domaines étant identifiés sur la figure 3-2 et détaillés dans le texte ci-dessous).

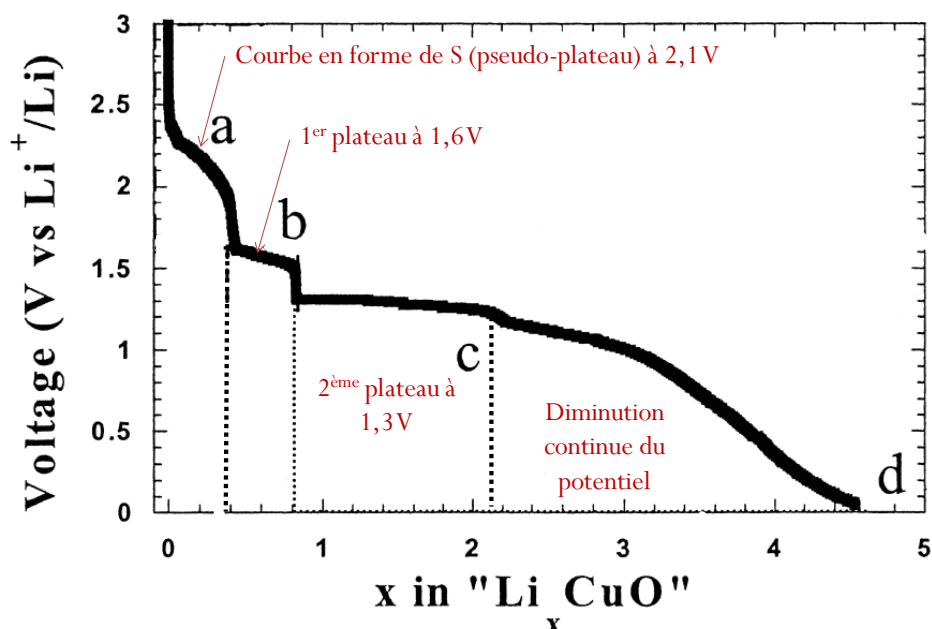


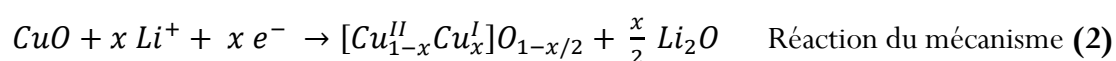
Figure 3-2 : Courbe Tension-Composition de la première décharge d'une cellule Li/CuO (électrolyte liquide : 1 M LiPF₆ dans EC/DMC) déduite de mesures PITT (le régime de courant correspondant est C/300) [10].

La caractérisation du matériau d'électrode CuO au cours du processus de lithiation a été effectuée en différents points de la décharge (points a, b, c et d notés sur la figure 3-2) par diffraction de rayons X (DRX *in situ*) et par microscopie électronique en transmission (MET *ex situ*). Le matériau CuO de départ est bien cristallisé et le cliché de diffraction électronique obtenu a révélé la maille monoclinique caractéristique de cet oxyde. Nous allons maintenant résumer les différents résultats obtenus par Débart et *al.* [10] au cours du cyclage des électrodes de CuO et reporter les différents mécanismes proposés. Ce travail de référence sur les électrodes de CuO (particules) servira de base et de point de comparaison pour notre étude des couches minces de CuO.

- **Echantillons Li_xCuO ($0 \leq x \leq 0,4$) correspondant au pseudo-plateau à 2,1 V**

Le cliché de diffraction électronique, obtenu pour une particule de composition globale $\text{Li}_{0,4}\text{CuO}$ (point a de la figure 3-2), a révélé une structure de type CuO. L'image MET, quant à elle, a montré l'existence d'une superstructure composée de zones de périodicités différentes.

Ces résultats ont donc montré que la structure de CuO pouvait être préservée au début de la décharge, cette réaction induisant tout de même de fortes contraintes à l'intérieur du matériau. L'hypothèse concernant la formation d'un composé d'intercalation Li_xCuO fut écartée par les auteurs, ces derniers n'ayant pas observé de changements significatifs des paramètres de maille (résultats de la DRX et de la diffraction électronique) pour la structure de CuO identifiée. Deux mécanismes ont donc été proposés pour expliquer la conservation de la structure CuO : soit **(1)** une extrusion de cuivre métal et une incorporation simultanée de lithium dans les sites Cu vancants de la structure CuO, soit **(2)** une extraction d'oxygène de la structure initiale et une formation simultanée de la phase Li_2O . L'absence de nano-grain ou de cristallite de cuivre métal au sein du matériau au début de la décharge, ainsi qu'une évolution courbe du potentiel en forme de S (pour le mécanisme **(1)**), un plateau de potentiel est attendu (potentiel constant gouverné par le couple Cu(II)/Cu(0)) ont conduit au mécanisme **(2)**, celui-ci apparaissant comme le plus probable d'après toutes ces observations. La réaction associée à ce mécanisme **(2)** s'écrit :



- **Echantillons Li_xCuO ($0,4 < x < 0,8$) correspondant au plateau à 1,6 V**

A ce stade de la lithiation (analyse au point b, $x = 0,6$), les auteurs ont pu clairement observer l'apparition de nanoparticules sphériques, attribuées à la phase Cu_2O à partir de l'analyse du cliché de diffraction électronique et des transformées de Fourier réalisées à partir de l'image

MET haute résolution, et d'une matrice amorphe dont la nature n'a pas pu être identifiée. Les auteurs ont supposé que la structure de CuO se transforme pour aboutir à une structure de type Cu₂O (nanoparticules) lorsque les contraintes deviennent trop importantes, c'est-à-dire lorsque le nombre de lacunes d'oxygène devient trop grand au sein de la structure initiale.

- **Echantillons Li_xCuO (0,8 < x < 2) correspondant au plateau à 1,3 V**

A la fin du plateau enregistré à 1,3 V (x=2), la réduction du matériau initial CuO par le lithium est totale. Les auteurs ont observé une désintégration complète du matériau de départ en nanoparticules de 80-100 Å de diamètre. Il faut tout de même noter que la forme globale des particules initiales est conservée. La présence des phases Cu et Li₂O au sein du matériau a pu être clairement identifiée à partir des clichés de diffraction électronique. De plus l'analyse de l'image MET haute résolution a permis de localiser les phases en présence et de démontrer que des nanoparticules de Cu métal sont enrobées au sein d'une matrice de Li₂O. Ce deuxième plateau peut donc être associé à la réduction de l'oxyde de cuivre intermédiaire Cu₂O par le lithium conduisant à la formation du matériau composite nanostructuré Cu/Li₂O.

- **Echantillons Li_xCuO pour 2 < x < 4 (diminution continue du potentiel)**

Aucune modification d'un point de vue cristallographique n'a été détectée dans la gamme de composition Li_xCuO (avec x compris entre 2 et 4) qui est associée à la diminution continue du potentiel jusqu'à 0,02 V, après le plateau à 1,3 V. Cependant, les images MET ont révélé la présence d'une couche de passivation (épaisseur ~3000 Å) autour des particules du précurseur CuO désormais constituées d'une phase Cu dispersée dans une matrice de Li₂O. Les auteurs envisagent que la formation de cette couche de passivation, supposée de nature organique du fait de sa décomposition rapide sous le faisceau d'électrons, soit reliée à la capacité additionnelle mesurée, la capacité en fin de décharge (x > 4) étant largement supérieure à la capacité théorique de CuO (x = 2).

- **Echantillons Li_xCuO réoxydés jusqu'à un potentiel de 3 V**

Le cliché de diffraction électronique a montré la présence de trois ensembles d'anneaux, leur indexation indiquant la coexistence des phases Cu, Cu₂O et CuO. L'analyse de l'image MET haute résolution, quant à elle, a révélé un processus de ré-oxydation non homogène au sein du matériau. Enfin, les nano-grains à base de Cu, Cu₂O ou CuO apparaissent enrobés dans une matrice lithiée amorphe non-identifiée. Ces résultats démontrent donc que la réversibilité du processus de conversion des particules de CuO est partielle. De plus, une autre étude menée

par Grugeon et *al.* [11] sur le comportement en cyclage de particules sphériques de CuO (taille moyenne $\approx 1 \mu\text{m}$) a permis de confirmer ces derniers résultats. En effet, la capacité réversible mesurée au cours des 70 cycles réalisés à partir de la cellule Li/CuO est très proche de la capacité réversible obtenue pour la cellule Li/Cu₂O (environ 400 mAh.g⁻¹ pour les deux cellules \approx capacité spécifique théorique de Cu₂O). Ces résultats ont donc conduit les auteurs à suggérer que le cuivre métal, identifié en fin de décharge, était essentiellement réoxydé en oxyde de cuivre (I), Cu₂O, pendant la charge de ces deux cellules. L'analyse du cliché de diffraction électronique de l'électrode délithiée en fin de charge a confirmé l'absence de la phase initiale CuO, démontrant ainsi la difficulté à réoxyder le cuivre jusqu'au degré d'oxydation Cu^{II} dans le cas d'une électrode composite (ajout de noir de carbone + liant poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) en général) initialement composée de particules de CuO.

1.2. Etudes électrochimiques menées sur CuO sous forme de couche mince

Un moyen pour améliorer la réversibilité de la réaction de conversion d'une électrode de CuO consiste à remplacer le composé massif par des couches minces de CuO nanostructurées de morphologie bien particulière (*pas d'ajout de liant et de noir de carbone dans ce cas*). En effet, la morphologie initiale des couches minces influence fortement les propriétés électrochimiques comme nous allons le voir avec les différents résultats de la littérature. Les avantages des matériaux nanostructurés [12, 13] sont essentiellement reliés à :

- des chemins de diffusion plus courts à la fois pour les électrons et pour les ions lithium,
- une surface de contact électrode-électrolyte plus importante (échange des ions lithium facilité),
- une meilleure accommodation des contraintes causées par l'insertion/désinsertion du lithium dans le matériau d'électrode.

Les couches minces de CuO testées jusqu'à présent en tant que matériau d'électrode, dans des cellules Li/CuO, ont été principalement préparées par atomisation/pyrolyse de solutions [14, 15], par oxydation de substrats en cuivre en solution [16-19] ou par pulvérisation cathodique [20, 21].

Les couches minces de CuO préparées par atomisation/pyrolyse à partir d'une solution aqueuse de Cu(CH₃COO)₂ sont denses et uniformes, l'épaisseur et la taille des grains variant en fonction des conditions utilisées (température du substrat, temps) pour leur préparation [14]. Le comportement électrochimique de ces couches minces s'est avéré très dépendant de l'épaisseur

et de la taille des grains qui les caractérisent. La couche mince de CuO (*notée A*) caractérisée par les plus petits grains (20-60 nm) et une épaisseur de 660 nm est capable de délivrer une capacité d'environ 600 mAh.g⁻¹ sur une centaine de cycles (figure 3-3) tandis que le film plus épais (*noté F*) composé de particules plus grosses (grains de 100-220 nm, épaisseur 1250 nm) délivre une capacité plus faible, proche de la valeur théorique associée à la réaction de conversion Cu₂O ⇌ Cu, au cours des premiers cycles (~400 mAh.g⁻¹), celle-ci augmentant ensuite jusqu'à 500 mAh.g⁻¹ (figure 3-3).

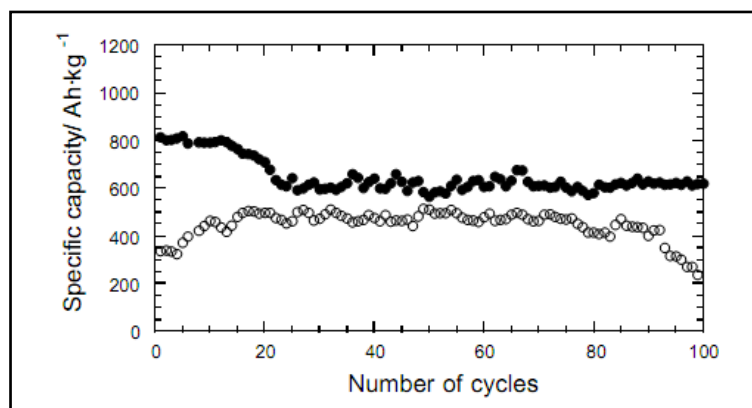


Figure 3-3 : Propriétés électrochimiques des couches minces de CuO cyclées en mode galvanostatique entre 3,5 V et 0,02 V à un régime de C/5 (1 Li échangé en 5 h) à partir de cellules Li/CuO (électrolyte : 1 M LiPF₆ dans EC/DEC) : (●) échantillon (A) ; (○) échantillon F (graphique issu des travaux de Morales *et al.* [14])

Une autre méthode de préparation des couches minces de CuO consiste à oxyder directement un substrat en cuivre en utilisant une solution oxydante généralement à base de NaOH (tableau 3-3). Cette méthode permet l'obtention de couches minces de CuO très adhérentes au cuivre qui joue ensuite le rôle de collecteur de courant. Des morphologies très particulières (figure 3-4), plus ou moins poreuses, en forme de nanotubes [16], de chou-fleur [18] ou de nano-rubans [19] ont pu être obtenues et observées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Morphologie du film synthétisé	Nanotubes (images MEB a et b)	Chou-fleur (images MEB c et d)	Nano-rubans (images MEB e et f)
1^{ère} étape : Immersion du substrat Cu dans une solution aqueuse oxydante	{NaOH et (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ }	{NaOH et CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na}	{NaOH, NaCl, Na ₂ S ₂ O ₈ , CuSO ₄ ·5H ₂ O}
	Basses températures : 0°C (4 h) puis 25°C (8 h)	Température ambiante pendant 3 jours	Bain à 86°C, immersion: 8 min
2^{ème} étape:	Déshydratation à 60°C (2 h), 120°C (4 h) et 180°C (6 h) sous argon	Déshydratation à 120°C (1 h) et 180°C (2 h) sous argon	Séchage sous vide à 80°C (12 h)

Tableau 3-3 : Méthodes de préparation des couches minces par oxydation direct d'un substrat en cuivre dans le cas de l'obtention d'une morphologie de type nanotube [16], chou-fleur [18] ou nano-ruban [19].

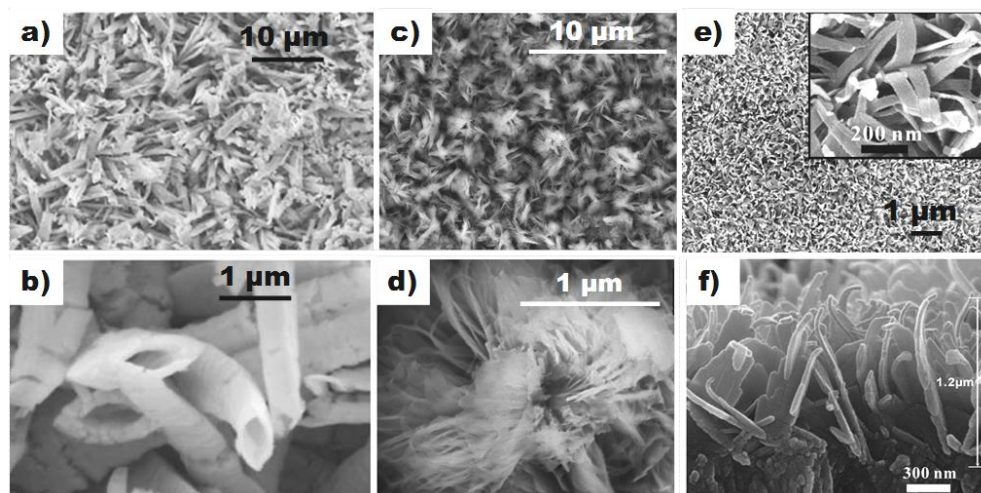


Figure 3-4 : Images MEB des couches minces de CuO caractérisées par une morphologie de type (a,b) nanotube [16], (c, d) chou-fleur [18] et (d, e) nano-ruban [19].

La couche mince de CuO composée de nano-rubans a permis d'obtenir des résultats électrochimiques particulièrement prometteurs avec une excellente cyclabilité et une capacité spécifique réversible toujours égale à 608 mAh.g^{-1} (89 % de $Q_{\text{théo}}(\text{CuO})$) après 275 cycles [19]. Ces bonnes performances électrochimiques ont été attribuées à la nanostructure particulière de cette couche mince caractérisée par une large aire de surface, de nombreux vides entre les nano-rubans et une adhésion solide du matériau actif CuO au collecteur de courant Cu.

Enfin, une première étude électrochimique de couches minces de CuO préparées par pulvérisation cathodique sous plasma réactif d'argon et d'oxygène fut publiée en 2006 [20]. Les performances électrochimiques sont nettement moins bonnes que celles des couches minces préparées par oxydation d'un substrat en cuivre. Cependant, l'état de surface et la morphologie plus dense de ces couches minces semblent mieux adaptés pour une utilisation en tant qu'électrode au sein d'une microbatterie. Plus récemment, une étude publiée en 2011 fait état de performances en cyclage, proches de celles obtenues pour l'électrode « nano-ruban » de CuO, dans le cas de couches minces élaborées par pulvérisation cathodique réactive [21]. Les couches minces d'une épaisseur de 200 nm sont caractérisées par une morphologie colonnaire compacte, les nanoparticules observées à la surface ayant un diamètre de 20 nm. L'étude des propriétés électrochimiques de ces couches minces nanostructurées a révélé une bonne cyclabilité à une densité de courant modérée avec une rétention de capacité, après 50 cycles, égale à 97,4 % de la capacité de charge mesurée au premier cycle égale à 585 mAh.g^{-1} .

Ces différents résultats semblent indiquer que les performances électrochimiques des électrodes de CuO sont étroitement liées à la morphologie initiale des couches minces élaborées et à

leurs évolutions morphologiques au cours du cyclage, ces dernières étant induites par les variations volumiques du matériau d'électrode ($\sim 80\%$ pour CuO) au cours des cycles de décharge (+ Li : *expansion volumique*)/charge (- Li : *contraction volumique*). Ainsi, les morphologies particulières de ces couches minces nanostructurées ont permis l'obtention de capacités réversibles supérieures à celles délivrées par des électrodes composites à base de particules de CuO. Cependant, l'interprétation de l'allure des courbes électrochimiques obtenues pour ces différents types de couches minces est toujours basée sur l'étude de Débart et *al.* [10] qui reste la seule étude de ces 10-15 dernières années concernant le mécanisme de la réaction électrochimique de CuO (sous forme de particules) avec le lithium.

Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé une étude approfondie des processus mis en jeu au cours du cyclage pour deux types de couches minces de CuO caractérisées par des propriétés physico-chimiques différentes (cf. Chapitre 2, partie 2).

2. Analyses par XPS de couches minces de CuO cyclées

Les analyses XPS ont été effectuées à différents stades du cyclage électrochimique d'une cellule Li/CuO (couche mince). Nous avons donc choisi de détailler, dans un premier temps, les conditions expérimentales retenues pour effectuer les différentes caractérisations et préparations électrochimiques, puis les analyses systématiques par XPS de ces couches minces cyclées, réalisées à différents niveaux :

- une zone de la couche mince cyclée est analysée directement afin d'obtenir des informations sur les phénomènes intervenant en surface du matériau d'électrode au cours du cyclage.
- une zone de la couche mince cyclée est découpée mécaniquement avant d'être analysée par XPS. Nous pouvons ainsi sonder le cœur de la couche mince et étudier le processus redox du matériau d'électrode au cours du cyclage.
- une zone de la couche mince cyclée est découpée progressivement par bombardement ionique (ions Ar^+) et analysée pas à pas par XPS après chaque temps $t_{\text{décap}}$ de bombardement afin de vérifier si la composition chimique de la couche mince est homogène sur son épaisseur. Cette technique de décapage est à utiliser avec de très grandes précautions comme nous allons le voir dans la partie 2.2.

Nous présenterons donc les conditions de décapages mécanique et ionique utilisées dans le cadre de ce travail ainsi que les avantages et inconvénients de ces deux méthodes. Les résultats

XPS obtenus en différents points du cyclage des couches minces de CuO, élaborées à TA (TA : *Température Ambiante*) ou à 350°C, seront discutés en détail et corrélés aux propriétés électrochimiques de chacune de ces couches minces.

2.1. Conditions des tests électrochimiques

2.1.1. Montage des cellules électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des couches minces de CuO ont été réalisées avec un électrolyte liquide et non un électrolyte solide. En effet, la configuration tout solide des microbatteries ne permet pas d'isoler aisément le matériau d'électrode à caractériser après son cyclage électrochimique. Il convient donc d'utiliser un électrolyte liquide afin d'accéder plus facilement au matériau d'électrode cyclé que nous souhaitons analyser. L'électrolyte utilisé est constitué d'un sel de lithium (LiPF_6 , 1 M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC/PC/DMC³ en proportions volumiques 1 : 1 : 3. Cet électrolyte contient également 2 % (massique) d'additif VC (*Vinylene Carbonate*), ce dernier étant connu pour améliorer les propriétés des couches de passivation formées à l'interface électrode/électrolyte au cours du cyclage [22, 23].

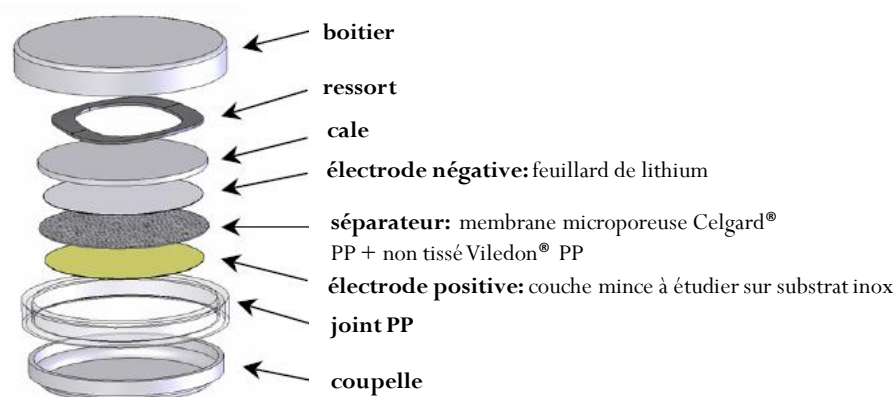


Figure 3-5 : Schéma de l'empilement des différents éléments constituant une pile bouton utilisée pour tester les couches minces en électrolyte liquide.

Comme illustré sur la figure 3-5, la cellule de type pile bouton utilisée pour le cyclage électrochimique comprend l'électrode positive, constituée de la couche mince de CuO déposée sur un substrat en inox de 14 mm de diamètre, un séparateur constitué d'un feutre non tissé en polypropylène (Viledon®, Freudenberg) et d'une membrane microporeuse (de type Celgard®2400) également en polypropylène positionnée contre le lithium de manière à endiguer les

³ EC : *Ethylene Carbonate* ; PC : *Propylene Carbonate* ; DMC : *Dimethyl Carbonate*

dendrites de lithium, l'électrode négative constituée d'un disque de lithium, une cale, un ressort et un joint en polypropylène permettant d'assurer une bonne étanchéité. Le montage de la pile bouton s'effectue en boîte à gants et le sertissage y est ensuite réalisé à l'aide d'une presse manuelle.

2.1.2. Cyclage électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'ICMCB-ENSCBP sur un galvanostat-potentiostat VMP Biologic, les piles bouton étant placées dans une enceinte thermostatée à 25°C.

Lors d'un cyclage galvanostatique, un courant constant est appliqué lors de la décharge et lors de la charge tandis que le potentiel est enregistré au cours du temps. A condition de peser au préalable le substrat avant et après dépôt à l'aide d'une microbalance (Mettler X5, précision au μg), il est possible d'accéder à la capacité massique du matériau et de connaître précisément la teneur en lithium échangé au cours des cycles. Dans notre cas, le cyclage galvanostatique a été réalisé entre 0,8 et 3,5 V vs Li^+/Li avec un courant de 10 μA , soit une densité de courant de 6,6 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (surface des électrodes positives = 1,5 cm^2) correspondant à un régime de courant C/12,5 (1 Li^+ échangé en 12,5 heures). L'épaisseur et la masse des couches minces élaborées et testées électrochimiquement sont respectivement de l'ordre de 400-600 nm et ~ 400 μg , celles-ci étant mesurées précisément à l'aide d'un profilomètre et d'une microbalance.

Les cyclages voltamétriques consistent à imposer une variation linéaire de potentiel en fonction du temps et à enregistrer le courant généré. Ainsi, lorsque le potentiel atteint une valeur à laquelle se produit une réaction électrochimique, l'intensité mesurée augmente. L'aire du pic de courant est alors proportionnelle à la quantité de lithium échangée (sous réserve que les éventuelles contributions capacitatives soient retranchées). Ce pic de courant permet alors d'identifier le potentiel auquel se produit le phénomène. Dans cette étude, une vitesse de balayage lente de 5 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ a été utilisée pour réaliser ces caractérisations électrochimiques.

Pour la préparation des différents échantillons à analyser, le système Li/électrolyte liquide/CuO a donc été cyclé jusqu'au potentiel de décharge/charge souhaité. Après un montage de la pile bouton en boîte à gants, l'électrode positive est récupérée et rincée plusieurs fois avec le solvant carbonate de diméthyle (DMC) afin d'éliminer les résidus de sel à la surface de l'électrode.

2.2. Conditions de décapages mécanique et ionique

Les décapages mécaniques ont été effectués à partir d'un scalpel sur les couches minces de CuO cyclées jusqu'à différents stades de décharge/charge. Cette technique de décapage est considérée comme étant la moins destructive du point de vue de la chimie de surface du matériau et a été employée avec succès par notre groupe au cours de différentes études menées sur des couches minces à base de V_2O_5 [24] ou de TiO_yS_z [25] par exemple. Les tests de décapage mécanique effectués sous ultra-vide (dans la chambre de transfert de l'appareil XPS) ou dans la boîte à gants connectée au spectromètre XPS, sous atmosphère d'argon (teneurs en H_2O et O_2 < 1 ppm), ont conduit aux mêmes résultats : les mêmes espèces chimiques ont été détectées dans les mêmes proportions lors de l'analyse par XPS des couches minces décapées sous ultra-vide ou en boîte à gants. A partir de cette technique de décapage, il est cependant délicat de maîtriser la quantité de matière éliminée à l'aide du scalpel et d'estimer où l'on se situe au cœur de la couche mince, c'est-à-dire à quelle profondeur z à partir de la surface nous réalisons l'analyse XPS.

Pour l'étude des couches minces de CuO dont l'épaisseur dépasse plusieurs monocouches atomiques (ici ~ 400 nm d'épaisseur), nous pouvons également choisir de pulvériser la surface par un faisceau ionique, pour décapier successivement le matériau couche par couche, et de combiner ce décapage ionique avec l'analyse par XPS. Nous obtenons ainsi un profil en profondeur par la méthode de spectroscopie XPS, le but étant de déterminer la composition chimique du matériau en fonction de la profondeur z à partir de la surface (cette profondeur z étant difficile à déterminer). Il est à noter que l'oxyde de tantale (Ta_2O_5) est utilisé comme référence pour estimer la profondeur z en fonction du temps de décapage t , la vitesse de décapage de cet oxyde étant connue en fonction des paramètres du faisceau ionique (énergie, flux et angle d'incidence des ions primaires). Ce système de calibration des profils en profondeur peut tout de même conduire à une erreur d'un facteur 2-3 dans l'estimation des épaisseurs [26]. Le principe général d'une analyse en profondeur est illustré sur la figure 3-6 : en (a), nous présentons l'échantillon avant le décapage avec la zone analysée par XPS et en (b), le même échantillon après un certain temps de décapage, la zone d'analyse se trouvant à l'intérieur du cratère. Le processus de décapage ionique est destructif et peut entraîner une modification de la composition et de la topographie de la surface. Cependant, il est actuellement couramment utilisé (moyen classique) pour l'obtention de profils en profondeur dans le cas de couches minces de 5 à 200 nm d'épaisseur.

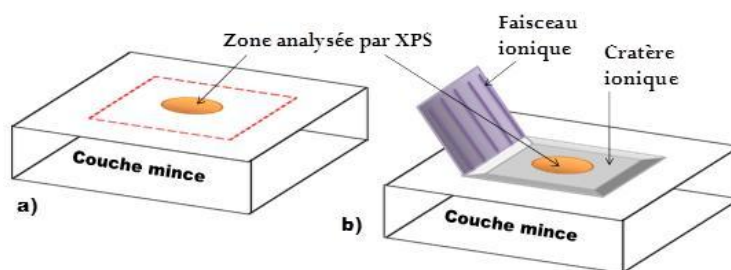


Figure 3-6 : Schéma du principe d'un profil en profondeur: (a) échantillon avant le décapage et (b) échantillon après le décapage avec un faisceau ionique. Le cratère fait 2 mm de large et la surface analysée par XPS possède un diamètre de 400 μm dans notre cas.

En général, l'énergie choisie pour les ions primaires est faible, comprise entre 0,5 et 3 keV, ce qui permet d'atteindre la meilleure résolution en profondeur avec un minimum de détérioration chimique. Il est également important de mentionner que la pulvérisation modifie la composition en surface si les rendements de décapage des éléments sont différents. En effet, s'il existe plusieurs types d'atome dans la couche analysée, la zone s'appauvrit en celui qui se pulvérise préférentiellement, jusqu'à un équilibre déterminé par le rapport des rendements de décapage des atomes impliqués. Dans le cas de l'oxyde Fe_2O_3 par exemple, une forte réduction des ions Fe^{3+} a été observée du fait d'un décapage préférentiel des atomes d'oxygène [27]. Ce phénomène apparaît dépendant de la nature de l'échantillon. En effet, le degré d'oxydation des ions Fe^{3+} présents au sein de l'oxyde Fe_3O_4 s'est révélé quasiment inchangé après un décapage ionique effectué dans les mêmes conditions que dans le cas de l'oxyde Fe_2O_3 [27]. D'autres études ont démontré que certains oxydes étaient stables sous un flux d'ions Ar^+ , leur stoechiométrie ne changeant pas ou très peu pendant la pulvérisation (par exemple, SnO_2 [28], Al_2O_3 et SiO_2 [26]).

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser un bombardement par des ions Ar^+ dans le but de décaper progressivement les couches minces analysées par XPS en sélectionnant des conditions de décapage les moins agressives possible ($E_{\text{ion}} = 0,2$ keV et faibles courants ≈ 15 μA). Dans ces conditions, la vitesse du décapage ionique déterminée pour l'étalon Ta_2O_5 est égale à 0,01 nm/s. Une durée de décapage de 3 h correspondrait donc à une épaisseur décapée d'environ 100 nm, soit environ un quart de l'épaisseur des couches minces initiales de CuO. Une étude préliminaire a été réalisée pour vérifier la stabilité de nos couches minces cyclées sous un flux d'ions Ar^+ pour différents temps de bombardement, dans les conditions choisies. Nous avons pu constater que les matériaux composites formés au cours de la lithiation/délithiation d'une électrode de CuO n'étaient pas modifiés chimiquement (absence de décapage préférentiel et absence de décomposition de phase) suite au processus de décapage par des ions Ar^+ , dans les

conditions de bombardement ionique utilisées (Figure 3-7). Les résultats reportés sur la figure 3-7 permettent de montrer la stabilité des phases oxygénées en présence au cours du bombardement ionique d'une couche mince cyclée de CuO (ce comportement a pu être vérifié sur l'ensemble des couches minces cyclées que nous avons analysé). L'effet du décapage ionique dans le cas particulier des composés à base de cuivre fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans la suite de ce chapitre (partie 2.3.1 : *Analyse par XPS au cours du bombardement ionique*). Un suivi de la composition chimique des couches minces par XPS en fonction du temps de décapage ionique a donc été envisagé (profil en profondeur) pour compléter les résultats issus de l'analyse par XPS des couches minces Li_xCuO décapées mécaniquement.

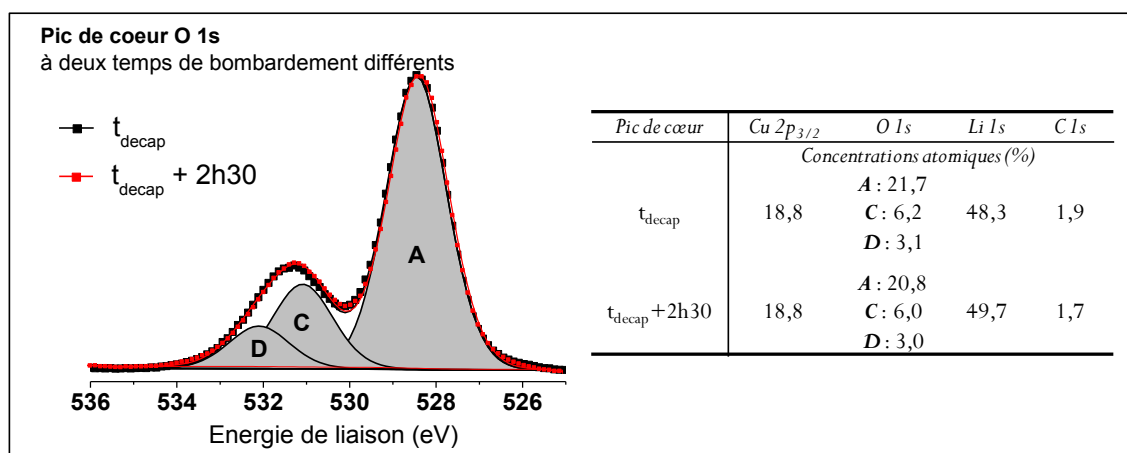


Figure 3-7 : Pic de cœur O 1s enregistré à deux temps de bombardement différents. La stabilité du signal O 1s au cours du décapage ionique témoigne de l'absence de décomposition des phases oxygénées présentes au sein des couches minces cyclées de CuO sous un flux d'ions Ar^+ ($E_{\text{ion}} = 0,2 \text{ keV}$ et faibles courants $\approx 15 \mu\text{A}$). L'attribution des composantes, notées A, C et D, sera détaillée dans la partie 2.3.1. D'après le tableau de droite, des compositions chimiques similaires sont obtenues aux deux temps de bombardement (concentrations atomiques stables) révélant ainsi l'absence de décapage préférentiel.

2.3. Etude du processus redox des couches minces de CuO élaborées à TA

2.3.1. Etude du premier cycle voltamétrique

Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le périodique *J. Phys. Chem. C*, 117, p. 4421-4430, 2013.

- **Comportement électrochimique**

La figure 3-8 présente le premier cycle voltamétrique d'une couche mince de CuO élaborée à TA. Les différents potentiels d'arrêt sélectionnés pour ce premier cycle voltamétrique dans le but de réaliser l'analyse par XPS des couches minces sont reportés directement sur la courbe avec les valeurs correspondantes du nombre d'ions lithium x échangés par groupement formu-

laire CuO (valeurs issues des mesures de capacités spécifiques). Au cours de la première décharge, trois pics de réduction (notés I, II et III) sont enregistrés aux potentiels de 1,7 V, 1,2 V et 0,9 V (toutes les valeurs de potentiel seront données par rapport au couple redox Li^+/Li), indiquant ainsi l'existence de plusieurs étapes au cours du processus de réduction. Les potentiels des pics de réduction I (1,7 V) et II (1,2 V) apparaissent en bon accord avec les valeurs de potentiel des deux plateaux (situés à 1,6 et 1,3 V) de la courbe tension-composition obtenue par Débart et *al.* [10] à partir d'une cellule Li/CuO (poudre). Au cours de la première charge, un premier pic d'intensité très faible est observé à 1,2 V (pic III') suivi par deux pics principaux d'oxydation enregistrés à 2,4 V (pic II') et 2,7 V (pic I'). L'allure de cette première courbe voltamétrique est similaire à celle obtenue par Gao et *al.* [29] dans le cas d'une électrode composite de CuO sous forme de nano-fils.

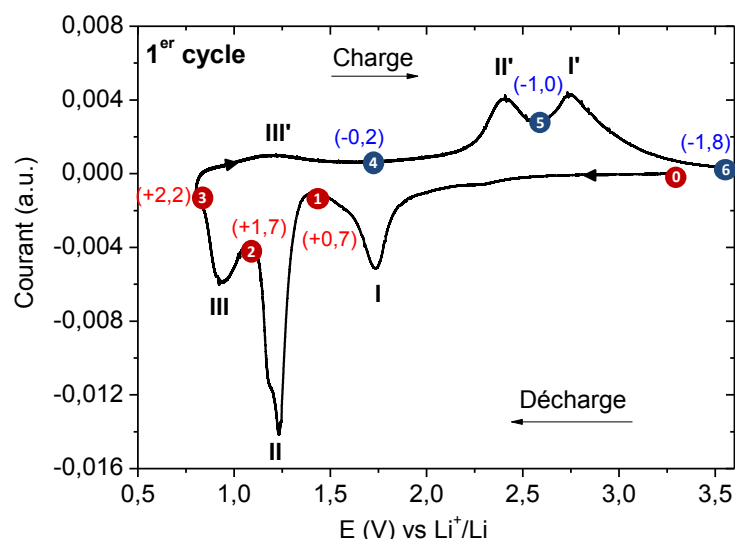
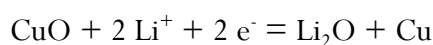


Figure 3-8 : Courbe voltamétrique du premier cycle de décharge/charge de la couche mince préparée à TA avec les différents points d'arrêt sélectionnés pour réaliser les analyses par XPS (points 0 – 6). Le nombre d'ions Li^+/CuO qui a réagi avec la couche mince de CuO (valeur positive) ou qui a été extrait de la couche mince (valeur négative) est indiqué pour chaque potentiel d'arrêt entre parenthèses. Fenêtre de potentiel [0,8-3,5] V et vitesse de balayage de $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Au cours de la première décharge, la capacité spécifique mesurée est faiblement supérieure à la capacité théorique avec un nombre d'ions lithium échangés égal à 2,2 Li^+/CuO au lieu des 2,0 ions Li^+/CuO théoriques associés à la réaction de conversion globale :



Une capacité additionnelle de 0,2 ions Li^+/CuO est donc mesurée lors de la décharge de la cellule jusqu'à un potentiel de 0,8 V, cette valeur étant nettement inférieure aux valeurs re-

portées pour la plupart des cellules Li/CuO déchargées jusqu'à un potentiel de 0,02 V. Enfin, nous pouvons constater que la somme des différents processus électrochimiques mis en jeu au cours de la première décharge n'est pas totalement réversible, 0,4 ions Li^+/CuO n'étant pas extraits de la couche mince à la fin de la première charge.

- **Analyses par XPS réalisées après un décapage mécanique**

Analyse des pics de cœur Cu $2p_{3/2}$, des pics Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ et des bandes de valence (figure 3-9) :

Rappelons qu'au point de départ (point 0 : couche mince non-cyclée), l'analyse du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ permet de montrer que la couche mince élaborée à TA est majoritairement constituée de cations divalents Cu^{2+} , caractéristiques de l'oxyde CuO. La signature particulière des cations Cu^{2+} , au niveau du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$, est reliée à la présence de pics satellites intenses situés entre 940-945 eV (cf. chapitre 2, partie 1.2). Rappelons que les ions Cu^{2+} ne subissent pas de réduction sous le faisceau de rayons X.

Au début de la décharge, pour le potentiel d'arrêt de 1,4 V (point 1) situé après le premier pic de courant I, nous observons une disparition totale des pics satellites des cations Cu^{2+} ainsi que le remplacement du pic principal Cu $2p_{3/2}$ situé à 933,6 eV par un pic plus fin localisé à 932,7 eV (figure 3-9a), ce dernier pouvant être attribué à un état d'oxydation Cu^+ et/ou Cu^0 . Ce premier résultat révèle donc une réduction des ions Cu^{2+} en ions Cu^+ et/ou cuivre métal pour une décharge réalisée jusqu'à 1,4 V. L'analyse complémentaire du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ nous permet d'identifier précisément les états d'oxydation du cuivre en présence (Figure 3-9b). Le signal Auger enregistré au point 1 présente deux composantes d'intensité comparable avec des maxima, localisés à 568,1 et 570,3 eV, associés respectivement aux états d'oxydation Cu^0 et Cu^+ . La couche mince est donc composée du mélange d'une phase caractérisée par des cations Cu^+ et d'une phase cuivre métal après l'échange de 0,7 ions Li^+/CuO (point 1). L'allure de la bande de valence à ce stade de la décharge correspond bien à une combinaison des bandes de valence du cuivre métal (présence d'un épaulement à 2,5 eV indiqué par une flèche sur la figure 3-9c, point 1, témoin de la présence de cuivre métal) et de l'oxyde Cu_2O , l'allure générale de ce spectre (dans la région [0 – 10] eV) restant tout de même assez proche de celle obtenue dans le cas du composé de référence Cu_2O .

Après la seconde étape de la décharge (point 2), associée au pic de courant II, seul l'état d'oxydation Cu^0 est détecté d'après l'allure du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ et de la bande de valence qui présentent tous les deux la signature spécifique des spectres du cuivre métal (cf. cha-

pitre 2, figures 2-4 et 2-6). La réduction du cuivre apparaît donc totale à un potentiel de décharge de 1,0 V après l'échange de 1,7 ions Li^+/CuO . Cet état d'oxydation Cu^0 est alors conservé jusqu'à la fin de la 1^{ère} décharge (point 3 : 0,8 V), l'allure du pic Auger et de la bande de valence n'évoluant pas entre les points d'arrêt 2 et 3 (figure 3-9b et c).

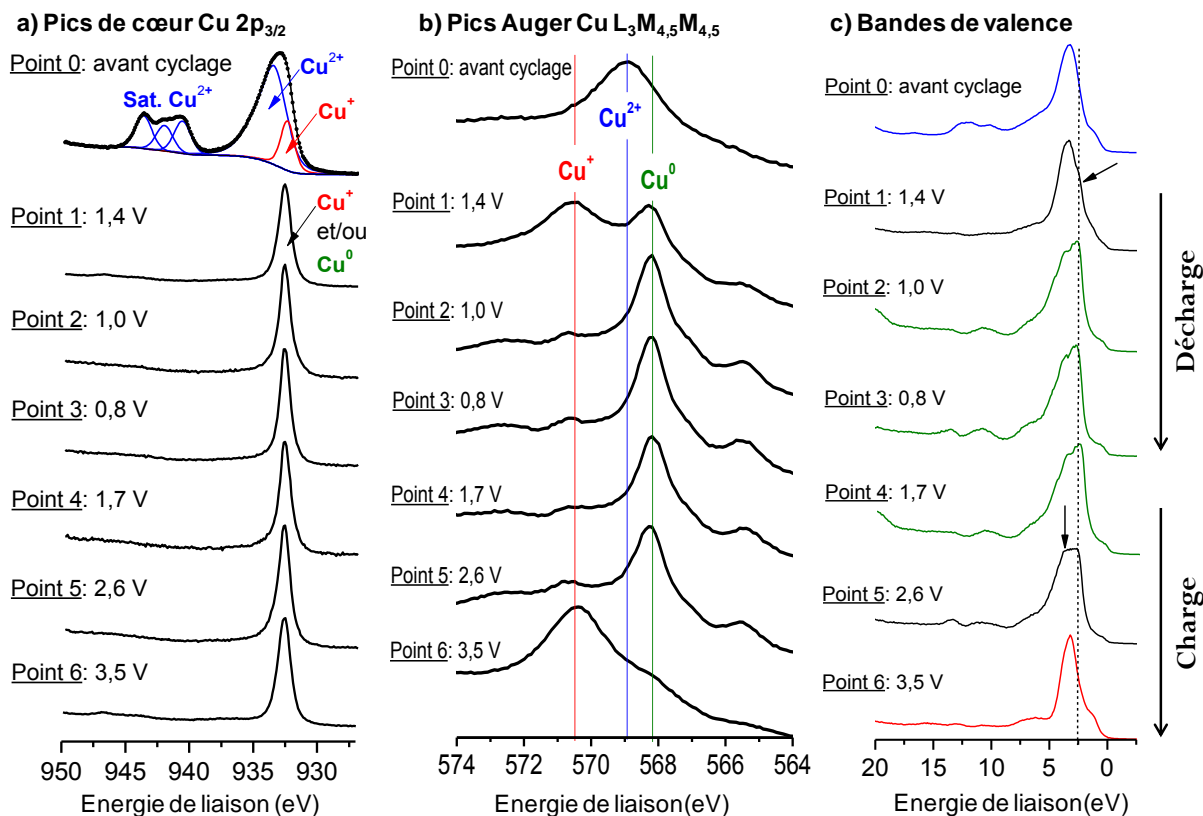


Figure 3-9 : (a) Pics de cœur Cu $2p_{3/2}$, (b) pics Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ et (c) bandes de valence des couches minces de CuO (préparées à TA) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents potentiels de décharge/charge du premier cycle voltamétrique. Les lignes verticales permettent de rappeler les positions en énergie de liaison qui sont associées aux différents états d'oxydation du cuivre en se référant aux résultats XPS obtenus pour les composés de référence. Au niveau de la bande de valence, le trait en pointillé permet de situer la position exacte du maximum en intensité de la bande de valence du cuivre métal, soit 2,5 eV, tandis que les flèches indiquent certaines particularités décrites dans le texte. L'allure des bandes de valence obtenues est comparée à celles des composés de référence.

Au début de la charge et ce jusqu'à un potentiel de 2,6 V (point 4 et point 5), l'allure du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ reste comparable à celle obtenue pour le cuivre métal. Au niveau de la bande de valence, le spectre enregistré (dans la région [-1 - 10] eV) est similaire à celui du cuivre métal au point 4 tandis qu'une très faible augmentation de l'intensité à 3,75 eV est observée au point 5 (signalé par la flèche sur la figure 3-9c, point 5), modifiant ainsi légèrement l'allure de la bande de valence. Nous pouvons donc suggérer qu'une très faible proportion de cuivre se trouve dans un état de Cu^+ au potentiel d'arrêt de 2,6 V, le cuivre métal restant largement majoritaire. Au vu de ces résultats, il semblerait donc que la réoxydation du cuivre n'ait pas encore débuté

ou très peu (quelques traces d'ions Cu^+) pour un potentiel de charge de 2,6 V (point 5) malgré l'extraction d'un ion Li^+/CuO . Il est donc particulièrement intéressant dans ce cas de vérifier l'homogénéité de l'état d'oxydation du cuivre au sein de la couche mince en réalisant un profil en profondeur par XPS.

L'analyse menée en fin de première charge (point 6 : 3,5 V) révèle une modification importante de l'allure du pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ avec l'apparition d'une large composante localisée à $\sim 570,4$ eV et attribuée à des ions Cu^+ . L'existence d'un épaulement à 568,1 eV suggère la présence de quelques traces de cuivre métal. De plus, l'allure de la bande de valence est désormais similaire à celle de l'oxyde Cu_2O . Ces résultats indiquent donc une réoxydation importante du cuivre, entre les potentiels d'arrêt de 2,6 V et 3,5 V, caractérisée par une disparition quasi-totale du cuivre métal et par la formation d'une phase oxyde de type Cu_2O après l'extraction de 1,8 ions Li^+/CuO . Enfin, notons que l'analyse du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ ne révèle pas la présence de pics satellites entre 940-945 eV pour les différents potentiels de charge étudiés (figure 3-9a), confirmant ainsi l'absence des ions Cu^{2+} . Le processus redox apparaît donc partiellement réversible au premier cycle, le cuivre n'étant redéetecté qu'à l'état de Cu^+ .

Analyse des pics de cœur O 1s (figure 3-10) :

L'analyse en haute résolution du pic de cœur O 1s à différents stades du premier cycle voltamétrique est présentée sur la figure 3-10, les données relatives à ces analyses étant reportées dans le tableau 3-4. Rappelons que les couches minces de composition globale Li_xCuO sont découpées au préalable de manière à sonder le cœur du matériau actif par XPS.

Au point de départ (point 0), nous remarquons que le pic de cœur O 1s présente un pic fin et intense, localisé à 529,6 eV, caractéristique des anions O^{2-} contenus au sein d'une phase CuO. Les composantes aux plus hautes énergies de liaison (531,5 et 533,2 eV) sont associées à des espèces oxygénées adsorbées en surface.

Pour une décharge à 1,4 V (point 1), nous ne distinguons plus la composante caractéristique de l'oxyde initial CuO (à 529,6 eV) et le spectre est désormais déconvolué en quatre nouvelles composantes situées à 528,7 eV (**A**), 530,2 eV (**B**), 531,1 eV (**C**) et 532,0 eV (**D**). La première composante **A** est localisée aux basses énergies de liaison, à 528,7 eV. Sur la base de nombreux résultats XPS [30-32], cette position peut être attribuée sans ambiguïté à des anions O^{2-} présents au sein d'une phase Li_2O . Cette phase Li_2O correspond à la matrice lithiée couramment identifiée au cours du processus de conversion des oxydes de métaux de transition.

L'analyse du pic de cœur Li 1s permet de confirmer cette attribution avec la présence d'une composante à 54,0 eV, caractéristique de cet oxyde de lithium.

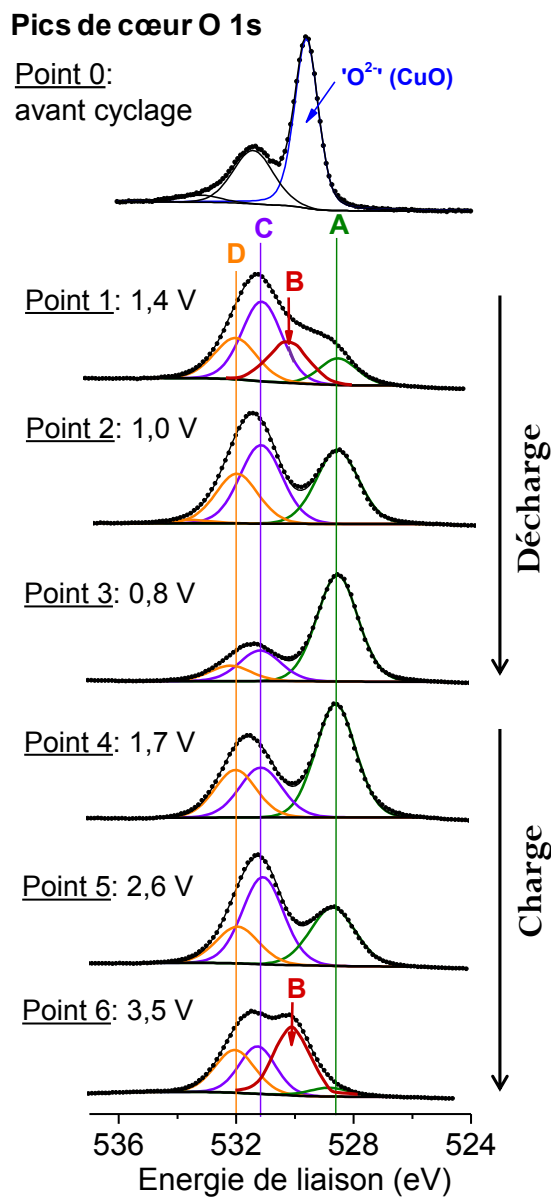


Figure 3-10 : Analyse en haute résolution du pic de cœur O 1s des couches minces de CuO (préparées à TA) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents potentiels de décharge/charge du premier cycle voltamétrique.

L'énergie de liaison de la composante **B**, égale à 530,2 eV, apparaît en bon accord avec la valeur déterminée dans le cas du composé de référence Cu_2O , à savoir 530,3 eV. Ce résultat traduit donc l'existence d'anions O^{2-} dans un environnement de type Cu_2O à ce stade de la décharge (point 1 : 1,4 V), ce qui est cohérent avec les résultats issus de l'analyse du pic Auger Cu $\text{L}_{3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ et de la bande de valence (figure 3-9). Nous pouvons donc en déduire qu'une phase intermédiaire de type Cu_2O est formée au cours de la première étape de la réduction (pic de courant I).

La troisième composante **C**, localisée à 531,1 eV, est plus délicate à attribuer, sa position étant à la fois caractéristique des ions O^- et OH^- [33]. Nous pouvons donc envisager d'attribuer cette composante **C** à une phase peroxyde de lithium (Li_2O_2) et/ou hydroxyde de lithium ($LiOH$). L'attribution non-triviale de cette composante fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le paragraphe suivant.

Enfin, la dernière composante **D**, enregistrée à 532,0 eV, peut être associée à des groupements de type carbonate CO_3^{2-} rencontrés au sein de nombreuses espèces issues de la réduction des solvants organiques à l'interface électrode/électrolyte, telles que le carbonate de lithium Li_2CO_3 et les carbonates d'alkyle lithium RCH_2OCO_2Li [34]. Cette attribution de la composante **D** est en accord avec la présence d'une composante localisée à 290,1 eV au niveau du pic de cœur C 1s, cette dernière étant également caractéristique de groupements de type CO_3^{2-} (tableau 3-4). Ces espèces carbonates participent à la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode (cette couche sera décrite plus en détail dans le chapitre 4). La détection de ces espèces lors de l'analyse par XPS d'une couche mince préalablement décapée suggère donc une élimination partielle de la couche de passivation au cours du processus de décapage et/ou un piégeage d'une partie de ces espèces carbonates au sein de la couche mince, celle-ci étant initialement constituée de vides inter-colonnes d'après les images MEB obtenues (cf. chapitre 2, partie 2.2.1.2).

Après une décharge à 1,0 V (point 2) et ce jusqu'à la fin de la première décharge (point 3), le pic de cœur O 1s présente trois composantes **A**, **C** et **D** précédemment déterminées au point 1, la composante **B** étant désormais absente. Pour ces potentiels de décharge (point 2 : 1,0 V et point 3 : 0,8 V), la disparition des anions O^{2-} contenus au sein d'une phase oxyde de cuivre (composante **B** absente) est cohérente avec les résultats de l'analyse du pic Auger Cu $L_{3,4,5}M_{4,5}$ et de la bande de valence révélant le seul état Cu^0 .

D'après les résultats de l'analyse quantitative (tableau 3-4), nous pouvons remarquer que la réduction totale de l'oxyde de cuivre initial CuO en cuivre métal s'accompagne d'une augmentation progressive de la proportion de la phase Li_2O (composante **A**), la concentration des atomes d'oxygène de cette phase passant de 3,8 % à 21,7 % entre les potentiels de décharge de 1,4 et 0,8 V. Contrairement à la phase Li_2O , la proportion de la phase lithiée non-identifiée, caractérisée par des ions de type O^- et/ou OH^- , diminue de moitié au cours de la première décharge, la concentration de ces ions (composante **C**) passant de 12,0 % à 6,2 %.

	1,4 V	1,0 V	0,8 V	1,7 V	2,6 V	3,5 V
Pics de cœur E_L (eV) (FWHM (eV))	Concentrations atomiques (%)					
Cu 2p_{3/2} 932,7 (1,2) (Cu⁰ et/ou Cu⁺)	32,6	18,2	18,8	14,3	22,5	33,9
O 1s						
A: 528,7 (1,6) ('O²⁻'(Li₂O))	3,8	13,0	21,7	18,0	11,8	2,1
B: 530,2 (1,6) ('O²⁻'(Cu₂O))	9,1	-	-	-	-	14,6
C: 531,1 (1,6) ('O⁻' / 'OH⁻')	12,0	13,8	6,2	8,4	16,2	10,2
D: 532,0 (1,6) (-CO₃²⁻)	6,4	9,3	3,1	7,8	7,0	10,2
Li 1s 54,0 (1,8) et 55,5 (1,8)	32,7	38,1	48,3	47,6	38,4	22,9
C 1s						
285,0 (1,6) (C-C, C-H)	1,2	1,5	0,9	1,4	1,4	2,1
290,1 (1,6) (-CO₃²⁻)	2,2	2,8	1,0	2,5	2,2	4,0
F 1s 685,0 (1,8) (LiF)	-	3,3	-	-	0,5	-

Tableau 3-4 : Résultats des analyses par XPS réalisées sur les couches minces de CuO (élaborées à TA) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents potentiels de décharge/charge du premier cycle voltamétrique. Les énergies de liaison des différentes composantes sont reportées dans la première colonne pour chaque pic de cœur ainsi que leurs largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM). Les concentrations atomiques relatives à chaque composante sont indiquées pour les différents points d'analyse (de 1 à 6). Mentionnons qu'une très faible proportion d'atomes de fluor est détectée dans certains cas, l'énergie de liaison du pic de cœur F 1s correspondant à celle du composé LiF qui provient de la décomposition du sel LiPF₆ de l'électrolyte et participe à la formation de la couche de passivation.

Au cours de la charge, l'analyse du pic de cœur O 1s est toujours réalisée sur la base des mêmes composantes **A**, **B**, **C** et **D**, la composante **B** étant uniquement utilisée pour la déconvolution du spectre enregistré au point 6 (fin de charge : 3,5 V). La redétection des anions O²⁻ d'une phase Cu₂O (composante **B**) à la fin de la première charge est cohérente avec la réoxydation tardive du cuivre métal en ions Cu⁺ observée précédemment.

Concernant l'évolution des proportions des différentes phases oxygénées au cours de la charge, un processus inverse à celui de la décharge est observé. En effet, nous remarquons une diminution progressive de la proportion de la phase Li₂O, la concentration atomique de la composante **A** passant de 21,7 % à 2,1 %, accompagnée d'une augmentation de la proportion de la phase lithiée inconnue, la concentration atomique de la composante **C** passant de 6,2 % à 10,2 % entre les potentiels d'arrêt de 0,8 et 3,5 V. L'analyse du pic de cœur O 1s en différents points du premier cycle voltamétrique indique donc l'existence de certaines transformations réversibles pour les phases oxygénées en présence.

Attribution de la composante C identifiée au niveau du pic de cœur O 1s (figure 3-10):

L'énergie de liaison de la composante C, identifiée au niveau du pic de cœur O 1s, semble correspondre à la fois à la position caractéristique des ions O^- d'une phase Li_2O_2 et OH^- d'une phase LiOH. Dans le but de vérifier ces possibles attributions de la composante C, l'analyse de composés de référence est nécessaire. En effet, il est primordial de baser notre analyse sur une connaissance précise de l'énergie de liaison des pics de cœur O 1s et Li 1s dans le cas des phases peroxyde Li_2O_2 et hydroxyde LiOH.

L'analyse par XPS d'une poudre de LiOH a été effectuée au sein de notre groupe au cours d'une étude publiée en 2004 [30]. Les positions des pics de cœur O 1s et Li 1s obtenues sont respectivement 531,2 et 54,8 eV.

Les résultats obtenus lors de l'analyse XPS d'une poudre commerciale (*Acros Organics*, réf. 389880500, lithium peroxide, 95 %), caractérisée par un mélange des phases lithiées Li_2O_2 et Li_2O , sont présentés sur la figure 3-11.

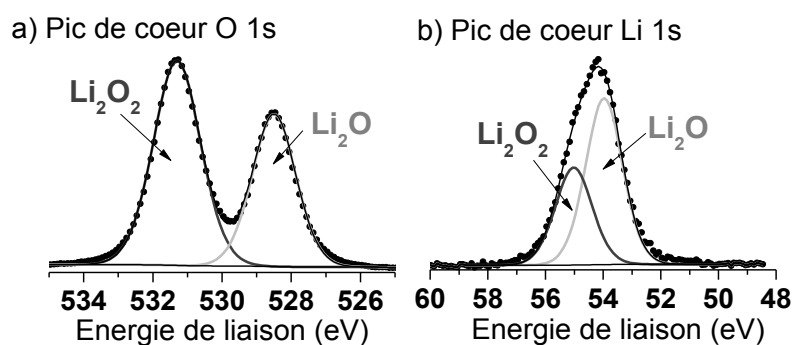


Figure 3-11 : Pics de cœur (a) O 1s et (b) Li 1s de la poudre commerciale caractérisée par un mélange des phases Li_2O/Li_2O_2 .

Au niveau du pic de cœur O 1s (figure 3-11), nous pouvons clairement identifier deux composantes localisées à des énergies de liaison bien distinctes, à savoir 528,5 eV et 531,3 eV, celles-ci étant attribuées respectivement aux anions O^{2-} de la phase Li_2O [30] et $(O_2)^{2-}$ de la phase Li_2O_2 [35]. L'analyse du pic de cœur Li 1s révèle, quant à elle, la présence de deux composantes situées à 54,0 eV et 55,0 eV qui peuvent être associées aux ions Li^+ des phases Li_2O et Li_2O_2 respectivement [31]. Les rapports Li/O issus des analyses quantitatives nous permettent d'estimer la composition de chacune des phases, soit $Li_{2,1}O$ et $Li_{1,8}O_2$.

Au vu des résultats issus de l'analyse par XPS des composés de référence (poudre de LiOH et poudre de Li_2O/Li_2O_2), il est désormais clair que nous ne pouvons pas distinguer les composés peroxyde et hydroxyde de lithium à partir de cette technique, leurs énergies de liaison cor-

respondant bien à celle la composante C identifiée au niveau du pic de cœur O 1s des couches minces cyclées. Cependant, l'instabilité de la phase LiOH dans les conditions d'analyse par XPS, c'est-à-dire sous ultra-vide et sous un faisceau de rayons X, est bien connue et a été observée à plusieurs reprises par notre groupe. Cette phase se décompose alors en espèces Li₂O et H₂O, cette dernière étant directement désorbée sous ultra-vide. La figure 3-12 présente un exemple de cette décomposition [LiOH → Li₂O] au cours d'une analyse par XPS avec l'évolution de l'allure des spectres enregistrés au début et à la fin de l'analyse.

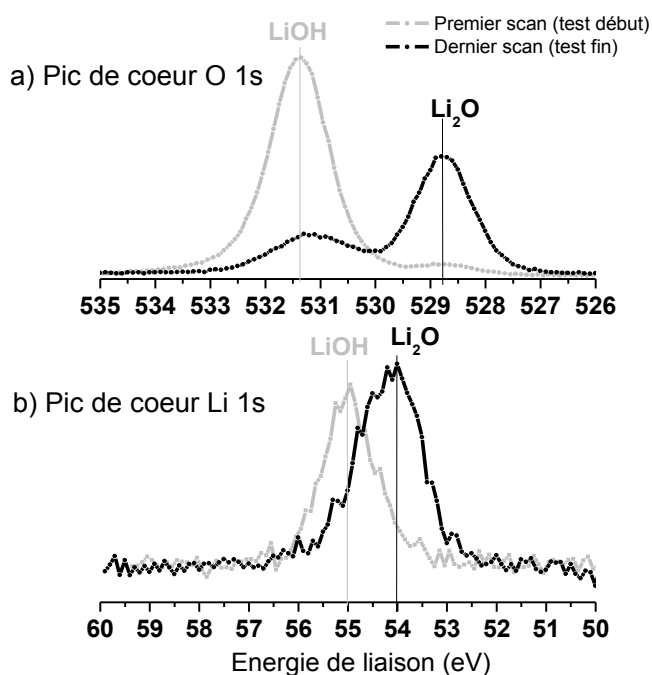


Figure 3-12 : Mise en évidence de la décomposition d'une phase LiOH dans les conditions d'analyse par XPS avec l'évolution de l'allure des pics de cœur (a) O 1s et (b) Li 1s entre le premier scan (*test début*) et le dernier scan (*test fin*) enregistrés.

Au cours des analyses par XPS réalisées sur les couches minces lithiées de composition globale Li_xCuO (points 1 à 6), une signature identique a été observée pour le pic de cœur O 1s enregistré au début (1 scan : *test début*) et à la fin (1 scan : *test fin*) de l'analyse, indiquant ainsi la stabilité sous le faisceau de rayons X des phases oxygénées en présence.

Signalons également que Dedryvère et *al.* [30] ont observé une décomposition rapide de la phase LiOH en Li₂O au cours de son bombardement par des ions Ar⁺. Les analyses par XPS effectuées au cours du décapage ionique des couches minces cyclées (pour les points 1 à 6) n'ont pas révélé de décomposition de phase particulière. Le rapport des concentrations atomiques des composantes C (O⁻/OH⁻)/A (O²⁻(Li₂O)) du pic de cœur O 1s reste en effet constant lorsque ces couches minces cyclées sont exposées à un flux d'ions Ar⁺ pendant une durée totale de bombar-

dement de plus de 2 h, confirmant ainsi la stabilité des phases oxygénées constitutives du matériau actif. Nous en déduisons donc que la phase LiOH, connue pour son instabilité à la fois dans les conditions d'analyse par XPS et de bombardement ionique, n'est certainement pas à l'origine de la composante **C** déterminée au niveau du pic de cœur O 1s. De plus, il est difficile de concevoir la formation d'une phase hydroxyde LiOH, en grande proportion, au cœur du matériau actif d'électrode lorsque le cyclage des cellules Li/CuO est effectué à partir d'un électrolyte liquide d'une grande pureté à base de solvants aprotiques et lorsque des précautions drastiques sont utilisées pour manipuler et transporter les échantillons. Tous ces arguments suggèrent que la phase LiOH n'est pas à l'origine de la composante **C** intense, située à 531,1 eV au niveau du pic de cœur O 1s, pour les potentiels d'arrêt de 1,4 V (point 1), 1,0 V (point 2), 2,6 V (point 5) et 3,5 V (point 6)⁵. Cette composante **C** résulterait donc de l'existence d'une phase Li_xO , avec une valeur de x environ égale à 1,0 d'après les résultats des analyses quantitatives.

En conclusion, nous avons identifié la présence d'une phase lithiée caractérisée par des anions O^- dans un environnement d'ions Li^+ , avec un rapport Li/O voisin de 1,0, celle-ci coexistant avec la phase Li_2O au cœur des couches minces cyclées. Pour plus de clarté, nous associerons cette phase lithiée Li_xO (avec $x \approx 1$) à une phase de type peroxyde Li_2O_2 dans la suite de ce manuscrit et la notation ' Li_2O_2 ' sera employée.

- **Analyses par XPS au cours du bombardement ionique**

Malgré la présence d'un pic de courant intense mesuré à 2,4 V au cours de la première charge du cycle voltamétrique, nous n'avons observé qu'une réoxydation très limitée du cuivre avec la détection d'une très faible proportion d'ions Cu^+ tandis que le cuivre métal est majoritairement présent d'après les résultats XPS obtenus au potentiel d'arrêt de 2,6 V (point 5) pour la couche mince décapée mécaniquement. Nous pouvons donc supposer que la réoxydation du cuivre n'est pas nécessairement homogène dans l'épaisseur de la couche mince. Dans le but de vérifier cette hypothèse, la mise en œuvre d'un décapage ionique combiné à l'analyse par XPS de la couche mince est un moyen efficace pour réaliser le suivi de l'état d'oxydation du cuivre en fonction de la profondeur sondée à partir de la surface. Le décapage ionique pouvant provoquer des modifications chimiques de l'échantillon analysé, essentiellement une réduction des oxydes de métaux de transition du fait d'un décapage préférentiel des atomes d'oxygène, une étude préliminaire a été réalisée afin de vérifier la stabilité sous le flux d'ions Ar^+ de la phase Cu_2O

⁵ Pour ces potentiels d'arrêt, l'intensité de la composante **C** est même supérieure (ou voisine) à celle de la composante **A**, attribuée à la phase active Li_2O couramment identifiée au sein des matériaux de conversion.

(cette phase ayant été détectée au sein des couches minces cyclées de CuO à certains potentiels d'arrêt du premier cycle voltamétrique (points 1, 5 et 6)). Signalons que l'oxyde de cuivre II, CuO, fait parti des composés connus pour leur réduction très rapide sous un faisceau d'ions Ar⁺, sa signature XPS devenant identique à celle de l'oxyde Cu₂O après un temps très court d'exposition [14]. Il est également important de rappeler que les phases oxygénées Li₂O (composante **A** du pic de cœur O 1s), 'Li₂O₂' (composante **C**) et de type carbonate (composante **D** : -CO₃²⁻) sont stables au cours du bombardement ionique des couches minces cyclées (cf. partie 2.2).

Le test de décapage ionique effectué à partir de la couche mince partiellement délithiée au point 6 (phase Cu₂O présente) indique une préservation de l'état d'oxydation Cu⁺ tout au long du bombardement ionique réalisé (durée totale > 2 h) d'après la signature du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} enregistré (figure 3-13a). Ce premier résultat nous permet donc de démontrer qu'un bombardement prolongé par des ions Ar⁺ (dans les conditions utilisées) n'induit pas une réduction des ions Cu⁺.

Nous avons donc réalisé un suivi du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} au cours du bombardement ionique des couches minces cyclées jusqu'aux différents potentiels d'arrêt du premier cycle voltamétrique (points 1 à 6). Pour des temps de bombardement inférieurs à 1 h, les spectres Auger enregistrés sont similaires à ceux issus des analyses par XPS des couches minces décapées mécaniquement pour les six potentiels d'arrêt, confirmant ainsi les résultats précédemment discutés. Pour des temps de bombardement plus longs (supérieurs à 1 h), aucune évolution de l'état d'oxydation du cuivre n'est observée en fonction du temps de décapage, excepté pour deux potentiels d'arrêt, à savoir le potentiel de 1,4 V (point 1) et de 2,6 V (point 5), traduisant une inhomogénéité dans l'épaisseur de la couche mince à ces deux stades particuliers.

Pour une décharge à 1,4 V (point 1), la couche mince lithiée de composition globale Li_{0,7}CuO présente un gradient de composition pour les phases à base de cuivre. En effet, la proportion de cuivre métal est plus importante en surface de la couche mince et diminue progressivement avec le temps de bombardement ionique, c'est à dire avec la profondeur sondée à partir de la surface de la couche mince (figure 3-13b). Simultanément, la proportion de cuivre à l'état de Cu⁺ augmente avec la profondeur sondée et devient majoritaire d'après l'évolution de l'allure du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5}. Ce dernier résultat est cohérent avec l'évolution de l'allure du pic de cœur O 1s, la proportion de la composante **B** caractéristique des anions O²⁻ d'une phase Cu₂O devenant de plus en plus grande avec le temps de bombardement. De plus, signa-

lons que la composition de la matrice lithiée, composée du mélange $\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ ($\text{O}^{2-}/\text{O}^- \approx 25\%/75\%$), apparaît stable quelque soit la composition du mélange $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ déterminée en fonction de la profondeur sondée. Nous pouvons donc en déduire que la réduction du cuivre débute dans la partie supérieure de la couche mince (du côté de l'interface électrolyte/électrode) plutôt que dans la partie inférieure (du côté du collecteur de courant).

Pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$

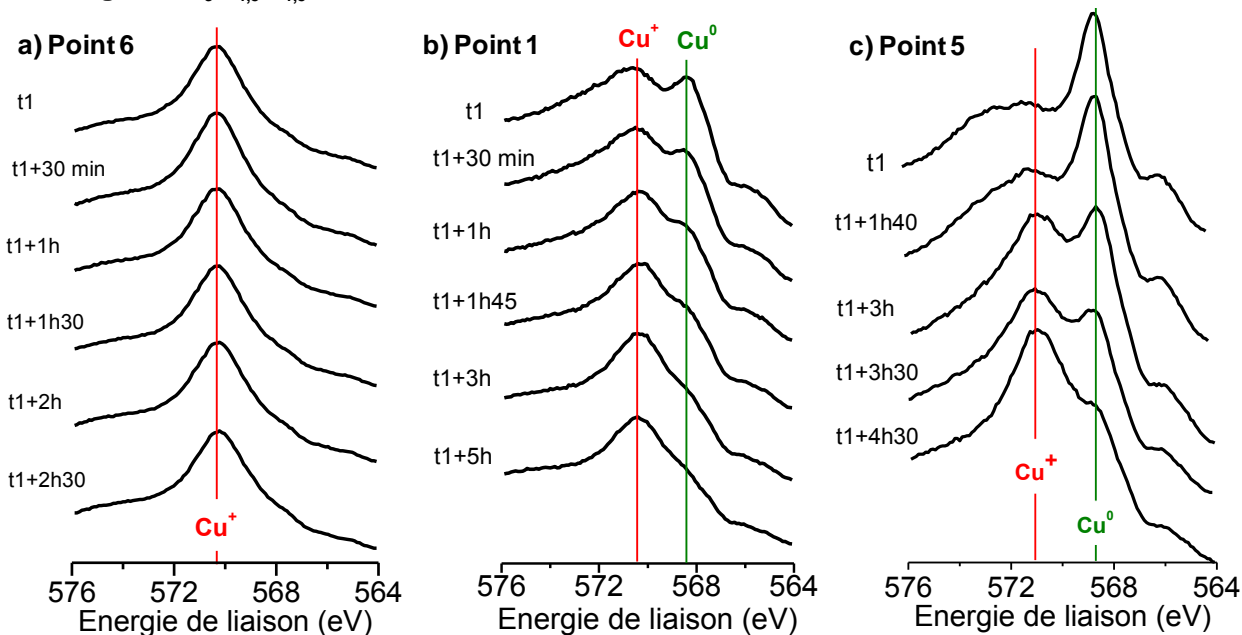


Figure 3-13 : Suivi du pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ au cours du bombardement ionique (ions Ar^+) des couches minces cyclées et arrêtées à différents stades du premier cycle: (a) potentiel d'arrêt de 3,5 V en charge (point 6), (b) potentiel d'arrêt de 1,4 V en décharge (point 1) et (c) potentiel d'arrêt de 2,6 V en charge (point 5).

Pour une charge à 2,6 V (point 5), la réoxydation du cuivre métal Cu^0 en ions Cu^+ a débuté, la proportion d'ions Cu^+ étant nettement plus importante dans la partie inférieure de la couche mince (cohérent avec l'évolution de l'intensité de la composante **B**, attribuée à Cu_2O , au niveau du pic de cœur O 1s) que dans la partie supérieure où le cuivre métal reste largement majoritaire (figure 3-13c). De plus, l'analyse du pic de cœur O 1s au cours du bombardement ionique indique une composition stable pour le mélange des phases lithiées $\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ avec un rapport O^{2-}/O^- de l'ordre de 40%/60% indépendant des proportions relatives de cuivre métal et d'oxyde Cu_2O déterminées en fonction de la profondeur sondée. Ces résultats indiquent donc que la réoxydation du cuivre métal est plus avancée dans la partie inférieure de la couche mince située du côté du collecteur de courant à ce stade de la charge. Finalement, nous avons pu constater que la réoxydation du cuivre était inhomogène sur l'épaisseur de la couche mince mais

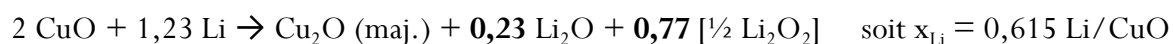
qu'elle avait tout de même débuté pour un potentiel de charge inférieur à 2,6 V, ce qui est cohérent avec l'existence du pic d'oxydation II' à 2,4 V.

- **Corrélations entre résultats XPS et résultats électrochimiques**

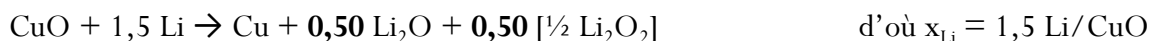
L'analyse du pic de cœur O 1s à différents stades du premier cycle voltamétrique nous a permis d'identifier deux phases lithiées, Li_2O et ' Li_2O_2 ', présentes au cœur des couches minces cyclées dans des proportions relatives différentes en fonction du potentiel de décharge/charge. La figure 3-14a présente les variations de composition de cette matrice $\{\text{Li}_2\text{O}, \text{'Li}_2\text{O}_2\}$ en fonction du potentiel d'arrêt. Nous avons choisi de reporter les proportions relatives et les concentrations atomiques des anions ' O^{2-} ' de la phase Li_2O et ' O^- ' de la phase ' Li_2O_2 ' (figure 3-14a). Un enrichissement progressif de la couche mince en phase Li_2O est observé au cours de la décharge tandis que la proportion de la phase ' Li_2O_2 ', majoritaire au début de la décharge, diminue. Ce résultat est cohérent avec un processus global de réduction au cours de la décharge. Au cours de la charge, nous observons des évolutions inverses, ce qui est cohérent avec un processus global d'oxydation.

A partir de l'ensemble des résultats XPS discutés précédemment et de la détermination des proportions relatives des phases Li_2O et ' Li_2O_2 ' (figure 3-14a), nous pouvons désormais établir les équations bilan associées aux trois étapes de la réduction (pics de courant I, II et III) ainsi que l'équation bilan de la charge, l'estimation du nombre d'ions lithium échangés étant ainsi possible.

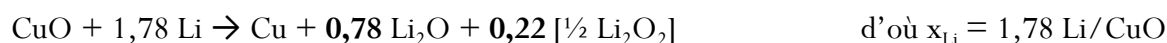
Etape I de la réduction :



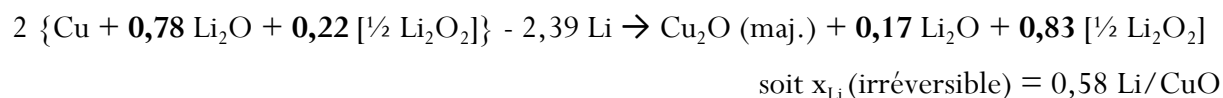
Etape II de la réduction :



Etape III de la réduction :



Bilan de la charge :



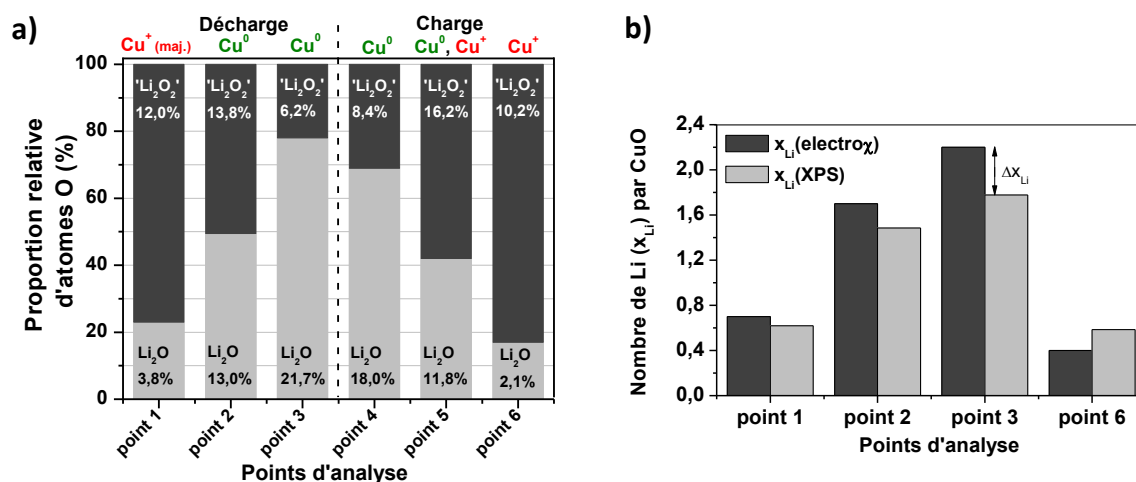


Figure 3-14 : (a) Proportion relative des atomes d'oxygène contenus dans les phases Li₂O et 'Li₂O₂' pour les différents potentiels d'arrêt du premier cycle voltamétrique, ces résultats XPS étant reproductibles et représentatifs de la composition chimique au cœur de la couche mince. (b) Comparaison entre : (i) le nombre d'ions Li⁺ contenus au sein de la couche mince lithiée/délithiée, estimé à partir des résultats XPS ($x_{Li}(XPS)$), cf. équations bilan ci-dessus) et (ii) le nombre d'ions Li⁺ déterminé à partir des mesures de capacité ($x_{Li}(electro\chi)$).

La figure 3-14b compare le nombre d'ions lithium, estimé à partir de la composition chimique (issue des analyses par XPS) du cœur des couches minces cyclées, au nombre d'ions lithium calculé à partir des capacités mesurées. Nous remarquons que les valeurs de $x_{Li}(XPS)$ estimées au cours de la décharge sont toujours inférieures aux valeurs électrochimiques, l'écart Δx_{Li} positif ($x_{Li}(electro\chi) - x_{Li}(XPS) > 0$) augmentant avec la profondeur de la décharge. Il est important de remarquer que la valeur de $x_{Li}(XPS)$ estimée ne prend pas en compte la proportion de lithium consommé dans des réactions secondaires parmi lesquelles figurent les réactions de réduction des constituants de l'électrolyte liquide (formation de la couche de passivation). Il en résulte donc nécessairement un écart entre la valeur estimée et la valeur électrochimique qui peut augmenter au cours de la décharge si nous assistons à une réduction progressive des constituants de l'électrolyte sur la gamme de potentiel de la décharge. Enfin, la valeur de $x_{Li}(XPS)$ estimée à partir de l'équation bilan de la charge apparaît faiblement supérieure à la valeur électrochimique. Pour réaliser cette estimation, nous considérons une réoxydation totale du cuivre métal en Cu₂O (état de Cu⁺) sur la base de nos résultats XPS. Pour expliquer cet écart Δx_{Li} négatif, nous pouvons envisager qu'une partie du cuivre est éventuellement réoxydé jusqu'à l'état de Cu²⁺ (non-détecté) à la fin de la charge (point 6), dans la partie inférieure non sondée de la couche mince, la réoxydation étant *a priori* plus avancée près du collecteur de courant comme dans le cas de la couche mince chargée jusqu'au potentiel d'arrêt de 2,6 V (point 5).

- **Discussion**

L'ensemble des résultats obtenus à partir de l'analyse par XPS des couches minces de CuO élaborées à TA et cyclées jusqu'à différents potentiels d'arrêt du premier cycle voltamétrique montre que le comportement électrochimique de ce matériau binaire est particulièrement complexe. En effet, l'insertion du lithium induit plusieurs transformations de phases qui conduisent à la formation d'un matériau d'électrode composite nanostructuré (nanostructuration mise en évidence sur des images MET enregistrées en fin de 1^{ère} décharge et charge [36]).

Première Décharge. Dans les conditions de cyclage voltamétrique, trois étapes électrochimiques principales ont été mises en évidence au cours de la réduction. Comme attendu, les deux premières étapes (I et II) correspondent globalement à la réduction des ions Cu^{2+} , initialement présent dans la phase CuO, en ions Cu^+ à un potentiel de 1,75 V et à la réduction des ions Cu^+ en Cu^0 à un potentiel de 1,2 V. Dans la littérature, la troisième étape (III), qui a lieu en dessous de 1,1 V, a été associée à la formation d'une couche de passivation à l'interface électrode/électrolyte [10].

La première étape de la décharge, identifiée par Débart et *al.* [10] à 2,2 V (échange d'un nombre limité de lithium ($0,4 \text{ Li}^+/\text{CuO}$)) est quasi-inexistante pour les couches minces de CuO cyclées par voltamétrie cyclique (cf. figure 3-8).

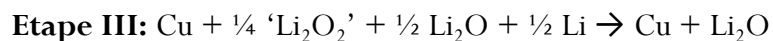
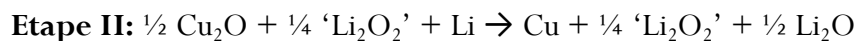
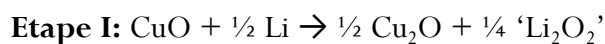
Ainsi, la première étape observée dans notre cas peut être associée au potentiel de 1,75 V et correspond à l'échange de 0,7 ions Li^+/CuO . La nature des phases formées au cours de cette étape a été déterminée et nous avons pu constater une inhomogénéité sur l'épaisseur de la couche mince concernant l'état d'oxydation du cuivre. En effet, le cuivre métal est d'ores et déjà détecté dans la partie supérieure de la couche mince (*en contact avec l'électrolyte liquide*) et coexiste avec la phase intermédiaire Cu_2O . Un des mécanismes proposés par Hibble et *al.* [4] et redéfini par Débart et *al.* [10] pour l'initiation de la réduction du matériau d'électrode CuO correspond à une extrusion de cuivre métal avec une incorporation simultanée de lithium dans la structure initiale de CuO. Cependant, ce mécanisme étant supposé se produire au tout début de la réduction, bien avant la formation de l'oxyde Cu_2O (cette phase a été détectée au point 1), nous devrions observer la présence de cuivre métal sur toute l'épaisseur de la couche mince au point 1 et non uniquement dans sa partie supérieure. Nous pouvons donc suggérer que l'existence de cuivre métal dans la partie supérieure de la couche mince résulte plutôt d'une cinétique de réduction plus importante en surface qu'au cœur de la couche mince en raison de l'insertion préférentielle du lithium, provenant de l'électrolyte, au voisinage de l'interface élec-

trode/électrolyte. Un résultat comparable a été obtenu par A. Benayad [37] pour le matériau d'électrode V_2O_5 sous forme de couche mince. Les résultats obtenus par Xiang et *al.* [38] qui ont étudié la variation du coefficient de diffusion chimique du lithium dans le matériau d'électrode CuO, caractérisé par une morphologie de type « fleur », vont également dans ce sens. Ces auteurs ont mesuré une chute drastique du coefficient de diffusion des ions lithium lors de la première décharge, celui-ci passant de $5,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une électrode lithiée de composition globale $\text{Li}_{0,4}\text{CuO}$ à $6,86 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en fin de décharge ($\text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$). Une limitation cinétique, attribuable à une faible mobilité des ions lithium au sein du matériau composite généré au cours de la décharge, expliquerait ainsi le gradient observé pour la réduction du cuivre, cette dernière étant plus avancée près de l'interface électrode/électrolyte. Concernant les phases lithiées générées au cours de cette première étape de la décharge (I), une phase majoritaire de type peroxyde ' Li_2O_2 ' a pu être identifiée et coexiste avec une faible proportion de phase Li_2O . La formation d'anions O^- au cours de la lithiation (*processus de réduction*) d'une phase oxyde $\text{Cu}^{+II}\text{O}^{-II}$ peut paraître surprenante à première vue. Une telle formation a pourtant déjà été observée dans le cas du dépôt d'une couche de lithium métal à la surface de l'oxyde $\text{Ni}^{+II}\text{O}^{-II}$ [39] qui conduit à une réduction de ce dernier en Ni^0 (à 298 K) et à la formation d'une phase peroxyde Li_2O_2 stable jusqu'à une température de 500 K. La phase Li_2O a également été détectée mais reste minoritaire. Les auteurs supposent donc que ces réactions de surface sont à la fois soumises à des considérations d'ordre cinétique et thermodynamique. De plus, rappelons que Bates et *al.* [1] ont montré que la formation d'une phase peroxyde Li_2O_2 est thermodynamiquement possible (exothermique) lors de la réaction des oxydes CuO et Cu_2O avec le lithium.

La seconde étape de la réduction (II) correspond à la réduction totale du cuivre, contenu dans la phase intermédiaire Cu_2O , en cuivre métal sur toute l'épaisseur de la couche mince avec un enrichissement notable de la matrice lithiée en phase Li_2O .

Enfin, un processus de réduction additionnel est enregistré en dessous de 1,1 V avec l'échange de 0,5 ions Li^+/CuO . A ce stade de la décharge, le cuivre reste dans un état métallique (le lithium et le cuivre ne peuvent pas former d'alliages dans ces conditions) et la composition du mélange $\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ continue d'évoluer, l'insertion du lithium pouvant induire la transformation de phase ' Li_2O_2 ' \rightarrow Li_2O .

L'ensemble des résultats XPS qualitatifs et quantitatifs discutés nous permettent alors de proposer un mécanisme de réduction en trois étapes, sur la base des phases majoritairement détectées à chaque étape:



Ce mécanisme est cohérent avec les valeurs de capacités mesurées et les réactions proposées sont toutes exothermiques, les valeurs d'enthalpie libre $\Delta_r G^0$ allant de -85 à -210 kJ/mol.

Première charge. Au cours de la première étape de la charge (III'), nous avons pu clairement observer que la réoxydation du cuivre métal n'avait pas débuté et seuls 0,2 ions Li^+/CuO sont extraits de la couche mince. Nous avons tout de même constaté une modification de la composition chimique de la matrice lithiée $\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$, au cours de cette première étape III' associée à la gamme de potentiels [0,8 -1,7] V. Les résultats XPS obtenus suggèrent que la transformation de phase $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ peut avoir lieu lors de la désinsertion du lithium (-0,2 ions Li^+/CuO) à des potentiels de charge inférieurs à 1,7 V. Il semblerait donc qu'un processus inverse à celui de l'**étape III** de la réduction ait débuté à ce stade de l'oxydation.

La seconde et la troisième étape du processus d'oxydation ne sont pas totalement dissociées, un recouvrement des pics de courant II' et I' étant observé. Au cours de la deuxième étape (II'), la transformation mise en jeu sur toute l'épaisseur de la couche mince correspond à une consommation de la phase Li_2O avec une augmentation concomitante de la proportion de la phase $\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$. Simultanément à cette transformation de phases, la réoxydation du cuivre métal a débuté de manière effective dans la partie inférieure de la couche mince (*côté collecteur de courant*) avec la formation d'une phase Cu_2O . Cependant, le cuivre métal est toujours présent en large excès dans la partie supérieure de la couche mince (*côté électrolyte liquide*). Une réoxydation plus avancée des particules de matière active situées à proximité du collecteur de courant a également été observée par Bijani et al. [40, 41] pour des couches minces de Cu_2O cyclées, une phase cuivre métal non-réoxydée étant détectée à la surface des couches minces à la fin de la charge (figure 3-15).

Après l'étape II', le gradient de composition observé pour le mélange des phases $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ découle vraisemblablement d'une faible conduction électronique dans le matériau composite, privilégiant l'oxydation de celui-ci au voisinage du collecteur de courant. Il en résulte alors la formation du mélange des phases $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ dans la partie inférieure de la couche mince, celui-ci étant caractérisé par des propriétés de conduction électronique *a priori* encore moins favorables que celles du mélange $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$ (matériau à l'état déchargé). De ce fait,

la réoxydation du cuivre dans la partie supérieure de la couche mince devient encore plus difficile et se fait alors à un potentiel supérieur qui correspond à l'étape suivante de la charge (I'). Ce raisonnement permettrait donc d'expliquer que la réoxydation du cuivre métal en Cu_2O débute à 2,4 V dans la partie inférieure de la couche mince et se poursuit ensuite à un potentiel de 2,75 V dans la partie supérieure. Enfin, d'après la composition chimique de la couche mince en fin de première charge (3,5 V), composée majoritairement des phases Cu_2O et ' Li_2O_2 ', nous pouvons en déduire qu'au cours de ce premier cycle les réactions des **étapes II et III** définies pour le processus de réduction sont réversibles, ce qui n'est pas le cas de l'**étape I**. Nous avons donc montré que le processus de réoxydation du cuivre métal est partiel au cours de la première charge, l'oxyde de cuivre I, Cu_2O , étant la phase majoritairement détectée au potentiel de 3,5 V. L'étude par microscopie électronique en transmission a également permis l'identification de la phase Cu_2O en fin de première charge [36], confirmant ainsi ce résultat XPS. Enfin, la mise en évidence d'une réversibilité partielle du processus redox au premier cycle est cohérente avec la mesure d'une capacité irréversible, celle-ci correspondant à 0,4 ions Li^+/CuO .

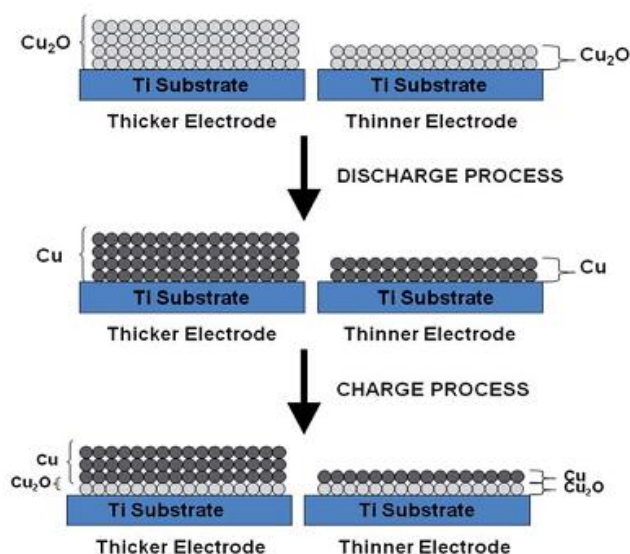


Figure 3-15 : schéma issu des travaux de Bijani *et al.* [41] représentant l'évolution de l'état d'oxydation du cuivre au sein de la couche mince, initialement composée de la phase Cu_2O , au cours du cycle de décharge/charge et en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

2.3.2. Etude du deuxième cycle voltamétrique

- **Comportement électrochimique**

Une étude similaire à été menée au deuxième cycle d'une couche mince de CuO élaborée à TA. La figure 3-16 présente la deuxième courbe voltamétrique obtenue ainsi que les différents potentiels d'arrêt retenus pour la réalisation des analyses par XPS des couches minces li-

thiées/délithiées, le nombre d'ions lithium x échangés par groupement formulaire CuO étant reporté directement sur la courbe pour chaque point d'analyse (points 7 à 12).

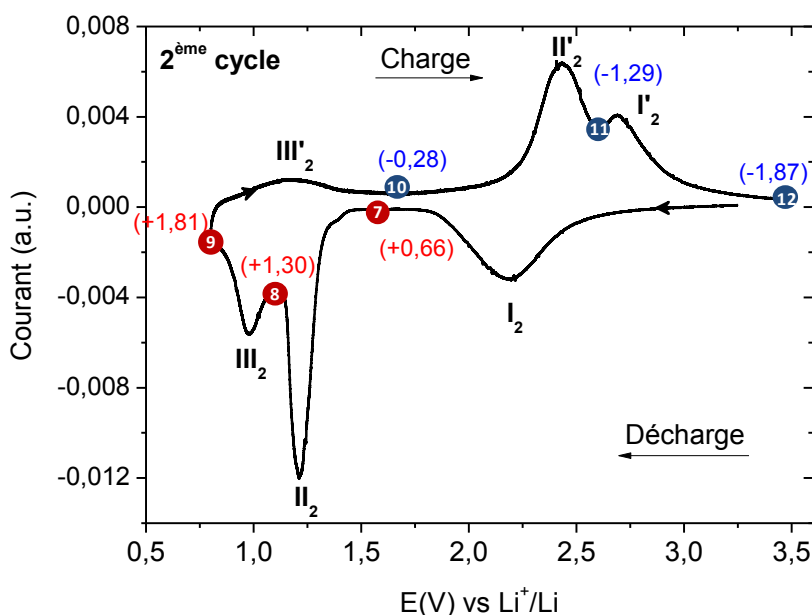


Figure 3-16 : Courbe voltamétrique du deuxième cycle de décharge/charge de la couche mince de CuO préparée à TA avec les différents points d'arrêt retenus pour réaliser les analyses par XPS. Le nombre d'ions Li⁺/CuO qui a réagi avec la couche mince (valeur positive) ou qui a été extrait de la couche mince (valeur négative) est indiqué pour chaque potentiel d'arrêt entre parenthèses. Fenêtre de potentiel [0,8-3,5] V et vitesse de balayage de 5 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous pouvons constater que les trois pics de réduction/oxydation identifiés au premier cycle sont toujours présents au cycle suivant. Cependant, nous notons certaines différences entre les deux premiers cycles au niveau du potentiel et de l'intensité de certains pics de courant. Le premier pic de réduction est enregistré à un potentiel de 2,20 V (I₂) au cours de la deuxième décharge au lieu de 1,75 V (I) lors de la première décharge. Ce décalage vers les hauts potentiels a déjà été observé pour de nombreux matériaux de conversion entre le premier et le deuxième cycle et résulterait essentiellement d'une modification importante de la morphologie du matériau actif (nanostructuration du matériau de départ) au cours du premier cycle [42, 43]. Au cours de la deuxième charge, nous pouvons noter une augmentation significative de l'intensité du deuxième pic d'oxydation à 2,4 V comparé au premier cycle ($I(\text{pic II}'_2) > I(\text{pic II}')$).

Les différences observées entre les deux premiers cycles électrochimiques suggèrent l'existence de certaines évolutions du processus redox au cours du cyclage. Il apparaît donc im-

portant de suivre les évolutions du processus de réduction et d'oxydation au cours du deuxième cycle et de les comparer aux résultats du premier cycle.

- **Analyses par XPS réalisées après un décapage mécanique**

Rappelons que nous avons identifié deux phases majoritaires, Cu_2O et ' Li_2O_2 ', au sein de la couche mince délithiée de composition globale $\text{Li}_{0,4}\text{CuO}$, à la fin de la première charge. La couche mince ne contiendrait donc pas le composé binaire initial CuO , d'après nos résultats XPS, même si celui-ci est supposé s'être reformé dans la partie inférieure la couche mince (près du collecteur de courant) pour expliquer la valeur de capacité réversible mesurée au premier cycle (cf. partie 2.3.1, *Corrélations entre résultats XPS et résultats électrochimiques*). Pour plus de clarté, nous avons choisi de discuter des résultats XPS du deuxième cycle sur la base du pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ (figure 3-17). Signalons que les évolutions discutées à partir de ce signal Auger sont en bon accord avec les évolutions observées au niveau des pics de cœur Cu $2\text{p}_{3/2}$ et O 1s et de la bande de valence.

Au début de la deuxième décharge (point 7), pour le potentiel d'arrêt de 1,6 V, le pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ possède une allure quasi-identique à celle du spectre enregistré au point 1 (1,4 V) de la première décharge, dans le cas de la couche mince décapée mécaniquement. Les deux maxima de ce pic Auger, localisés aux énergies de liaison apparentes de 570,4 eV et 568,1 eV, sont caractéristiques des états d'oxydation Cu^+ et Cu^0 respectivement. Nous pouvons donc en déduire que la réduction totale d'une partie du cuivre, principalement présent dans un état de Cu^+ au début de la deuxième décharge, est possible pour des potentiels supérieurs à 1,6 V.

Après la seconde étape de la décharge, associée au pic de réduction II_2 , seul le cuivre métal est détecté à un potentiel de 1,1 V (point 8), la signature particulière de ce dernier étant clairement identifiée au niveau du pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$. Cet état d'oxydation Cu^0 est alors conservé jusqu'à la fin de la deuxième décharge (point 9 : 0,8 V) ainsi qu'au début de la deuxième charge jusqu'au potentiel de 1,7 V (point 10). Signalons que ces résultats sont identiques à ceux reportés pour les points d'arrêt 2 (1,0 V), 3 (0,8 V) et 4 (1,7 V) du premier cycle.

Après une charge effectuée jusqu'au potentiel de 2,6 V (point 11), le pic Auger Cu $\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ révèle la présence d'ions Cu^+ majoritaires, une composante large à 570,4 eV se substituant à la composante à 568,1 eV caractéristique du cuivre métal. Cependant, l'épaule à 568,1 eV témoigne de la présence de cuivre métal résiduel au sein de la couche mince. Il est important de vérifier l'homogénéité de la couche sur son épaisseur avant de con-

clure sur l'avancement de la réoxydation du cuivre au point 11 (cf. point suivant). En effet, pour le même potentiel d'arrêt (soit 2,6 V en charge), une importante inhomogénéité de l'état d'oxydation du cuivre sur l'épaisseur de la couche mince a été observée au premier cycle.

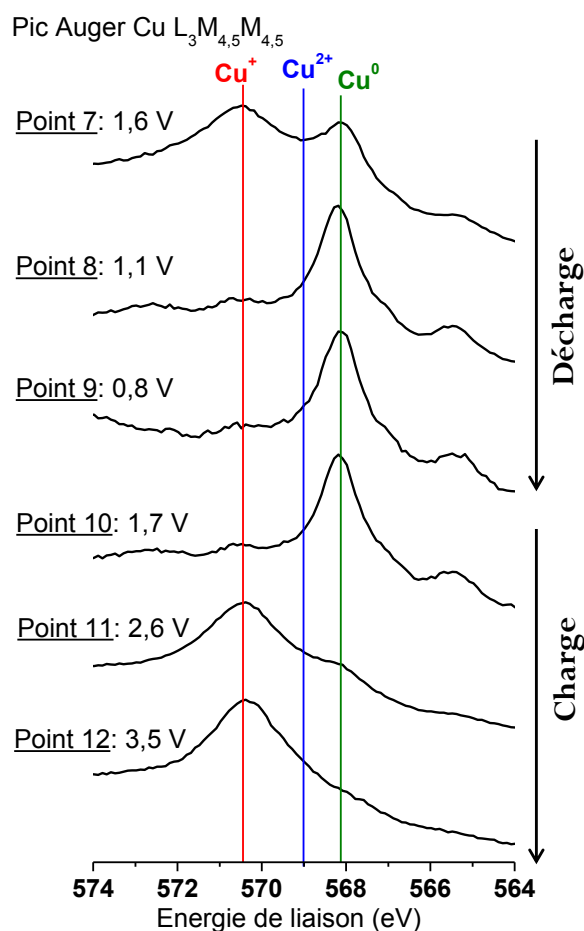


Figure 3-17 : Pics Auger Cu $L_{3,4,5}M_{4,5}$ des couches minces de CuO (préparées à TA) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents potentiels de décharge/charge du deuxième cycle voltamétrique. Les lignes verticales permettent de rappeler les positions en énergie de liaison qui sont associées aux différents états d'oxydation du cuivre en se référant aux résultats XPS obtenus pour les composés de référence.

Enfin, seul le degré d'oxydation Cu^+ est identifié en fin de deuxième charge à partir du pic Auger Cu $L_{3,4,5}M_{4,5}$ (point 12 ; 3,5 V), témoin d'une réoxydation totale du cuivre métal. Plusieurs essais de décapage mécanique ont été effectués spécifiquement au point 12, de manière à sonder le cœur de la couche mince à différents niveaux (plus ou moins profondément par rapport à la surface). Rappelons que nous ne pouvons pas utiliser le bombardement ionique pour décapier une couche mince susceptible de contenir la phase CuO, la modification de l'état de surface de cette phase étant particulièrement rapide sous un flux d'ions Ar^+ . D'après les résultats XPS obtenus après différents décapages mécaniques (figure 3-18), la couche mince partiellement délithiée en fin de deuxième charge (point 12), de composition globale $Li_{0,35}CuO$, apparaît très inhomogène dans son épaisseur.

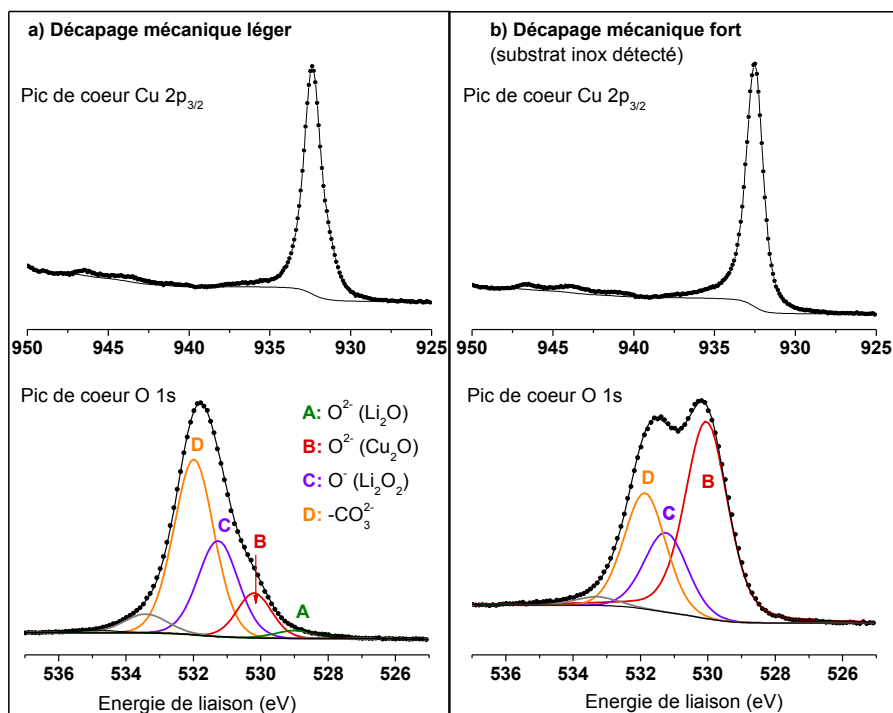


Figure 3-18 : Pics de cœur Cu $2p_{3/2}$ et O $1s$ de la couche mince cyclée jusqu'en fin de deuxième charge (point 12 : 3,5 V), de composition globale $\text{Li}_{0,35}\text{CuO}$. Les analyses par XPS ont été effectuées après un décapage mécanique de la couche mince. Deux types de décapage mécanique ont été mis en œuvre : (a) un décapage léger permettant une analyse de la « partie supérieure » de la couche mince et (b) un décapage fort permettant une analyse de la couche mince près du collecteur de courant (faible détection du substrat inox par XPS).

Les proportions relatives des atomes d'oxygène nous permettent de montrer que la « partie inférieure » de la couche mince (analysée après un décapage mécanique « fort ») est plus riche en oxyde de cuivre (O_B : 52,50 %) qu'en phase lithiée ' Li_2O_2 ' (O_C : 18,84 %) tandis que la « partie supérieure » de la couche mince (analysée après un décapage mécanique « léger ») est inversement plus riche en phase lithiée ' Li_2O_2 ' (O_C : 28,21 %) qu'en oxyde de cuivre (O_B : 11,32 %). De plus, la phase Cu_xO reformée en fin de deuxième charge est caractérisée par une signature XPS très voisine de celle d'une phase Cu_2O (figure 3-18), que ce soit au niveau du pic de cœur O $1s$ ou Cu $2p_{3/2}$. Sa composition est estimée égale à $\text{Cu}_{1,26}\text{O}$ pour la couche mince faiblement décapée et $\text{Cu}_{1,13}\text{O}$ pour la couche mince fortement décapée. Les résultats quantitatifs nous indiquent donc une composition voisine de celle de l'oxyde de cuivre II, CuO, tandis que la signature XPS des pics de cœur (Cu $2p_{3/2}$ et O $1s$) est proche de celle de l'oxyde de cuivre I, Cu_2O . Malgré la difficulté rencontrée pour interpréter les résultats XPS en fin de deuxième charge (état de Cu^{2+} non détecté malgré une composition proche de CuO pour la phase oxyde de cuivre détectée), il semblerait que le processus de lithiation/délithiation de la couche mince soit presque totalement réversible. En effet, seuls 0,35 ions Li^+/CuO ne sont pas extraits au cours de la deuxième charge et participent donc, au moins en partie, à la phase lithiée ' Li_2O_2 '

résiduelle détectée (phase Li_2O très minoritaire), celle-ci étant d'après ces derniers résultats XPS davantage présente au voisinage de la surface externe de la couche (figure 3-18).

- **Analyses par XPS au cours du décapage ionique pour les couches minces partiellement lithiées (point 7) et délithiées (point 11)**

Les analyses XPS réalisées au cours du bombardement ionique des couches minces cyclées de CuO permettent la détection de certaines inhomogénéités au sein du matériau actif que ce soit au niveau de la composition de la matrice lithiée $\{\text{Li}_2\text{O}, \text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}\}$ ou de l'état d'oxydation du cuivre.

Dans le cas de la couche mince arrêtée au potentiel de décharge de 1,6 V (point 7), un gradient de composition est observé pour le mélange des phases à base de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ainsi que pour le mélange des phases lithiées $\text{Li}_2\text{O}/\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ (figure 3-19a et b). Globalement, nous pouvons remarquer que la matrice lithiée est majoritairement composée de la phase $\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ à ce stade de la deuxième décharge (1,6 V), ce qui est cohérent avec le résultat obtenu au début de la première décharge (point 1). Plus précisément, nous notons une évolution des proportions relatives des phases Li_2O et $\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'}$ en fonction de la profondeur sondée (figure 3-19c) ; la partie supérieure de la couche mince apparaît plus riche en oxyde de lithium avec un rapport $\text{O}^{2-}(\text{Li}_2\text{O})/\text{O}^-(\text{'Li}_2\text{O}_2\text{'})$ de l'ordre de 40%/60%, tandis que la matrice lithiée présente dans la partie inférieure de la couche mince est caractérisée par un rapport O^{2-}/O^- de l'ordre de 20%/80%.

Concernant l'état d'oxydation du cuivre, l'évolution de l'allure du pic Auger $\text{Cu L}_{3,5}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ au cours du bombardement ionique indique un enrichissement progressif de la couche mince en ions Cu^+ avec la profondeur sondée, le cuivre métal étant majoritaire à la surface de la couche mince (figure 3-19a). Une évolution comparable a été mise en évidence au potentiel d'arrêt de 1,4 V de la première décharge (point 1). Cependant, la comparaison de ces résultats indique que la réduction du cuivre est plus avancée au point 7 (2^{ème} décharge : 1,6 V) qu'au point 1 (1^{ère} décharge : 1,4 V), ce qui peut provenir de la différence d'état initial observé entre le début du premier cycle (Cu^{2+}) et du deuxième cycle (Cu^+), et de la fracturation du film intervenant au cours de la première charge (cf. chapitre 4, partie 2).

Finalement, nous avons mis en évidence une réduction plus avancée des deux centres redox (Cu et O) au début de la deuxième décharge qu'au début de la première décharge ($E > 1,4$ V), avec la présence d'une proportion plus importante de cuivre métal et de phase Li_2O dans la partie supérieure de la couche mince, malgré un potentiel de décharge encore élevé

($E > 1,6$ V). Ce résultat traduit donc une évolution du processus de réduction entre le premier et le deuxième cycle qui peut résulter d'une évolution de la morphologie et de la composition chimique du matériau d'électrode entre le début du premier (CuO) et du deuxième cycle (Cu₂O et 'Li₂O₂' majoritaires).

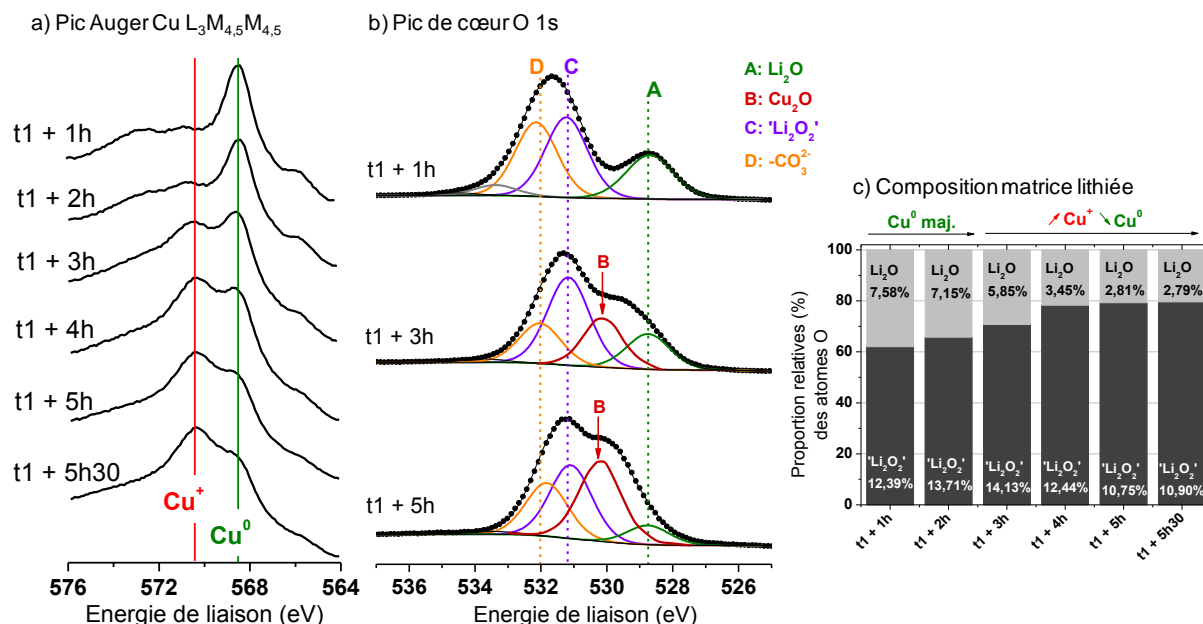


Figure 3-19 : Evolution (a) du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5}, (b) du pic de cœur O 1s et (c) de la composition de la matrice lithiée composée du mélange Li₂O/'Li₂O₂' au cours du bombardement ionique de la couche mince cyclée jusqu'au potentiel d'arrêt de 1,6 V de la deuxième décharge (point 7). Sur les barres de l'histogramme, les valeurs de concentration atomique des anions O²⁻ de la phase Li₂O et O⁻ de la phase 'Li₂O₂' sont reportées. Le temps t1 est associé au temps de décapage nécessaire pour détecter 1 % de cuivre.

Au potentiel d'arrêt de 2,6 V, une différence importante est à noter entre la première et la deuxième charge (points 5 et 11 respectivement). En effet, les résultats obtenus à partir des profils en profondeur suggèrent une oxydation plus importante à la deuxième charge, des ions Cu⁺ ayant été détectés majoritairement dans toute l'épaisseur de la couche mince au point 11 tandis que la réoxydation du cuivre métal n'avait débuté que dans la partie inférieure de la couche mince au point 5. Nous pouvons donc supposer que des modifications morphologiques importantes de la couche mince, engendrées par le processus de lithiation/délithiation, permettent d'améliorer la cinétique du processus redox au cours des cycles. Ainsi, la réoxydation d'une proportion plus importante de cuivre métal au point 11, comparé au point 5, permet d'expliquer l'augmentation de l'intensité du deuxième pic d'oxydation entre la première et la deuxième charge. Simultanément à la réoxydation du cuivre métal sur toute l'épaisseur de la couche mince, une importante évolution de la composition de la matrice lithiée est observée entre les potentiels d'arrêt de 1,7 V (point 10) et 2,6 V (point 11) de la deuxième charge. En

effet, le rapport des concentrations atomiques des anions qui appartient aux phases Li_2O et ' Li_2O_2 ' (O^{2-}/O^-) passe de 69%/31% au point 10 à 22%/78% au point 11. Une composition similaire de la matrice lithiée est donc obtenue au potentiel d'arrêt de 1,7 V pour la première et la deuxième charge (point 4 et 10), tandis qu'un appauvrissement plus important de la matrice lithiée en phase Li_2O est à noter au potentiel d'arrêt de 2,6 V pour la deuxième charge (point 11) comparé à la première charge (point 5). La décomposition de la phase Li_2O serait donc facilitée au cours du deuxième cycle.

2.3.3. Etude du vingtième cycle électrochimique

• Comportement électrochimique

L'étude du comportement électrochimique des couches minces élaborées à TA sur une vingtaine de cycles a été effectuée en réalisant un cyclage galvanostatique à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (régime de courant C/12,5; C correspondant à 1 Li^+ échangé en 1 h) entre 0,8 et 3,5 V. L'évolution de la capacité spécifique en décharge et en charge sur les 20 premiers cycles est présentée sur la figure 3-20a tandis que les courbes de cyclage galvanostatique obtenues sont représentées sur la figure 3-20b. Les valeurs de rendement faradique calculées à partir du rapport $Q_{\text{charge}}/Q_{\text{décharge}}$ sont également reportées sur la figure 3-20a, ainsi que les valeurs de capacités spécifiques mesurées en charge pour les deux premiers cycles voltamétriques précédemment étudiés.

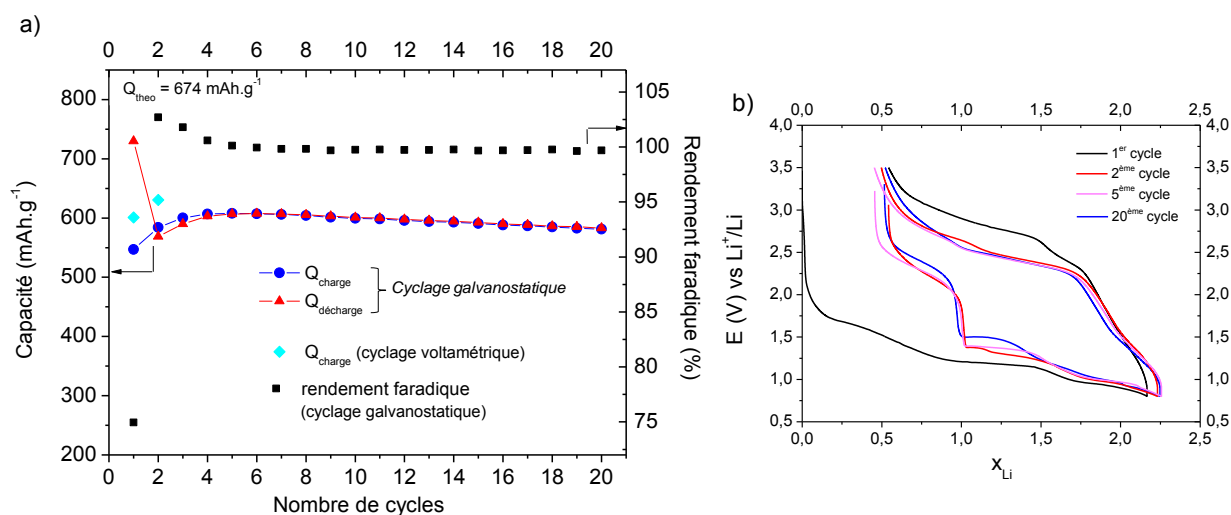


Figure 3-20 : a) Evolution de la capacité spécifique et du rendement faradique correspondant en fonction du nombre de cycles pour la couche mince de CuO préparée à TA. Les capacités obtenues en décharge et en charge au cours du cyclage galvanostatique sont associées aux triangles rouges et aux ronds bleus respectivement. Les capacités en charge, mesurées au cours des deux premiers cycles voltamétriques étudiés précédemment, sont données pour comparaison (losanges turquoises). b) Courbes tension-composition issues du cyclage galvanostatique de la couche mince de CuO préparée à TA (représentation du cycle 1, 2, 5 et 20).

Comme nous l'avons vu précédemment à partir des résultats du cyclage voltamétrique de ces couches minces préparées à TA, la capacité en charge au premier cycle est inférieure à la capacité mesurée en décharge, traduisant l'existence d'une irréversibilité de certains processus mis en jeu au cours de la décharge. Ainsi, pour les couches minces cyclées en mode galvanostatique, on peut estimer que 2,15 ions Li^+/CuO sont échangés lors de la première décharge et seulement 1,6 ions Li^+/CuO sont extraits de la couche mince au cours de la première charge. Ces résultats conduisent à une capacité irréversible de 183 mAh.g^{-1} (136 mAh.g^{-1} pour un cyclage voltamétrique) et à l'obtention d'un rendement faradique de l'ordre de 75 %.

Au cours du cyclage galvanostatique, une faible augmentation de la capacité en charge est observée durant les 4 premiers cycles avec une amélioration de la réversibilité des processus, comme en témoigne la valeur du rendement faradique, supérieure à 100 %, pour les cycles 2, 3 et 4. A partir du 5^{ème} cycle, la capacité se stabilise sur 3-4 cycles et diminue ensuite faiblement et de manière continue avec une perte d'environ $1,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ par cycle ($\sim 0,3\%$ par cycle).

- **Analyses par XPS après un décapage mécanique**

L'analyse par XPS de la couche mince de CuO cyclée jusqu'en fin de 20^{ème} charge est effectuée après un décapage mécanique léger, la couche mince devenue friable ne permettant pas de moduler ce décapage. En effet, nous montrerons au chapitre suivant que cette couche mince se détériore progressivement au cours du cyclage.

Après la réalisation des 20 cycles galvanostatiques, l'analyse du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ (Figure 3-21a) de la couche mince à l'état chargée révèle une composante principale localisée à 932,5 eV, caractéristique des ions Cu^+ contenus au sein d'une phase de type Cu_2O d'après l'analyse complémentaire du Pic Auger Cu $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. En effet, ce pic enregistré à ce stade du cyclage (Figure 3-21b) présente une seule composante, localisée à 570,1 eV, cette position énergétique indiquant la présence d'un état d'oxydation Cu^+ majoritaire. Au niveau du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$, nous observons également pour la première fois lors de l'analyse d'une couche mince délithiée, la présence d'un épaulement à 933,7 eV, accompagné de pics satellites situés entre 940 et 945 eV, caractéristiques des ions Cu^{2+} . Nous avons donc détecté la présence d'ions Cu^{2+} et Cu^+ en fin de 20^{ème} charge dans des proportions respectives de 18 % et 82 %.

Enfin, l'analyse du pic de cœur O 1s (figure 3-21c) indique la présence de deux composantes aux basses énergies de liaison, localisées à 529,6 eV et 530,3 eV. Ces deux composantes sont caractéristiques d'anions O^{2-} contenus au sein des phases CuO et Cu_2O respectivement.

Une phase lithiée 'Li₂O₂' résiduelle est également détectée au sein de la couche mince (composante à 531,2 eV) ce qui est cohérent avec un processus de réoxydation partielle du cuivre.

En conclusion, la détection d'un mélange Cu⁺/Cu²⁺ et d'une phase lithiée résiduelle 'Li₂O₂' en fin de 20^{ème} charge témoigne d'une réversibilité partielle du processus de conversion, ces résultats apparaissant en bon accord avec la valeur de capacité mesurée, égale à 581,3 mAh.g⁻¹ ($\Delta x_{Li} = 1,72$ Li/CuO), comprise entre les valeurs de capacité spécifique théorique associées aux réactions de conversion Cu₂O \leftrightarrow Cu (375 mAh.g⁻¹) et CuO \leftrightarrow Cu (674 mAh.g⁻¹).

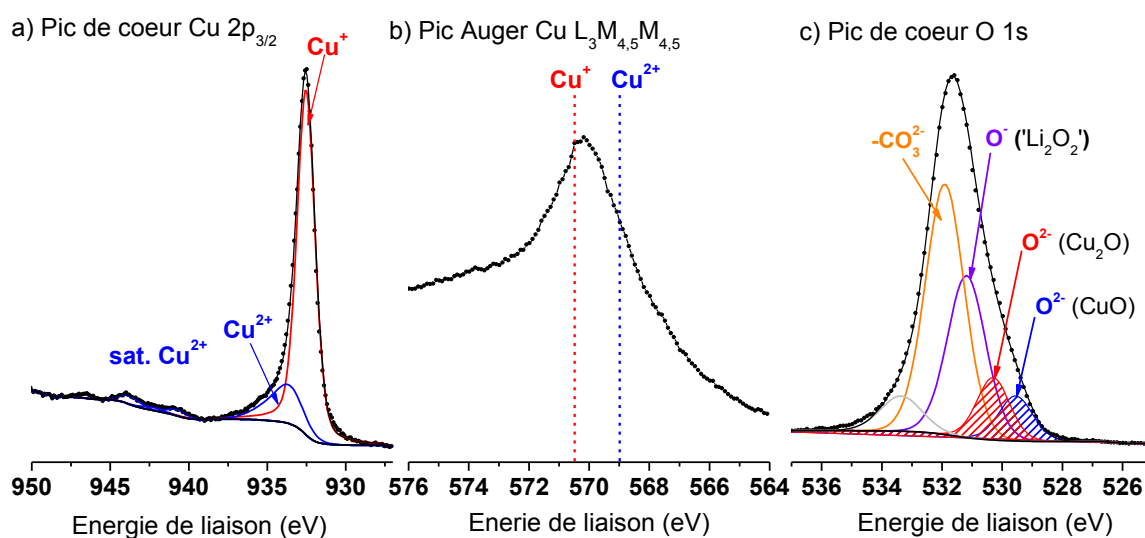


Figure 3-21 : (a) Pic de cœur Cu 2p_{3/2}, (b) Pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et (c) pic de cœur O 1s de la couche mince (préparée à TA) cyclée jusqu'en fin de vingtième charge (3,5 V). L'analyse par XPS a été effectuée après un décapage mécanique léger de la couche mince, la couche mince étant relativement friable à ce stade du cyclage.

Bilan pour les couches minces élaborées à TA :

L'analyse couplée du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et du pic de cœur O 1s nous a permis d'étudier précisément le mécanisme de conversion du matériau d'électrode CuO sous forme de couche mince en réalisant un suivi, pas à pas, du processus de réduction et d'oxydation au cours des deux premiers cycles voltamétriques. Ce mécanisme apparaît relativement complexe de par l'existence de deux centres redox, à savoir le centre redox *Oxygène* avec le couple O⁻/O²⁻ mis en jeu au sein des phases lithiées 'Li₂O₂'/Li₂O identifiées et le centre redox *Cuivre* qui peut posséder les degrés d'oxydation formels +2, +1 et 0 au cours du cycle en fonction de l'état de décharge et de charge. Notre étude détaillée au premier cycle voltamétrique nous a conduits à

proposer un nouveau mécanisme pour la réaction de l'oxyde de cuivre CuO avec le lithium. Celui-ci se résume par :

- une réduction progressive du cuivre, dans un état initial de Cu^{2+} , en ions Cu^+ et cuivre métal Cu^0 avec la formation simultanée d'une phase intermédiaire de type peroxyde ' Li_2O_2 ' et d'une phase Li_2O majoritaire en fin de décharge.
- une réoxydation partielle du matériau actif conduisant à un état d'oxydation Cu^+ , détecté majoritairement, et à une phase ' Li_2O_2 ' résiduelle en fin de charge. Cependant, malgré la non-détection des ions Cu^{2+} par XPS, une bonne réversibilité du processus de conversion est tout de même observée au 1^{er} et au 2^{ème} cycle voltamétrique avec des capacités en charge de $600,96 \text{ mAh.g}^{-1}$ (89,2 % de $Q_{\text{théo}}$) et $630,68 \text{ mAh.g}^{-1}$ (93,6 % de $Q_{\text{théo}}$).

Le processus redox est globalement le même pour les deux premiers cycles voltamétriques. Comparé au 1^{er} cycle, les différences à noter concernent :

- une réduction plus avancée des deux centres redox, O et Cu, dès le début de la deuxième décharge (pour un potentiel $E > 1,6 \text{ V}$) dans la partie supérieure de la couche mince.
- une réoxydation plus importante pour des potentiels de charge inférieurs à 2,6 V au deuxième cycle.

Enfin, nous avons observé pour la première fois en fin de 20^{ème} charge la présence du mélange des états d'oxydation $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ au sein de la couche mince partiellement délithiée.

2.4. Etude du processus redox des couches minces élaborées à 350°C

• Comportement électrochimique

Cette étude a été menée sur des couches minces de CuO, préparées à 350°C et cyclées en piles bouton à partir du mode galvanostatique à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$ entre 0,8 V et 3,5 V. Comme nous pouvons le constater sur la figure 3-22, la capacité en charge au premier cycle est nettement inférieure à la capacité obtenue en décharge, la capacité irréversible étant de l'ordre de 380 mAh.g^{-1} (soit 1,12 Li/CuO irréversibles et un rendement faradique de 43 %). Cette valeur de capacité irréversible, mesurée au premier cycle d'une cellule CuO(350°C)/Li est ainsi largement supérieure à celle obtenue dans le cas du cyclage d'une cellule CuO(TA)/Li.

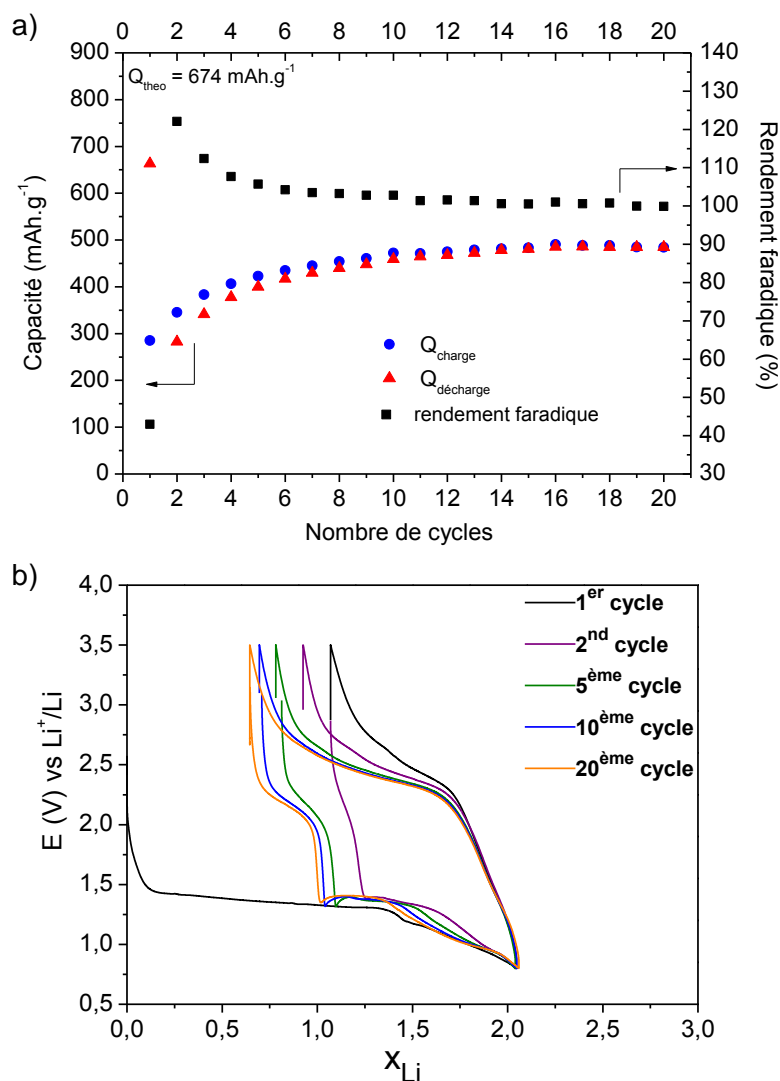


Figure 3-22 : a) Evolution de la capacité spécifique et du rendement faradique correspondant en fonction du nombre de cycles pour la couche mince de CuO préparée à 350°C. Les capacités obtenues en décharge et en charge au cours du cyclage galvanostatique sont associées aux triangles rouges et aux ronds bleus respectivement. b) Courbes tension-composition issues du cyclage galvanostatique de la couche mince de CuO préparée à 350°C (représentation du cycle 1, 2, 5, 10 et 20).

Au cours des 20 premiers cycles de la cellule $\text{CuO}(350^\circ\text{C})/\text{Li}$, la capacité en charge augmente de manière continue jusqu'à atteindre une valeur maximale vers le 20^{ème} cycle, égale à $\sim 490 \text{ mAh.g}^{-1}$. Cette augmentation de capacité est plus marquée sur les 5 premiers cycles et peut être reliée à une amélioration de la réversibilité des processus électrochimiques au fur et à mesure des cycles comme en témoigne la valeur du rendement faradique supérieure ou environ égale à 100 % après le 1^{er} cycle.

• Analyses par XPS réalisées après un décapage mécanique

Les analyses par XPS des couches minces de CuO, préparées à 350°C, ont été effectuées à différents stades du cyclage (1^{er}, 5^{ème} et 20^{ème} cycles), après un décapage mécanique, afin d'identifier les phénomènes mis en jeu au sein de la couche mince et de tenter de déterminer l'origine de l'amélioration de la réversibilité des processus électrochimiques au cours des 20 premiers cycles.

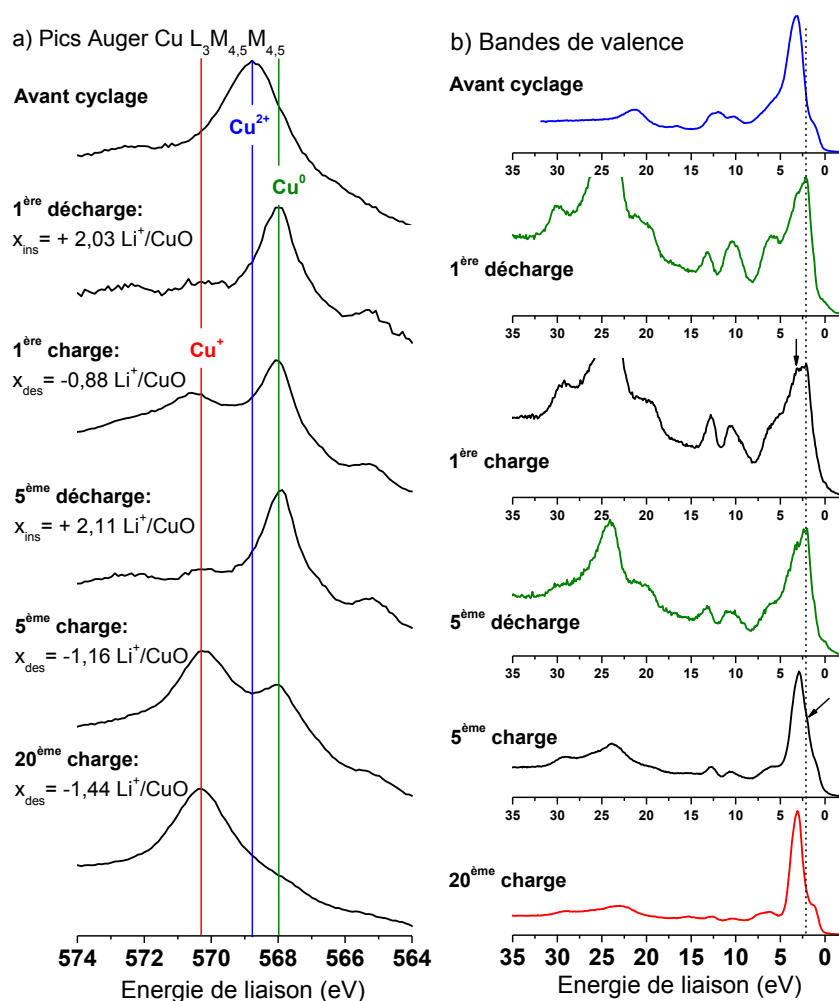


Figure 3-23 : (a) Pics Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et (b) bandes de valence des couches minces de CuO (préparées à 350°C) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents stades du cyclage galvanostatique, à savoir en fin de 1^{ère} décharge/charge, en fin de 5^{ème} décharge/charge et en fin de 20^{ème} charge. Au niveau des pics Auger (a) les lignes verticales permettent de rappeler les positions en énergie de liaison qui sont associées aux différents états d'oxydation du cuivre en se référant aux résultats obtenus pour les composés de référence. Au niveau des bandes de valence (b), le trait en pointillé permet de situer la position exacte du maximum en intensité de la bande de valence du cuivre métal, soit 2,5 eV, tandis que les flèches indiquent certaines particularités détaillées dans le texte. L'allure des bandes de valence obtenues est comparée à celles des composés de référence.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la couche mince élaborée à 350°C est majoritairement constituée de cations divalents Cu²⁺, caractéristiques de l'oxyde CuO (avant cyclage). La figure 3-23 reporte l'évolution de l'allure du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et de la bande de valence

enregistrés aux différents points d'arrêt du cyclage galvanostatique. Au niveau de la bande de valence, le massif situé dans la région énergétique $[-2,5 - 8,0]$ eV contient les informations relatives aux orbitales de valence 3d de l'élément cuivre. La forme de ce massif nous permet donc de différencier les phases CuO, Cu₂O et Cu (cf. chapitre 2, partie 1.2). Il est à noter que des contributions supplémentaires relatives aux autres phases détectées (autres que les phases à base de cuivre) peuvent apparaître à des énergies de liaison supérieures à 5 eV dans le cas des couches minces de CuO cyclées.

Des résultats similaires sont obtenus en fin de 1^{ère} et de 5^{ème} décharge avec la détection du seul état d'oxydation Cu⁰ à partir de l'analyse du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et de la bande de valence qui présentent tous les deux la signature particulière des spectres du cuivre métal. En effet, le maximum de la bande de valence situé à $\sim 2,5$ eV et du pic Auger localisé à 568,0 eV sont caractéristiques de l'état Cu⁰. Une réduction totale du cuivre est donc observée avec la formation de cuivre métal au cours des différentes décharges réalisées, comme dans le cas des couches minces de CuO préparées à TA.

Contrairement au cas des couches minces examinées en fin de décharge, l'analyse par XPS des couches minces en fin de charge révèle des résultats très différents en fonction du nombre de cycles réalisés. A la fin de la 1^{ère} charge, l'existence d'un pic Auger principal à 568,0 eV accompagné d'un pic de plus faible intensité à 570,4 eV témoigne de la présence d'un mélange d'états Cu⁺/Cu⁰, le cuivre métal étant majoritaire. Ce résultat est confirmé par l'allure de la bande de valence : la forme du massif situé à $[-1 - 5,0]$ eV est proche de celle du cuivre métal. Cependant, comparé à la bande de valence de ce dernier, une faible augmentation de l'intensité à 3,75 eV (repérée par la flèche sur la figure 3-23b : fin de 1^{ère} charge) révèle la présence d'une faible proportion d'ions Cu⁺. A la fin de la 5^{ème} charge, le pic Auger localisé à 570,4 eV (Cu⁺) est désormais plus intense que le pic à 568,0 eV (Cu⁰). Nous pouvons donc en déduire qu'une plus grande proportion d'ions Cu⁺ s'est reformée au cours de la 5^{ème} charge comparé à la 1^{ère} charge. En effet, l'allure de la bande de valence enregistrée en fin de 5^{ème} charge est proche de celle du composé de référence Cu₂O, l'épaule à 2,5 eV indiquant tout de même la présence de cuivre métal au sein de la couche mince (repéré par la flèche sur la figure 3-23 : fin de 5^{ème} charge). Enfin, l'analyse réalisée en fin de 20^{ème} charge permet de montrer que la réoxydation du cuivre métal Cu⁰ en ions Cu⁺ est totale à ce stage du cyclage. En effet, une seule composante est observée à 570,4 eV au niveau du pic Auger et la bande de valence enregistrée est désormais comparable à celle du composé de référence Cu₂O.

Les résultats XPS obtenus pour ces couches minces de CuO cyclées révèlent donc une augmentation progressive de la proportion de cuivre métal réoxydé au fur et à mesure des charges réalisées qui est en adéquation avec l'augmentation de capacité mesurée en charge sur les 20 premiers cycles.

Ainsi, l'augmentation de la capacité mesurée en charge au cours du cyclage d'une cellule CuO(350°C)/Li est clairement liée à une amélioration de la réversibilité du processus redox. Cette évolution peut trouver son origine dans une nanostructuration progressive (« mise en forme ») du matériau actif de l'électrode qui faciliterait de plus en plus les transferts de masse et/ou de charge au sein du matériau composite d'électrode. Rappelons que ces réactions électrochimiques, à l'état solide, reposent sur la diffusion des espèces anioniques (O^{n-}) et cationiques (Li^+ , Cu^{m+}) au sein du matériau composite, ces phénomènes de diffusion pouvant être particulièrement lents à température ambiante. Une nanostructuration du matériau actif permet donc l'obtention de chemins de diffusion plus courts qui facilitent les transferts de masse et de charge, et/ou une meilleure percolation électronique au travers du film. En effet, la conservation d'une bonne conduction électronique au sein du matériau composite nécessite *a priori* la formation d'un réseau tridimensionnel percolé de cuivre, les phases lithiées Li_2O et Li_2O_2 étant des matériaux isolants. Cette percolation peut éventuellement être améliorée au fur et à mesure du cyclage électrochimique par l'agencement des domaines CuO_x ($1 \geq x \geq 0$) dans l'épaisseur du film conduisant alors à une meilleure conduction électronique dans le matériau cyclé.

Bilan : comparaison des résultats obtenus pour les couches minces élaborées à TA et à 350°C

Une meilleure réversibilité du processus redox a été mise en évidence dès le premier cycle des couches minces de CuO élaborées à TA, démontrant ainsi l'importance de la structure et de la morphologie initiale des couches minces. D'après ces résultats, il semblerait que la morphologie initiale moins dense de la couche mince élaborée à TA favorise la désinsertion d'un plus grand nombre d'ions Li^+ . Nous pouvons donc penser que des chemins de diffusion plus courts sont initialement présents au sein de la couche mince élaborée à TA (limitations cinétiques moins importantes au 1^{er} cycle) comparée à la couche mince élaborée à 350°C pour laquelle un processus de nucléation-croissance plus favorisée dans le volume avait été mis en évidence à partir des images MEB (la taille des grains observés par MET est bien supérieure pour les couches minces élaborées à 350°C [36]). Dans ce dernier cas, la réalisation de plusieurs cycles de dé-

charge/charge permet certainement d'affiner la nanostructuration du matériau actif autorisant par la suite des transferts de charge et/ou de masse plus rapides.

3. Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude de couches minces à base de CuO utilisables en tant que matériau d'électrode positive dans une microbatterie au lithium. Ces couches minces ont été élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron, en utilisant un mélange d'argon et d'oxygène comme atmosphère réactive ($P_{TOT} = 1$ Pa et $C(O_2) = 12$ %) et en retenant deux températures différentes pour leur élaboration, à savoir la température ambiante (TA) et la température de 350°C.

L'étude de l'influence de la température d'élaboration sur les caractéristiques physico-chimiques des couches minces a été menée au chapitre précédent et avait révélé des différences notables au niveau de la texturation et la morphologie des deux types de couches minces, la couche mince préparée à 350°C ayant une morphologie plus dense que celle préparée à température ambiante.

La caractérisation électrochimique, effectuée en mode galvanostatique, a mis en évidence des comportements électrochimiques différents selon la nature de la couche, notamment au niveau de la réversibilité des processus mis en jeu et de l'évolution de la capacité au cours du cyclage. En termes de réversibilité au premier cycle, le meilleur résultat a été obtenu avec la couche mince caractérisée par une morphologie colonnaire peu dense, c'est-à-dire celle élaborée à température ambiante. Néanmoins, une diminution faible et continue de la capacité est à noter au cours du cyclage. En revanche, la capacité en charge mesurée au cours du cyclage des couches minces élaborées à 350°C augmente de manière significative au cours des 5 premiers cycles et se stabilise ensuite progressivement. La morphologie plus dense et la texturation différente de ces couches minces, au point de départ (*avant le cyclage*), limite donc fortement la réversibilité des processus électrochimiques au premier cycle, celle-ci s'améliorant ensuite au cours du cyclage.

Suite à cette étude, nous avons effectué des analyses par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) afin de déterminer les états d'oxydation des atomes de cuivre et d'identifier les différentes phases en présence au sein des couches minces à différents stades du cyclage électrochimique. Signalons que ces résultats ne prennent pas en compte les processus électrochimiques intervenant à l'interface électrode/électrolyte. Une étude détaillée par XPS de cette couche interfaciale et de son évolution au cours des cycles fera l'objet du chapitre suivant.

L'analyse, pas à pas, du processus redox au cours des deux premiers cycles pour les couches minces de CuO élaborées à TA a permis une confrontation directe avec les résultats obtenus par Débart et *al.* [10] pour le matériau CuO sous forme de poudre. Les résultats XPS montrent que la réduction de l'oxyde de cuivre initial, CuO, passe par la formation de l'oxyde intermédiaire Cu₂O à 1,75 V/Li⁺/Li, ce dernier étant ensuite totalement réduit en cuivre métal vers 1,1 V/Li⁺/Li. Ces résultats sont directement en accord avec ceux reportés pour l'électrode composite de CuO sur la base d'analyses MET [10]. De plus, nous avons pu mettre en évidence, par le biais d'un examen du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} enregistré au cours du bombardement ionique de la couche mince, une cinétique de réduction plus importante en surface qu'au cœur du matériau actif au début de la décharge (E > 1,4 V). En complément de cette étude détaillée de l'état d'oxydation du cuivre, nous avons également réalisé un suivi de la composition chimique de la couche mince lithiée, caractérisée par un mélange de plusieurs phases actives. Nous avons pu identifier la présence d'une phase lithiée de type peroxyde 'Li₂O₂'. Jusqu'à présent, seuls Bates et *al.* [1] ont mentionné sa formation au début de la décharge d'une électrode de CuO sans reporter de « preuve » expérimentale de son existence. La proportion de cette phase lithiée 'Li₂O₂', caractérisée par des anions de type (O₂)²⁻, diminue au cours du processus de réduction (décharge), tandis que la proportion de la phase oxyde Li₂O (anions O²⁻) augmente, cette dernière ayant été identifiée par Débart et *al.* [10]. A partir des résultats XPS obtenus, nous avons pu mettre en évidence la transformation de phase 'Li₂O₂' → Li₂O qui est provoquée par l'insertion du lithium à la fin de la décharge (en dessous de 1,1 V), lorsque le cuivre est déjà présent à l'état métallique. Des processus inverses ont été observés au cours de la charge. Cependant, la réversibilité du processus redox n'est pas totale, une réoxydation partielle du cuivre et la présence d'une phase résiduelle 'Li₂O₂' ayant été montrées à la fin de la première, de la deuxième et de la vingtième charge des couches minces élaborées à TA. De plus, il est important de mentionner que les différentes phases actives (Cu₂O, Cu, 'Li₂O₂' et Li₂O), identifiées par XPS au cours du processus de conversion des couches minces CuO(TA), ont également été mises en évidence au sein des couches minces cyclées CuO(350°C).

Une étude détaillée par XPS en différents points du cyclage des couches minces de CuO élaborées à 350°C a révélé une évolution importante de l'état d'oxydation du cuivre au fur et à mesure des charges. La réoxydation du cuivre est très limitée au cours de la première charge (Cu métal majoritairement détecté) et s'améliore ensuite à la 5^{ème} et à la 20^{ème} charge. Seul l'état d'oxydation Cu⁺ a été détecté au sein de la couche mince à la fin de la 20^{ème} charge. Ces résul-

tats XPS sont en bon accord avec les résultats électrochimiques et permettent donc d'expliquer l'augmentation de la capacité en charge par une amélioration de la réversibilité du processus redox. Un comportement différent est observé dans le cas des couches minces élaborées à TA pour lesquelles l'état d'oxydation Cu^+ est détecté majoritairement dès la première charge. Cependant, une diminution continue de la capacité est observée après le cinquième cycle pour ces couches minces (TA).

Enfin, d'un point de vue applicatif, ce système est intéressant pour une application non rechargeable (micropile au lithium), une capacité volumique très proche de la valeur théorique (environ $370 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) ayant été obtenue pour toutes les couches minces élaborées grâce à l'insertion d'environ 2 ions Li^+/CuO . L'étude électrochimique en électrolyte liquide a montré qu'il est possible d'obtenir une capacité réversible élevée de l'ordre de $250 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, avec une bonne tenue en cyclage. Une étude du comportement électrochimique d'une microbatterie tout solide de type $\text{CuO}/\text{LiPON}/\text{Li}$, réalisée au cours de la thèse de Delphine Poinot, confirme l'intérêt de ce système pour des applications rechargeables ou non, grâce à l'obtention, avec des couches minces de CuO de 500 nm d'épaisseur, d'une capacité réversible de $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. L'hystérésis de potentiel de ce système (environ 1,2 V) est cependant à l'origine d'un rendement énergétique peu satisfaisant, susceptible d'être un frein pour certaines applications, basées notamment sur un couplage avec un dispositif de récupération d'énergie.

Références bibliographiques

- [1] R. Bates and Y. Jumel, *Lithium Batteries*. Academic Press, London, 1983.
- [2] P. Novak, "CuO cathode in lithium cells -II. Reduction mechanism of CuO," *Electrochimica Acta*, vol. 30, no. 12, pp. 1687–1692, 1985.
- [3] H. Ikeda and S. Narukawa, "Behaviour of various cathode materials for non-aqueous lithium cells," *Journal of Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 329–334, 1983.
- [4] S. Hibble, C. Malitesta, and P. Dickens, "The chemical and electrochemical lithiation of CuO: An analytical, electron microscopy investigation," *Solid State Ionics*, vol. 39, no. 3-4, pp. 289–295, 1990.
- [5] H.-N. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, and A. Courtois, "Preparation et etude de LiCuO," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 16, no. 3-4, pp. 325–330, 1976.
- [6] A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J.-B. Leriche, and C. Masquelier, "Synthesis, phase stability, and electrochemically driven transformations in the LiCuO₂-Li₂CuO₂ system," *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 4406–4415, July 2005.
- [7] S. Asbrink and A. Waskowska, "CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 k and room temperature," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 42, pp. 8173–8180, 1991.
- [8] F. Leroux, G. Goward, W. Power, and L. Nazar, "Understanding the nature of low-potential Li uptake into high volumetric capacity molybdenum oxides," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 1, no. 6, pp. 255–258, 1998.
- [9] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries," *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 496–499, 2000.
- [10] A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, and J. Tarascon, "A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 11, pp. A1266–A1274, 2001.
- [11] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, and J.-M. Tarascon, "Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, pp. A285–A292, 2001.
- [12] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," *Nat Mater*, vol. 4, pp. 366–377, May 2005.
- [13] J. Jamnik and J. Maier, "Nanocrystallinity effects in lithium battery materials: Aspects of nano-ionics. part IV," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 23, pp. 5215–5220, 2003.
- [14] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. Ramos-Barrado, and M. Sanchez, "Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: A simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 26, pp. 4589–4597, 2004.
- [15] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. Ramos-Barrado, and M. Sanchez, "Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells," *Thin Solid Films*, vol. 474, no. 1-2, pp. 133–140, 2005.
- [16] J. Xiang, J. Tu, X. Huang, and Y. Yang, "A comparison of anodically grown CuO nanotube film and Cu₂O film as anodes for lithium ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 12, no. 7-8, pp. 941–945, 2008.
- [17] J. Xiang, J. Tu, Y. Yuan, X. Wang, X. Huang, and Z. Zeng, "Electrochemical investigation on nanoflower-like CuO/Ni composite film as anode for lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 4, pp. 1160–1165, 2009.
- [18] Q. Pan, H. Jin, H. Wang, and G. Yin, "Flower-like CuO film-electrode for lithium ion batteries and the effect of surface morphology on electrochemical performance," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 951–956, 2007.

- [19] F.-S. Ke, L. Huang, G.-Z. Wei, L.-J. Xue, J.-T. Li, B. Zhang, S.-R. Chen, X.-Y. Fan, and S.-G. Sun, "One-step fabrication of CuO nanoribbons array electrode and its excellent lithium storage performance," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 24, pp. 5825–5829, 2009.
- [20] E. Souza, R. Landers, L. Cardoso, T. Cruz, M. Tabacniks, and A. Gorenstein, "Evaluation of copper oxide thin films as electrodes for microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 358–363, 2006.
- [21] J. Feng, H. Xia, M. Lai, and L. Lu, "Electrochemical performance of CuO nanocrystal film fabricated by room temperature sputtering," *Materials Research Bulletin*, vol. 46, no. 3, pp. 424–427, 2011.
- [22] L. El Ouatani, R. Dedryvere, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Irtzabal, and D. Gonbeau, "The effect of vinylene carbonate additive on surface film formation on both electrodes in Li-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 2, pp. A103–A113, 2009.
- [23] L. El Ouatani, R. Dedryvere, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau, "Effect of vinylene carbonate additive in Li-ion batteries: Comparison of LiCoO₂ c, LiFePO₄ c, and LiCoO₂ Li₄Ti₅O₁₂ systems," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 6, pp. A468–A477, 2009.
- [24] A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "Xps investigations achieved on the first cycle of v2o 5 thin films used in lithium microbatteries," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, no. 1, pp. 1–10, 2006.
- [25] M. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "XPS investigations of TiOySz amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17-18, pp. 1529–1537, 2005.
- [26] H. J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras, *Traité des matériaux 4: Analyse et technologie des surfaces, couches minces et tribologie*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2003.
- [27] J. Malherbe, H. Martinez, B. Fernandez, C. Pécheyran, and O. Donard, "The effect of glow discharge sputtering on the analysis of metal oxide films," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 64, no. 2, pp. 155–166, 2009.
- [28] L. Ottaviano, M. Kwoka, F. Bisti, P. Parisse, V. Grossi, S. Santucci, and J. Szuber, "Local surface morphology and chemistry of SnO₂ thin films deposited by rheotaxial growth and thermal oxidation method for gas sensor application," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 22, pp. 6161–6169, 2009.
- [29] X. Gao, J. Bao, G. Pan, H. Zhu, P. Huang, F. Wu, and D. Song, "Preparation and electrochemical performance of polycrystalline and single crystalline CuO nanorods as anode materials for Li ion battery," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 18, pp. 5547–5551, 2004.
- [30] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, and J.-M. Tarascon, "Contribution of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of the electrochemical reactivity of CoO toward lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 1056–1061, 2004.
- [31] Y.-C. Lu, E. Crumlin, G. Veith, J. Harding, E. Mutoro, L. Baggetto, N. Dudney, Z. Liu, and Y. Shao-Horn, "In situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium-oxygen redox reactions," *Scientific Reports*, vol. 2, pp. 1–6, 2012.
- [32] B. Philippe, R. Dedryvere, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, and K. Edström, "Nanosilicon electrodes for lithium-ion batteries: Interfacial mechanisms studied by hard and soft X-ray photoelectron spectroscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 1107–1115, 2012.
- [33] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, and A. Levasseur, "Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 6, pp. 1319–1324, 2000.
- [34] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau, "XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 4, pp. A689–A696, 2005.
- [35] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, and K. Edström, "Li-O₂ battery degradation by lithium peroxide (Li₂O₂): A model study," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 1, pp. 77–84, 2013.

- [36] D. Poinot, *Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique. Application aux microbatteries au lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2011.
- [37] A. Benayad, *Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour micro-accumulateurs au lithium*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2005.
- [38] J. Xiang, J. Tu, Y. Qiao, X. Wang, J. Zhong, D. Zhang, and C. Gu, "Electrochemical impedance analysis of a hierarchical CuO electrode composed of self-assembled nanoplates," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 5, pp. 2505–2513, 2011.
- [39] A. Carley, S. Jackson, J. O'Shea, and M. Roberts, "Oxidation states at alkali-metal-doped Ni(110)-O surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 2, pp. 274–281, 2001.
- [40] S. Bijani, M. Gabas, L. Martinez, J. Ramos-Barrado, J. Morales, and L. Sanchez, "Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5505–5511, 2007.
- [41] S. Bijani, M. Gabas, G. Subias, J. Garcia, L. Sanchez, J. Morales, L. Martinez, and J. Ramos-Barrado, "XAS study of the reversible reactivity mechanism of micro- and nanostructured electrodeposited Cu₂O thin films towards lithium," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 14, pp. 5368–5377, 2011.
- [42] O. Delmer, P. Balaya, L. Kienle, and J. Maier, "Enhanced potential of amorphous electrode materials: Case study of RuO₂," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 501–505, 2008.
- [43] O. Delmer and J. Maier, "On the chemical potential of a component in a metastable phase - application to Li-storage in the RuO₂-Li system," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 30, pp. 6424–6429, 2009.

CHAPITRE IV :
ETUDE DES PHENOMENES DE SURFACE
DES COUCHES MINCES DE CuO CYCLEES

La différence de potentiel généralement élevée entre les électrodes des accumulateurs au lithium implique qu'au moins une des électrodes fonctionne en dehors du domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte liquide (solvants organiques + sel de lithium) employé. Ceci conduit nécessairement à une dégradation de ses composants et à la formation de nombreux produits organiques et inorganiques à la surface du matériau d'électrode durant son cyclage électrochimique dont une partie se présente sous forme solide ou semi-solide. De nombreuses études ont été réalisées ces dernières années afin d'étudier la nature et les caractéristiques des couches interfaciales électrode/électrolyte ainsi formées. En effet, celles-ci influencent à la fois les valeurs de capacité réversible et la tenue en cyclage au travers, notamment, de leur propriété passivante. Toutefois, en dépit de nombreux travaux, la composition chimique, la morphologie et la structure de ces couches ainsi que leurs mécanismes de formation demeurent l'objet de nombreuses controverses, les obstacles majeurs étant la faible épaisseur, la complexité (nombreux produits de dégradation) et la sensibilité à l'atmosphère de ces couches de passivation ainsi que la grande diversité des conditions de formation étudiées (conditions électrochimiques, compositions chimiques de l'électrolyte et des électrodes, présence d'impuretés, température de formation, etc...) [1].

Dans ce chapitre, nous réaliserons un suivi, pas à pas, de l'évolution des couches interfaciales formées à la surface des couches minces de CuO au cours du cyclage électrochimique d'une cellule de type [Li/électrolyte liquide/CuO]. Bien que l'étude des couches interfaciales ne constitue pas l'objectif principal de ces travaux de thèse, celle-ci est incontournable pour conduire à une compréhension globale des processus électrochimiques mis en jeu au niveau d'une électrode de CuO cyclée dans un électrolyte liquide. Nous déterminerons les caractéristiques chimiques et morphologiques des couches de passivation formées à la surface des deux types de couches minces élaborées (TA et 350°C) de morphologies initiales différentes, à partir des analyses par XPS et AFM.

Préalablement à la présentation des résultats obtenus, un bilan rapide des principaux travaux réalisés sur les couches interfaciales électrode/électrolyte liquide et des principales conclusions a été effectué. Ce bilan sera établi en considérant les matériaux d'électrode négative les plus étudiés dans la littérature tels que le lithium métal et les matériaux carbonés ainsi que les matériaux de conversion M_aO_b qui nous intéressent plus particulièrement, ces oxydes de métaux de transition étant souvent destinés à une utilisation en tant qu'électrode négative dans les accumulateurs Li-ion conventionnels qui utilisent un électrolyte liquide.

1. Interfaces électrode/électrolyte

Le rôle principal des électrolytes utilisés au sein des accumulateurs au lithium ou lithium-ion est d'assurer le transport des ions Li^+ entre l'électrode négative et positive. L'électrolyte liquide non-aqueux est généralement composé d'un sel de lithium (LiPF_6 (le plus couramment employé), LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , ...) dissout dans des solvants organiques avec l'ajout éventuel d'additifs en faible quantité. Une combinaison de solvants non-aqueux polaires, organiques et aprotiques est généralement choisie. Les carbonates d'alkyle (cyclique ou acyclique) sont les plus couramment employés et parmi-eux figurent le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC).

Dans les accumulateurs au lithium (incluant les accumulateurs lithium-ion), contenant un électrolyte liquide ou polymère, l'électrode négative opérant au voisinage du potentiel du couple Li^+/Li se couvre d'un film constitué principalement des produits de décomposition de l'électrolyte. Pour assurer le bon fonctionnement de l'accumulateur, ce film doit être passivant en faisant obstacle au contact direct entre les composants de l'électrolyte et la surface de l'électrode, pour prévenir toute décomposition ultérieure de l'électrolyte, mais également se comporter comme un électrolyte solide en assurant le transport des ions Li^+ et une isolation électronique [2].

Dans le but de comprendre le comportement réactionnel des solvants organiques aux interfaces électrode/électrolyte, les valeurs de potentiel associées à leurs réactions de décomposition électrochimique (en réduction et en oxydation) ont été déterminées expérimentalement en utilisant des électrodes inertes. Les travaux réalisés à ce sujet ont permis de montrer que les carbonates d'alkyle s'oxydent à des potentiels supérieurs à 4,0 V *vs* Li^+/Li [3] et subissent une réduction à des potentiels inférieurs à $\sim 1,5$ V *vs* Li^+/Li [4] (tableau 4-1). De plus, les anions des sels de lithium couramment employés (c'est-à-dire PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , etc.) sont également réduits à la surface d'une électrode métallique inerte à bas potentiel dans une solution non-aqueuse et en présence d'ions Li^+ [5].

<i>Solvant</i>	<i>Potentiel calculé (V vs Li⁺/Li)</i>	<i>Potentiel expérimental (V vs Li⁺/Li)</i>
EC	1,46	1,36
DEC	1,33	1,32
PC	1,24	1,00-1,60
DMC	0,86	1,32

Tableau 4-1 : Comparaison des valeurs de potentiel, calculées et expérimentales, associées à la réduction des solvants organiques de type carbonate (EC, DEC, PC et DMC). Ces résultats sont issus des travaux de Zhang et al. [4]. Les valeurs thermodynamiques (potentiels calculés) ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en supposant un processus à un électron pour la 1^{ère} étape de la réduction des solvants organiques. Les potentiels « expérimentaux » associés à la réduction des différents solvants ont été déterminés par voltamétrie cyclique en utilisant une électrode inerte (Au) et un électrolyte THF/LiClO₄.

1.1. Cas des matériaux d'électrode négative (lithium et matériaux carbonés)

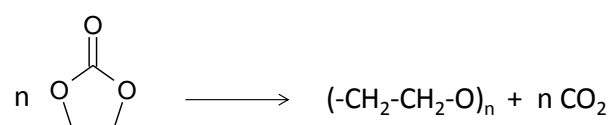
Peled fut le premier à introduire le concept d'une interface passivante, entre le lithium et un électrolyte non aqueux, et à décrire les propriétés physico-chimiques fondamentales d'une telle interface [6]. La réaction entre l'électrode de lithium métal et l'électrolyte intervient spontanément et les produits solides de cette réaction constituent un film mince. La croissance de ce film (isolant électronique mais conducteur ionique) s'arrête lorsque toute la surface se trouve recouverte et qu'il a atteint une certaine épaisseur. Ce film ayant les propriétés d'un électrolyte solide, Peled l'a nommé « Solid Electrolyte Interphase » (SEI). La spectroscopie d'impédance a été largement utilisée pour étudier l'évolution de la résistance interfaciale dans différentes solutions électrolytiques [7, 8], celle-ci (R_{SEI}) dépendant fortement de la composition chimique de l'électrolyte [9, 10].

Différents travaux ont également été menés dans le but de préciser la composition chimique de la SEI formée sur l'électrode négative de lithium en utilisant principalement deux techniques d'analyse: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) [3]. En considérant l'électrolyte le plus couramment utilisé, c'est-à-dire une solution à base de [EC-DMC/ LiPF₆], différents mécanismes de formation des espèces identifiées au sein de la SEI ont été proposés, de type mono ou bi-électronique dans le cas d'une électrode négative de lithium métal [11] (équations reportées ci-dessous). Ces réactions de décomposition des solvants organiques EC et DMC ont également fait l'objet d'études théoriques en dynamique moléculaire (utilisation du champ de force réactif ReaxFF), les réactions prédites étant en bon accord avec celles déduites des résultats expérimentaux [12].

EC :	$2 \text{ (Structure EC)} \xrightarrow[+ 2 \text{ Li}^+]{+ 2 \text{ e}^-} (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \downarrow + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow$ $\text{ (Structure EC)} \xrightarrow[+ 2 \text{ Li}^+]{+ 2 \text{ e}^-} \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow$ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} \downarrow + \text{CO} \uparrow$
DMC	$\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{CH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li} \downarrow + \text{CH}_3\bullet$ $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{CH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OLi} \downarrow + \text{CH}_3\text{OCO}\bullet$ $\text{CH}_3\text{OCO}\bullet + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OLi} \downarrow + \text{CO} \uparrow$ $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{CH}_3 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CH}_3\text{-CH}_3 \uparrow$
LiPF ₆	$\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{PF}_5 + \text{LiF}$ $\text{PF}_5 + 2x \text{Li}^+ + 2x \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{PF}_{5-x} + x \text{LiF}$ $\text{LiPF}_6 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PF}_3 + 3 \text{LiF}$ $\text{LiPF}_6 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3 \text{LiF} + \text{POF}_3 + \text{CO}_2$

Contrairement au cas d'une interface lithium/électrolyte liquide, la SEI ne se forme pas instantanément à la surface de matériaux d'électrode carbonés en contact avec l'électrolyte, les potentiels intrinsèques de ces matériaux étant nettement plus élevés que les potentiels de réduction de la plupart des solvants et sels utilisés. Au cours de la charge, le potentiel de l'électrode négative diminue graduellement et certains composés de l'électrolyte peuvent alors être préférentiellement réduits [13]. Globalement, et en dépit de certaines caractéristiques de surface différenciées pour les matériaux carbonés et le lithium, certaines espèces identifiées à la surface des électrodes en lithium, telles que Li₂CO₃ et des alkyl carbonates de lithium, ont également été caractérisées au niveau des anodes carbonées [14-17]. Mais d'autres espèces ont également pu être détectées, telles que des espèces polymériques formées par ouverture de carbonates cycliques (initiée par l'acide de Lewis puissant PF₅ [18], par exemple) ou encore des oxalates de lithium (Li₂C₂O₄) [19] et des phosphates [20] lorsque l'électrolyte liquide employé est composé de solvants organiques de type carbonate d'alkyle et d'un sel de lithium LiPF₆.

Dans le cas de la molécule de solvant EC, l'ouverture de son cycle est à l'origine de la formation du polymère PEO (*poly(ethylene oxide)*) [21] :



cessus continu de dissolution/redéposition d'une partie des espèces de la SEI a été mis en évidence [25].

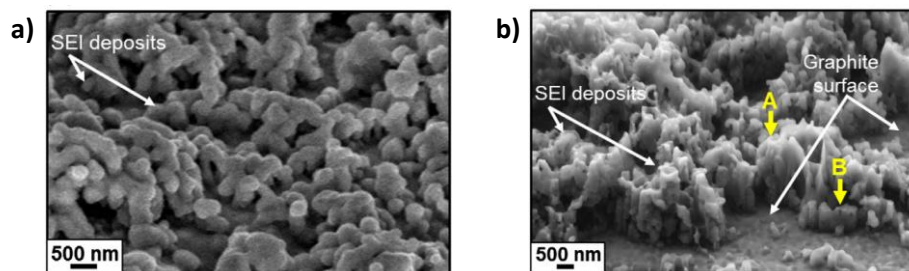


Figure 4-2 : Dépôt (SEI) formé au cours du cyclage voltamétrique d'une électrode de graphite ($V = 3,00 \rightarrow 0,02$ V) réalisé à une vitesse de balayage de (a) $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $5,00 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ d'après les travaux de Bhattacharya et al. [24]. La SEI observée sur l'image (a) est relativement uniforme et possède une épaisseur moyenne égale à $1,02 \pm 0,15 \mu\text{m}$ tandis que la SEI observée sur l'image (b) possède une épaisseur variable avec l'existence de colonnes dont la hauteur peut atteindre $2,90 \mu\text{m}$ dans certaines régions (flèche A) et $0,49 \mu\text{m}$ dans d'autres (flèche B).

1.2. Cas des matériaux de conversion

Actuellement, peu d'études de la littérature concernent les réactions de décomposition de l'électrolyte qui se produisent à la surface d'un matériau d'électrode dit de conversion (composé binaire M_aX_b présenté au chapitre 1). Ces matériaux peuvent être employés en tant qu'électrode positive ou négative en fonction du potentiel auquel la réaction de conversion a lieu. L'utilisation d'oxydes de métaux de transition comme matériaux d'électrode négative est envisagée dans les accumulateurs Li-ion, leur potentiel étant pour la plupart inférieur à $1,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ lors de la première décharge d'une demi-cellule Li/M_aO_b , mais reste pour l'instant assez hypothétique. Un des problèmes rencontrés pour ces matériaux d'électrode est dû aux importantes variations volumiques qui sont occasionnées par leur réaction de conversion/régénération au cours du cyclage. En effet, celles-ci peuvent provoquer une décohésion de la matière active au sein de l'électrode composite. Parallèlement, la formation de fissures conduit à une exposition de matière active non-passivée à l'électrolyte. Il en résulte alors une réduction continue de l'électrolyte au cours du cyclage, comme c'est le cas pour les matériaux d'alliages tels que Li_xSi , Li_xSn [26-28], avec pour conséquence une perte progressive de capacité liée pour une part au lithium immobilisé dans la SEI et à la déconnexion électronique de la matière active

Des études réalisées sur des demi-cellules Li/M_aO_b (électrolyte liquide à base de carbonates et du sel LiPF_6) déchargées jusqu'à un potentiel inférieur à $1,0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ont révélé la formation d'une couche de passivation à la surface des particules de matière active initialement

composée du précurseur M_aO_b . Ce film interfacial est composé d'une première couche (près de la surface de l'électrode), principalement formée des espèces LiF, Li_2CO_3 et alkyl carbonates de lithium, ainsi que d'une couche polymérique formée à plus bas potentiel, cette dernière ayant un aspect de gel [29-31]. Sur la base de plusieurs travaux [30, 32, 33], ce gel polymère formé à partir de ces électrolytes serait majoritairement constitué d'oligomères PEO $(-CH_2-CH_2-O)_n$. Gachot et *al.* [33] ont récemment réexaminé le mécanisme de dégradation des solvants de type carbonate à bas potentiel ($< 0,8$ V vs Li^+/Li) à partir d'une cellule Li/CBO (*Chromium-Based Oxide*). Sur la base des différents résultats obtenus par RMN, FTIR et spectrométrie de masse, ces auteurs ont proposé un mécanisme de formation des oligomères PEO en plusieurs étapes parmi lesquelles figurent l'étape d'initiation avec la réduction d'une molécule de solvant DMC suivie par une étape où l'espèce intermédiaire A ($CH_3OCO_2CH_2CH_2O^-Li^+$) est formée à partir d'une molécule de solvant cyclique telle que EC ou PC (figure 4-3).

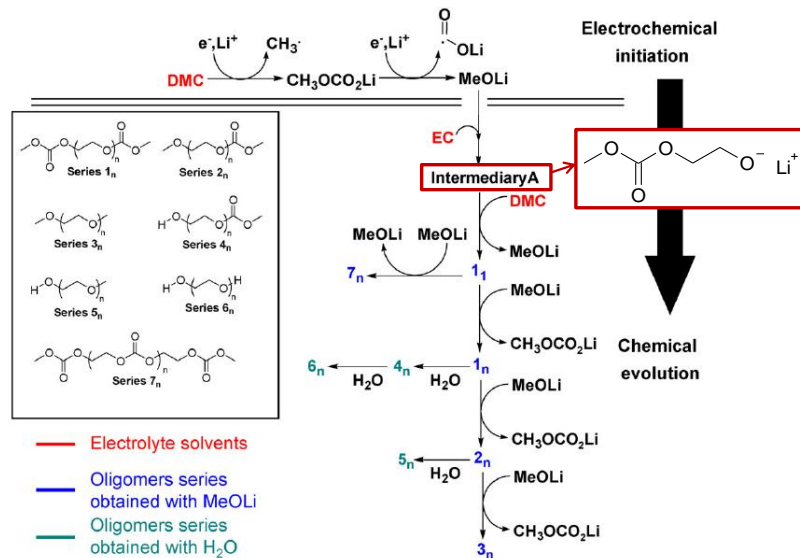


Figure 4-3 : Schéma global de la dégradation à bas potentiel d'un électrolyte non-aqueux composé du sel $LiPF_6$ (1 M) et du mélange des solvants EC/DMC (1 : 1 en masse) à la surface d'une électrode à base d'oxyde de chrome au cours de la première réduction. Ce schéma est issu des travaux de Gachot et *al.* [86].

Dans le cas du matériau de conversion Cr_2O_3 , sous forme de couche mince, Li et *al.* [34] ont montré que la réduction du solvant PC à la surface de cette électrode conduisait à la formation de l'espèce Li_2CO_3 , présente en très large excès dans la SEI d'après les résultats de leurs analyses par XPS.

Nous pouvons également mentionner une étude récente de la SEI par microscopie AFM dans le cas du matériau de conversion MnO sous forme de couche mince [35]. Au cours de la décharge de la cellule [Li/1 M $LiPF_6$, EC : PC/MnO] jusqu'à un potentiel de 0,01 V vs Li^+/Li ,

les auteurs ont pu observer une augmentation importante de la taille des grains présents à la surface de la couche mince lithiée (de ~ 20 à ~ 200 nm) tandis qu'une morphologie similaire à celle du point de départ (avant cyclage) est obtenue de nouveau en fin de première charge (3,0 V). Ces importantes modifications de morphologie ont été reliées à un processus de formation/« dissolution » partielle de la SEI au cours du cycle de décharge/charge de l'électrode MnO. Enfin, il semblerait que les processus de dégradation de l'électrolyte soient amplifiés dans le cas des matériaux de conversion par l'effet catalytique probable des nanoparticules de métal M^0 générées au cours de l'insertion du lithium [29].

2. Etude de l'interface électrode/électrolyte liquide dans le cas des couches minces de CuO élaborées à température ambiante, article accepté dans *J. Power Sources*

Cette étude a fait l'objet d'une publication récemment acceptée par le journal *Journal of Power Sources*. Ces travaux seront présentés ici sous forme d'article.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour

Direct observation of important morphology and composition changes at the surface of the CuO conversion material in lithium batteries



Lucile Martin^{a,b}, Hervé Martinez^{a,*}, Delphine Poinot^{b,c}, Brigitte Pecquenard^c, Frédéric Le Cras^b

^aIPREM ECP – UMR5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 Av du Président Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France

^bCEA LITEN, 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

^cCNRS ICMCB site de l'ENSCBP, Université de Bordeaux, 87 Av du Dr. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

H I G H L I G H T S

- Study of surface changes occurring during the cycling of a CuO thin film electrode.
- A SEI characterized by a LiF-rich inner layer and a Li₂CO₃-rich outer layer.
- Formation/partial dissolution of carbonates species was evidenced.
- Formation/disappearance of large “spherical” particles was observed at the surface.
- Mechanisms are proposed to explain the important morphological changes.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 15 May 2013

Received in revised form

2 October 2013

Accepted 7 October 2013

Available online 15 October 2013

Keywords:

Lithium batteries

Copper oxide

Thin film

SEI

XPS

AFM

A B S T R A C T

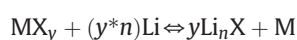
Morphology and composition changes occurring at the surface of CuO thin film electrode, used as conversion material for lithium-ion battery, were investigated at different stages of the electrochemical cycling by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Analyses were performed on samples obtained in LiPF₆ containing carbonate-based electrolyte and prepared by linear sweep voltammetry. The formation/partial dissolution of a solid electrolyte interphase (SEI) was evidenced by XPS analyses. The SEI layer formed on lithiated CuO thin film during the first reduction between [3.5–0.8] V/Li⁺/Li is characterized by a LiF-rich inner layer and a Li₂CO₃-rich outer layer. Furthermore, reduction/oxidation cycles induced important surface morphology modifications. In particular, the growth and then the vanishing of large spherical nodules (~400 nm in diameter) were observed during the lithium insertion and the subsequent deinsertion. During the twenty first cycles performed, even if a stable electrochemical behavior was shown, breathing of the thin film was also clearly evidenced by AFM images with the appearance and disappearance of numerous cracks as a function of Li removal and Li insertion processes.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The increasing need for highly efficient power sources suitable for numerous devices, from microelectronics to transportation, has induced intense research efforts in order to improve the performances of Li-ion batteries. The specific capacity of intercalation compounds, commonly used as electrode materials, is limited by the number of available sites for lithium ions in the crystal structure, generally not exceeding 1 Li/transition metal. Other electrode

materials (i.e. transition metal compounds MX_y (M = Co, Fe, Ni, Cu, etc.; X = F, O, S, etc.)), in which the insertion of lithium proceeds through a so-called conversion mechanism [1], can electrochemically react with a far larger Li amount and have received an increasing attention these last ten years. Lithium insertion leads to the transformation of the initial transition metal compound MX_y into M⁰ nanoparticles surrounded by a yLi_nX matrix and the number of Li ions exchanged per transition metal can be formally as high as y*n (n being the formal charge of the ligand) according to the following mechanism [2]:



* Corresponding author. Tel.: +33 5 59 40 75 99; fax: +33 5 59 40 76 22.
E-mail address: herve.martinez@univ-pau.fr (H. Martinez).

This mechanism was recently found to be reversible for some of these materials [1] and renewed the interest for their use as negative electrode materials in high energy density Li-ion cells.

Among the transition metal oxides (MO_y) studied as conversion material electrodes, CuO is well known because of its use as a positive electrode in primary commercial CuO/Li cells having a discharge voltage between 1.4 and 1.0 V [3]. Since Tarascon et al. [4,5] have first reported the reversible conversion reactivity of CuO particles with lithium, copper(II) oxide appears as an attractive electrode material because of its low cost, non-toxicity, high theoretical specific capacities (674 mAh g^{-1} and 4260 mAh cm^{-3}) and its ability to be easily prepared in a thin film form. Morales et al. [6] have previously studied nanostructured CuO thin films prepared by spray pyrolysis and tested them as electrode in lithium cells. They have evaluated the electrochemical behavior in function of the thin film physical properties and evidenced that the film with the smallest grain size was able to supply sustained specific capacity as high as 625 mAh g^{-1} . Moreover, the redox mechanisms which occur into CuO thin films during the lithiation/delithiation process were identified in a previous paper [7].

In liquid electrolyte cell, solvents and salt usually undergo competing and parallel reduction processes below a given potential (around 1.3 V/Li⁺/Li in conventional electrolytes) which result in the deposition of various organic and inorganic products on the electrode surface during the electrochemical cycling. The physical and chemical properties of this complex layer strongly influence both the reversible capacity and the cycle life of the cell by its ability to passivate the electrode. In the case of graphite electrode, models of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) were proposed by Peled et al. [8], Aurbach et al. [9,10], and Edström et al. [11] when classical carbonate-based electrolytes with LiPF₆ salt are used. They have suggested that SEI is a dense layer made of inorganic components close to the electrode surface (consisting mainly of Li₂O, LiF and Li₂CO₃), and of a porous organic or polymeric layer close to interface with electrolyte. Numerous studies were reported in the literature dealing with the SEI formed on carbon anode materials [12–14]. Our group also reported several thorough XPS analyses of the SEI formed on different cathode and anode materials. However, few articles reported detailed studies about SEI formation and its evolution upon cycling for conversion material electrodes (Cr₂O₃ [15–17] and CoO [18]) and mechanisms are not fully understood. Indeed, the surface reactivity of these lithiated conversion materials is very specific as the generated metal nanoparticles can catalytically enhance electrolyte degradation [19].

The main objective of this work is then to improve the understanding of interfacial phenomena at conversion material electrode surface which present specific reactivity [19]. CuO thin films were prepared by sputtering and were used as a model electrode to get direct information on the CuO surface evolution (chemical nature and morphology) upon cycling, as parasitic effects or limitations due to binders or conducting additive materials are excluded. The surface composition and morphology of these CuO thin films were characterized at different discharge/charge potentials by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) with the same approach as our previous works on V₂O₅ [20] and Si [21] thin film electrodes. Then, correlations were established between the different evolutions observed for the SEI layer composition and the surface morphology during the electrochemical cycling.

2. Experimental

2.1. CuO thin film preparation

CuO thin films were prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering using a copper target in (Ar + O₂)

atmosphere (Plassys MP700 device). All the stainless steel substrates were first cleaned by isopropanol vapor before their introduction in the deposition chamber. Before deposition, the substrates were also etched by argon ions using an ion beam and then the target was pre-sputtered during 15 min in the Ar–O₂ atmosphere. During the deposition, the power density applied to the target was fixed to 2.3 W cm^{-2} , the total flow rate was kept at 50 sccm and the oxygen flow rate at 6 sccm. A total pressure of 1 Pa was applied and the substrate holder was rotating to get homogeneous thin films. The substrates were not heated intentionally. Note that the XRD pattern obtained for the elaborated thin films allows an accurate identification of the main CuO phase and only exhibits some Cu₂O impurities (see Supporting information).

2.2. Electrochemical measurements

Electrochemical characterizations were performed in CR2032-type coin cells containing the CuO working electrode. The thickness of the CuO thin films used for the cycling was measured with a profilometer and is around 500 nm. The mass of each CuO thin film (ca. 400 μg) was precisely measured with a microbalance before coin cell assembly (accuracy equal to ±2 μg). A lithium foil (Chemetal) was used as the negative electrode. The electrolyte was 1 M LiPF₆ in a 1:1:3 volumetric mixture of ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC), with 2 wt % of vinylene carbonate (VC) (Novolyte). A polypropylene microporous membrane (Celgard 2400) associated with a non-woven polypropylene felt (Viledon, Freudenberg) was used as separator. The electrochemical experiments were carried out with a VMP galvanostat/potentiostat (Bio-Logic) at 25 °C. Cyclic voltammetry was used to perform the two first cycles between 0.8 and 3.5 V vs Li⁺/Li at a scan rate of $5 \mu\text{V s}^{-1}$ and then further cycles were achieved at a constant current density of $6.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (up to 20 cycles). All Li_xCuO electrodes were extracted from the cell and then washed with fresh DMC to remove residual electrolyte solvents and salt. The Li content (*x*) was determined from specific capacities with a typical deviation of 10%. Cell assembly, disassembly and electrode washing processes were carried out in an argon filled glove box. Samples were packaged in airtight glass tubes under argon and introduced in the glove box of the corresponding characterization apparatus (XPS, AFM) or transferred through an airtight system into the scanning electron microscope chamber.

2.3. XPS analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with a Thermo K-alpha spectrometer using a micro-focused monochromatized Al K α radiation ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$). The XPS spectrometer was directly connected to an argon dry box in order to avoid any moisture and air exposure of the samples. The residual pressure inside the analysis chamber was 1.10^{-9} mbar. The spectrometer was calibrated using the photoemission lines of Ag 3d_{5/2}, Au 4f_{7/2} and Cu 2p_{3/2}. The peaks were recorded with constant pass energy of 30 eV. The diameter of the irradiated area of the sample was 200 μm. Charging effects were minimized by the use of a dual beam charge neutralization system which combines low energy electrons and Ar⁺ ions to provide efficient charge compensation. In order to check that sample was not damaged by X-rays, one scan per element was collected before and after XPS core peaks acquisition performed on a sample. All spectra were energy calibrated by using the hydrocarbon peak at a binding energy of 285.0 eV. The Casa software was used to fit photoelectron spectra using a least squares algorithm. The background in narrow range spectra was accommodated by a nonlinear Shirley function [22]. The experimental curves were fitted using combinations of

Gaussian (70%) and Lorentzian (30%) distributions. Quantification was performed on the basis of Scofield's relative sensitivity factors [23].

2.4. Morphology characterizations

Atomic force microscopy (AFM) imaging was performed with a MultiMode Scanning Probe Microscope (MM-SPM) from Veeco society and a controller Nanoscope IIIA and Quadrex. This Microscope was placed in a glove box (argon atmosphere) in order to avoid surface contamination of the samples during analyses (oxygen and water levels lower than 1 ppm). All AFM images were acquired in intermittent contact mode (tapping) to obtain topographic (with a scanning frequency from 0.4 to 1.0 Hz), phase and amplitude (error signal) images. Two different Veeco probes which have a quoted tip radius of curvature lower than 10 nm were used to obtain the best image resolution in function of the surface morphology. First, when faceting nanograins are present at the surface, a silicon probe with a force of 40 N m^{-1} at a resonance frequency of about 300 kHz was employed (MPP11100). Secondly, when spherical nanograins or larger grains are observed at the surface, a silicon probe with a force of 5 N m^{-1} at a resonance frequency of about 150 kHz was chosen (MPP12100). Note that the characteristics of these probes were chosen to maximize the signal/noise ratio in each case. Quantitatively, the surface roughness can be determined with the use of the so-called RMS (root mean square) roughness R_q which is the standard deviation of the Z (height) values within a given area. The R_q parameter is calculated from several zones of the sample and is evaluated by taking into account 6 measurements with a typical deviation of 5%. To complete the quantitative analysis, the size of the grains and the dimensions of the cracks were evaluated by taking into account 40 measurements performed on different topographic linear profiles.

SEM images of the surface and cross-section were obtained with a JEOL 6700-F FEG-SEM on CuO thin films deposited on stainless steel substrate, previously covered by a gold thin film to avoid any charging effect.

3. Results and discussion

3.1. Chemical and morphological evolution during the first cycle

Fig. 1 depicts the first reduction/oxidation cycle of a CuO thin film/Li cell. The electrochemical processes were studied through the acquisition of various XPS spectra and AFM images recorded at different stages of the first cycle (see dots on the Fig. 1 where red dots (in web version) correspond to reduction and blue ones to oxidation). In a previous paper [7], we studied the redox processes by XPS analyses after erosion for the samples numbered 1 to 6. As the analysis depth of the XPS technique is about 5 nm, mechanical erosion was thus used to remove the organic/inorganic passivating layer present at the surface of cycled electrodes and to efficiently probe the active electrode material. A new mechanism was then proposed for the conversion reaction of CuO with Li, successively leading to Cu^+ and Cu^0 species and involving a 'Li₂O₂' peroxide type phase as an intermediate, whereas Li₂O is the main lithiated oxide at the end of the discharge. Three reduction steps (numbered I to III on Fig. 1) can be expressed by the following equations:

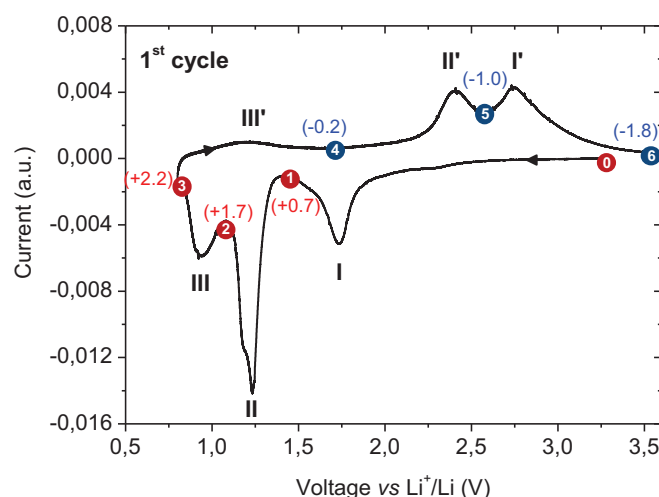
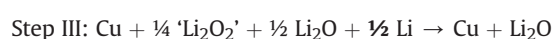
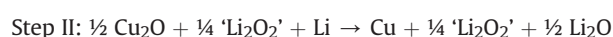


Fig. 1. Voltammogram of the first cycle of a Li/CuO cell performed between 0.8 V and 3.5 V at a scan rate of $5.0 \mu\text{V s}^{-1}$. The dots indicate the samples studied by XPS at different stages of the first cycle, with the corresponding number of Li ions (values between brackets) that have reacted with the electrode or that have been removed from the electrode.

During the first charge, the full reoxidation of Cu₂O into CuO was not observed in our experimental conditions.

3.1.1. XPS

Besides this previous study, thorough XPS analyses were systematically carried out without any erosion to probe the CuO thin film electrode/electrolyte interface. A first important result is related to the disappearance of the copper signal on XPS spectra obtained on all samples (from 1 to 6). This indicates that an organic/inorganic layer with a thickness higher than the XPS analysis depth ($\sim 5 \text{ nm}$) is formed from the beginning of the first discharge (above 1.4 V/Li⁺/Li) and remains present on the electrode surface even after a reoxidation at 3.5 V/Li⁺/Li.

XPS core peaks (C1s, O1s, Li1s, F1s, P2p) were recorded at different discharge/charge potentials (points indicated in Fig. 1). For a non exhaustive presentation, Table 1 and Fig. 2 only display results obtained for some selected points (0, 1, 3 and 6). Indeed, similar qualitative and quantitative results were obtained for points 2, 3, 4 and 5, showing that the composition of the outer SEI layer does not significantly change from the discharge potential of 1.0 V/Li⁺/Li (point 2) to the charge potential of 2.6 V/Li⁺/Li (point 5). We have thus chosen to detail the XPS results obtained at the end of the first discharge (point 3).

The C 1s core peak (Fig. 2a) provides valuable information regarding the SEI nature and is jointly analyzed with the O 1s (Fig. 2b) and Li 1s core peaks. Moreover, the F 1s and P 2p core peaks collected at point 1 and point 6 are presented in Fig. 3.

For the pristine sample, the C 1s signal exhibits a main component at 285.0 eV (C1: C–C, C–H) attributed to contaminating hydrocarbon always detected on the extreme surface, and to carbon atoms of organic species bound to carbon or hydrogen only. The asymmetry observed at 286.3 eV can be assigned to carbon atoms bound to one oxygen atom (C2: C–O), while the small component at 288.4 eV corresponds to carbon atoms characterized by a C=O bond (C3). These peaks are due to adsorbed species at the surface of the as-deposited CuO thin film. Concerning the O 1s core peak, the main component at 529.6 eV corresponds to oxygen atoms in the CuO lattice (O material) in agreement with previous papers [24,6]. Furthermore, the noticeable shoulder on the higher binding energy side, located at 531.5 eV, mainly arises from –OH surface species

Table 1
Quantitative XPS analyses performed onto CuO thin film electrodes at different stages of the first voltammetric cycle: before cycling (CuO reference sample), after a discharge down to 1.4 V/Li⁺/Li (point 1), at the end of the discharge (point 3) and at the end of the charge (point 6).

Potential (V/Li ⁺ /Li)		B.E. (eV) (FWHM)	at. %		B.E. (eV) (FWHM)	at. %
Before cycling CuO thin film	C1s			O1s		
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.2)	24.7	O material	529.6 (1.0)	26.0
	C2 (C–O)	286.3 (1.4)	3.3	–OH	531.5 (1.6)	12.3
	C3 (C=O)	288.4 (1.4)	2.5	C–O	533.2 (1.6)	1.6
			30.5			39.9
Point 1, 1.4 V	C1s			Cu 2p_{3/2}	933.6 (2.4) + satellites	29.6
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.5)	12.3	O1s		
	C2 (C–O)	286.9 (1.7)	1.4	O1 (P=O)	531.2 (1.5)	2.2
	C3 (O=C–O)	289.3 (1.7)	0.6	O2 (P–O[–])	532.1 (1.5)	4.1
				O3 (C–O)	533.6 (1.6)	1.3
			14.3			8.5
				Li1s	56.3 (1.4)	43.3
				F1s	685.6 (1.5)	30.5
					687.7 (1.7)	1.6
				P 2p_{3/2}	134.2 (2.2)	1.6
				137.1 (2.2)	0.2	
Point 3, 0.8 V	C1s			O1s		
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.4)	27.3	O1 (CO₃)	532.0 (1.5)	27.0
	C2 (C–O)	286.7 (1.4)	1.9	O2 (C–O)	533.7 (1.5)	1.5
	C3 (O=C–O)	289.1 (1.4)	1.7			31.8
			8.3			
			39.2	Li1s	55.6 (1.6)	29.0
Point 6, 3.5 V				F1s	–	–
	C1s			P2p_{3/2}	–	–
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.3)	6.8	O1s		
	C2 (C–O)	286.7 (1.6)	0.7	O1 (CO₃)	532.0 (1.6)	10.1
	C3 (O=C–O)	289.3 (1.4)	0.5	O2 (C–O)	533.7 (1.6)	1.2
	C4 (CO₃)	290.3 (1.2)	2.1			12.2
			10.1	Li1s	56.1 (1.5)	45.6
				F1s	685.7 (1.5)	29.4
					687.6 (2.0)	1.4
				P2p_{3/2}	133.5 (1.7)	1.3

XPS binding energies (B.E. (eV)) of the different components of each core peak are reported with the full width at half maximum (FWHM (eV)) values between brackets. Atomic concentrations (%) corresponding to the different components are indicated. The total atomic percentage for each element is also given (in the last line). Note that it is not exactly the sum of the atomic percentages of all components in the specific case of the O 1s core peak as a weak contribution at low binding energies (resulting from minor charging effects) had to be added.

and can be also related to a few percent of species with a C=O bond.

After the reaction with 0.7 Li per CuO unit formula (point 1: 1.4 V/Li⁺/Li), the C 1s spectrum does not show significant change. Three components can be always distinguished while the C2 (C–O) and C3 (O=C–O) peaks were respectively slightly shifted to 286.9 eV and 289.3 eV. Then, species containing C–O and O=C–O functional groups are present at the lithiated material surface in a very weak proportion (1.4% and 0.6% respectively). Furthermore, XPS analysis reveals that lithium and fluorine are the most abundant elements at point 1. The F 1s core peak (Fig. 3a) obtained for this sample is characterized by a main component at 685.6 eV, typical of LiF, and by a weak component at 687.7 eV assigned to Li_xPF_y species (this binding energy is very close to the one measured for a LiPF₆ reference [25]). Then, the presence of a main LiF compound in the SEI layer at point 1 (30.5% of fluorine associated with LiF) can be confirmed by the Li 1s core peak position measured at 56.3 eV. Its formation at the electrode/electrolyte interface unambiguously results from the decomposition of the LiPF₆ salt. Furthermore, the XPS analysis has also revealed the presence of a very few amount of phosphorous in the sample (~2%). The P 2p_{3/2-1/2} signal (Fig. 3b) recorded at point 1 consists of a main doublet at 134.2–135.2 eV assigned to phosphates [26] which also result from the decomposition of the LiPF₆ salt at the electrode/electrolyte interface. The doublet (very weak intensity) located at 137.1–138.1 eV is due to the presence of the Li_xPF_y traces already mentioned. The formation of phosphates are confirmed by the presence of two main components in the O 1s signal, located at 531.2 (O1) and 532.1 eV (O2), which are characteristic of P=O and P–

O[–] bonds respectively [27]. We can remind that oxygen atoms characteristic of the active material are not detected at point 1 due to the formation of a thick SEI layer at the electrode surface mainly made up of LiF. The selective formation of LiF at the beginning of the discharge (>1.4 V/Li⁺/Li) could be explained by the preferential decomposition/reduction of the LiPF₆ salt in this range of potential possibly influenced by the specific reactivity of the active material surface. Indeed, Younesi et al. [28] have recently shown that LiF is formed when a Li₂O₂ surface was simply exposed to a liquid electrolyte (LiPF₆ in PC or EC/DEC). Thus, their results suggest that LiPF₆ can be decomposed into LiF as soon as Li₂O₂ forms during the discharge. In our case, ‘Li₂O₂’ is formed during reduction of CuO and we also observe the presence of LiF.

After the second step of the discharge (point 2), as well as for other analysis points 3, 4 and 5, we observe the total disappearance of the LiF compound previously detected in large excess at the electrode surface (at point 1). This indicates that a fresh passivating layer (called “outer layer”) with a thickness higher than the XPS analysis depth may be formed during the discharge below 1.4 V/Li⁺/Li and covered the LiF-rich layer (called “inner layer”) previously formed at higher discharge potentials. Furthermore, a modified C 1s core peak (Fig. 2a, point 3) is observed with the detection of a new component C4 located at higher binding energies (C4: 290.3 eV). The components C2 and C3 present similar binding energies than those measured at point 1 with increased intensities. The C 1s core peak recorded at point 3 can be decomposed into four components located at 285.0, 286.7, 289.1 and 290.3 eV and assigned to –CH₂–CH₂–, C–O, O=C–O and CO₃ bonds, respectively (Fig. 2a, point 3).

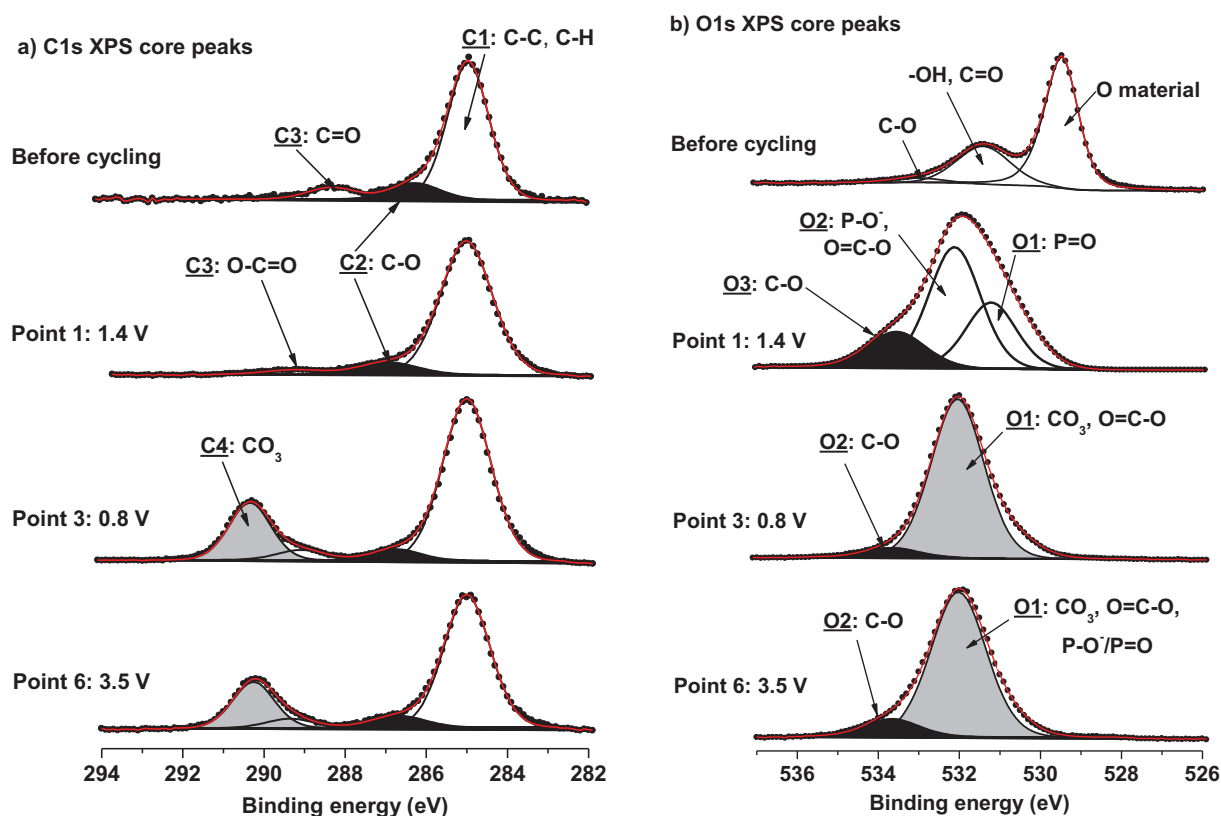


Fig. 2. XPS analyses of the C 1s (a) and O 1s (b) core peaks performed onto CuO thin film electrodes at different stages of the first voltammetric cycle: before cycling (CuO reference sample), after a discharge down to 1.4 V/Li⁺/Li (point 1), at the end of the discharge (point 3) and at the end of the charge (point 6). Note that a small shoulder at low binding energies is present in the O 1s spectra of cycled samples, caused by the poor conductivity of SEI species. This shoulder results from minor charging effects.

Compared to point 1, the new peak C4 (290.3 eV) characteristic of carbon bound to three oxygen atoms, is typical of carbonate-like species which could be Li₂CO₃ or alkyl carbonates ROCO₂Li [29,30]. However, the presence of alkyl carbonate species should result in a peak of equal intensity at 290.3 eV (C4) and at 286.7 eV (C2) due to same number of carbon atoms present in a C–O and in a CO₃ environment. The quantitative analysis of the C 1s spectrum at the end of the discharge (point 3 in Table 1) gives a relative proportion for the C4 and C2 components equal to 4.4: 1.0. As this ratio is much higher than 1, we can thus mainly ascribe the C4 component at 290.3 eV to inorganic lithium carbonate Li₂CO₃. In the O 1s core peak (Fig. 2b, point 3), oxygen atoms associated with Li₂CO₃ species represent the main contribution of the spectrum with the intense component O1 located at 532.0 eV. The Li 1s peak collected for this sample is symmetrical and centered at 55.6 eV (FWHM = 1.6 eV), this binding energy being well characteristic of Li₂CO₃. The C 1s core peak analysis (Fig. 2a, point 3) also reveals the presence of a few percent of CO-like carbons (C2 component: 1.9%) which can be explained by previously mentioned lithium alkyl carbonates and/or by other degradation products like ROLi or oligomers PEO (–CH₂–CH₂–O–)_n [15], for which carbon atoms are in a one-oxygen environment. It can be noticed that the presence of species with C–O bonds is confirmed by the presence of a weak component O2 at 533.7 eV in the O 1s spectrum. Finally, the analysis of the C 1s spectrum requires a last weak component C3 at 289.1 eV which corresponds to COO-like carbons. This peak is often explained by the existence of lithium oxalate formed from CO₂ through some reductive processes. The possible formation of RCOOLi species was also proposed by Dedryvère et al. [18] to explain the detection of COO-like carbons at the surface of their lithiated CoO electrode. The atomic concentration measured for the

COO-like carbons is weak (1.7%) and the corresponding oxygen atoms exhibit the same binding energy as the main oxygen atoms present in the CO₃ environment. In conclusion, the XPS results have evidenced that the outer layer of the SEI is mainly constituted by inorganic Li₂CO₃ species from discharge potential of 1.0 V/Li⁺/Li to subsequent charge potential of 2.6 V/Li⁺/Li. This is consistent with previously reported results on the chemical composition of SEI formed on Cr₂O₃ thin film electrode [31].

At the end of the charge (point 6: 3.5 V/Li⁺/Li), the C 1s spectrum has a similar shape to that obtained at point 3 and similar binding energies are measured for the four components. However, the atomic percentages of the different components (C1 to C4) are lowered. The atomic concentration of carbons (C4) in a CO₃ environment is weak (2.1%) at the surface of the delithiated electrode. This highlights a modification of the passivating layer which can be explained by an efficient dissolution process of lithium carbonate species during the charge. The important evolution of the C4 component intensity is directly in agreement with the modification of the corresponding O1 component intensity (O1 atomic percentage decreases from 27.0% (point 3) to 10.1% (point 6)). Furthermore, the XPS analysis performed at the end of the charge reveals the presence of LiF in a proportion similar to the one measured at point 1. The XPS signature of this compound is clearly identified with the presence of a main component at 685.7 eV in the F 1s core peak (Fig. 3c; 29.4% of fluorine associated with LiF) and with the binding energy position of the Li 1s core peak at 56.1 eV (LiF) instead of 55.6 eV (Li₂CO₃). Phosphates are also detected in a few percent at point 6 (Fig. 3d). It appears that the inner layer of the SEI (close to the electrode surface) formed at high potentials (>1.4 V/Li⁺/Li) during the discharge, is observed again at the end of the charge as a consequence of the efficient dissolution process of

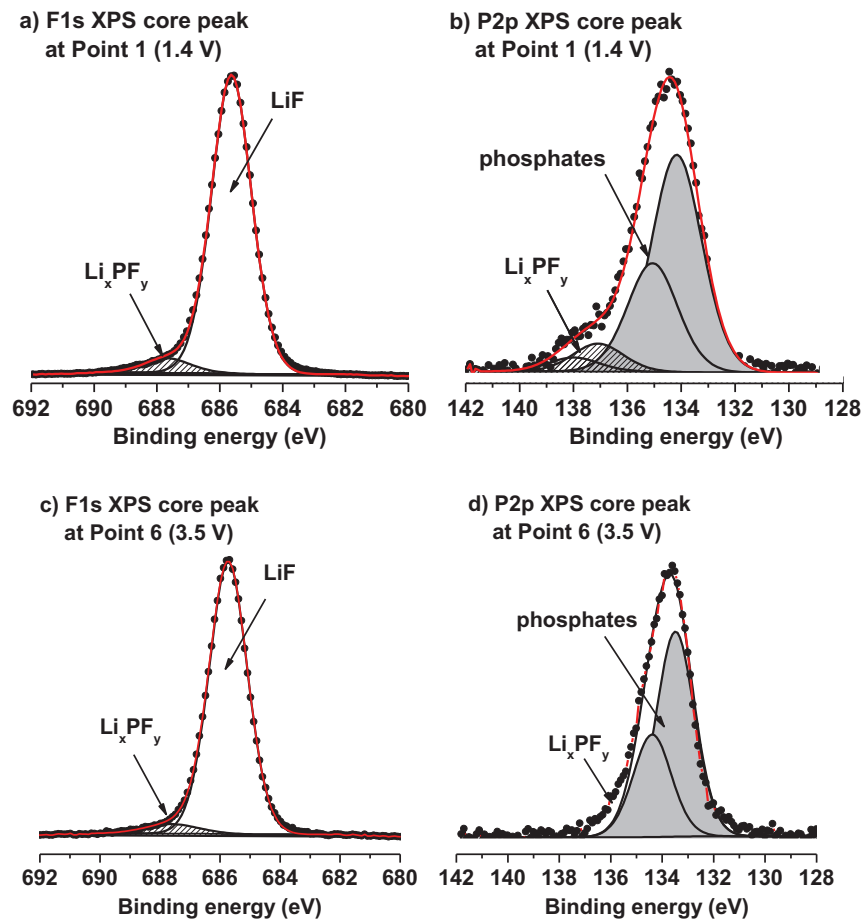


Fig. 3. XPS analysis of the F 1s and P 2p core peaks performed onto CuO thin film electrode at point 1 (a, b) and at point 6 (c, d).

the outer layer mainly made up of Li_2CO_3 . We have thus demonstrated that a process of formation and partial dissolution of Li_2CO_3 species takes place during the first cycle of CuO thin film electrode. Moreover a remaining LiF-rich layer was detected at the end of the

first charge which implies that some electrons and lithium ions are irreversibly consumed for its growth. This irreversible surface process thus contributes, with the partial irreversibility of the conversion reaction [7], to a capacity loss.

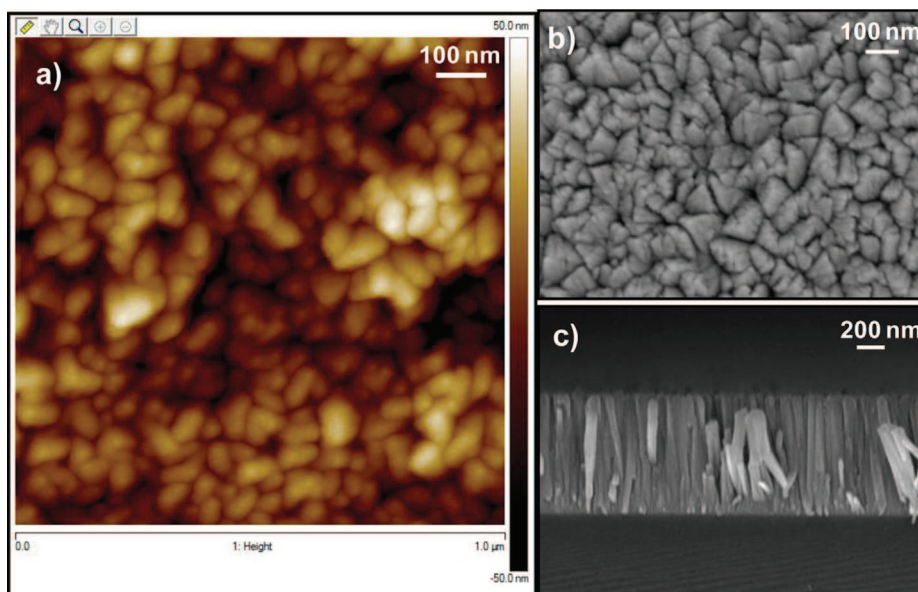


Fig. 4. Images of the pristine CuO thin film. AFM image of the surface (a) and SEM pictures of the surface (b) and cross-section (c).

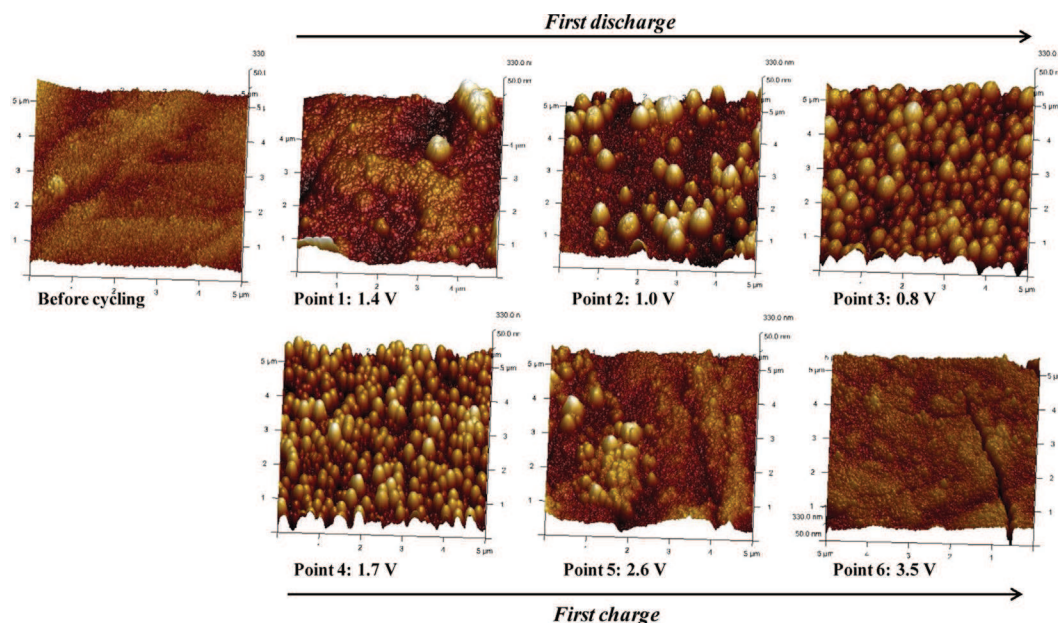


Fig. 5. 3D AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ scan size) of the CuO electrode surface at different stages of the first voltammetric cycle: before cycling (the pristine material) and different discharge/charge voltages (points 1–6).

3.1.2. AFM

The electrode surface was also investigated by means of AFM to observe morphological changes during cycling. Fig. 4a presents a $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM micrograph of CuO sample deposited by reactive radio frequency magnetron sputtering without any intentional heating of the substrate. The CuO thin film surface consists in uniformly distributed grains having a pyramidal type shape and a grain size never exceeding 100 nm in the direction parallel to the substrate. The corresponding cross-section SEM image (Fig. 4c) reveals a porous thin film constituted by nano-columns with pyramidal heads (Fig. 4b).

Fig. 5 displays the topographical $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM images (presented in three dimensions with the same scale in z (nm) to allow an easy comparison) of the cycled CuO thin film electrodes at the

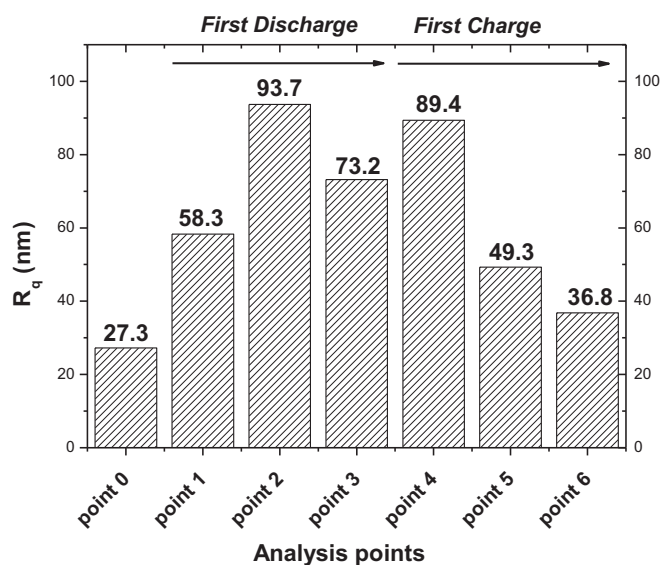


Fig. 6. R_q surface roughness measured from AFM images of the CuO thin film electrodes during the first voltammetric cycle.

different discharge/charge potentials (Fig. 5: points 1–6) in comparison with the AFM image of the pristine material surface. The calculated R_q parameters are reported graphically on the Fig. 6 for the different analysis points.

3.1.2.1. Discharge. After a discharge down to 1.4 V/Li⁺/Li (point 1), the initial pyramid-shaped grains are no more detectable but a deposit seems to be present on the top of the film. This first result has to be correlated to the XPS analysis which demonstrates that a LiF-rich layer with a thickness at least higher than the XPS analysis depth is present at the electrode surface. So, at this stage, the observed deposit-like morphology can be related to the interfacial layer formed at the beginning of the first discharge. This morphological change is associated with an increase of the R_q roughness parameter from 27.3 to 58.3 nm (Fig. 6). Afterward, an important variation of the surface roughness is measured between the point 1 and the point 2 as the value of R_q continues to increase up to 93.7 nm. Indeed, when the CuO thin film electrode is discharged to 1.0 V/Li⁺/Li (point 2), large isolated particles are observed at the electrode surface and coexist with well-defined nanosized grains. The mean size of the nanograins (visible on Fig. 7b) is equal to 78.5 nm while the size of the large particles can easily reach 300–400 nm. The AFM image collected at point 2 (Fig. 7a) seems to indicate that the nanosized grains tend to be agglomerated which induces the formation of the larger particles at the electrode surface. Note that images recorded in “phase” mode at point 2 (not shown here) do not reveal any contrast which suggests that the mechanical properties of the different-sized grains are similar (homogeneous chemical nature for the surface). However, considering the grain size (for the small and the large ones), we cannot directly assign these grains (i.e. their entire volume) to the Li₂CO₃ phase identified by the XPS analysis. Note that the variation of the surface morphology and roughness may be caused by the formation of SEI and/or the conversion reaction as the insertion of Li⁺ ions induces volume expansion (the theoretical volume expansion is equal to 80% when CuO is fully converted into Cu/Li₂O). For the point 3, after a discharge down to 0.8 V/Li⁺/Li, the surface exhibits a uniform distribution of ~400 nm connected and spherical

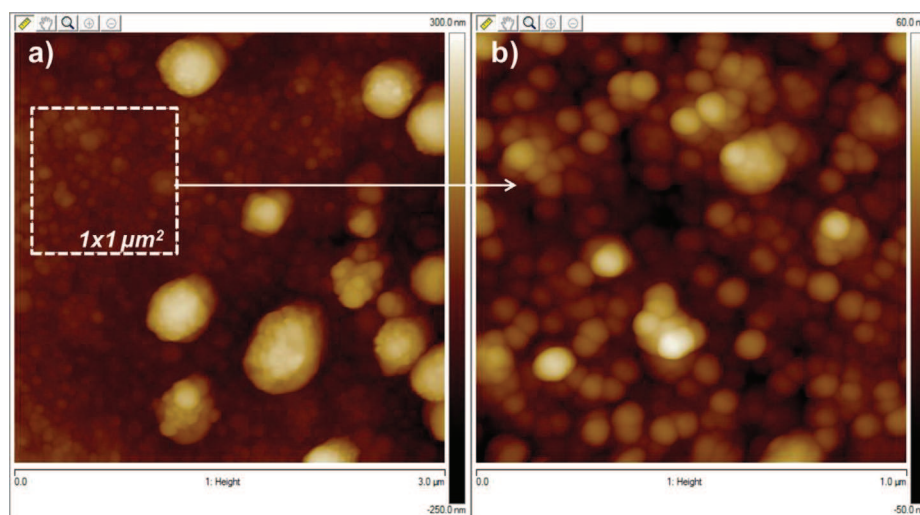


Fig. 7. 2D AFM images of the CuO electrode surface at point 2 (1.0 V/Li⁺/Li): (a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ image revealing large and nanosized grains and (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ image showing the well-defined nanograins.

particles. The formation of these large surface nodules has thus progressed between the discharge potentials of 1.0 and 0.8 V/Li⁺/Li which generates a more compact and continuous layer at the electrode surface (Fig. 5, point 3). This evolution can thus explain the surface roughness decrease between points 2 and 3 (Fig. 6). These nodules can be characterized by their mean width ($W_{\text{nodule}} = 406.0 \text{ nm}$) and their mean height ($H_{\text{nodule}} = 177.5 \text{ nm}$). Note that these calculated mean values are deduced from numerous measurements of W_{nodule} and H_{nodule} performed on several topographic linear profiles.

3.1.2.2. Charge. After charging to 1.7 V/Li⁺/Li (point 4), the large nodules are separated by area containing smaller grains which tends to be similar to the morphology of the point 2. The density of the large particles has thus decreased between the end of the discharge and the point 4 (beginning of the charge). Moreover their mean width has also decreased from 406.0 nm to 307.0 nm. The isolated large particles which remain at the electrode surface are thus responsible of the high surface roughness equal to 89.4 nm. An important evolution of the surface morphology is observed between the point 4 and the point 5 with the quasi-total disappearance of the large nodules at the electrode surface. Only few particles with a large size remain and the electrode surface becomes relatively smooth. Indeed, the roughness R_q has decreased from 89.4 nm (point 4) to 49.3 nm (point 5). Important morphological changes were thus evidenced between points 2 and 5 with the progressive formation (during discharge) and disappearance (during charge) of larger nodules. At the end of the charge (point 6), the electrode surface is quite smooth, no particles are visible and thus the roughness R_q is relatively close to the value measured for the pristine material (only $\sim 10 \text{ nm}$ higher). In addition, well-defined cracks are evidenced by this AFM image (mean width = 123.0 nm and mean depth = 293.4 nm) showing that damages are caused by the volume variations of the electrode during the Li insertion/deinsertion cycles.

To summarize, a drastic increase of the grain size was observed during the discharge, from $\sim 70 \text{ nm}$ to $\sim 400 \text{ nm}$, associated with a variation of the surface roughness from 27.3 nm to 73.2 nm. Then, the large particles of $\sim 400 \text{ nm}$ totally disappeared during the charge and the surface roughness decreased to 36.8 nm. Note that very recent works also reported important surface morphology changes during the electrochemical cycling of different electrode

materials which were attributed to the SEI layer formation/partial dissolution process [32,12]. Zhang et al. [32] have investigated the SEI layer on MnO thin film electrodes (conversion material) using AFM imaging. The surface of their films exhibits grain size initially equal to $\sim 20 \text{ nm}$ which drastically increased during the discharge reaching $\sim 200 \text{ nm}$ (at 0.01 V/Li⁺/Li) and then reversibly decreased during the charge to give a surface morphology similar to the initial one.

To explain the spherical morphology of the large particles ($\sim 400 \text{ nm}$ in width) generated in the discharge potential range of [1.4–0.8] V/Li⁺/Li, we can propose that they probably result from amorphous structure (no structural anisotropy). Two hypotheses can be envisaged to explain their formation (Fig. 8): either the nodules consist in degradation products only and are thus associated with SEI deposit or they are made up of a “core” of lithiated active material and a SEI “shell”. Note that the active material is constituted by nanoparticles of metallic copper ($\sim 5 \text{ nm}$ according to TEM images [33] (see Supporting information)) embedded in the lithiated active phases (mainly Li₂O) at the end of the discharge which induces a theoretical volume expansion of 80%. This is the maximum possible volume expansion associated with the conversion of CuO into Cu/Li₂O. We can thus propose that an extrusion process of some active phases could be caused by this volume expansion which generates the “core” of the nodule. Then, the active material extruded from the thin film is covered by a SEI layer which constitutes the “shell” (outer part) of the nodule. The last reduction step can be associated with a theoretical volume expansion of 13%, considering a mixing of the different active phases. This value is too low to possibly explain the formation of numerous large nodules at the electrode surface at the end of the first discharge, between points 2 and 3. Then, the size of larger nodules decreases during the first step of the charge (between points 3 and 4). The redox process which takes place in this potential range corresponds to the oxidation of a few amount of Li₂O into ‘Li₂O₂’ when 0.2 Li⁺ ions were removed (very weak composition change of the active material). The corresponding volume contraction is thus negligible and cannot be responsible of the morphological change observed. Therefore, the formation and disappearance of the large nodules should be mainly related to the formation and decomposition of a huge amount of SEI species (Hyp. 1 in Fig. 8). These surface processes could be enhanced by the specific surface properties of the Li_xO_y/Cu composite material

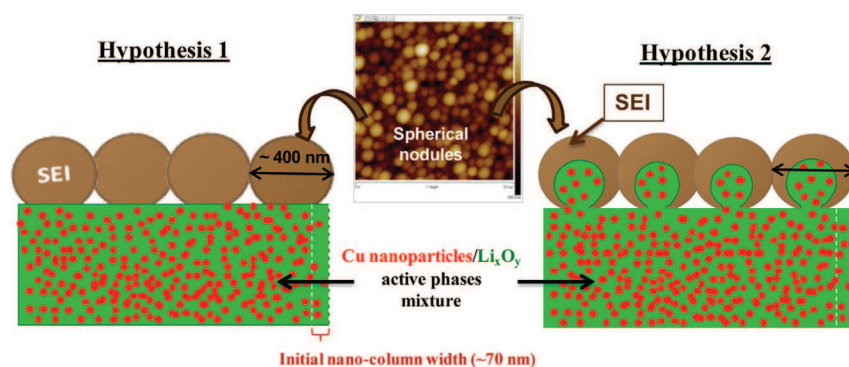


Fig. 8. Scheme illustrating the two different mechanisms proposed (hypotheses 1 and 2) to explain the possible origin of the large spherical nodules formed at the electrode surface during the first discharge.

detected from a discharge potential of 1.0 V/Li⁺/Li to a charge potential of 2.6 V/Li⁺/Li. We can thus propose that the agglomeration of nanograins made up of amorphous SEI phases could be at the origin of the progressive formation of large spherical nodules during the end of the discharge (between points 2 and 3). Then, the progressive decomposition of SEI phases induces size decrease and then the disappearance of the large particles at the electrode surface during the charge. This is consistent with the efficient dissolution process of Li₂CO₃ species evidenced by XPS analyses. Morales et al. [6] have also characterized the *liquid electrolyte/CuO (thin film)* interface but evidenced a thinner residual SEI layer than that observed in our conditions at the end of the first charge. Some differences can be noticed between these two studies like the surface morphology of the thin film (and thus of the specific surface), the composition of the liquid electrolyte and the cycling conditions used which lead to SEI layers with different properties. Hence, the thinner SEI layer observed at the electrode surface in the work of Morales et al. [6] may have favored the reversibility of the redox process which takes place within the thin film due to a possible smaller interfacial resistance. Indeed, the presence of Cu²⁺ ions has been evidenced by XPS analysis performed at the end of the charge in this previous work whereas only Cu⁺ ions were detected in our thin film covered by a remaining thicker SEI layer.

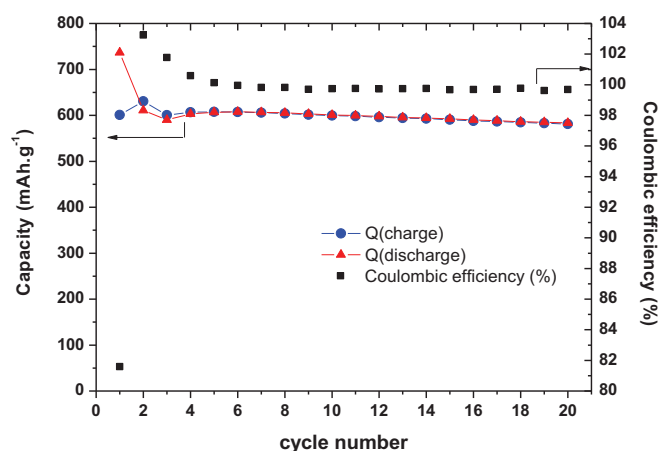


Fig. 9. Discharge capacity (in red), charge capacity (in blue) and coulombic efficiency (in black) are plotted as a function of cycle number. The two first cycles were carried out in a voltammetric mode ($5 \mu\text{V s}^{-1}$) while the 18 others were performed in a galvanostatic mode (weak current density of $6.6 \mu\text{A cm}^{-2}$). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2. Chemical and morphological evolution for subsequent cycles

Fig. 9 displays the evolution of the discharge and charge specific capacities as a function of the number of cycles, as well as the coulombic efficiency (see Supporting information for the voltage profiles recorded (Fig. s3)). After an initial loss of discharge capacity during the two first cycles, the capacity remains stable around 610 mAh g^{-1} for further cycles. At the second cycle, we can notice that the charge capacity is slightly higher than the discharge capacity which can result from one (or several) process(es) which is (are) more reversible at the second charge respect to the first charge (coulombic efficiency higher than 100). After 18 galvanostatic cycles (carried out after the two first voltammetric cycles), the capacity fading is quite low and equal to 1.8 mAh g^{-1} per cycle.

XPS and AFM analyses were carried out to probe the interfacial layer at different stages of the second voltammetric cycle and at the end of the 20th galvanostatic cycle. For a non-exhaustive presentation, some specific points which are associated with important results are discussed and compared to results of the first cycle (as the end of the 2nd discharge and charge and the end of the 20th charge).

3.2.1. XPS

As expected, the XPS analyses performed on samples discharge/charge during the second voltammetric cycle do not reveal the presence of copper at the electrode surface (Table 2). An interfacial layer with a thickness higher than the XPS analysis depth is thus still present during the second cycle.

At the end of the 2nd discharge, the chemical composition and relative percentage of SEI species (Table 2) are similar to those reported for the first discharge (point 3). At the level of the C1s spectrum (Fig. 10a), the four components (C1 to C4) exhibit similar binding energies and the relative amount of C4 (CO₃): C2 (C–O) components, equal to 4.2: 1.0, is very close to that calculated at point 3. The atomic concentrations of CO₃-like carbons (C4: 10.0%) and oxygens (O1: 31.6%) evidence that these carbonates are present in a large proportion at the electrode surface. In conclusion, lithium carbonate Li₂CO₃ is the main compound of the outer SEI layer at the end of the 2nd discharge (as in the case of the 1st discharge) and it coexists with a few amount of other species having C–O (ethers, alkyl carbonates, ...) and O=C–O (oxalate, carboxylate, ...) functional groups. Note that only LiF traces (0.3% of fluorine) are detected at the end of the 2nd discharge, this compound being mainly present in the inner layer of the SEI.

At the end of the 2nd charge (Fig. 10b), we can first notice that the intensity of the C4 component assigned to carbonates species is much higher than that measured at point 6 (end of the first charge).

Table 2
Quantitative XPS analyses performed onto CuO thin film electrodes at two stages of the second voltammetric cycle (end of the discharge and charge) and at the end of the 20th galvanostatic cycle.

Potential (V/Li ⁺ /Li)		B.E. (eV) (FWHM)	at. %		B.E. (eV) (FWHM)	at. %
2 nd discharge, 0.8 V	C1s			O1s		
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.4)	18.1	O1 (CO₃)	532.2 (1.5)	31.6
	C2 (C–O)	286.7 (1.5)	2.4	O2 (C–O)	533.9 (1.5)	1.4
	C3 (O=C–O)	289.2 (1.4)	1.1			38.0
	C4 (CO₃)	290.3 (1.2)	10.0			
			31.6	Li1s	55.7 (1.5)	30.1
2 nd charge, 3.5 V	C1s			F1s	685.1 (1.5)	0.3
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.4)	19.1	P 2p_{3/2}	–	–
	C2 (C–O)	286.7 (1.6)	4.3	O1s		
	C3 (O=C–O)	289.0 (1.4)	4.6	O1 (CO₃)	532.0 (1.5)	30.7
	C4 (CO₃)	290.1 (1.2)	7.4	O2 (C–O)	533.6 (1.7)	3.0
			35.4			36.8
20 th charge, 3.5 V	C1s			Li1s	55.5 (1.5)	25.4
	C1 (C–C, C–H)	285.0 (1.4)	10.8	F1s	685.0 (1.5)	1.3
	C2 (C–O)	286.7 (1.5)	4.1	687.1 (1.6)	0.3	
	C3 (O=C–O)	288.7 (1.5)	2.1	P2p_{3/2}	133.4 (1.6)	0.8
	C4 (CO₃)	290.0 (1.2)	10.7	O1s		
			27.7	O1 (CO₃)	531.9 (1.5)	36.8
				O2 (C–O)	533.4 (1.6)	3.8
						40.6
				Li1s	55.5 (1.5)	27.8
				F1s	685.1 (1.6)	1.9
				687.3 (2.0)	0.3	
				P2p_{3/2}	133.4 (1.5)	0.9
				Cu2p_{3/2}	932.1 (1.3)	0.6
				933.1 (1.6)	0.2	

XPS binding energies (B.E., eV) of the different components of each core peak are reported with the full width at half maximum (FWHM (eV)) values between brackets. Atomic concentrations (%) corresponding to the different components are indicated. The total atomic percentage for each element is also given (in the last line). Note that it is not exactly the sum of the atomic percentages of all components in the specific case of the O 1s core peak as a weak contribution at low binding energies (resulting from minor charging effects) had to be added.

Furthermore, the atomic concentration of CO₃-like carbons (C4) has only decreased from 10.0% to 7.4% between the end of the 2nd discharge and the end of the 2nd charge (Table 2). This decrease is low compared with the first cycle ($\Delta\text{C}(\text{CO}_3)$ equal to -6.2% during the 1st charge and -2.6% during the 2nd charge). This first result thus reveals that the dissolution process of carbonates is less efficient during the second charge than during the first one. The higher proportion of remaining carbonates can explain that only a few percent of LiF species is detected at the end of the 2nd charge (1.3% of fluorine). Remind that the efficient dissolution of Li₂CO₃ allowed detecting again a large amount of LiF species ($\sim 30\%$ of fluorine) at the end of the 1st charge. Moreover, the C2 and C3 components intensities have increased between the end of the 2nd discharge and the end of the 2nd charge (Table 2). The remaining SEI layer thus contains more species having C–O (like ROLi, PEO, alkyl carbonates species) and O=C–O (like oxalate and carboxylate species) functional groups. This modification of chemical composition can result from different dissolution efficiency of the different type of carbonaceous species (organic or inorganic species with C–O, O=C–O and CO₃ environments) present at the electrode surface. Indeed, Fleutot et al. [20] have observed by XPS that oxalates, PEO and ROLi species do not dissolve as well as lithium carbonates at the V₂O₅ thin film surface during the charge process between 1.5 and 3.7 V vs Li⁺/Li. These XPS results have thus evidenced that the percentages of SEI species (with CO-, COO- and CO₃-like environments) are higher at the end of the 2nd charge respect to the end of the 1st charge (point 6) due to less efficient dissolution processes. The amount of remaining SEI species is thus more important at the end of the 2nd charge (extra Li amount devoted to the remaining SEI) which should lead to a loss of capacity at the second cycle (i.e. coulombic efficiency should be lower than 100%). However this loss of capacity is not evidenced by the electrochemical result (Fig. 9)

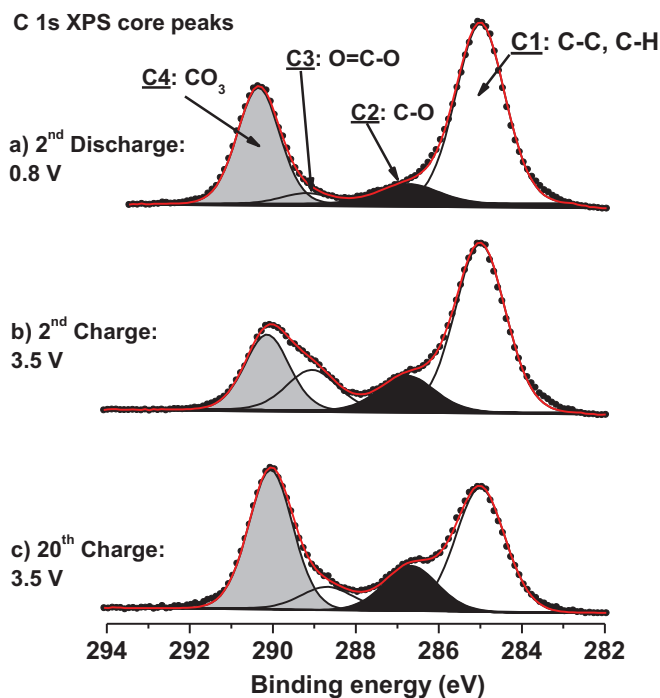


Fig. 10. XPS analyses of the C 1s core peak performed onto CuO thin film electrodes during the electrochemical cycling: (a) at the end of the 2nd discharge, (b) at the end of the 2nd charge and (c) at the end of the 20th charge.

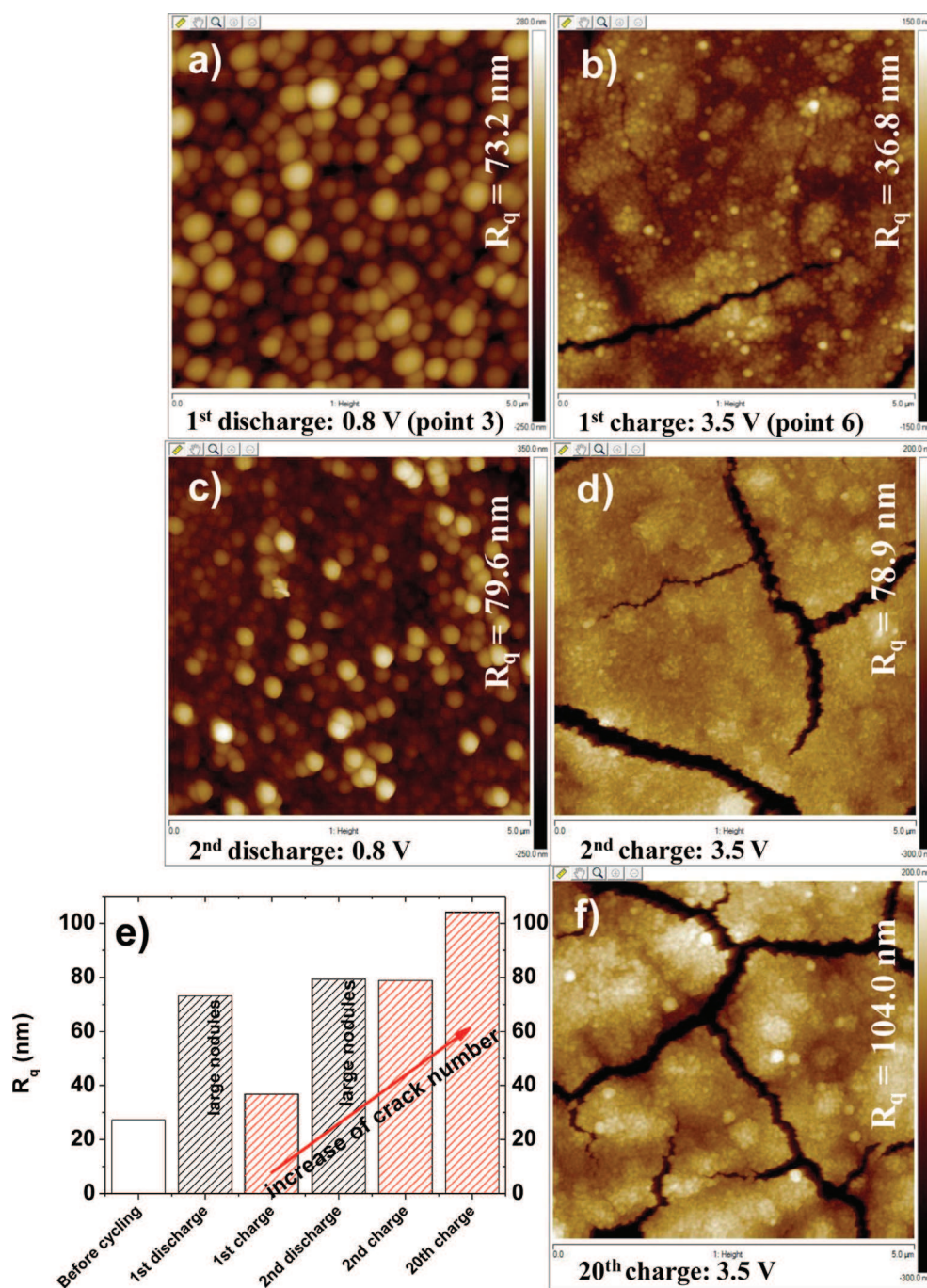


Fig. 11. AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ scan size) of the CuO electrode surface at different stages of the first (a, b) and the second (c,d) voltammetric cycles and (f) at the end of the 20th charge. The R_q surface roughness measured from these AFM images are reported graphically (e).

due to a concomitant enhancement of the redox process reversibility which is responsible of the charge capacity increase for the second cycle (i.e. coulombic efficiency higher than 100%).

At the end of the 20th charge, the chemical composition of the SEI has slightly evolved respect to the 2nd charge (Table 2, Fig. 10c). The main difference concerns the carbonates which are present in a higher proportion than that measured at the end of the 2nd charge (10.7% of CO_3 -like carbons instead of 7.4%). This result indicates that their partial dissolution is less and less efficient during the cycling. Moreover, we can also notice that copper ($\sim 1\%$) is detected again at the electrode surface after 20 cycles. The possible explanations will be discussed after the related AFM results.

3.2.2. AFM

The evolution of the surface morphology of cycled CuO thin films has been studied by AFM at the second and the twentieth cycles (Fig. 11). As already mentioned, some cracks were observed on films at the end of the first charge (Fig. 11b). Then, these cracks disappear during the subsequent discharge (Fig. 11c) as the thin film expands again during the Li insertion, filling the voids. The AFM image acquired at the end of the 2nd discharge (Fig. 11c) reveals a surface morphology similar to the one observed at the end of the first discharge (Fig. 11a) with the presence of large nodules having a round shape. However, their size is slightly smaller and characterized by a mean width value equal to 315.9 nm (2nd

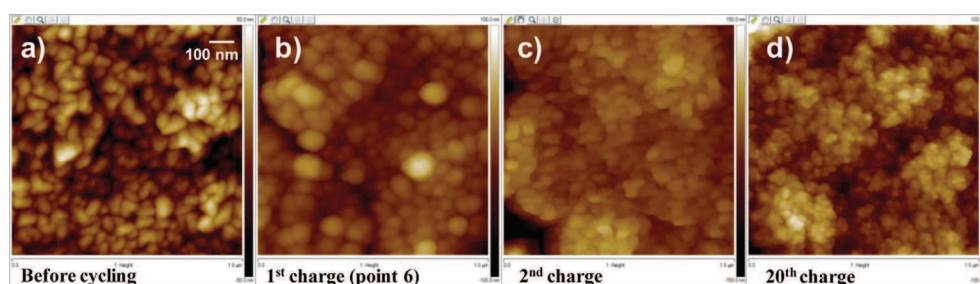


Fig. 12. AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$ scan size) of the CuO electrode surface at different stages of the cycling: before cycling (a) and at the end of the first (b), second (c) and 20th (d) charges.

discharge) instead of 406.0 nm (1st discharge). This difference does not significantly affect the R_q parameter as close values are measured at the end of the first and the second discharge (Fig. 11e). The formation of the large particles at the electrode surface thus systematically occurs during the discharge. The most probable hypothesis (Hyp. 1) envisaged to explain their formation is related to the agglomeration of grains made up of SEI phases. This SEI growth could be affected by the electrode surface properties which continuously evolve during cycling and this can explain the slight different morphologies observed at the first and at the second discharges.

At the end of the 2nd charge (Fig. 11d), we observe the disappearance of the large nodules previously formed during the discharge which proves that the formation/disappearance process of these nodules is reproducible. Furthermore, the fracture of the thin film electrode (Fig. 11d) has progressed by comparison with the first charge (Fig. 11b). Indeed, the amount of cracks has increased as well as their mean width (from 123.0 to 294.6 nm) and their mean depth (from 293.4 to 415.2 nm) and being consistent with the important increase of the R_q parameter between the end of the first and the second charges (increase from 36.8 to 78.9 nm).

The damages of the thin film appear even more important at the end of the 20th charge (Fig. 11f) as a network of cracks divides the thin film surface into isolated islets and leads to an increase of the R_q parameter value up to 104 nm. We can conclude that the progressive appearance of cracks in the cycled CuO thin film is induced by repetitive volume expansion/contraction undergone by the conversion material during the lithium insertion/deinsertion cycles. The detection of a very weak percentage of copper at the end of the 20th charge by XPS is explained by the fracture of the thin film which reveals fresh surfaces and possibly internal electronically isolated parts of the electrode film.

Complementary magnified images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$ scan size) of “plane” surface region (without cracks) are also presented on Fig. 12 to well characterize the surface morphology of the thin film electrode at the end of the different charges. For the first charge (point 6), a relatively thin deposit appears to take the exact shape of the CuO grains (before cycling). Then, the deposit thickness observed at the end of the second charge and at the end of the twentieth charge seems to progressively increase with the presence of a larger amount of SEI phases. This morphological evolution can thus support the XPS results which have indicated that the percentage of remaining carbonates species increases with the number of cycles. However, the important evolution of surface properties (chemical and morphological changes) observed by XPS and AFM analyses during cycling does not significantly affect the electrochemical performances of the thin film electrode as the gravimetric capacity remains stable and the coulombic efficiency is close to 100% for the 20 cycles. The conversion mechanism is thus effective during the first 20 cycles despite the progressive thin film cracking and the less reversible formation/dissolution SEI process.

4. Conclusion

This study explored the formation of the SEI layer on CuO thin film electrode cycled in a lithium cell containing a EC, DMC, PC, LiPF₆ based electrolyte and its evolution during cycling. Correlations were established between composition and morphological changes of the electrode surface and can be summarized as follows:

- During the first discharge, the growth of a stratified surface layers between the lithiated CuO electrode and the liquid electrolyte was evidenced and mainly consists of LiF in the inner part (close to the electrode) and Li₂CO₃ in the outer part (close to the electrolyte). Simultaneously to the Li₂CO₃-rich layer formation (below 1.4 V/Li⁺/Li during the discharge), large nodules with a round shape are progressively forming and covering the electrode surface. At the end of the first charge, an efficient dissolution of the carbonates species was revealed by XPS analysis and the large nodules disappear according to the AFM image. Then, considering two possible mechanisms, it was proposed that the formation/disappearance of the large nodules originates in the formation/dissolution of a huge amount of SEI species. Finally, a residual LiF-rich deposit was identified which partially explain the loss of capacity noticed at the end of the first voltammetric cycle and the partial reversibility of the redox process.
- During subsequent cycles, the reversible formation/disappearance of the large nodules is still observed. Moreover, XPS quantitative analyses show an increase of the residual deposit as the percentage of the remaining carbonates species increases with the number of charges. This result was confirmed by AFM analyses: a thicker and thicker residual deposit is identified at the electrode surface. Then, concomitant to the degradation of the carbonates dissolution process during cycling, a progressive cracking of the cycled CuO thin film was observed with the formation of pronounced cracks during the charge (volume contraction) and their filling-in during the discharge (volume expansion). These evolutions, associated with the progressive accumulation of SEI species observed at the end of the various charges, do not induce a noticeable change of the reversible capacity over cycles. After 20 cycles, a specific capacity and a coulombic efficiency respectively close to 600 mAh g⁻¹ and 100% are reached.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.015>.

References

- [1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugéon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496–499.
- [2] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. Palacin, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170–E192.

- [3] R. Bates, Y. Jumel, *Lithium Batteries*, Academic Press, London, 1983.
- [4] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A285–A292.
- [5] A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1266–A1274.
- [6] J. Morales, L. Sanchez, F. Martin, J. Ramos-Barrado, M. Sanchez, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4589–4597.
- [7] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, F. Le Cras, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 4421–4430.
- [8] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208–L210.
- [9] D. Aurbach, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2195–2206.
- [10] D. Aurbach, *J. Power Sources* 89 (2000) 206–218.
- [11] K. Edstrom, M. Herstedt, D. Abraham, *J. Power Sources* 153 (2006) 380–384.
- [12] S. Bhattacharya, A. Alpas, *Carbon* 50 (2012) 5359–5371.
- [13] S. Chattopadhyay, A. Lipson, H. Karmel, J. Emery, T. Fister, P. Fenter, M. Hersam, M. Bedzyk, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3038–3043.
- [14] J. Lee, N. Nitta, J. Benson, A. Magasinski, T. Fuller, G. Yushin, *Carbon* 52 (2013) 388–397.
- [15] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, *J. Power Sources* 178 (2008) 409–421.
- [16] L. Dupont, S. Laruelle, S. Grugeon, C. Dickinson, W. Zhou, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* 175 (2008) 502–509.
- [17] Y. Zeng, L. Li, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Ionics* 15 (2009) 91–96.
- [18] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1056–1061.
- [19] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A627–A634.
- [20] B. Fleutot, H. Martinez, B. Pecquenard, J. Ledeuil, A. Levasseur, D. Gonbeau, *J. Power Sources* 180 (2008) 836–844.
- [21] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Solid State Ionics* 215 (2012) 36–44.
- [22] D. Shirley, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 5 (1972) 4709–4714.
- [23] J. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129–137.
- [24] F. Parmigiani, G. Pacchioni, F. Illas, P. Bagus, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 59 (1992) 255–269.
- [25] P. Verma, P. Maire, P. Novak, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6332–6341.
- [26] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A689–A696.
- [27] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics* 186 (2011) 29–36.
- [28] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, K. Edström, *Chem. Mater.* 25 (2013) 77–84.
- [29] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417.
- [30] R. Dedryvere, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15868–15875.
- [31] J.-T. Li, V. Maurice, J. Swiatowska-Mrowiecka, A. Seyeux, S. Zanna, L. Klein, S.-G. Sun, P. Marcus, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3700–3707.
- [32] J. Zhang, R. Wang, X. Yang, W. Lu, X. Wu, X. Wang, H. Li, L. Chen, *Nano Lett.* 12 (2012) 2153–2157.
- [33] D. Poinot, PhD thesis, Bordeaux University, 2011.

3. Etude de l'interface électrode/électrolyte liquide dans le cas des couches minces de CuO élaborées à 350°C

Nous avons procédé également à l'analyse de la couche interfaciale au cours du premier, du cinquième et du vingtième cycle des couches minces de CuO élaborées à 350°C. Les analyses par XPS ont été réalisées avant décapage mécanique à différents stades (décharge/charge) du cyclage de manière à réaliser un suivi des processus chimiques mis en jeu à la surface du matériau d'électrode. De plus, l'évolution de la morphologie de la surface des couches minces cyclées de CuO a pu être mise en évidence à partir des analyses par AFM. Avant chaque analyse, un lavage systématique des couches minces cyclées a été effectué à partir du solvant DMC (*Dimethyl Carbonate* : un des solvants de l'électrolyte liquide utilisé). Des études préliminaires ont montré que ce lavage permettait de s'affranchir d'un dépôt du sel de l'électrolyte et qu'il ne perturbait pas les analyses des différents pics de cœur.

3.1. Analyses par XPS de la couche interfaciale au cours du cyclage

En premier lieu, nous avons pu constater l'absence de l'élément cuivre lors de l'acquisition du spectre XPS général (*survey* réalisé entre -1 et 1100 eV) des couches minces cyclées. L'absence de cet élément constitutif du matériau actif de l'électrode met clairement en évidence la présence d'une couche de passivation à la surface des couches minces déchargées/chargées au premier, cinquième et vingtième cycle, dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur d'analyse en XPS ($\sim 50 \text{ \AA}$). Néanmoins, cette première observation ne nous permet pas de déterminer si l'épaisseur de la couche interfaciale varie au cours du cyclage.

Les résultats XPS obtenus à partir de l'analyse des pics de cœur C 1s, O 1s, Li 1s, F 1s et P 2p_{3/2} enregistrés pour des couches minces « non-décapées » durant le premier cycle de décharge/charge sont reportés dans le tableau 4-2. L'analyse du pic de cœur C 1s (figure 4-4) est particulièrement intéressante et permet l'obtention d'informations précieuses sur la nature des espèces chimiques présentes dans la couche interfaciale avec l'analyse conjointe des pics de cœur O 1s et Li 1s.

Pour la couche mince de départ, on distingue trois composantes au niveau du pic de cœur C 1s (figure 4-4) :

- une composante majoritaire à 285,0 eV (CI) associée au carbone de contamination toujours présent à la surface du matériau. Cette position énergétique est caractéristique des

atomes de carbone présents au sein d'espèces organiques et liés uniquement à des atomes d'hydrogène et de carbone (liaisons de type C-C, C-H).

- une composante à 286,4 eV (C2) correspondant à un atome de carbone environné d'un atome d'oxygène (liaison de type C-O), celle-ci traduisant la présence d'espèces adsorbées à la surface de la couche mince de CuO.
- Une composante située à 288,3 eV (C3) attribuée à des espèces adsorbées caractérisées par un groupement O=C-O.

		E_L (eV) (FWHM)	conc. (%)		E_L (eV) (FWHM)	conc. (%)
Point de départ CuO thin film	C1s			O1s		
	C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,2)	27,8	O_{matériau}	529,7 (0,9)	25,9
	C2 (C-O)	286,4 (1,2)	2,6	-OH	531,5 (1,6)	12,0
	C3 (O=C-O)	288,3 (1,2)	3,2	C-O	533,2 (1,6)	1,3
			33,6			39,2
				Cu 2p_{3/2}	933,6 (2,4) + satellites	27,2
1 ^{ère} décharge: 0,8 V	C1s			O1s		
	C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,4)	12,3	O1 (-CO₃)	532,3 (1,4)	35,0
	C2 (C-O)	286,6 (1,6)	1,9	O2 (C-O)	533,9 (1,4)	1,6
	C3 (O=C-O)	-	-			41,3
			C4 (-CO₃)	290,3 (1,2)	11,6	
			25,8			32,9
				Li1s	55,7 (1,5)	
				F1s	absent	-
				P 2p_{3/2}	absent	-
1 ^{ère} charge: 3,5 V	C1s			O1s		
	C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,4)	9,8	O1 (-CO₃)	532,0 (1,5)	33,8
	C2 (C-O)	286,8 (1,6)	1,8	O2 (C-O)	533,6 (1,5)	2,6
	C3 (O=C-O)	288,9 (1,5)	0,9			37,6
			C4 (-CO₃)	290,2 (1,2)	10,6	
			23,1			32,7
				Li1s	55,6 (1,5)	
				F1s	685,2 (1,5)	4,2
					687,3 (1,7)	0,4
						4,6
				P2p_{3/2}	133,5 (1,6)	2,0

Tableau 4-2 : Résultats des analyses par XPS réalisées sur les couches minces cyclées de CuO (élaborées à 350°C) à différents stades du premier cycle. Les énergies de liaison E_L (eV), les largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM (eV)) et les pourcentages atomiques des différentes composantes caractéristiques des espèces formées à la surface des couches minces cyclées de CuO sont reportés. Le pourcentage atomique total pour chaque élément est reporté en gras.

L'analyse du pic de cœur C 1s de la couche mince (élaborée à 350°C) déchargée jusqu'au potentiel de 0,8 V (figure 4-4 : 1^{ère} décharge) conduit à des résultats similaires à ceux obtenus pour la couche mince préparée à TA (cf. analyse du point 3 dans la partie 2). Comparé au pic de cœur C 1s du point de départ (*avant cyclage*), une composante supplémentaire localisée à 290,3 eV (C4) est identifiée, associée à des atomes de carbone environnés de trois atomes d'oxygène. Ce groupement -CO₃ peut *a priori* être contenu au sein de l'espèce carbonate de lithium Li₂CO₃ (espèce inorganique) et des espèces alkyl carbonates de lithium (espèces organiques : R-OCO₂Li) couramment identifiées dans les couches interfaciales électrode/électrolyte liquide. En effet, la formation de ces espèces peut être envisagée par dégradation des solvants EC, PC et DMC selon des réactions de type mono ou biélectronique (cf. partie 1.1).

Notons que la présence d'alkyl carbonates de lithium devrait nécessairement engendrer deux pics d'égale intensité à 290,3 eV (C4 : -CO₃) et à 286,6 eV (C2 : C-O), ces espèces contenant (en proportions égales) un atome de carbone lié à trois atomes d'oxygène (RCH₂-OCO₂Li) et un autre atome de carbone lié à un seul atome d'oxygène (RCH₂-OCO₂Li). Le pourcentage très faible de la composante C2 comparé à celui de la composante C4 (C4/C2 ≈ 6,0) permet donc de conclure à la présence majoritaire de l'espèce Li₂CO₃ dans la couche interfaciale. Au niveau du pic de cœur O 1s, la composante principale O1, localisée à 532,3 eV, correspond aux atomes d'oxygène du groupement -CO₃ et nous pouvons noter que la relation entre les concentrations atomiques des composantes C4 et O1 (≈ 3*C4) est respectée (tableau 4-2). Enfin, la position en énergie de liaison du pic de cœur Li 1s, égale à 55,7 eV, est caractéristique du composé Li₂CO₃.

A partir de l'analyse du pic de cœur C 1s (figure 4-4 : 1^{ère} décharge), nous avons déterminé la présence d'une faible proportion d'espèces carbonées caractérisées par un groupement de type C-O (C2), ce qui est cohérent avec l'existence d'une composante de faible intensité, localisée à 533,9 eV au niveau du pic de cœur O 1s (O2). En plus de la formation éventuelle d'alkyl carbonates de lithium (ROCO₂Li), signalons que les atomes de carbone environnés d'un seul atome d'oxygène (C-O) peuvent également provenir d'espèces de type ROLi et/ou d'oligomères PEO (-CH₂-CH₂-O-)_n, ces espèces étant supposées se former lors de la réduction des solvants de l'électrolyte (cf. partie 1).

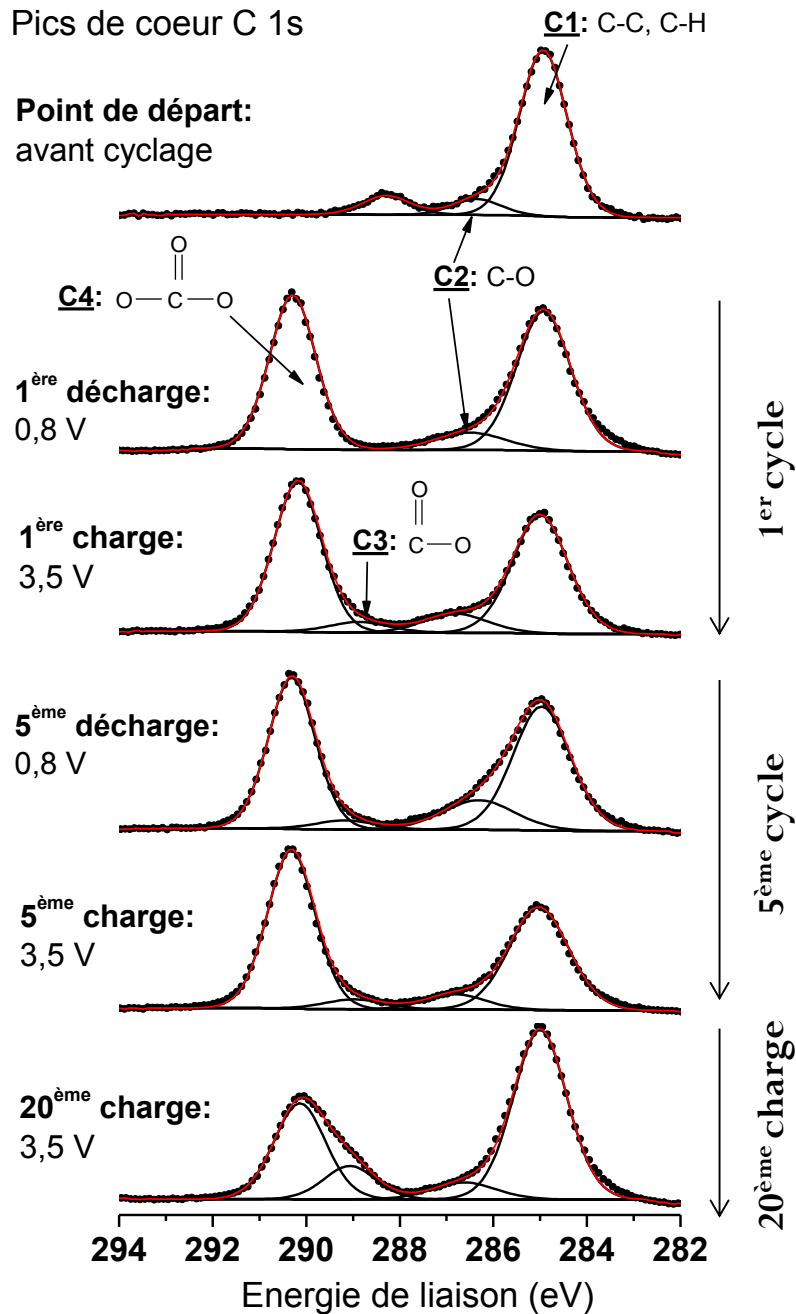


Figure 4-4 : Analyse en haute résolution du pic de coeur C 1s des couches minces de CuO (préparées à 350°C) cyclées en pile bouton et arrêtées à différents stades du cyclage galvanostatique.

A la fin de la première charge, la composition chimique de la couche interfaciale est peu modifiée et reste très proche de celle obtenue à la fin de première décharge avec la présence majoritaire de l'espèce Li_2CO_3 . En effet, les pourcentages atomiques des composantes principales *C4* et *O1*, attribuées au groupement $-\text{CO}_3$, sont quasiment inchangés au cours de la charge (tableau 4-2). Ce comportement diffère de celui observé au cours de la première charge de la couche mince élaborée à TA pour laquelle une diminution importante de la quantité de carbonate de lithium (Li_2CO_3) a été observée.

Les seules évolutions observées entre la fin de la première décharge et de la première charge des couches minces élaborées à 350°C concernent :

- la détection d'une faible quantité de fluorure de lithium (LiF), mis en évidence à partir du pic de cœur F 1s localisé à 685,2 eV (4,2 % des atomes de surface).
- la détection d'une très faible quantité de phosphates d'après la présence du pic de cœur P 2p_{3/2} localisé à 133,5 eV (2,0 % des atomes de surface).
- la détection d'une très faible proportion d'atomes de carbone de type O=C-O au niveau du pic de cœur C 1s (composante C3 à 288,9 eV) pouvant appartenir à l'espèce Li₂C₂O₄ (oxalate de lithium).

Ces faibles modifications de composition chimique suggèrent la dissolution de certaines espèces de surface lors de la première charge réalisée dans la gamme de potentiel [0,8 – 3,5] V. Ainsi, la détection de nouvelles espèces comme LiF, Li₂C₂O₄ et des phosphates, contenues *a priori* dans la partie inférieure de la couche de passivation (près de la surface de l'électrode) qui s'est formée au cours de la première décharge, peut s'expliquer par cette dissolution partielle. Ce résultat est cohérent avec celui de l'étude précédente (partie 2) qui a révélé la présence d'espèces LiF (majoritaire) et phosphates (minoritaires) à proximité de la surface des couches minces élaborées à TA, leur formation ayant lieu en premier au cours de la décharge (pour des potentiels E > 1,4 V).

En fin de 5^{ème} décharge (figure 4-4 et tableau 4-3), nous observons toujours la présence majoritaire de l'espèce Li₂CO₃ avec des pourcentages atomiques comparables à ceux obtenus en fin de première décharge pour les composantes C4 et O1. Nous remarquons également un faible enrichissement de la couche interfaciale en espèces carbonées caractérisées par un groupement de type C-O (ROLi, PEO, ROCO₂Li), la proportion relative du pic C2 restant tout de même nettement inférieure à celle du pic C4 (-CO₃). Signalons que les espèces LiF et phosphates sont de nouveau absentes en fin de 5^{ème} décharge (résultat identique à celui de la 1^{ère} décharge).

Au cours des charges suivantes (5^{ème} et 20^{ème} charge), une composition chimique globalement stable est observée pour la couche interfaciale, l'espèce majoritaire Li₂CO₃ étant conservée tout au long du cyclage (tableau 4-3).

		E_L (eV) (FWHM)	conc. (%)		E_L (eV) (FWHM)	conc. (%)	
5 ^{ème} décharge: 0,8 V	C1s			O1s			
	C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,4)	10,6	O1 (-CO₃)	532,2 (1,5)	32,0	
	C2 (C-O)	286,3 (1,6)	3,1	O2 (C-O)	533,9 (1,5)	1,3	
	C3 (O=C-O)	289,2 (1,5)	0,8			40,1	
	C4 (-CO₃)	290,3 (1,2)	10,4				
			24,9	Li1s	55,6 (1,6)	35,0	
				F1s	absent	-	
				P 2p_{3/2}	absent	-	
	5 ^{ème} charge: 3,5 V	C1s			O1s		
		C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,5)	10,2	O1 (-CO₃)	532,2 (1,5)	36,1
C2 (C-O)		286,8 (1,5)	1,5	O2 (C-O)	533,9 (1,5)	2,2	
C3 (O=C-O)		289,0 (1,5)	1,0			39,6	
C4 (-CO₃)		290,3 (1,2)	12,6				
			25,3	Li1s	55,7 (1,4)	32,1	
				F1s	685,2 (1,5)	2,1	
				P 2p_{3/2}	133,4 (1,3)	0,9	
20 ^{ème} charge: 3,5 V		C1s			O1s		
		C1 (C-C, C-H)	285,0 (1,4)	18,0	O1 (-CO₃)	532,0 (1,5)	33,6
	C2 (C-O)	286,6 (1,6)	2,1	O2 (C-O)	533,6 (1,5)	1,5	
	C3 (O=C-O)	289,1 (1,3)	3,4			37,3	
	C4 (-CO₃)	290,1 (1,3)	9,7				
			33,2	Li1s	55,6 (1,5)	28,7	
				F1s	685,2 (1,6)	0,8	
				P2p	absent	-	

Tableau 4-3 : Résultats des analyses par XPS réalisées sur les couches minces cyclées de CuO (élaborées à 350°C) à différents stades du cyclage (5^{ème} et 20^{ème} cycle). Les énergies de liaison E_L (eV), les largeurs de pic à mi-hauteur (FWHM (eV)) et les pourcentages atomiques des différentes composantes caractéristiques des espèces formées à la surface des couches minces cyclées de CuO sont reportés. Le pourcentage atomique total pour chaque élément est reporté en gras.

3.2. Analyses par AFM de la morphologie de surface au cours du cyclage

La figure 4-5 présente les images AFM topographiques 5x5 μm^2 des couches minces de CuO (élaborées à 350°C) durant le premier cycle de décharge/charge. Les valeurs du paramètre R_q , indicateur standard de rugosité, sont reportées directement sur les images AFM correspondantes.

Rappelons qu'au point de départ (*avant cyclage*), la surface de la couche mince de CuO, préparée à 350°C, est constituée de grains facettés dont la taille n'excède pas 100 nm (cf. chapitre 2, figure 2-19). Après une décharge effectuée jusqu'au potentiel de 0,8 V, nous pouvons

constater que les grains facettés initiaux ne sont plus visibles à la surface de la couche mince, un dépôt constitué d'agrégats de petite dimension étant désormais observé. La formation de ce dépôt (figure 4-5 : 1^{ère} décharge, même échelle en z que pour l'image au point de départ) à la surface du matériau d'électrode est à l'origine d'une diminution de la rugosité entre le point de départ ($R_q = 38,2$ nm) et la fin de la première décharge ($R_q = 29,1$ nm). Ce changement de morphologie est à corrélérer aux résultats de l'analyse XPS réalisée en fin de première décharge qui ont révélé la présence d'une couche de passivation, particulièrement riche en espèce Li_2CO_3 à la surface de l'électrode, dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur de l'analyse en XPS (~ 5 nm).

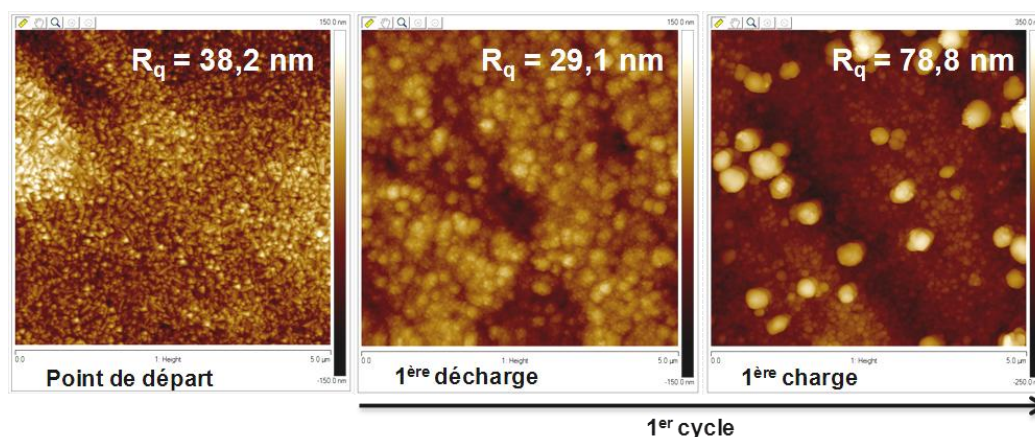


Figure 4-5 : Images AFM 2D (scans de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la surface des couches minces de CuO à différents stades du premier cycle galvanostatique. Ces images ont été obtenues en mode tapping au point de départ (*avant cyclage*), à la fin de la 1^{ère} décharge et à la fin de la 1^{ère} charge. La valeur du paramètre R_q est reportée directement sur l'image correspondante.

Contrairement au cas des couches minces de CuO élaborées à TA, la formation de larges nodules de forme sphérique (~ 400 nm de diamètre) n'est pas observée à la surface de ces couches minces à la fin de la première décharge. Nous pouvons donc supposer que l'évolution de la morphologie au cours de la première décharge est influencée par la morphologie initiale de la couche mince. Rappelons que la couche mince élaborée à 350°C est plus dense et possède une surface plus rugueuse avec des têtes de colonne bien plus facettées comparée à la couche mince préparée à TA. Les caractéristiques de la surface du matériau en contact avec l'électrolyte sont donc différentes (en termes de surface spécifique, de mouillabilité, de sites de surface (nucléation)...) suivant la couche mince considérée (TA ou 350°C) ce qui pourrait expliquer la formation d'un dépôt de morphologie différente à la surface de l'électrode durant la première décharge.

Après une charge effectuée jusqu'au potentiel de 3,5 V, la rugosité de la surface de la couche mince a fortement évoluée, la valeur du paramètre R_q ayant augmenté de 29,1 nm à 78,8 nm. En effet, nous notons une forte inhomogénéité de la surface avec la présence de régions relativement planes composées d'agrégats de petite taille et la présence d'agrégats volumineux qui semblent résulter de l'agglomération de petits grains. L'apparition de ces agrégats au cours de la première charge pourrait être expliquée par une « réorganisation » de la matière déposée à la surface de l'électrode, lors de la dissolution partielle de certaines espèces de la couche interfaciale. En effet, ce processus de dissolution a également été envisagé pour expliquer les modifications de composition chimique observées par XPS pour la couche interfaciale entre la fin de la 1^{ère} décharge et de la 1^{ère} charge.

La figure 4-6 présente les images AFM topographiques $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des couches minces de CuO (élaborées à 350°C) cyclées jusqu'au 5^{ème} et 20^{ème} cycle.

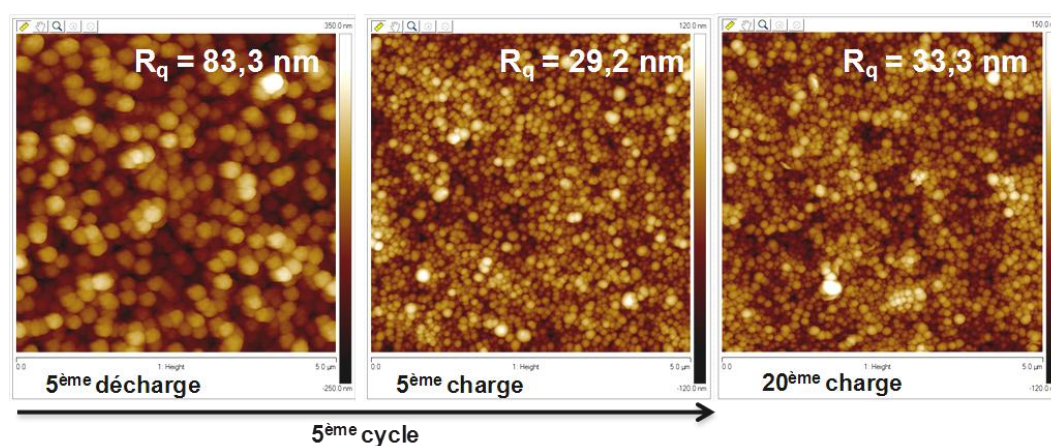


Figure 4-6 : Images AFM 2D (scans de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la surface des couches minces de CuO à différents stades du cyclage galvanostatique. Ces images ont été obtenues en mode tapping à la fin de la 5^{ème} décharge, à la fin de la 5^{ème} charge et à la fin de la 20^{ème} charge. La valeur du paramètre R_q est reportée directement sur l'image correspondante.

A la fin de la cinquième décharge (figure 4-6), nous observons la présence de nombreuses particules de forme arrondie, leur diamètre moyen (333,0 nm) étant largement supérieur à la taille des grains facettés initiaux (≤ 100 nm). Ces particules sont connectées les unes et autres à la surface de l'électrode et forment un dépôt rugueux caractérisé par une valeur de R_q égale à 83,3 nm. Ces nodules peuvent être caractérisés précisément par leur diamètre moyen ($L_{\text{nodule}} = 333,0$ nm) et leur hauteur moyenne ($H_{\text{nodule}} = 162,8$ nm) déterminés à partir des 40 mesures effectuées sur des sections de l'image AFM. Une morphologie de surface similaire a été observée à la fin de la décharge des couches minces de CuO élaborées à TA (étude de la 1^{ère} et de la 2^{ème} décharge) et nous avons proposé que la formation de ces larges particules « sphériques » résultait

de l'agglomération de nanograins de matière amorphe (produits de dégradation de l'électrolyte liquide) formés à la surface de l'électrode au cours de la décharge. Une forte évolution de la morphologie est donc constatée entre la première et la cinquième décharge des couches minces de CuO préparées à 350°C, celle-ci étant difficile à expliquer sur la base des résultats XPS et AFM obtenus (une étude plus approfondie des 5 premiers cycles apparaît nécessaire).

Les images AFM obtenues en fin de 5^{ème} et de 20^{ème} charge sont comparables (figure 4-6) et révèlent la présence de particules de forme arrondie, leur taille ayant fortement diminuée comparé à la fin de la 5^{ème} décharge. Par conséquent, le dépôt est moins rugueux (R_q est de l'ordre de 30 nm) et il semblerait que la matière amorphe, composée des produits de dégradation de l'électrolyte (Li_2CO_3 majoritaire d'après les analyses par XPS), épouse la forme des grains facettés initiaux (figure 4-7). En effet, la taille des nodules observés en fin de 5^{ème} charge ($L_{\text{nodule}} = 129,8 \text{ nm}$, $H_{\text{nodule}} = 48,7 \text{ nm}$) et de 20^{ème} charge ($L_{\text{nodule}} = 123,9 \text{ nm}$, $H_{\text{nodule}} = 44,6 \text{ nm}$) est de l'ordre de celle des grains initialement présents à la surface de la couche mince (point de départ : grains $\leq 100 \text{ nm}$). La diminution de la taille des nodules entre la fin de la 5^{ème} décharge et de la 5^{ème} charge résulte *a priori* de la dissolution d'une partie des espèces de la couche de passivation. Ces analyses AFM démontrent également une stabilité importante au niveau de la morphologie de la surface des couches minces après les 5 premiers cycles, aucune évolution n'étant observée entre la 5^{ème} et la 20^{ème} charge (figure 4-6). Enfin, aucune fissuration des couches minces élaborées à 350°C n'a été mise en évidence au cours de leur cyclage sur une vingtaine de cycles, tandis qu'une détérioration de plus en plus importante avait été clairement montrée à partir des analyses AFM réalisées sur les couches minces plus poreuses (préparées à TA).

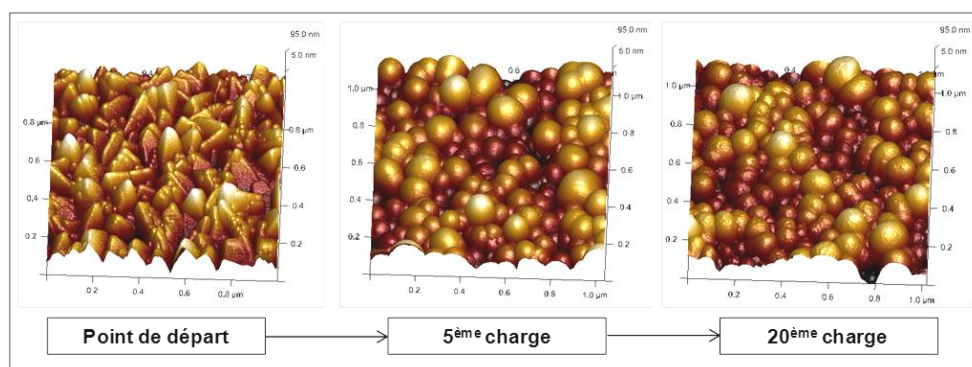


Figure 4-7 : Images AFM 3D (scans de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, même échelle en z pour les trois images) de la surface des couches minces de CuO à différents stades du cyclage galvanostatique. Ces images ont été obtenues en mode tapping au point de départ (*avant cyclage*), à la fin de la 5^{ème} charge et à la fin de la 20^{ème} charge.

4. Conclusion

Au terme de cette étude sur les couches interfaciales électrode CuO/électrolyte liquide (1 M LiPF₆ dans EC : PC : DMC (1 : 1 : 3 en volume) et 2 wt.% d'additif VC), des caractéristiques communes et des différences ont pu être dégagées selon la morphologie des couches minces de CuO élaborées (poreuse (TA) et dense (350°C)).

1^{ère} décharge. Ce travail a mis en évidence, pour les deux types de couches minces élaborées, la formation au cours de la première décharge d'une couche interfaciale électrode/électrolyte. Cette couche est essentiellement constituée de carbonate de lithium Li₂CO₃ à la fin de la décharge (0,8 V).

Nous avons également montré que le dépôt d'une grande proportion d'espèces de dégradation de l'électrolyte pouvait être à l'origine de la formation des larges nodules mis en évidence à la surface de la couche mince poreuse dès la fin de la première décharge, ceux-ci étant également observés à la fin de la 5^{ème} décharge de la couche mince dense.

1^{ère} charge. Une décomposition quasi-totale des espèces carbonatées Li₂CO₃ a été clairement mise en évidence au cours de la première charge de la couche mince poreuse, celle-ci s'accompagnant de la disparition des larges nodules. D'après les résultats obtenus, il semblerait que le processus de dépôt/ « dissolution » des espèces de la couche interfaciale puisse être corrélié à la formation/disparition des larges nodules au cours du cycle de décharge/charge.

Au cours du cyclage. Au cours des 20 premiers cycles effectués à partir des couches minces denses, une composition chimique stable de la couche interfaciale a été déterminée, l'espèce Li₂CO₃ étant toujours présente majoritairement à la surface du matériau d'électrode, que ce soit en fin de décharge ou de charge (au 1^{er}, 5^{ème} et 20^{ème} cycle). De plus, une morphologie stable a également été mise en évidence entre la 5^{ème} et la 20^{ème} charge, ces couches minces denses n'ayant subi aucune détérioration.

Dans le cas des couches minces poreuses (TA), bien qu'une dissolution efficace des espèces carbonatées du lithium ait été constatée au cours de la première charge, ce processus devient de moins en moins effectif au cours des cycles induisant la présence d'un dépôt résiduel de plus en plus épais à la surface de l'électrode en fin de charge. De plus, une détérioration progressive des couches minces poreuses (élaborées à TA) avec la formation de fissures de plus en plus profondes et nombreuses au cours du cyclage nous indique qu'elles possèdent une moins bonne tenue mécanique que les couches minces denses (élaborées à 350°C). La déconnexion

électronique de certaines fractions de la matière active et les évolutions chimiques et morphologiques de la couche interfaciale peuvent expliquer la diminution continue de capacité observée pour ces couches minces (chute de capacité égale à 0,3 % par cycle).

Finalement, même si à ce niveau d'analyse beaucoup de choses demeurent encore mal comprises, il semblerait que la stabilité des couches interfaciales et la meilleure tenue mécanique des couches minces plus denses puissent être corrélées à leur meilleure tenue en cyclage, si on établit une comparaison directe avec le comportement des couches minces poreuses.

Références bibliographiques

- [1] P. Verma, P. Maire, and P. Novak, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, 2010.
- [2] K. Xu, "Electrolytes and interphasial chemistry in Li ion devices," *Energies*, vol. 3, no. 1, pp. 135–154, 2010.
- [3] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004.
- [4] X. Zhang, R. Kostecki, T. Richardson, J. Pugh, and P. Ross Jr., "Electrochemical and infrared studies of the reduction of organic carbonates," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 12, pp. A1341–A1345, 2001.
- [5] D. Aurbach and Y. Cohen, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase, Chapter 2*. Imperial College Press, London, 2004.
- [6] E. Peled, "Electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model.," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, pp. 2047–2051, 1979.
- [7] J. Thevenin and R. Muller, "Impedance of lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 134, no. 2, pp. 273–280, 1987.
- [8] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, "Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8, pp. L208–L210, 1997.
- [9] E. Peled and D. Golodnitsky, *Lithium-Ion Batteries: Solid Electrolyte Interphase, Chapter 1*. Imperial College Press, London, 2004.
- [10] N. Takami, T. Ohsaki, and K. Inada, "Impedance of lithium electrodes in LiPF₆-based electrolytes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 7, pp. 1849–1854, 1992.
- [11] D. Aurbach, "Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 89, no. 2, pp. 206–218, 2000.
- [12] S.-P. Kim, A. Duin, and V. Shenoy, "Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8590–8597, 2011.
- [13] A. Chu, J. Josefowicz, and G. Farrington, "Electrochemistry of highly ordered pyrolytic graphite surface film formation observed by atomic force microscopy," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 12, pp. 4161–4169, 1997.
- [14] O. Chusid, Y. Ely, D. Aurbach, M. Babai, and Y. Carmeli, "Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems," *Journal of Power Sources*, vol. 43, no. 1-3 pt 1, pp. 47–64, 1993.
- [15] D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, "Study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 3, pp. 824–832, 1999.
- [16] D. Aurbach, M. Levi, E. Levi, and A. Schechter, "Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 12, pp. 2195–2206, 1997.
- [17] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli, "On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 1, pp. 67–86, 1999.
- [18] S. Sloop, J. Kerr, and K. Kinoshita, "The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 330–337, 2003.
- [19] S. Leroy, *Etude d'interfaces électrode/électrolyte dans des batteries Li-ion: Approche par XPS et AFM*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2006.
- [20] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström, "Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 97, pp. 23–32, 2013.

- [21] L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, and W. Heitz, "Synthetic and thermodynamic investigations in the polymerization of ethylene carbonate," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 191, no. 3, pp. 465–472, 1990.
- [22] D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, and H. Cohen, "X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A comparison with previous studies by fourier transform infrared spectroscopy," *Langmuir*, vol. 12, no. 16, pp. 3991–4007, 1996.
- [23] A. Schechter, D. Aurbach, and H. Cohen, "X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions," *Langmuir*, vol. 15, no. 9, pp. 3334–3342, 1999.
- [24] S. Bhattacharya and A. Alpas, "Micromechanisms of solid electrolyte interphase formation on electrochemically cycled graphite electrodes in lithium-ion cells," *Carbon*, vol. 50, no. 15, pp. 5359–5371, 2012.
- [25] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvere, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, and D. Gonbeau, "Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study," *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 10, pp. 773–781, 2005.
- [26] M. Wachtler, J. Besenhard, and M. Winter, "Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 94, no. 2, pp. 189–193, 2001.
- [27] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, V. Phan, L. Martin, and H. Martinez, "Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 245–252, 2012.
- [28] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, and F. Le Cras, "Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive," *Solid State Ionics*, vol. 215, pp. 36–44, 2012.
- [29] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, "On the origin of the extra electrochemical capacity displayed by MO/Li cells at low potential," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 5, pp. A627–A634, 2002.
- [30] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, and J.-M. Tarascon, "Contribution of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of the electrochemical reactivity of CoO toward lithium," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 1056–1061, 2004.
- [31] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. Palacin, "Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E170–E192, 2010.
- [32] Y. Zeng, L. Li, H. Li, X. Huang, and L. Chen, "TG-MS analysis on thermal decomposable components in the SEI film on Cr₂O₃ powder anode in Li-ion batteries," *Ionics*, vol. 15, no. 1, pp. 91–96, 2009.
- [33] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, and S. Laruelle, "Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 409–421, 2008.
- [34] J.-T. Li, V. Maurice, J. Swiatowska-Mrowiecka, A. Seyeux, S. Zanna, L. Klein, S.-G. Sun, and P. Marcus, "XPS, time-of-flight-SIMS and polarization modulation IRRAS study of Cr₂O₃ thin film materials as anode for lithium ion battery," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3700–3707, 2009.
- [35] J. Zhang, R. Wang, X. Yang, W. Lu, X. Wu, X. Wang, H. Li, and L. Chen, "Direct observation of inhomogeneous solid electrolyte interphase on MnO anode with atomic force microscopy and spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 12, no. 4, pp. 2153–2157, 2012.

CHAPITRE V :
ETUDE THEORIQUE
DES INTERFACES SOLIDE/SOLIDE
DU MATERIAU DE CONVERSION CuO

Dans le contexte technologique visant à exploiter les matériaux d'électrode dit de conversion dans les batteries lithium-ion, il est primordial de comprendre l'influence de la taille des particules et des interfaces issues de la nanostructuration des matériaux sur leurs performances électrochimiques. Jusqu'alors, très peu d'études se sont penchées sur ce problème des effets surfaciques et interfaciques, pourtant crucial, dans les électrodes nanostructurées. On peut citer le travail de Wagemaker et *al.* [1] sur les matériaux d'insertion (LiFePO_4), ceux de Maier et *al.* [2-5] sur les matériaux de conversion TiO_2 et RuO_2 et ceux de Doublet et *al.* [6, 7] également sur des matériaux de conversion tels que CoO et CoP .

Forts d'une expertise dans le domaine des surfaces grâce au développement du couplage expérience-théorie au sein de l'Equipe Chimie Physique, nous avons choisi de développer une démarche similaire dans le but d'accéder à des informations sur les interfaces (interface solide/solide dans notre cas). Dans le cas des matériaux de conversion, il est particulièrement difficile de caractériser ces interfaces par des méthodes expérimentales, celles-ci étant situées au cœur du matériau d'électrode (c.à.d. dans le volume). Les données thermodynamiques relatives aux interfaces sont également complexes à déterminer expérimentalement. Récemment, Larcher et *al.* [8] ont développé une méthodologie expérimentale permettant d'évaluer les énergies d'interfaces en considérant leur effet sur la force électromotrice d'une cellule électrochimique symétrique. Dans ce système, les deux électrodes contiennent la même poudre mais ont des masses différentes. Ainsi, l'évolution linéaire de la force électromotrice avec la différence de masse entre les deux électrodes permet de déterminer les énergies d'interfaces solide/électrolyte et solide/solide, en fonction de l'électrolyte utilisé et du matériau testé (effet de la structure (polymorphes), de la morphologie et de la texture des particules). Dans le cas des matériaux de conversion, il faut également considérer les caractères polycristallins et multiphasiques qui compliquent l'extraction de grandeurs caractéristiques des interfaces en général et d'une seule en particulier.

Dans ce contexte, l'utilisation de méthodes quantiques qui permettent d'appréhender le concept même de la liaison chimique apparaît particulièrement adaptée pour réaliser la caractérisation de chacune des interfaces formées au sein des matériaux de conversion, la détermination de la nature chimique des phases en présence étant effectuée au préalable par voie expérimentale

en différents points du cyclage électrochimique (cf. chapitre 3). L'objet de ce chapitre est de proposer une méthodologie permettant de caractériser les interfaces solide/solide à l'échelle atomique entre les différentes phases électrochimiquement actives afin de mieux appréhender leurs effets dans les matériaux de conversion. En effet, lorsque l'aire interfaciale devient importante, les propriétés spécifiques des interfaces solide/solide influencent fortement les propriétés du matériau d'électrode composite comme sa texture et sa morphologie, mais également ses propriétés électroniques, thermodynamiques, cinétiques (phénomènes de diffusion), ...

L'approche théorique que nous proposons fait intervenir plusieurs étapes pour modéliser les interfaces solide/solide et calculer les grandeurs énergétiques qui les caractérisent, quelle que soit la composition chimique du système interfacial A/B (stœchiométrique ou non). Dans la première partie de ce chapitre, différentes notions employées couramment pour décrire les interfaces solide/solide d'un point de vue structural seront définies. Les différents types de systèmes A/B seront ensuite présentés ainsi que les grandeurs énergétiques qui leur sont associées. Dans une seconde partie, les résultats issus de la modélisation des différentes phases massives détectées par XPS au cours du cyclage électrochimique d'une électrode de CuO seront présentés pour les matériaux CuO, Cu₂O, Cu, Li₂O₂ et Li₂O. En effet, une bonne description des propriétés des phases massives à partir des méthodes de calculs périodiques DFT (*Density Functional Theory*) choisies s'avère cruciale pour valider les conditions de calcul (hamiltonien, base, pavage de la zone de Brillouin) qui seront adoptées pour l'étude de systèmes A/B complexes. De plus, une étude thermodynamique sera réalisée dans le but de déterminer les conditions oxydantes/réductrices permettant la coexistence des différentes phases massives dans un état d'équilibre et donc la formation des différents systèmes A/B. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la modélisation de systèmes A/B réalisée pour toutes les interfaces solide/solide susceptibles de se former au cours de la réaction de conversion de CuO. La méthodologie mise en œuvre pour construire les modèles d'interface sera détaillée ainsi que l'approche thermodynamique retenue dans le cadre de ce travail pour pouvoir comparer la stabilité relative des interfaces de composition chimique variable. Ainsi, une comparaison des grandeurs énergétiques calculées (tension d'interface, énergie d'adhésion, ...) pour les différentes interfaces les plus stables nous permettra de proposer une texturation et une nano-structuration probable du matériau de conversion au cours du cyclage.

1. Généralités sur les interfaces et les grandeurs thermodynamiques associées

1.1. Description des caractéristiques d'une interface

Une interface solide/solide désigne une interface interne au matériau cristallisé, qu'il s'agisse d'une jonction de type A/A (joint de grains) ou A/B en fonction de la nature des phases en présence. Dans cette étude théorique, les interfaces solide/solide correspondent à des jonctions de type A/B où A et B désignent deux matériaux cristallisés différents.

Plus précisément, une interface solide/solide est décrite comme l'interaction entre deux surfaces d'orientations cristallographiques données. Cette interaction entre les deux phases A et B se traduit microscopiquement par des environnements chimiques différents de ceux présents dans les phases massives pour les atomes situés à l'interface. La modification des environnements chimiques peut conduire au niveau de l'interface à des réorganisations structurales complexes liées non seulement à l'adaptation de la contrainte mécanique qui découle de l'association de deux surfaces ayant des caractéristiques cristallographiques très différentes (structure, symétrie, réseau, ...) mais également à la création de liaisons chimiques [9].

En fonction des caractéristiques cristallographiques de chacune des surfaces, l'interface A/B qui résulte de leur assemblage peut être commensurable et cohérente, commensurable et incohérente ou incommensurable.

- **Interface commensurable ou incommensurable**

Lorsqu'une interface est commensurable, une cellule unité bidimensionnelle et commune aux deux phases A et B existe et permet de décrire la structure périodique du système dans le plan de l'interface. Au contraire, si la structure atomique est non-périodique pour le solide cristallin A/B, l'interface est dite incommensurable. Pour formuler le critère de commensurabilité, il est nécessaire de définir deux réseaux de Bravais plans pour chaque système A et B à partir des vecteurs (\vec{a}_1, \vec{a}_2) et (\vec{b}_1, \vec{b}_2) . Ces deux réseaux de Bravais sont commensurables (figure 5-1) si ils ont, après une rotation d'angle θ , une infinité de nœuds en commun et si les aires de leurs cellules unités, notées $\mathcal{A}(A)$ et $\mathcal{A}(B)$, sont compatibles, c'est-à-dire vérifient la relation: $n \cdot \mathcal{A}(A) = m \cdot \mathcal{A}(B)$ (n et m sont des entiers positifs).

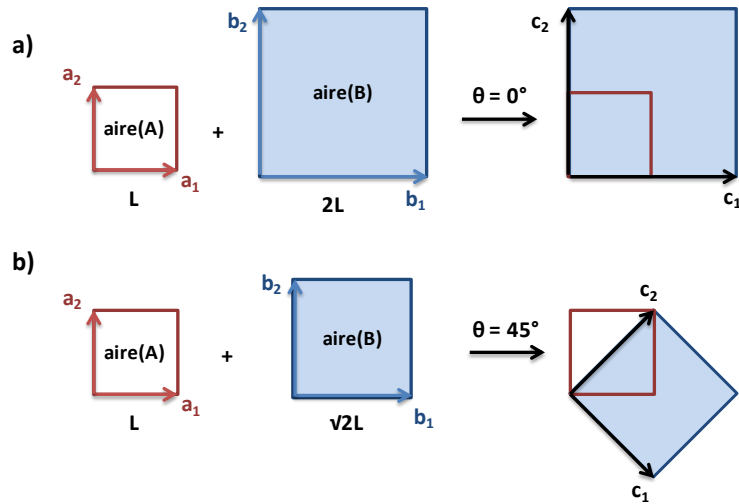


Figure 5-1 : exemples illustrant la formation d'une interface commensurable à partir des deux réseaux de Bravais plans définis par les vecteurs (\vec{a}_1, \vec{a}_2) et (\vec{b}_1, \vec{b}_2) . Les vecteurs (\vec{c}_1, \vec{c}_2) permettent de définir la cellule unité commune aux deux phases A et B [9].

- **Interface cohérente ou incohérente**

Une interface cohérente entre deux phases présente une continuité des plans et des lignes d'atomes à travers l'interface, c'est-à-dire que la structure atomique de l'interface est caractérisée par une correspondance atome-par-atome (figure 5-2a). Si cette coïncidence atomique n'est pas observée, l'interface est qualifiée d'incohérente (figure 5-2b).

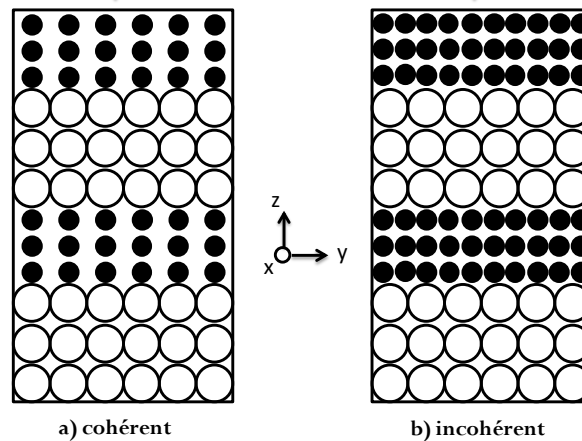


Figure 5-2 : représentation schématique d'interfaces (a) cohérente et (b) incohérente [9].

- **Définition des différents types de système A/B :**

Nous pouvons distinguer trois types d'interface solide/solide (figure 5-3), nommés 'bulk' (a), 'semi-bulk' (b) et 'thin film' (c) [9], en fonction de la manière dont l'interface est enrobée ou non dans un matériau massif de part et d'autre de la zone de jonction, les effets induits par les contraintes interfaciales étant fondamentalement différents pour ces trois types de système.

Dans le cas du système 'Bulk' (Figure 5-3a), l'interface se situe entre deux cristaux d'orientations cristallographiques bien définies et seule une très faible fraction des atomes appartient à cette région (de l'ordre de 1 atome sur 10^{10} [9]). Pour un tel système, les paramètres de maille dans la zone de jonction A/B (zone nommée 'interface region 1 and 2') sont complètement gouvernés par ceux des matériaux massifs environnants. Les contraintes qui résultent du désordre structural présent dans la région interfaciale ne peuvent donc pas être relaxées par des modifications des paramètres de maille mais par une possible reconstruction et/ou redistribution des espèces chimiques (ségrégation) à l'interface.

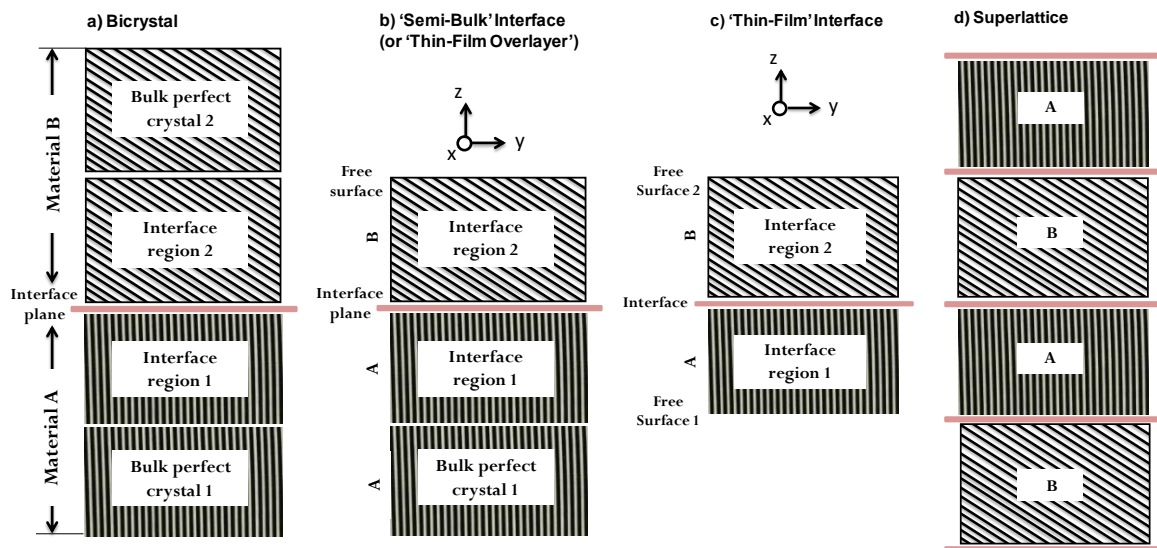


Figure 5-3 : Définition de trois systèmes A/B différents. (a) Cas d'une interface interne au matériau massif composé de deux cristaux de type 'bulk', (b) cas d'une interface nommée 'Semi-Bulk', celle-ci étant située entre un substrat A (matériau massif) et un film mince B, et (c) cas d'une interface de type 'Thin film' pour une jonction entre un film mince A et un film mince B. (d) Représentation schématique d'un super-réseau de films minces, ce dernier étant obtenu en répétant périodiquement le système (c) dans la direction z.

Dans le cas d'un système A/B constitué d'un empilement de deux couches minces non-supportées (nommé 'Thin-Film Interface', figure 5-3c), une fraction importante des atomes appartient à la région dite « interfaciale » (fonction de l'épaisseur des couches minces) et les contraintes proviennent des deux surfaces ainsi que de l'interface entre les deux couches. La répétition périodique de ce système dans la direction z génère un super-réseau de couches minces (système multi-couches) qui subit uniquement les contraintes relatives à l'interface A/B (figure 5-3d). Ces deux derniers systèmes (Figures 5-3c et d), composés de films minces, vont pouvoir ajuster leurs paramètres de maille afin de minimiser les différentes contraintes interfaciales. Dans ce cas, la formation d'une interface cohérente est favorisée même si les caractéristiques cristallographiques (réseau de Bravais, propriétés de symétrie, paramètres de maille) des deux

phases massives A et B sont différentes dans le plan de l'interface (c.à.d. qu'il existe un *mismatch* entre les phases). Cependant, du fait de l'énergie élastique emmagasinée dans le système interfacial A/B cohérent (cette énergie provenant de la déformation des composés A et B), ce dernier ne peut être formé que pour des *mismatch* et des épaisseurs de films minces relativement faibles.

Enfin, le système nommé '*semi-bulk*' (figure 5-3b) est constitué d'un film mince B déposé sur un substrat rigide A. Le substrat étant associé à une phase massive, ses paramètres de maille ne sont pas perturbés par la présence de la couche mince déposée à sa surface. Au contraire, la couche mince peut *a priori* être contrainte et voir ses paramètres de maille modifiés par rapport à ses paramètres intrinsèques pour former une interface cohérente ou commensurable. Dans ce cas, le substrat A impose sa structure géométrique à la phase solide B (couche mince).

Dans un polycristal constitué de grains de l'ordre du micromètre, la structure des interfaces individuelles est similaire à celle d'un système de type '*bulk*' (Figure 5-3a). Au contraire, si la taille des grains devient très petite, typiquement de l'ordre du nanomètre, les propriétés des interfaces présentes au sein du matériau nanocrystallin (ou nanocomposite si des phases différentes coexistent) sont plus proches de celles des systèmes de type '*Thin Film*' (Figures 5-3c et d). Dans les chapitres précédents, nous avons vu que le cyclage électrochimique des matériaux de conversion MX_y , employés en tant qu'électrode dans les batteries lithium-ion, conduit à la formation d'un matériau nanocomposite composé de particules métalliques M^0 de quelques nanomètres de diamètre enrobées dans une phase lithiée Li_nX . Nous pouvons donc supposer que les propriétés des interfaces mises en jeu dans ce type de matériaux nanocomposites sont assez proches de celles du système '*Thin Film*'.

1.2. Thermodynamique des interfaces

L'objectif de cette étude thermodynamique est de caractériser l'ensemble des interfaces A/B susceptibles de se former lors du cyclage du matériau de conversion CuO, d'un point de vue énergétique, étape fondamentale si on souhaite améliorer la compréhension de ce matériau nanocomposite en termes de texturation et de nanostructuration. La stratégie que nous proposons de mettre en œuvre nécessite le calcul de deux grandeurs énergétiques caractéristiques des interfaces A/B et s'articule en deux étapes principales.

- 1^{ère} étape : la détermination de l'interface A/B la plus stable pour un couple de phases {A, B} donné passe par le calcul de la tension d'interface, notée γ , en fonction de la composition chimique du système interfacial A/B. En effet, la formation des interfaces

les plus stables permet de minimiser l'énergie du système global multiphasé (matériau de conversion). L'établissement d'une hiérarchie énergétique (comparaison des valeurs de tensions d'interface calculées) de l'ensemble des interfaces solide/solide générées au cours du cyclage électrochimique du matériau CuO nous permettra alors de proposer une texturation (agencement spatial des différentes phases dans le volume du matériau de conversion) probable du matériau de conversion, cette texturation devant minimiser l'énergie du système multiphasé.

- 2^{ème} étape : la détermination des propriétés de mouillabilité d'une phase solide A par une phase solide B (et inversement) passe par le calcul de l'énergie d'adhésion de l'interface A/B, notée $W_{A/B}$. Cette énergie nous permet alors de définir si le mélange des phases solides A et B est favorable ou défavorable au sein du matériau d'électrode, conditionnant ainsi sa nanostructuration.

Cette partie générale sur la thermodynamique des interfaces commencera par une définition rigoureuse de la tension d'interface γ , cette grandeur thermodynamique étant exploitée tout au long de ce chapitre 5. L'approche mise en œuvre pour la calculer sera également décrite. Dans un second temps, la définition de l'énergie d'adhésion sera présentée ainsi que le raisonnement établi dans le but de discuter autour de la nanostructuration du matériau de conversion.

1.2.1. Tension d'interface : définition et approche calculatoire

- **Expressions thermodynamiques : définition de la tension d'interface**

Dans le cadre de ces travaux, nous allons considérer des systèmes A/B caractérisés par des compositions chimiques variables au niveau de l'interface (plus ou moins riche en élément i, ce qui peut induire un écart à la stœchiométrie vis-à-vis des phases A et B constitutives). De ce fait, la formation de l'interface A/B à partir des phases A et B ne se fait pas toujours à nombre de particules constant. Il est donc nécessaire de se placer dans un ensemble grand canonique, cet ensemble permettant de traduire le comportement statistique à l'équilibre d'un système macroscopique ou microscopique qui échange à la fois de l'énergie et des particules avec un réservoir avec lequel il interagit faiblement. L'élimination de la contrainte imposée par l'ensemble canonique traditionnelle (nombre de particules fixé) permet le traitement de tous les systèmes

A/B (stœchiométrique et non stœchiométriques⁶), les phases massives A et B jouant le rôle de réservoir.

L'équilibre du système A/B en contact avec les réservoirs, à température et pression constantes, est décrit par l'énergie libre de Gibbs : $G = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_m)$ où n est le nombre de moles des différentes espèces et m est le nombre d'espèces présentes dans le système. La différentielle de l'énergie libre est définie par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.1)$$

où le potentiel chimique de l'espèce i est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (5.2)$$

Dans le cas particulier d'un système interfacial de type A/B (Figure 5-4a), nous pouvons décomposer cette différentielle en trois termes différents [10] si nous traitons la région interfaciale comme une très fine couche d'épaisseur Δx_γ :

$$dG = dG^A + dG^B + dG^S \quad (5.3)$$

Avec :

dG^A , le terme associé à la phase massive A ('*Bulk perfect crystal 1*' sur la figure 5-3a),

dG^B , le terme correspondant à la phase massive B ('*Bulk perfect crystal 2*' sur la figure 5-3a),

dG^S , le terme caractérisant la zone de jonction ('*interface region 1 + 2*' sur la figure 5-3a).

Afin de définir la grandeur thermodynamique G^S , J. W. Gibbs fut le premier à proposer une méthode pour modéliser la région interfaciale en partant du principe que les phases A et B sont séparées par une couche dont l'épaisseur tend vers zéro ($\Delta x_\gamma \rightarrow 0$) nommée *Gibbs dividing plane*. Les phases A et B sont supposées conserver leur propriétés '*bulk*' jusqu'à cette surface de séparation et toutes les grandeurs d'excès dues à l'interface ($V^S = 0, U^S, S^S, n_i^S$), qui sont entièrement localisées dans le plan de Gibbs (Figure 5-4b), sont définies à partir de l'expression générale :

$$Y_{excès} = Y_{système\ réel} - Y_{système\ parfait} \quad (5.4)$$

où le système parfait est composé de systèmes '*bulk*' A et B (sans interaction) tandis que le système réel correspond au système interfacial (A+B+S).

⁶ Dans le cas d'un système A/B, dit non-stœchiométrique, le nombre de groupements formulaires de composé A et/ou de composé B ne peut pas être défini.

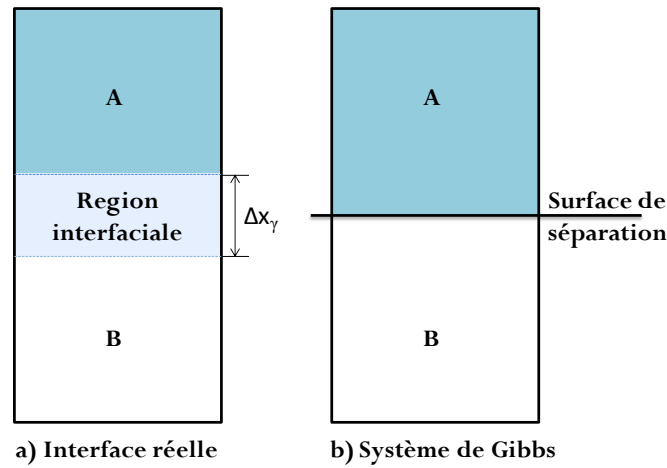


Figure 5-4 : (a) Représentation schématique de la couche de transition interfaciale entre les phases A et B : Δx_γ est l'épaisseur de cette région interfaciale. (b) Représentation d'une interface plane non-réelle entre les phases A et B après le positionnement arbitraire de la surface de séparation de Gibbs.

Nous définissons alors la différentielle de l'énergie libre d'excès dG^S dans le cas d'un processus réversible et d'une interface totalement plane (l'aire interfaciale est notée \mathcal{A}^S), à partir de l'expression suivante [10] :

$$dG^S = V^S dP - S^S dT + \gamma d\mathcal{A}^S + \sum_i \mu_i^S dn_i^S \quad (5.5)$$

$$\text{avec : } \gamma = \left(\frac{\partial G^S}{\partial \mathcal{A}^S} \right)_{P,T,n_i^S} \quad (5.6)$$

La tension d'interface γ caractérise le travail réversible effectué par unité d'aire pour étendre l'interface à T, P et n_i^S constants.

Dans le cas d'un système interfacial A/B à l'équilibre (P, T constantes), nous pouvons écrire l'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce i contenue dans la phase A (n_i^A moles), dans la phase B (n_i^B moles) ainsi que dans la région interfaciale (n_i^S moles), soit :

$$\mu_i^A = \mu_i^B = \mu_i^S = \mu_i \quad (5.7)$$

Ainsi, les propriétés intensives T, P, μ_i sont constantes dans ces conditions et l'expression de l'énergie libre de Gibbs du système A/B s'écrit [10, 11]:

$$G = G^A + G^B + G^S \quad (5.8)$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i^A + \sum_i \mu_i n_i^B + (\gamma \mathcal{A}^S + \sum_i \mu_i n_i^S) \quad (5.9)$$

$$\text{On obtient donc: } G_{P,T} = \sum_i \mu_i n_i + \gamma \mathcal{A}^S \quad (5.10)$$

$$\text{avec : } n_i = n_i^A + n_i^B + n_i^S \quad (5.11)$$

Finalement, le calcul de la tension d'interface γ , caractéristique d'une interface A/B, est donc possible si nous déterminons au préalable l'énergie libre de Gibbs du système A/B ainsi que les potentiels chimiques de chaque espèce i contenue au sein de ce système (cf. Annexe 1).

- **Calcul de la tension d'interface**

La tension d'interface calculée pour le système A/B à l'équilibre, à P et T constantes, peut être assimilée à une énergie d'interface. Elle est exprimée en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ (ou $\text{meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$) et son expression découle de la relation (5.10) :

$$\gamma = \frac{1}{\mathcal{A}^s} (G_{P,T} - \sum_i \mu_i n_i) \quad (5.12)$$

avec :

\mathcal{A}^s , l'aire de la surface de contact entre les phases A et B,

$G_{P,T}$, l'énergie libre de Gibbs du système A/B, à P et T constantes,

n_i , le nombre de moles de l'espèce i contenue dans le système A/B,

μ_i , le potentiel chimique de l'espèce i contenue dans le système A/B, égal à l'énergie libre molaire $G_{m,P,T}(i, A/B)$.

Rappelons que le système A/B est en équilibre chimique avec les phases massives A et B qui jouent le rôle de réservoir. Pour ces phases massives, les énergies libres molaires de Gibbs s'écrivent :

$$G_{m,P,T}(A, bulk) = \sum_{j \in A} x_j^A \mu_j \quad (5.13)$$

$$G_{m,P,T}(B, bulk) = \sum_{j \in B} x_j^B \mu_j \quad (5.14)$$

où x_j^X représente la fraction molaire d'atomes j contenus au sein du composé 'bulk' X et μ_j est le potentiel atomique de l'espèce j .

Dans le cadre de notre étude, A et B pourront être des phases binaires parmi $\{\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}_2\}$ ou la phase cuivre métal. De ce fait, la tension d'interface γ pourra toujours s'écrire comme une fonction affine du potentiel chimique de l'une des espèces j présentes dans le système A/B.

Prenons l'exemple de l'interface $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$, l'expression de la tension d'interface est :

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}} = \frac{1}{\mathcal{A}^s} [G_{P,T}(\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}) - N_{\text{Cu}}\mu_{\text{Cu}} - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}} - N_{\text{Li}}\mu_{\text{Li}}] \quad (5.15)$$

Dans la suite, on ne raisonne plus en nombre de moles n_i mais en nombre d'atomes N_i contenus dans le système A/B.

En tenant compte des relations d'équilibre entre le système $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$ et les phases massives Cu et Li_2O :

$$G_{m,P,T}(\text{Cu}, \text{bulk}) = \mu_{\text{Cu}} \quad (5.16)$$

$$G_{m,P,T}(\text{Li}_2\text{O}, \text{bulk}) = 2\mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{O}} \quad (5.17)$$

où les énergies libres $G_{m,P,T}(X, \text{bulk})$ sont exprimées par groupement formulaire de composé 'bulk' X.

L'expression de la tension d'interface (5.15) devient :

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}} = \frac{1}{\mathcal{A}^S} [G_{P,T}(\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}) - N_{\text{Cu}}G_{m,P,T}(\text{Cu}, \text{bulk}) - N_{\text{O}}G_{m,P,T}(\text{Li}_2\text{O}, \text{bulk}) + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})\mu_{\text{Li}}] \quad (5.18)$$

Dans le but d'accéder à la stabilité relative des interfaces en fonction de la tension de la batterie en circuit électrique ouvert, on introduit la différence de potentiel $\Delta\mu_{\text{Li}}$, égale à $(\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^*)^7$, dans l'expression de la grandeur γ . En effet, cette différence $\Delta\mu_{\text{Li}}$ est particulièrement intéressante car elle est directement reliée à la différence de potentiel V de la batterie (cf. Annexe 1). Il en résulte alors l'expression suivante :

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}} = \frac{1}{\mathcal{A}^S} \{ [G_{P,T}(\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}) - N_{\text{Cu}}G_{m,P,T}(\text{Cu}, \text{bulk}) - N_{\text{O}}G_{m,P,T}(\text{Li}_2\text{O}, \text{bulk}) + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})G_{m,P,T}(\text{Li}, \text{bulk})] + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})\Delta\mu_{\text{Li}} \} \quad (5.19)$$

Finalement, le terme constant (première partie de l'expression de γ entre crochets) correspond à une différence d'énergie libre $\Delta G_{P,T}$, qui dans la pratique, est souvent assimilée à la variation de l'énergie interne correspondante ΔE si on néglige les contributions volumiques ($P \cdot \Delta V$) et entropiques ($T \cdot \Delta S$), soit :

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta E + P \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S \approx \Delta E \quad (5.20)$$

Cette approximation est, en général, valable pour les phases condensées et ordonnées. La contribution volumique de l'ordre de 10^{-5} eV est, en effet, négligeable devant le terme d'énergie interne de l'ordre de quelques électron-volts. La contribution entropique qui est du

⁷ μ_{Li}^* est le potentiel chimique de l'élément Li contenu dans le corps pur de référence (= lithium métal), soit $G_{m,P,T}^*(\text{Li})$.

même ordre de grandeur que la contribution vibrationnelle à l'énergie thermique ($3/2k_B T$) peut quant à elle devenir non négligeable aux hautes températures (~ 40 meV à $T = 300$ K). Cette approximation est toutefois régulièrement utilisée pour évaluer des tensions de surface et d'interface en utilisant des méthodes quantiques [12-14]. Dans le cadre de ce travail, les énergies libres de Gibbs seront donc approchées par les valeurs d'énergie interne calculées pour les différents systèmes périodiques (dans la limite de solides parfaits infinis) à $T = 0$ K à partir des méthodes DFT ou DFT+U présentées brièvement dans la partie 2.1. En effet, les valeurs extraites d'un calcul *ab-initio* correspondent à une température nulle. Notons que les différences de capacités calorifiques qui permettraient d'introduire l'effet de température sont relativement faibles entre les phases solides, expliquant ainsi le bon accord entre les valeurs calculées $\Delta E_{T=0K}$ et les valeurs expérimentales $\Delta H_{T=298K}$, avec des écarts typiquement inférieurs à 0,03 eV/atome [15].

Dans l'exemple de l'interface $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$, le calcul de la tension d'interface se ramène donc à :

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}} = \frac{1}{\mathcal{A}^S} \{ [E_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}}^i - N_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^b - N_{\text{O}} E_{\text{Li}_2\text{O}}^b + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) E_{\text{Li}}^b] + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) \Delta\mu_{\text{Li}} \} \quad (5.21)$$

La même démarche a été suivie pour déterminer les expressions de tension d'interface γ associées aux différentes interfaces A/B étudiées. Comme nous venons de le voir, cette grandeur γ est une fonction affine de la variable $\Delta\mu_{\text{Li}}$ qui est reliée à la tension de la batterie V en circuit électrique ouvert (cf. Annexe 1).

1.2.2. Energie d'adhésion

L'énergie d'adhésion compare la stabilité des environnements interfaciés contenus dans le système A/B à celle des environnements surfaciques correspondant dans les systèmes de référence A et B isolés. L'établissement de liaisons chimiques à l'interface A/B est favorable d'un point de vue énergétique dans le cas où le signe de l'énergie d'adhésion $W_{A/B}^{ad}$ définie à partir de l'équation (5.22) est positif.

$$W_{A/B}^{ad} = (\sigma_A + \sigma_B) - \gamma_{A/B} \quad (5.22)$$

où σ_A et σ_B sont les tensions de surface des phases A et B respectivement et $\gamma_{A/B}$ la tension d'interface du système A/B.

La tension de surface σ_X d'un solide (équivalente à une énergie de surface en $J.m^{-2}$) correspond à une tension d'interface dans le cas particulier d'une interface entre un feuillet (*slab*) de composé X et le vide et s'exprime comme suit (même notations que précédemment):

$$\sigma_X = \frac{1}{\mathcal{A}^S} \left(G_{P,T}(X, \text{slab}) - \sum_{i \in X} \mu_i n_i \right) \quad (5.23)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'élément i , appartenant au feuillet de composé X, dans l'ensemble grand canonique (cas de *slab* non-stœchiométriques).

Si nous considérons maintenant le cas d'un agrégat B, qui est déposé ou qui croît sur une surface de A (substrat), sa forme est déterminée par son énergie de surface σ_B mais également par l'énergie de surface du substrat σ_A et l'énergie d'interface $\gamma_{A/B}$ entre les deux systèmes. Dans le cas où le volume de la particule est suffisamment grand pour que la proportion des coins et des arêtes puisse être négligée, la condition d'équilibre de cette particule B sur le substrat A, à volume, température et potentiels chimiques fixés, s'écrit :

$$\delta W = \delta \left[\int \sigma^* d\mathcal{A} \right] = 0 \quad (5.24)$$

L'intégrale est prise sur la surface totale de la particule et l'énergie de surface effective σ^* vaut σ_B au contact avec le vide et $(\gamma_{A/B} - \sigma_A)$ au contact avec le substrat. Trouver la forme de la particule déposée se ramène donc à trouver la forme d'une particule libre ayant une énergie de surface anisotrope effective σ^* . La construction de Wulff donne une solution graphique à ce problème. Dans le cas d'une interface solide/solide entre les phases A et B, nous pouvons distinguer quatre situations qui correspondent respectivement [16] (cf. figure 5-5):

- au non-mouillage : $\gamma_{A/B} - \sigma_A = \sigma_B \rightarrow W_{A/B}^{ad} = 0$ (a),
- au mouillage partiel : $0 < \gamma_{A/B} - \sigma_A < \sigma_B \rightarrow 0 < W_{A/B}^{ad} < \sigma_B$ (b),
- au mouillage partiel : $-\sigma_B < \gamma_{A/B} - \sigma_A < 0 \rightarrow \sigma_B < W_{A/B}^{ad} < 2\sigma_B$ (c), où, par rapport à la construction de Wulff traditionnelle (pour une particule libre), on est amené à considérer une énergie effective σ^* négative,
- au mouillage total : $\gamma_{A/B} - \sigma_A < -\sigma_B \rightarrow 2\sigma_B < W_{A/B}^{ad}$ (d).

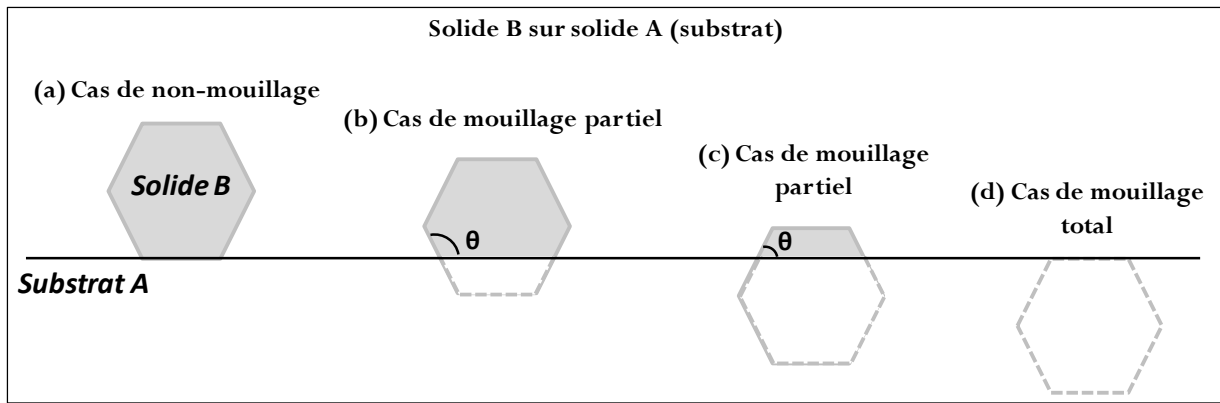


Figure 5-5 : Formes de petites particules solides métalliques sur des surfaces d'oxyde illustrant le cas (a) de non-mouillage, (b) et (c) de mouillage partiel et (d) de mouillage total [16].

L'étude de la mouillabilité d'une phase solide A par une phase solide B (et inversement) permet donc de déterminer si l'aire interfaciale développée entre les phases A et B est susceptible d'être minimisée ou maximisée dans les conditions étudiées. En considérant désormais que l'agrégat B (qui croît) est en équilibre avec les phases solides A et B présentes au sein du matériau, nous pouvons définir deux énergies de surface effectives σ^* , celle de l'agrégat B au contact avec la phase A (σ_1^*) et celle de l'agrégat B au contact avec la phase B (σ_2^*) :

- $\sigma_1^* = \gamma_{A/B} - \sigma_A$
- $\sigma_2^* = \gamma_{B/B} - \sigma_B^{S2} = -\sigma_B^{S2}$. On considère que la jonction B/B entre la surface de l'agrégat B (notée S1) et sa surface complémentaire (notée S2) conduit à la formation d'une phase massive B sans joint de grain ('bulk' parfait) ; la tension interfaciale $\gamma_{B/B}$ est donc nulle.

En retranchant l'énergie de surface de l'agrégat B (σ_B^{S1}), nous obtenons les expressions des énergies d'adhésion $W_{A/B}^{ad}$ et d'auto-adhésion W_B^{ad} au signe près (cf. figure 5-6).

Il en découle alors deux situations possibles :

- $W_B^{ad} < W_{A/B}^{ad}$, l'agrégat B cherche à maximiser sa surface de contact avec la phase A ce qui tend à favoriser le mélange des phases A et B (figure 5-6a).
- $W_B^{ad} > W_{A/B}^{ad}$, l'agrégat B cherche à minimiser sa surface de contact avec la phase A ce qui tend à favoriser la formation de large domaine de phase B (figure 5-6b).

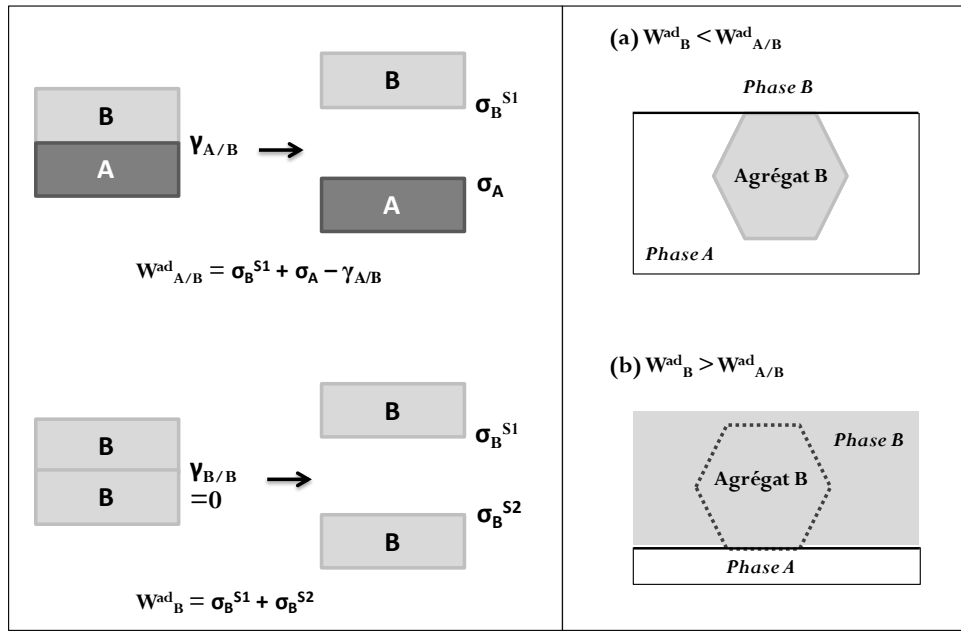


Figure 5-6 : Définition de l'énergie d'adhésion $W_{A/B}^{ad}$ et d'auto-adhésion W_B^{ad} (à gauche). Comportement de l'agrégat B au contact avec la phase A et la phase B (à droite) lorsque son travail d'auto-adhésion W_B^{ad} est inférieur (a) ou supérieur (b) au travail d'adhésion $W_{A/B}^{ad}$.

A partir de ce raisonnement basé sur la comparaison des énergies d'adhésion et d'auto-adhésion, nous pouvons donc prévoir si le mélange de deux phases solides A et B est *a priori* favorable ou défavorable, ce qui influence la (nano)structuration du matériau composite. Pour ce faire, les énergies d'adhésion et d'auto-adhésion peuvent être déterminées à partir des valeurs de tensions de surface et d'interface calculées en s'appuyant sur les équations thermodynamiques présentées précédemment.

2. Modélisation des phases massives

Comme nous l'avons montré expérimentalement dans le chapitre 3, la réaction de conversion de l'oxyde de cuivre (II) correspond à une première réduction de CuO en Cu_2O , cette phase coexistant majoritairement avec une phase lithiée de type Li_2O_2 . L'oxyde intermédiaire Cu_2O est ensuite réduit en cuivre métal et la phase lithiée s'enrichit progressivement en Li_2O au cours de la réduction. De plus, nous avons pu observer que la réaction de conversion était partiellement réversible, les phases intermédiaires Cu_2O et Li_2O_2 ayant été détectée en fin de charge après l'extraction d'une partie des ions Li^+ . L'étude théorique des phases massives identifiées par XPS au cours du cyclage électrochimique du matériau de conversion (c.à.d. CuO, Cu_2O , Li_2O_2 , Cu et Li_2O) a donc été effectuée avant d'entreprendre l'étude des interfaces formées entre ces différentes phases afin de valider les conditions de calcul employées pour traiter

chaque phase solide cristallisée. Signalons que la phase lithium métal qui constitue l'électrode négative de la cellule électrochimique Li/CuO a également été modélisée.

2.1. Description des méthodes et formalismes théoriques utilisés

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : *Density Functional Theory*) est aujourd'hui reconnue comme étant une méthode de la chimie quantique particulièrement attractive en termes de coût calculatoire et permet de traiter des systèmes périodiques de taille importante dans le formalisme de Kohn-Sham (de l'ordre de 150-300 atomes par maille élémentaire, comme dans le cas de nos modèles d'interface A/B). Cependant, elle possède également des défauts incontournables qui sont dus, en grande partie, au caractère local ou semi-local des fonctionnelles d'échange-corrélation couramment employées, nommées LDA (*Local Density Approximation*) et GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Il en découle alors deux problèmes majeurs pour ces fonctionnelles, reliés à :

- la self-interaction⁸
- la non prise en compte des effets de la corrélation électronique à longue portée qui se traduit par une inaptitude à reproduire les forces de dispersion.

Dans le cas où le système comporte des électrons fortement localisés, l'erreur de self-interaction devient importante et conduit à une surestimation de la répulsion électronique et à une exagération de la délocalisation des électrons pour compenser cette répulsion. Ainsi, la DFT conventionnelle échoue à reproduire notamment le comportement isolant ou semi-conducteur des oxydes de métaux de transition [17, 18] tels que NiO, CoO, FeO, CuO, ... Ces systèmes dits fortement corrélés⁹ sont donc généralement décrits par un modèle de Hubbard dans lequel les électrons d, fortement localisés, sont sujets à des interactions intrasites quasi-atomiques. La méthode DFT+U s'en inspire et décrit l'interaction entre électrons localisés par un terme empirique de type Hubbard. Dans l'approche proposée par Dudarev et *al.* [19], les deux paramètres U (terme d'interaction coulombienne intra-site) et J (terme d'interaction d'échange) du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective dans le terme noté U_{eff} (avec $U_{\text{eff}} = U - J$).

⁸ L'erreur de self-interaction provient principalement du fait que l'énergie de répulsion de Coulomb $J[\rho]$ n'est pas nulle pour un système à 1 électron et que, contrairement à la méthode Hartree-Fock, elle n'est pas parfaitement compensée par le terme d'échange non-exact du potentiel d'échange-corrélation V_{XC} .

⁹ Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électrons-électrons intrasites sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents.

Dans cette méthode, l'énergie des fonctions mono-électroniques (orbitales de Kohn-Sham) est modifiée en fonction de leur occupation :

$$\varepsilon_{i,\sigma}^{DFT+U} = \varepsilon_{i,\sigma}^{DFT} + U_{eff} \left(\frac{1}{2} - n_{i,\sigma} \right) \quad (5.25)$$

où $n_{i,\sigma}$ est le taux d'occupation d'une orbitale d (entre 0 et 1) par des électrons de spin σ .

Le deuxième terme de l'équation (5.25) abaisse donc l'énergie des orbitales plus que demi-remplies et favorise ainsi la localisation de leurs électrons.

Dans le cas d'un isolant Mott-Hubbard (figure 5-7), l'effet de la correction est d'ouvrir un gap entre les niveaux d occupés et vacants, les états d'occupation fractionnaire étant énergétiquement défavorisés par rapport aux états d'occupation entière 0 et 1.

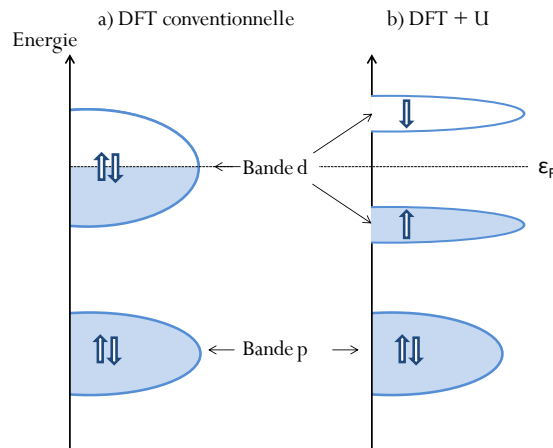


Figure 5-7 : Schéma illustrant l'ouverture d'un gap d'énergie dans les densités d'états pour un isolant de Mott-Hubbard (gap d-d) produit par l'effet de la DFT+U sur des orbitales d partiellement remplies. ε_F indique le niveau de Fermi.

Les calculs présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner [20, 21]. Ce code DFT utilise des bases d'ondes planes pour résoudre les équations de Kohn-Sham avec des conditions aux limites périodiques. Dans le cadre de ces travaux, nous avons travaillé à partir de l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [22] et de la méthode PAW (*Projected Augmented Wave*) [23] basée sur l'approximation des états de cœur gelés¹⁰. Dans le cas particulier des oxydes de cuivre étudiés (CuO et Cu₂O), la mé-

¹⁰ Dans cette stratégie PAW, on considère que les états des électrons de cœur de l'atome isolé ne sont pas modifiés dans un environnement cristallin. Dans cette méthode, la fonction d'onde ψ est formée à partir d'une combinaison linéaire de fonctions de type atomique qui reproduit précisément la fonction d'onde exacte dans les régions proches des noyaux tandis que dans la région interstitielle la fonction d'onde ψ est décrite par une combinaison linéaire de fonctions plus lisses (ondes planes), particulièrement adaptées pour reproduire le comportement de la fonction d'onde exacte dans cette région.

thode PBE+U a été employée, pour les raisons discutées ci-dessus, afin de décrire au mieux l'ensemble de leurs propriétés (propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques). La difficulté de cette méthode réside dans la détermination du paramètre U_{eff} . Ce paramètre peut être extrait de calculs *ab initio* en utilisant des approches calculatoires élaborées de type post Hartree-Fock mais la transférabilité du paramètre n'est pas assurée. Une autre approche plus couramment employée consiste à considérer ce terme comme un paramètre ajustable en exploitant différentes grandeurs cibles mesurées expérimentalement (exploitation de données structurales, spectroscopiques, magnétiques, ...). Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes attachés à vérifier que les valeurs de U_{eff} proposées dans la littérature reproduisaient bien les différentes propriétés des phases massives CuO et Cu₂O dans les conditions de calcul utilisées. Deux valeurs du paramètre U_{eff} sont couramment reportées pour les oxydes de cuivre, à savoir :

- $U_{\text{eff}} = 6,5$ eV initialement proposé par Anisimov et *al.* [17, 24], ces auteurs utilisant le formalisme LDA+U.
- $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV proposé par Wang et *al.* [18] en comparant les énergies d'oxydation calculées à partir du formalisme GGA+U à la valeur expérimentale correspondante (les valeurs de U_{eff} testées par ces auteurs sont comprises dans la gamme [0-6] eV).

Pour valider l'utilisation de ces paramètres, nous avons choisi de tester un ensemble de valeurs de U_{eff} contenues dans la gamme [0-8] eV. Les conditions de calcul utilisées dans la suite de ce chapitre sont reportées dans l'annexe 2.

2.2. Structure des phases massives

2.2.1. L'oxyde de cuivre CuO

L'oxyde de cuivre (II) est un semi-conducteur à température ambiante avec un gap E_g compris dans l'intervalle de valeurs [1,2 – 1,5] eV d'après les résultats issus de différentes mesures expérimentales [25, 26]. A cette température, CuO cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace C_c) caractérisée par les paramètres de maille suivants : $a = 4,6927$ Å, $b = 3,4283$ Å, $c = 5,1370$ Å et $\beta = 99,546^\circ$ [27]. Dans cette structure, les atomes de cuivre sont localisés au centre des plans carrés CuO₄ tandis que les atomes d'oxygène partagent quatre liaisons avec les atomes de cuivre plus proches voisins, situés aux sommets de tétraèdres distordus. En dessous de la température de Néel $T_N = 230$ K, une structure antiferromagnétique (AFM) incommensurable est observée et cette structure devient ensuite commensurable en dessous de

la température $T_L = 213$ K [28]. Du point de vue structural, la maille monoclinique est conservée aux basses températures et seule une faible modification des longueurs de liaisons Cu-O et des angles est observée (très faible modification des paramètres de maille : $a = 4,6893$ Å, $b = 3,4268$ Å, $c = 5,1321$ Å et $\beta = 99,653^\circ$ (à $T = 196$ K) [27]). En dessous de la température T_N , la structure antiferromagnétique de CuO peut être décrite par la supermaille $2 \times 1 \times 2$ d'après des résultats de la littérature [28, 29].

La prise en compte du magnétisme représente un coût calculatoire important car elle nécessite de considérer la maille multiple $2 \times 1 \times 2$ dans laquelle l'arrangement antiferromagnétique le plus stable abaisse la symétrie structurale. Dans cette première approche, nous avons choisi de considérer la configuration magnétique la plus stable pour la maille représentative $1 \times 1 \times 1$ (monoclinique) de CuO, conformément à ce qui est reporté dans certaines études théoriques [30, 31]. Il s'agit de l'arrangement antiferromagnétique représenté sur la figure 5-8.

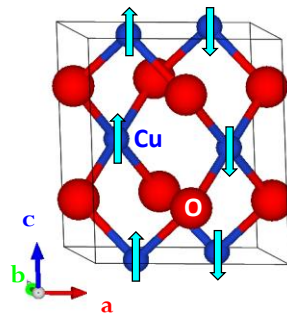


Figure 5-8 : Maille monoclinique de CuO avec l'arrangement antiferromagnétique considéré dans nos calculs. Les flèches sur les atomes de cuivre indiquent leur spin (up ou down).

D'un point de vue théorique, peu d'études dans la littérature reportent des détails structuraux concernant la structure d'équilibre de CuO. Signalons que sa structure est particulièrement complexe à reproduire par le calcul du fait de l'existence de longueurs de liaisons Cu-O différentes au sein de l'entité CuO_4 , allant de 1,886 à 2,041 Å à température ambiante (de 1,907 à 2,019 Å pour $T < T_N$) [27]. Les structures optimisées à partir des fonctionnelles PBE et PBE+U révèlent l'existence de plans carrés CuO_4 faiblement déformés, caractérisés par des distances Cu-O et des angles O-Cu-O en bon accord avec les valeurs expérimentales moyennes [27]. Leur évolution en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} est reportée dans le tableau 5-1. Comme le montre la figure 5-9, les paramètres a , b et c de la maille monoclinique sont obtenus avec des erreurs relatives qui restent acceptables (erreur (en valeur absolue) $< 3\%$) quelle que soit la valeur de U_{eff} comprise dans l'intervalle [0-7] eV. Cependant, nous pouvons noter que l'angle β est fortement sous-estimé en dessous de $U_{\text{eff}} = 3$ eV conduisant à une forte distorsion

de la maille (obtention d'une maille quasi-orthorhombique) par rapport à la maille monoclinique expérimentale. Ces résultats montrent que l'oxyde CuO doit être obligatoirement traité en DFT+U en utilisant un paramètre U_{eff} au moins supérieur à 3 eV, l'erreur relative (en valeur absolue) sur les paramètres de maille a , b , c et β devenant inférieure à 3 % pour une valeur de U_{eff} égale à 6 ou 7 eV.

U_{eff} (eV)	Cu-O (1) (Å)	Cu-O (2) (Å)	O-Cu-O (1) (deg.)	O-Cu-O (2) (deg.)
0	1,961	1,964	83,51	96,49
2	1,957	1,958	83,51	96,49
4	1,953	1,965	84,09	95,91
6	1,951	1,960	84,27	95,73
8	1,949	1,952	84,48	95,52
Exp. (valeurs moy.) [27]	1,959		84,95	95,65

Tableau 5-1: Distances locales Cu-O et angles O-Cu-O des plans carrés CuO_4 contenus dans la maille monoclinique (arrangement antiferromagnétique) totalement relaxée en PBE+U en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} . Les valeurs moyennes concernant la structure expérimentale à basse température ($T = 196$ K) sont données pour comparaison [27].

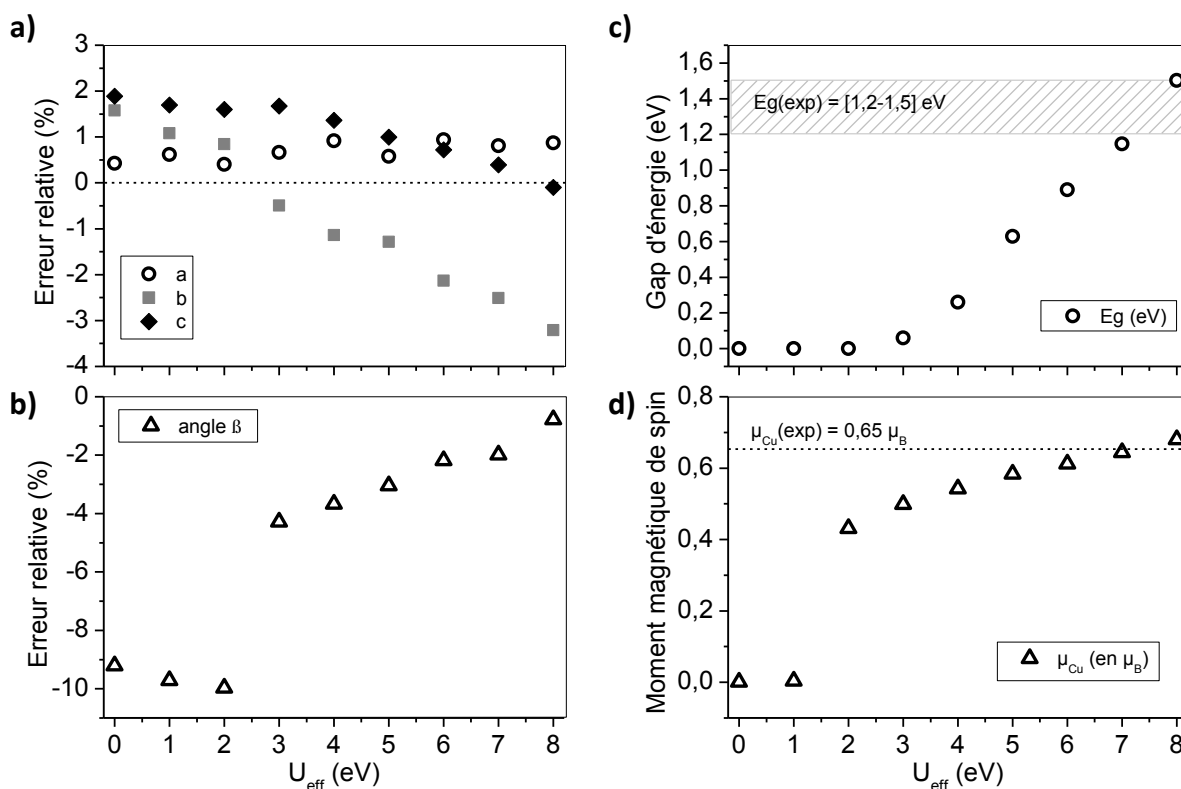


Figure 5-9: (a, b) Erreurs relatives sur les paramètres cristallins a , b , c et β de la maille monoclinique de CuO totalement relaxée en PBE+U (arrangement antiferromagnétique) par rapport aux valeurs expérimentales en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} . (c) Evolution du gap d'énergie E_g déterminée à partir de la courbe de densité d'états de la structure de CuO en fonction de la valeur de U_{eff} . (d) Valeur du moment magnétique de spin sur l'atome Cu, contenu dans la structure de CuO, en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} .

L'analyse des densités d'états de CuO apporte des informations supplémentaires concernant l'effet du paramètre U_{eff} sur les propriétés électroniques. L'utilisation du formalisme PBE+U permet de traduire le caractère semi-conducteur de l'oxyde CuO pour une valeur de U_{eff} supérieure à 3 eV simultanément à la restauration de sa structure monoclinique (structure quasi-orthorhombique pour $U_{\text{eff}} < 3$ eV). En effet, en dessous de cette valeur seuil ($U_{\text{eff}} = 3$ eV), la structure de CuO est métallique puisqu'aucun gap d'énergie n'apparaît dans la bande constituée du mélange des orbitales Cu(3d)-O(2p) entre -2 et 1 eV (niveau de Fermi fixé à 0 eV) et la valeur de E_g est nulle (figure 5-9c et figure 5-10a). Au-delà de $U_{\text{eff}} = 3$ eV, nous pouvons observer une augmentation progressive de la valeur du gap d'énergie E_g avec la valeur de U_{eff} (figure 5-9c) grâce à un abaissement significatif des niveaux de type 3d dans la bande occupée et à une élévation simultanée de ces mêmes niveaux dans la bande de conduction comme illustré sur la figure 5-10 (a-c). Enfin, pour des valeurs élevées du paramètre U_{eff} (comprises entre 7-8 eV) la valeur du gap E_g calculée est cohérente avec les valeurs expérimentales de [1,2-1,5] eV.

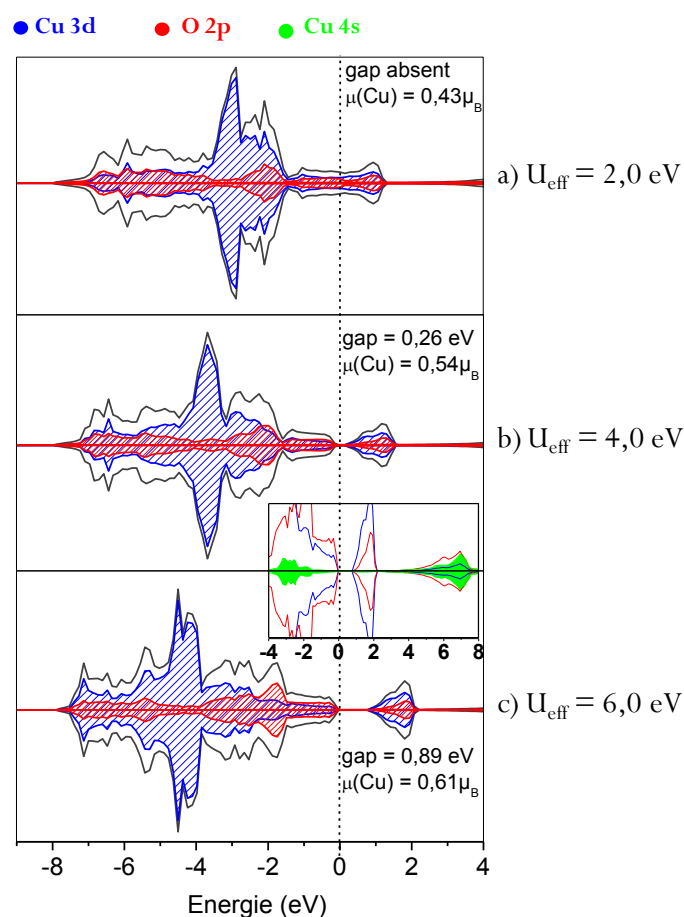


Figure 5-10 : Densité d'états totale (en gris) et densités d'états projetées sur les niveaux atomiques Cu(3d) (en bleu), O(2p) (en rouge) et Cu(4s) (en vert clair) (contribution spin up 'positive' et contribution spin down 'négative') pour la structure antiferromagnétique de CuO, ces densités d'états étant obtenues en utilisant le formalisme PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 2, 4$ et 6 eV. Le niveau de Fermi correspond au zéro d'énergie. L'encadré, représenté en bas à droite, correspond à un grossissement de la figure (c) et permet de localiser les orbitales Cu 4s.

Le moment magnétique de spin sur l'atome Cu ($\mu(\text{Cu})$ en μ_B , reporté sur la figure 5-9d), augmente avec la valeur de U_{eff} grâce à une relocalisation progressive des électrons d. Les valeurs du moment magnétique déterminées pour des valeurs de U_{eff} comprises dans la gamme [6-8] eV sont en bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement pour CuO ($\mu(\text{Cu})_{\text{exp}} = 0,65 \mu_B$ [28]).

Finalement, des résultats satisfaisants ont été obtenus pour l'ensemble des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CuO lorsque la valeur du paramètre U_{eff} est fixée autour de 6-7 eV, ce choix de U_{eff} étant cohérent avec la valeur de 6,5 eV initialement proposée par Anisimov et *al.* [17, 24] et employée par la suite pour réaliser des travaux théoriques sur le matériau CuO [30, 31] (calculs au niveau LDA+U ou GGA+U). Cependant, nous verrons dans la suite de ce travail que cette valeur élevée de U_{eff} ne permet pas d'accéder à des données thermodynamiques en accord avec l'expérience pour les oxydes de cuivre. L'utilisation du paramètre U_{eff} égal à 4,0 eV, proposé par Wang et *al.* [18], se justifie donc dans le cas d'études thermodynamiques.

2.2.2. L'oxyde de cuivre Cu_2O

La structure de l'oxyde de cuivre I, Cu_2O , est caractérisée par un réseau cubique à faces centrées d'atomes de cuivre dans lequel un quart des sites interstitiels tétraédriques est occupé par des atomes d'oxygène ($P_{n\bar{3}m}$, $a_{\text{exp}} = 4,271 \text{ \AA}$ [32]). Comme dans le cas de l'oxyde CuO, il est nécessaire de réaliser un traitement DFT+U pour obtenir une meilleure description des propriétés du matériau Cu_2O [33, 34]. Comme le montre la figure 5-11a, un très bon accord est obtenu entre les paramètres de maille $a_{\text{PBE+U}}$ calculés et le paramètre expérimental a_{exp} pour des valeurs de U_{eff} variant de 0 à 8 eV, avec des erreurs relatives (en valeur absolue) toujours inférieures à 1 %. Nous pouvons constater que la géométrie d'équilibre de Cu_2O est obtenue plus précisément lorsque la valeur de U_{eff} est voisine de 6 eV. L'utilisation de la DFT+U permet également d'ouvrir le gap d'énergie E_g (figure 5-11b et Annexe 3 (courbes de densités d'états)). Contrairement à CuO, un traitement DFT ($U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$) permet de traduire le caractère semi-conducteur de l'oxyde Cu_2O même si la valeur du gap est fortement sous-estimée : une erreur relative de -79 % est déterminée par rapport à la valeur expérimentale E_g^{exp} égale à 2,4 eV [25]. Nous pouvons également remarquer que la valeur de E_g (cf. figure 5-11b) reste bien inférieure à la valeur expérimentale sur toute la gamme de valeurs de U_{eff} testées (erreur relative de -64 % pour $U_{\text{eff}} = 8 \text{ eV}$). Des résultats similaires ont été obtenus en PBE+U par Isseroff et *al.* [35].

Signalons que cet oxyde de cuivre est considéré comme une exception comparé aux autres oxydes de métaux de transition pour lesquels la méthode DFT+U donne généralement une bonne estimation des gaps expérimentaux [18].

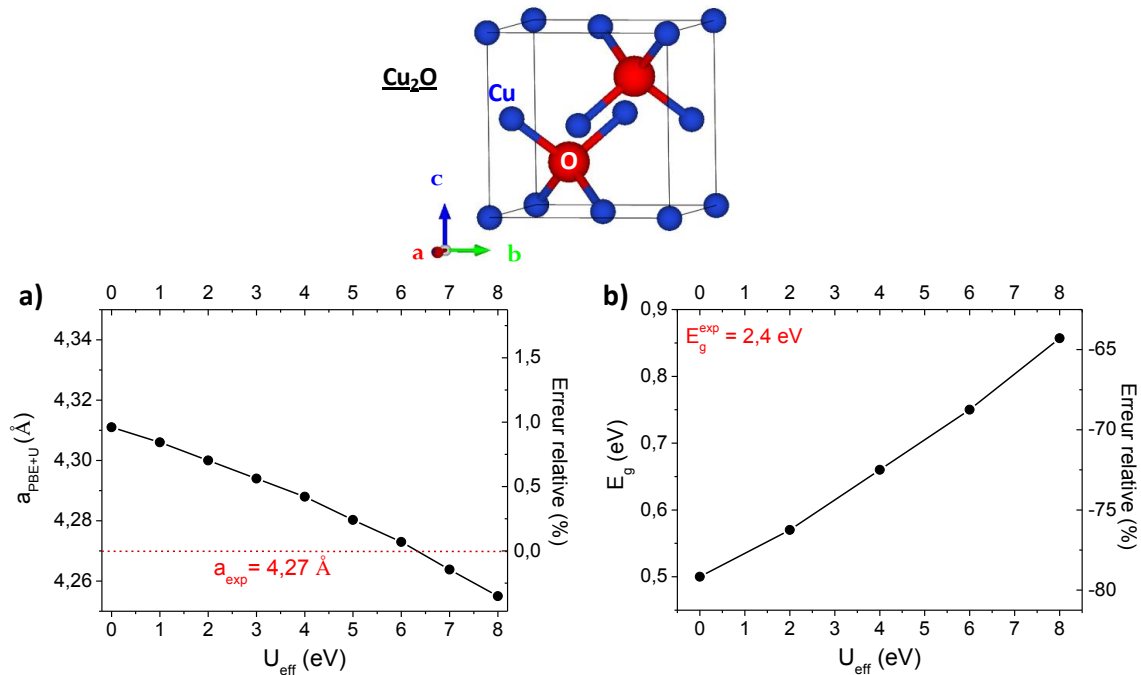


Figure 5-11: La structure de Cu₂O est indiquée en haut. (a) Paramètre cristallin de la maille cubique de Cu₂O totalement relaxée en PBE+U en fonction de la valeur du paramètre U_{eff} . (b) Valeur du gap d'énergie E_g déterminée à partir de la courbe de densité d'états de la structure de Cu₂O obtenue en utilisant le formalisme PBE+U en fonction de la valeur de U_{eff} . Les erreurs relatives sont calculées par rapport à la valeur expérimentale correspondante.

Bilan pour les phases oxydes de cuivre : choix du paramètre U_{eff}

Comme nous avons pu le constater, l'oxyde de cuivre CuO doit impérativement être traité au niveau PBE+U, en sélectionnant une valeur de U_{eff} strictement supérieure à 3 eV, sa structure monoclinique et son caractère semi-conducteur n'étant pas reproduits en dessous de cette valeur seuil. L'ensemble des résultats obtenus à partir de la fonctionnelle PBE+U pour les deux oxydes CuO et Cu₂O étudiés confirment qu'un paramètre U_{eff} de l'ordre de 6-7 eV permet une description satisfaisante de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques, malgré les limites rencontrées vis-à-vis des gaps d'énergie E_g (essentiellement pour l'oxyde Cu₂O), ce qui est cohérent avec des résultats précédents de la littérature. La valeur de U_{eff} égale à 4 eV, proposée par Wang et *al.* [18], est quant à elle moins adaptée au vu de ces premiers résultats. De plus, il est à noter que l'allure des courbes de densité d'états (DOS) est cohérente avec celle des bandes de valence XPS (BV) présentées au chapitre 2, lorsque ces deux oxydes (CuO et Cu₂O) sont traités à partir du formalisme PBE+U avec une valeur de U_{eff} égale à 6-7 eV.

2.2.3. L'oxyde de lithium Li_2O

L'oxyde de lithium adopte à température ambiante la structure antifuorine ($F_{m\bar{3}m}$) caractérisée par un réseau cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène avec une occupation de tous les sites interstitiels tétraédriques par des atomes de lithium (cf. figure 5-12a). La structure obtenue au niveau PBE est légèrement dilatée par rapport à l'expérience ($a_{\text{PBE}} = 4,653 \text{ \AA}$ (longueur de liaison Li-O égale à $2,015 \text{ \AA}$) et $a_{\text{exp}} = 4,619 \text{ \AA}$ [36]). Li_2O est un bon isolant électronique caractérisé par une large bande interdite entre la bande de valence 'O 2p' (forte contribution des orbitales 2p des atomes d'oxygène) et la bande de conduction (contribution des orbitales 2s vacantes des atomes de lithium) (cf. Annexe 3). La structure électronique de Li_2O est qualitativement bien reproduite par nos calculs d'après des résultats expérimentaux et théoriques de la littérature [37-40], même si la largeur de bande interdite est systématiquement sous-estimée par la fonctionnelle GGA, comme attendu ($E_g^{\text{PBE}} = 4,920 \text{ eV}$ comparé à $E_g^{\text{exp}} = 7,0-7,5 \text{ eV}$ [38, 39]).

2.2.4. Le peroxyde de lithium Li_2O_2

La structure cristalline hexagonale du composé Li_2O_2 a été déterminée par Föppl (1957) [41] et a récemment fait l'objet d'une étude complémentaire par Cota et *al.* [42], ces derniers ayant proposé une structure hexagonale de plus grande symétrie sur la base des résultats de Föppl (le nouveau groupe d'espace est $P6_3/mmc$ au lieu de $P\bar{6}$). L'arrangement des atomes dans la structure symétrisée par Cota et *al.* [42] peut être décrit à partir d'un empilement de plans **AcBcAbCbA** (cette notation sera conservée dans la suite de ce chapitre pour la construction des interfaces), où les lettres majuscules sont associées à des plans d'atomes de lithium et les lettres minuscules correspondent à des plans d'atomes d'oxygène. La séquence **BcAbC** forme un arrangement compact, similaire à celui d'une structure cubique faces centrées projetée selon la direction [111], et elle est suivie de la séquence inverse **CbAcB** (figure 5-12b).

La structure obtenue au niveau PBE est légèrement dilatée par rapport à l'expérience ($a_{\text{PBE}} = 3,181 \text{ \AA}$ et $c_{\text{PBE}} = 7,695 \text{ \AA}$ comparé à $a_{\text{exp}} = 3,142 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 7,650 \text{ \AA}$ [41]). Les atomes d'oxygène présents dans cette structure forment des liaisons peroxydes (existence d'ions de type O_2^{2-}), la distance O-O étant égale à $1,551 \text{ \AA}$. Les atomes de lithium sont, pour la moitié d'entre eux, localisés au centre d'un prisme triangulaire formé par six atomes d'oxygène (distance Li-O de $1,993 \text{ \AA}$ (figure 5-12c)) ; l'autre moitié occupe un site octaédrique également formé par six atomes d'oxygène (distance Li-O de $2,166 \text{ \AA}$ (figure 5-12d)).

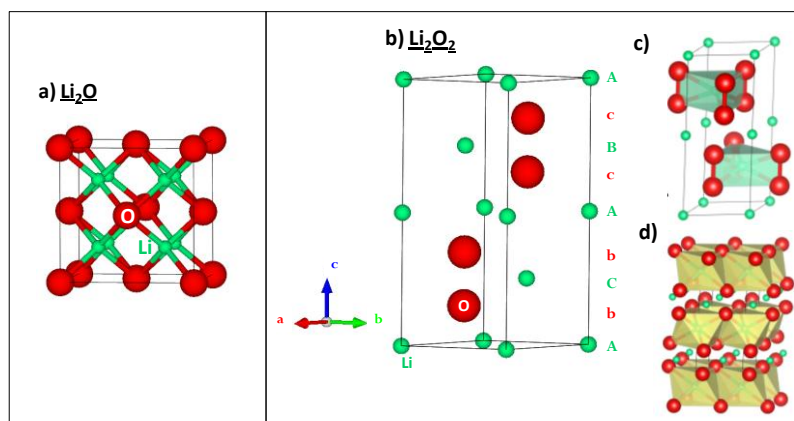


Figure 5-12: (a) Maille cubique de Li_2O et (b) Maille hexagonale de Li_2O_2 totalement relaxées en PBE ; représentation des deux environnements des atomes de lithium présents dans la structure de Li_2O_2 : (c) au centre d'un prisme triangulaire et (d) dans un site octaédrique.

D'après les densités d'états calculées (totale et projetées), la structure électronique de Li_2O_2 (isolant) est qualitativement bien reproduite et un gap d'énergie E_g de 1,92 eV a été calculé (cf. Annexe 3). Signalons que cette valeur de E_g est inférieure à celle déterminée à partir de la fonctionnelle hybride HSE ($E_g^{\text{HSE}} = 4,19$ eV [43]) qui permet généralement une estimation plus précise des valeurs de gap que la fonctionnelle PBE [44]. Cependant, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale de E_g n'est reportée dans la littérature.

2.2.5. Le cuivre métallique

Le cuivre est un métal diamagnétique qui cristallise selon un réseau cubique faces centrées. Nous pouvons noter que la valeur du paramètre de maille calculé est légèrement surestimée ($a_{\text{PBE}} = 3,6360$ Å, distance Cu-Cu = 2,571 Å) par rapport à la valeur expérimentale ($a_{\text{exp}} = 3,6077$ Å [36]). Les résultats montrent également qu'il s'agit d'un système non magnétique, les moments magnétiques locaux des atomes de cuivre étant nuls. Enfin, l'énergie de cohésion¹¹ calculée pour cette phase cuivre métallique (-3,477 eV/atome) est en accord avec la valeur expérimentale de l'ordre de -3,50 eV/atome ($E_{\text{coh}}(\text{exp}) = -3,52$ eV/atome [45]/-3,49 eV/atome [46]).

2.2.6. Le lithium métallique

Le lithium métallique présente différentes structures cristallines d'énergies très voisines ($\Delta E_{\text{max}} \approx 5$ meV) d'après des calculs DFT précédents [40, 47]. Dans cette étude, nous reportons

¹¹ Le logiciel VASP donne l'énergie de la structure E_{tot} par rapport à l'énergie en spin non-polarisé de ces atomes constitutifs. Pour avoir accès à l'énergie de cohésion E_{coh} , il faut donc retrancher l'énergie des atomes en spin polarisé ($E_{\text{spin}}(\text{atome})$).

les résultats obtenus en PBE pour la structure cubique centré ($I_{m\bar{3}m}$), cette dernière étant formée à température ambiante. A basse température, des transformations structurales conduisent à la formation de phases cubique à faces centrées et hexagonale compacte [48]. Le paramètre de maille déterminé pour la structure cubique centré ($a_{\text{PBE}} = 3,431 \text{ \AA}$, distance Li-Li = 2,972 \AA) est légèrement contracté par rapport à la valeur expérimentale ($a_{\text{exp}} = 3,491 \text{ \AA}$ [36]). L'énergie de cohésion calculée est de -1,606 eV par atome de lithium en accord avec la valeur expérimentale de -1,65 eV/atome [49].

Bilan : caractéristiques des phases massives étudiées

La DFT, et en particulier la fonctionnelle PBE, est une méthode qui permet de reproduire correctement les propriétés des phases métalliques (Cu et Li) et des phases lithiées isolantes (Li_2O et Li_2O_2) tandis que l'étude des systèmes Cu_xO ($x = 1$ ou 2) nécessite l'emploi de la méthode DFT+U, la valeur du paramètre U_{eff} optimale devant être extraite au préalable. Le tableau 5-2 regroupe l'ensemble des données issues des calculs réalisés sur les différentes phases massives à partir des formalismes DFT ou DFT+U. Dans le cas des oxydes de cuivre, les deux valeurs du paramètre U_{eff} proposées dans la littérature (à savoir 4,0 et 6,5 eV) seront retenues pour poursuivre cette étude, celles-ci apparaissant plus ou moins « pertinentes » en fonction des propriétés visées.

Phase	Formalisme utilisé	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Charges atomiques de Bader	E_g (eV)
CuO	PBE+U ($U_{\text{eff}}=4 \text{ eV}$)	monoclinique	C_c	$a = 4,732 \text{ \AA}$ $b = 3,388 \text{ \AA}$ $c = 5,202 \text{ \AA}$ $\beta = 95,99^\circ$	$q_{\text{Cu}} = 1,02$ $q_{\text{O}} = -1,02$	0,26 eV
CuO	PBE+U ($U_{\text{eff}}=6,5 \text{ eV}$)	monoclinique	C_c	$a = 4,731 \text{ \AA}$ $b = 3,348 \text{ \AA}$ $c = 5,162 \text{ \AA}$ $\beta = 97,56^\circ$	$q_{\text{Cu}} = 1,05$ $q_{\text{O}} = -1,05$	0,99 eV
Cu_2O	PBE+U ($U_{\text{eff}}=4 \text{ eV}$)	cubique	$P_{n\bar{3}m}$	$a = 4,288 \text{ \AA}$	$q_{\text{Cu}} = 0,50$ $q_{\text{O}} = -1,00$	0,66 eV
Cu_2O	PBE+U ($U_{\text{eff}}=6,5 \text{ eV}$)	cubique	$P_{n\bar{3}m}$	$a = 4,270 \text{ \AA}$	$q_{\text{Cu}} = 0,49$ $q_{\text{O}} = -0,98$	0,80 eV
Cu	PBE	cubique	$F_{m\bar{3}m}$	$a = 3,636 \text{ \AA}$	$q_{\text{Cu}} = 0,0$	-
Li_2O	PBE	cubique	$F_{m\bar{3}m}$	$a = 4,653 \text{ \AA}$	$q_{\text{O}} = -1,70$ $q_{\text{Li}} = 0,85$	4,92 eV
Li_2O_2	PBE	hexagonale	$P6_3/mmc$	$a = 3,181 \text{ \AA}$ $c = 7,695 \text{ \AA}$	$q_{\text{O}} = -0,88$ $q_{\text{Li}} = 0,88$	1,92 eV
Li	PBE	cubique	$I_{m\bar{3}m}$	$a = 3,431 \text{ \AA}$	$q_{\text{Li}} = 0,0$	-

Tableau 5-2 : Caractéristiques cristallographiques et électroniques de l'ensemble des phases massives traitées au niveau PBE ou PBE+U (valeurs de U_{eff} discutées dans le texte).

2.3. Diagramme de phases et grandeurs thermodynamiques calculés pour les phases massives

Nous nous intéressons ici à la réaction de conversion de l'oxyde de cuivre II qui correspond à une réduction de CuO par le lithium en cuivre métal Cu⁰ et Li₂O, les phases Cu₂O et Li₂O₂ étant des intermédiaires de cette réaction. Dans le cas de ce mécanisme complexe, plusieurs transformations conduisent à la coexistence de différentes phases actives électrochimiquement au sein du matériau d'électrode. Il est donc important de définir les gammes de potentiels chimiques qui permettent la coexistence de ces phases actives lorsque l'équilibre est atteint. Pour satisfaire cet objectif, la construction d'un diagramme de phases est effectuée et nécessite le calcul des enthalpies libres de formation des différentes phases d'intérêt.

Dans le cas de composés massifs, l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie libre de formation, s'écrivent :

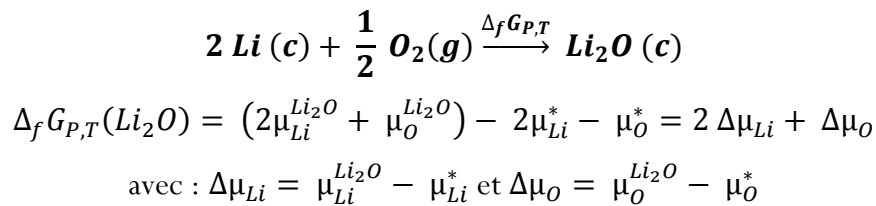
$$G_{P,T}(X, bulk) = \sum_{i \in X} x_i \mu_i \quad (5.26)$$

$$\Delta_f G_{P,T}(X, bulk) = G_{P,T}(X, bulk) - \sum_{X_i} G_{P,T}^*(X_i, corps purs) = \sum_i x_i \Delta \mu_i \quad (5.27)$$

$$\text{avec : } \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^* \quad (5.28)$$

où μ_i et μ_i^* représentent respectivement le potentiel chimique de l'élément i présent dans le composé X formé et dans le corps pur X_i de référence (considéré dans son état standard); x_i correspond au nombre d'atomes i mis en jeu dans la réaction de formation.

Prenons l'exemple de la réaction de formation de la phase Li₂O :



Dans le cas des phases lithiées Li₂O et Li₂O₂, nous pouvons donc définir une relation entre les potentiels chimiques du lithium ($\Delta\mu_{\text{Li}}$) et de l'oxygène ($\Delta\mu_{\text{O}}$), à partir de l'expression de l'enthalpie libre de formation, nous permettant de tracer les droites d'existence de ces phases sur le diagramme de phases (figure 5-13), soit appliqué à Li₂O :

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta_f G_{P,T}(\text{Li}_2\text{O}) - 2\Delta\mu_{\text{Li}} \quad (5.29)$$

Dans le cas des équilibres thermodynamiques entre deux phases (Cu/Cu₂O et Cu₂O/CuO), l'égalité des potentiels chimiques pour chaque élément i ($i = \{O, Cu\}$) est vérifiée et les variables $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_{Cu}$ ne sont pas indépendantes, d'après l'ensemble des quatre égalités suivantes (exemple de l'équilibre Cu₂O/CuO) :

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{Cu}^{Cu_2O} &= \Delta\mu_{Cu}^{CuO} = \Delta\mu_{Cu} = \mu_{Cu} - \mu_{Cu}^* \\ \Delta\mu_O^{Cu_2O} &= \Delta\mu_O^{CuO} = \Delta\mu_O = \mu_O - \mu_O^* \\ \Delta_f G_{P,T}(CuO) &= \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O \\ \Delta_f G_{P,T}(Cu_2O) &= 2 \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O\end{aligned}$$

Ainsi nous en déduisons que l'équilibre Cu₂O/CuO est réalisé pour une unique valeur de $\Delta\mu_O$, soit:

$$\Delta\mu_O = 2 \Delta_f G_{P,T}(CuO) - \Delta_f G_{P,T}(Cu_2O) \quad (5.30)$$

Nous pouvons effectuer le même raisonnement pour l'équilibre des phases Cu/Cu₂O.

Cette démarche permet donc de construire le diagramme de phases $\{O, Li, Cu\}$ en considérant les différentes relations établies pour la différence de potentiel chimique $\Delta\mu_O$, cette dernière pouvant être constante dans le cas des équilibres Cu/Cu₂O et Cu₂O/CuO (exemple de l'équation 5.30) ou fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu_{Li}$ dans le cas de Li₂O et Li₂O₂ (exemple de l'équation 5.29). Finalement, la construction du diagramme de phases requiert uniquement le calcul des enthalpies libres de formation des différentes phases massives. L'approximation $\Delta_f G_{P,T} \approx \Delta_f E_{T=0K}$ sera considérée dans cette étude pour les mêmes raisons qu'établies précédemment (cf. partie 1.2.1) et les valeurs d'énergie interne E des différentes phases massives à $T = 0$ K seront issues de calculs DFT ou DFT+U.

Dans le cas particulier des réactions de formation des oxydes de cuivre Cu_xO ($x = 1$ ou 2), le calcul de l'énergie de formation à partir des énergies des différentes phases massives mises en jeu, qui s'écrit

$$\Delta_f E_{T=0K} = E_{Cu_xO}^{GGA+U} - x E_{Cu}^{GGA} - \frac{1}{2} E_{O_2}^{GGA}$$

pose problème, ces énergies étant issues de formalismes de calcul différents (GGA et GGA+U).

Une approche envisagée par Jain et *al.* [50] pour contourner cette difficulté consiste à ajuster l'énergie de réaction, calculée à partir du mélange des énergies $\{E_{Cu}^{GGA}, E_{O_2}^{GGA}, E_{Cu_xO}^{GGA+U}\}$, en utilisant des données expérimentales (enthalpies de formation issues de l'expérience).

La figure 5-13 présente les diagrammes de phases construits à partir des valeurs d'énergie de formation $\Delta_f E_{T=0K}$ calculées (tableau 5-3). Dans le cas des oxydes de cuivre Cu_xO , les énergies de formation ont été déterminées de différentes manières afin d'étudier l'effet du paramètre U_{eff} :

- $\Delta_f E_{T=0K}(\text{PBE})$ est calculé à partir d'énergies issues de calculs PBE uniquement, afin de conserver un formalisme commun à l'ensemble des phases $\{\text{Cu}, \text{O}_2, \text{Cu}_x\text{O}\}$ mises en jeu dans la réaction. Le traitement de la phase Cu_xO est donc effectué au niveau PBE (ou PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 0$ eV).
- $\Delta_f E_{T=0K}(\text{PBE}/\text{PBE} + U)$ est calculé à partir d'énergies issues de formalismes différents (Cu et O_2 calculés au niveau PBE et Cu_xO calculé au niveau PBE+U), un ajustement de cette énergie de formation étant effectué selon la méthode de Jain et *al.* [50]. Nous avons choisi de déterminer les énergies des phases Cu_xO à partir du formalisme PBE+U en testant les valeurs de 4 et 6 eV pour le paramètre U_{eff} .

Phase	$\Delta_f E_{T=0K}$ (calculée)	$\Delta_f H_{T=0K}^\circ$ (exp.)	$\Delta_f H_{T=298K}^\circ$ (exp.)
Li_2O	-5,985 eV (PBE)	-6,140 eV	-6,198 eV
Li_2O_2	-6,608 eV (PBE)	-	-6,575 eV
CuO	-1,586 eV (PBE)	-1,594 eV	-1,630 eV
	-1,628 eV (PBE+U, $U_{\text{eff}} = 4$ eV)	-1,594 eV	-1,630 eV
	-1,675 eV (PBE+U, $U_{\text{eff}} = 6$ eV)	-1,594 eV	-1,630 eV
Cu_2O	-1,692 eV (PBE)	-1,751 eV	-1,748 eV
	-1,750 eV (PBE+U, $U_{\text{eff}} = 4$ eV)	-1,751 eV	-1,748 eV
	-1,697 eV (PBE+U, $U_{\text{eff}} = 6$ eV)	-1,751 eV	-1,748 eV

Tableau 5-3 : Valeurs d'énergie de formation calculées à $T = 0$ K à partir du formalisme PBE ou à partir du « mélange » des formalismes PBE et PBE+U (dans ce 2^{ème} cas de figure, les valeurs de $\Delta_f E_{T=0K}$ ont été recalées selon la méthode de Jain et *al.* [50]). Pour comparaison, les enthalpies de formation expérimentales $\Delta_f H^\circ$ déterminées à $T = 0$ K et à $T = 298$ K sont reportées, ces données étant issues du *Handbook* de Chimie et Physique [51] et des tables de *NIST-JANAF* [52].

Signalons que l'énergie de la molécule O_2 , considérée dans son état standard (gazeux), est calculée dans l'hypothèse d'une molécule isolée. Cependant, son énergie de liaison est toujours surestimée au niveau GGA et l'énergie de la molécule O_2 , $E_{\text{O}_2}^{\text{GGA}}$, doit donc être corrigée [18, 50, 53]. Pour réaliser cette étude thermodynamique des phases oxydes (Cu_xO , Li_2O) et peroxyde (Li_2O_2) d'intérêt, nous avons choisi de recalculer l'énergie $E_{\text{O}_2}^{\text{GGA}}$ à partir de la méthode reportée dans les travaux de Radin et *al.* [53], ces auteurs ayant également réalisé une étude thermodynamique des phases oxyde Li_2O et peroxyde Li_2O_2 (étude de leurs surfaces). Dans leurs travaux, Radin et *al.* [53] déterminent l'énergie de la molécule O_2 en exploitant l'énergie

de l'atome d'oxygène au niveau GGA ainsi que l'énergie de liaison expérimentale $\Delta E_{liaison}^{exp}(O_2)$ (égale à 5,12 eV [54]) à partir de l'expression suivante:

$$\Delta E_{liaison}^{exp}(O_2) = 2E_O^{GGA} - E_{O_2}^{corrigée} = 2E_O^{GGA} - (E_{O_2}^{GGA} + E^{correc}) \quad (5.31)$$

Ainsi la correction énergétique E^{correc} déduite de l'équation (5.31) s'élève à 0,919 eV par molécule O_2 dans nos conditions de calcul.

Le diagramme de phases obtenu à partir des énergies de formation $\Delta_f E_{T=0K}(PBE/PBE + U)$, déterminées à partir d'énergies PBE+U (U_{eff} égal à 6 eV) pour les phases Cu_xO , est en désaccord avec l'expérience. En effet, le domaine de stabilité de la phase Cu_2O est quasi-inexistant d'après ces calculs (cf. figure 5-13b). Cette valeur de U_{eff} ne permettrait donc pas l'obtention de résultats thermodynamiques satisfaisants pour les oxydes de cuivre, ce qui est directement en accord avec les résultats obtenus par Wang et *al.* [18]. Au contraire, les diagrammes de phases (figure 5-13a) issus de calculs PBE ou de calculs PBE/PBE+U (U_{eff} égal à 4 eV) sont cohérents avec le diagramme de phases expérimental construit à partir des enthalpies libres de formation $\Delta_f G^\circ_{298K}$. D'après ces diagrammes de phases (figure 5-13a), la phase CuO est stable dans une atmosphère oxydante ($\Delta\mu_O > -1,5$ V). Notons que cet oxyde de cuivre CuO coexiste avec la phase lithiée Li_2O_2 pour des tensions comprises entre [3,0-3,3] V et peut également être en équilibre avec les phases Li_2O ou Li_2O_2 , en dessous de 3,0 V, en fonction des conditions plus ou moins oxydantes (cf. Annexe 1 pour la relation entre la tension V de la batterie Li/CuO et la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu_{Li}$). Lorsque l'atmosphère devient de plus en plus réductrice ($\Delta\mu_O$ diminue), la phase Cu_2O puis la phase cuivre métal sont stabilisées et chacune de ces phases peut coexister avec la phase Li_2O ou Li_2O_2 en fonction des conditions imposées par le couple de valeurs $\{\Delta\mu_O, \Delta\mu_{Li}\}$.

Le diagramme de phases $\{Cu, O, Li\}$ permet donc de déterminer les gammes de potentiels chimiques $\{\Delta\mu_O, \Delta\mu_{Li}\}$ pour lesquelles deux phases coexistent. La coexistence de trois phases binaires à l'équilibre thermodynamique n'est possible que pour un seul point du diagramme (c'est-à-dire pour un seul couple de valeurs $\{\Delta\mu_O, \Delta\mu_{Li}\}$). Nous pouvons donc remonter à la valeur du potentiel électrochimique V (*vs* Li^+/Li) pour ces différents équilibres à partir de la figure 5-13a. En comparant les valeurs de potentiel calculées V_{calc} aux potentiels d'équilibre expérimentaux V_{exp} reportés par Bates et *al.* [55], nous pouvons noter un écart raisonnable qui

reste inférieur à 200 mV (tableau 5-4) quelle que soit la méthode employée (emploi du formalisme PBE uniquement ou emploi des formalismes PBE/PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$).

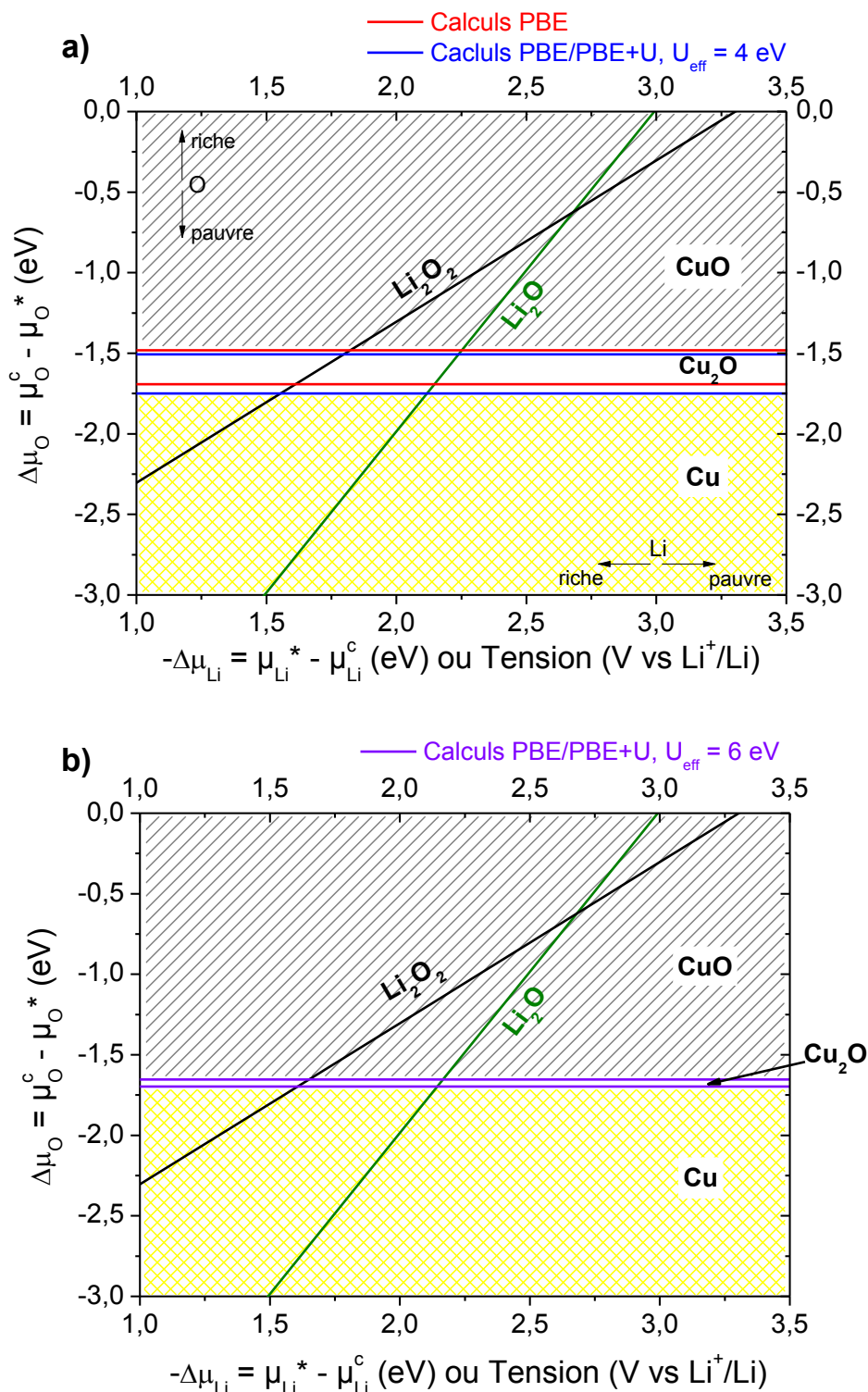


Figure 5-13: Diagrammes de phases {Cu, O, Li} obtenus à partir des valeurs d'énergies de formation calculées $\Delta_f E_{T=0K}(PBE)$ et $\Delta_f E_{T=0K}(PBE/PBE + U)$: les droites associées aux équilibres CuO/Cu₂O et Cu₂O/Cu sont issues de calculs PBE (en rouge (a)), de calculs PBE/PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ (en bleu (a)) et de calculs PBE/PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 6 \text{ eV}$ (en violet (b)).

<i>Equilibre</i>	V_{exp} (V vs Li^+/Li) [55]	$V_{calc.}$ (V vs Li^+/Li) (PBE)	$V_{calc.}$ (V vs Li^+/Li) (PBE/PBE+U, $U_{eff} = 4$ eV)
CuO/Cu ₂ O/Li ₂ O	2,34	2,252	2,239
Cu ₂ O/Cu/Li ₂ O	2,14	2,146	2,117
CuO/Cu ₂ O/Li ₂ O ₂	1,87	1,823	1,797
Cu ₂ O/Cu/Li ₂ O ₂	1,41	1,612	1,554

Tableau 5-4: Valeurs du potentiel électrochimique $V_{calc.}$ (vs Li^+/Li) pour les différents équilibres, celles-ci étant déterminées à partir des diagrammes de phases représentés sur la figure 5-13a et comparées aux potentiels d'équilibre expérimentaux V_{exp} reportés par Bates et *al.* [55]. Les valeurs de potentiels électrochimiques $V_{calc.}$ sont issues de calculs PBE ($V_{calc.}(PBE)$) : conservation d'un formalisme commun à l'ensemble des phases) ou de calculs PBE/PBE+U avec un paramètre U_{eff} fixé à 4 eV, ce dernier permettant l'obtention de résultats thermodynamiques satisfaisants pour les oxydes de cuivre.

Bilan de l'étude thermodynamique des phases massives: construction d'un diagramme d'énergie en lien avec le mécanisme de conversion de CuO

A partir des énergies de formation $\Delta_f E_{T=0K}$, nous avons calculé les énergies de réaction associées aux différents chemins envisagés pour la réaction de conversion de l'oxyde de cuivre CuO (cf. chapitre 3) : celui reporté dans la littérature pour des électrodes « massives » à base de poudre de CuO [56] (chemin (1) : chemin indiqué par les flèches en pointillé rouges sur la figure 5-14a) et celui que nous avons déduit des résultats des analyses XPS menées sur les couches minces de CuO (chemin (2) : chemin indiqué par les flèches noires sur la figure 5-14a).

Un diagramme de stabilité de phases tel que celui présenté sur la figure 5-14b permet de déterminer le chemin qui conduit à la formation des phases massives intermédiaires les plus stables. Pour obtenir ce diagramme, l'enthalpie de formation de phases massives intermédiaires est comparée à l'enthalpie de réaction associée à la conversion directe de l'oxyde CuO en cuivre métal et Li₂O. Ainsi, nous pouvons montrer que le chemin réactionnel (1) conduit à la formation des phases massives intermédiaires les plus stables, à savoir Cu₂O et Li₂O. La phase massive Li₂O₂ ne devrait donc pas être formée au vu de ces premiers résultats thermodynamiques. Cependant, cette approche thermodynamique classique ne tient pas compte de l'effet des interfaces solide/solide formées en grande proportion au sein du matériau de conversion au cours de son cyclage électrochimique. En effet, nous pouvons supposer que le chemin (2) est plus favorable que le chemin (1) dans le cas où la proportion d'interfaces solide/solide est très grande au sein du matériau nanocomposite formé et où les interfaces générées le long de ce chemin présente une stabilité bien plus importante.

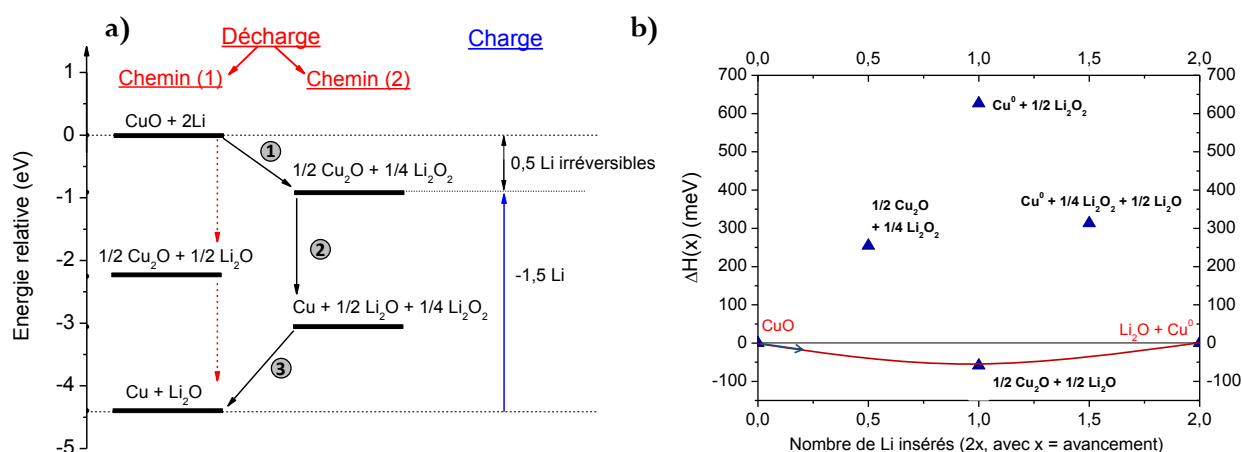


Figure 5-14 : (a) Diagramme d'énergie d'une cellule Li/CuO au cours de la décharge construit en exploitant les valeurs de $\Delta_f E_{T=0K}$ calculées et en considérant les deux chemins réactionnels discutés ci-dessus dans le texte. (b) Diagramme de stabilité de phases intermédiaires par rapport à l'électrode composite $\{xCu^0, xLi_2O, (1-x)CuO\}$ formée lors d'une conversion directe ; la courbe rouge correspond au chemin réactionnel qui conduit aux phases massives intermédiaires les plus stables.

En effet, s'il est clair que la cinétique des réactions électrochimiques est améliorée par la nano-structuration des matériaux de conversion, les effets 'thermodynamiques' induits par la création d'une très grande aire d'interfaces solide/solide au sein du matériau et leur conséquence directe sur les performances des batteries sont, quant à eux, très loin d'être compris et difficilement traitables numériquement. La prise en compte des effets des interfaces dans le calcul des grandeurs thermodynamiques a été documentée dans la littérature, en particulier dans le domaine des matériaux d'électrodes avec les travaux de Maier et *al.* [2]. Dans ce cas, l'enthalpie libre de réaction s'écrit alors :

$$\Delta_r G_{nano} = \Delta_r G_{bulk}(r \rightarrow \infty) + \sum_{\alpha} 2\nu_{\alpha} \frac{\bar{\gamma}_{\alpha}}{\bar{r}_{\alpha}} V_{\alpha} \quad (5.32)$$

avec :

ν_{α} : coefficient stœchiométrique de la phase α mise en jeu dans la réaction

$\bar{\gamma}_{\alpha}$: tension de surface ou d'interface moyenne pour la phase α

\bar{r}_{α} : rayon moyen des particules de phase α

V_{α} : Volume molaire de la phase α

Ainsi, la nanostructuration des matériaux de conversion a pour conséquence de modifier la valeur de l'enthalpie libre de réaction et donc de faire évoluer la valeur de tension d'équilibre V de charge et de décharge des batteries. Il apparaît donc crucial de calculer les tensions d'interface solide/solide qui caractérisent les différentes interfaces générées au cours du mécanisme

de conversion de CuO afin de mieux appréhender leurs effets ‘thermodynamiques’. On peut penser que la création d’une grande aire interfaciale affecte significativement les grandeurs thermodynamiques de réaction et gouverne ainsi le chemin réactionnel emprunté.

3. Caractérisation des interfaces solide/solide formées au cours du processus de conversion de CuO

Dans le cadre de ces travaux théoriques, les interfaces solide/solide formées au sein du matériau de conversion CuO ont été étudiées à partir de modèles périodiques composés de l’alternance de couches de composés A et B pris dans des orientations bien spécifiques. Ces systèmes A/B périodiques doivent être conçus en respectant un certain nombre de critères que ce soit au niveau de leur structure atomique (interfaces cohérentes ou commensurables, sites occupés par les atomes à l’interface, nombre de plans atomiques considéré pour chaque couche de composé), de leur composition chimique (choix de la nature chimique des terminaisons pour chaque couche de composé) et de leur symétrie. Il faut également tenir compte du coût calculatoire engendré par le traitement de systèmes périodiques A/B qui contiennent un nombre d’atomes (par cellule unité) pouvant vite devenir prohibitif (de l’ordre de 100-200 atomes au minimum), ce qui impose également certains choix pour la construction des modèles. De plus, les propriétés des phases A et B étant parfois très différentes, le mélange de formalismes tels que la DFT et la DFT+U, nécessaire dans certains cas, peut être source de problème quand il s’agit de calculer des différences d’énergie.

Dans un premier temps, nous avons choisi d’étudier les interfaces solide/solide formées entre les phases Cu_2O , Li_2O et Cu. En effet, ces trois phases coexistent au sein du matériau d’électrode CuO en certains points des cycles de décharge/charge (cf. chapitre 3) et présentent l’avantage indéniable d’avoir une structure cubique commune facilitant ainsi l’empilement des feuillets dans une direction donnée. La stratégie élaborée pour la construction et le traitement des modèles périodiques d’interface a donc été mise en œuvre à partir de l’étude de ces trois phases. Cette première étude sera présentée sous la forme d’un article publié dans le journal *J. Mater. Chem.*

Nous avons ensuite cherché à comprendre le rôle joué par la phase lithiée Li_2O_2 au sein des couches minces de CuO cyclées, la formation de cette phase peroxyde n’ayant jamais été démontrée dans des travaux antérieurs sur les matériaux de conversion de type MO_y . L’effet de la phase Li_2O_2 au niveau des interfaces solide/solide a pu être étudié précisément en établissant

une comparaison directe avec les résultats obtenus dans le cas des interfaces formées avec la phase Li_2O . Enfin, une étude exploratoire des interfaces solide/solide formées à partir de la phase CuO , pour laquelle le traitement théorique des propriétés magnétiques constitue un problème en soi [29, 57], a été menée. Il est à noter que le traitement de cette phase au sein des systèmes d'interface CuO/X s'avère particulièrement coûteux du fait de la prise en compte de la polarisation de spin dans le feuillet CuO (environ 28 atomes de cuivre par feuillet CuO).

3.1. Etude des interfaces solide/solide entre les phases Cu_2O , Cu et Li_2O , article publié dans *J. Mater. Chem.*

First principles calculations of solid–solid interfaces: an application to conversion materials for lithium-ion batteriesL. Martin,^{ab} G. Vallverdu,^{*b} H. Martinez,^b F. Le Cras^a and I. Baraille^b

Received 30th July 2012, Accepted 31st August 2012

DOI: 10.1039/c2jm35078e

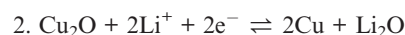
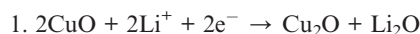
Using periodic density functional theory approaches, the thermodynamic stability of solid–solid interfaces generated during the conversion reaction of copper oxide which is a promising electrode material is investigated. Previous experimental results showed that conversion reactions generate a huge proportion of solid–solid interfaces among Cu₂O–Cu, Li₂O–Cu and Cu₂O–Li₂O. Interface grand potentials as a function of the voltage against Li|Li⁺ were computed in order to determine the chemical composition of the most stable interfaces. Then a structural model of the electrode material is proposed, based on the works of adhesion of the most stable systems identified in the first step.

1 Introduction

Although computational approaches are widely used in materials science, solid–solid interface studies are still challenging issues because of the computational cost and the difficulty to build relevant models or to merge different formalisms in order to obtain an accurate description of each phase composing the interface. Nevertheless, interfacial effects play a dominant role in many applications such as composite materials, transistors, Reliable and precise data whether at the structural or chemical level are often obtained with difficulty from experimental techniques. Their low thickness, possible reactivity and difficulty of access from bulk or surface techniques explain why only a few experimental works report data on solid/solid interfaces. Theoretical approaches are interesting tools^{1–4} and have been successfully applied for example to the metal/ceramic interface and wetting^{5–7} or to conversion materials for Li-ion batteries.^{8–10} In these studies, periodic calculations at a Density Functional Theory (DFT) level are used in order to compute interface formation energies or works of adhesion and separation which could be compared, in a Yound-Dupré formalism, to wetting experiments.

Intense research efforts are made in the field of Li-ion batteries to satisfy the growing need for highly efficient power sources suitable for numerous devices (microelectronics, transportation, ...). The performances (reversible capacity and the cycle life) of such systems are closely linked to complex phenomena occurring at the electrode/electrolyte interface, including the formation of the solid electrolyte interphase (SEI) layers.¹¹ For a lithium microbattery, which consists of a monolithic electrochemical system constituted of several stacked layers (thin films) including the active part (both electrodes and

electrolyte), current collectors, insulating and lithium diffusion barrier layers, thin film encapsulation, whose total thickness does not exceed 15 μm, solid–solid interfaces represent a crucial issue for optimal performances. Furthermore, to enhance the energy density of Li-ion cells, the improvement of electrode materials has led to the investigation of conversion materials¹² (transition metal oxides for example) instead of traditional intercalation compounds. Conversion materials present spectacular capacities correlated with the complete reduction of a metal oxide into a composite electrode consisting of nano-sized metallic particles embedded in a Li_xO matrix.^{13,14} Thus, several phases are generated during the electrochemical cycles and there is a substantial surface area of solid–solid interfaces in the electrode at the nanoscale. New theoretical approaches in the field of solid–solid interfaces of conversion electrodes thus represent interesting tools to better understand the behavior of the material during electrochemical cycles. The objective of this paper is to study the interfaces generated during an electrochemical cycle, by taking cupric oxide CuO as an example. Among the metal oxides that were used as conversion materials, CuO is well known in the battery community because it acts as a positive electrode material in primary CuO|Li cells available in the market, which operate between 1.4 and 1.0 V. Since Tarascon *et al.* first reported the reversible lithium conversion reactivity of CuO particles,^{15,16} copper(II) oxide appears as an attractive material because of its low cost, non-toxicity and high theoretical specific capacities (674 mAh g⁻¹ and 4260 mAh cm⁻³). The first reduction of a CuO electrode (Li⁺ insertion) is a two step conversion process:



At the end of the first discharge, the electrode is composed of metallic copper and Li₂O. At the end of the first charge

^aCEA LITEN, 17 Rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France^bUniversité de Pau et des Pays de l'Adour, IPREM - ECP CNRS UMR 5254, Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 av. du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9, France. E-mail: germain.vallverdu@univ-pau.fr

(Li⁺ extraction), CuO is not formed again.¹⁶ Redox processes stop after the step 2 and the electrode contains Cu₂O and Li₂O phases. Note that LiCuO, Li₂CuO₂ and LiCu₂O₂ are well characterized phases¹⁷ but were not considered in the present paper as CuO was examined as a conversion electrode and not as an insertion one.

In this paper, we investigate the solid–solid interfaces generated during the conversion step of Cu₂O into Cu and Li₂O, *i.e.* Cu₂O–Cu, Li₂O–Cu and Cu₂O–Li₂O interfaces, by means of periodic DFT calculations in order to identify the most stable interfaces and to suggest a structural model of the electrode during the electrochemical cycle. First we will describe the methodology used to build interface models and the thermodynamic approach undertaken in order to investigate the relative stability of the interface models. Then, preliminary results needed to build the interface models will be presented and their relative stability will be discussed. Finally, a structure of the electrode material will be proposed.

2 Computational methodology and models

2.1 Interface model construction

Considering two phases A and B, several steps have to be performed in order to build an interface model. They are summarized in Fig. 1. First, the interface plane between A and B has to be chosen to determine the stacking direction. Second, in this direction the bulk phases of A and B have to commensurate in order to build a 2D periodic interface model. The third step consists of the cleavage of the bulks. During this step, the last atomic layer on the surface of each phase is selected and depending on the chemical composition of the system, several surfaces can be obtained. Finally, in the fourth step, an abrupt interface model is built by bringing together two surfaces of phases A and B, and then the whole system is fully relaxed. The chemical composition of the interface is determined during the cleavage step by the choice of the surface of each phase which will be face to face.

2.1.1 Bulk phases and stacking direction. The Cu₂O, Li₂O and Cu bulks are cubic lattices with cell parameters a_c : Cu ($Fm\bar{3}m$, $a_c = 3.620$ Å),¹⁸ Li₂O antifluorine structure ($Fm\bar{3}m$, $a_c = 4.619$ Å),¹⁸ Cu₂O ($Pm\bar{3}n$, $a_c = 4.271$ Å)¹⁹ with copper atoms on a fcc sub-lattice and oxygen atoms on one quarter of the tetrahedral sites.

As each phase presents atoms on an fcc lattice the [111] direction is a convenient stacking direction and interface models were built along this direction. The thermodynamic surface stability of Cu₂O and Li₂O has been experimentally and theoretically investigated in the literature^{20–23} and it has been shown that (111) surfaces are the most stable. In the case of Cu₂O, the (111) surface exhibits the lowest surface free energy whatever the

oxygen conditions of the environment²⁰ and no reconstruction was observed experimentally.²¹ In the case of Li₂O, the most stable surface is also the (111) surface with a Li termination.^{22,23}

It is noteworthy that the existence of an interface formation perpendicular to the [111] direction was already observed experimentally by Kunze *et al.*²⁴ Starting from a Cu(111) surface, they made a Cu₂O phase to grow up by an oxidation procedure upon the Cu surface. They showed that the orientation of the Cu₂O lattice is the same as that of the Cu lattice, namely the Cu₂O surface is perpendicular to the [111] direction and there is no in plane rotation of the Cu₂O lattice relative to the Cu lattice.

In the [111] direction, the unit cell of each bulk is hexagonal, see Fig. 2. In the case of Cu₂O, oxygen atoms are not on an fcc sub-lattice (space group $Pm\bar{3}n$), thus, in order to keep the stoichiometry and the periodicity of Cu₂O in the hexagonal lattice a $2 \times 2 \times 1$ supercell has to be used. As a consequence, $2 \times 2 \times 1$ supercells were used for all lattices to build the interface models. In the following, the parameters of the $2 \times 2 \times 1$ hexagonal supercell of the bulk phases will be called a_h and c_h ($a_h = a_c\sqrt{2}$, $c_h = a_c\sqrt{3}$ where a_c is the cubic lattice parameter).

2.1.2 Commensurability of two phases. One issue in building an interface model is to make the phases composing the interface to commensurate. The mismatch, σ , is related to the disparity between two phases and reads²⁵

$$\sigma = 1 - \frac{2S_{A-B}}{S_A + S_B} \quad (1)$$

where S_A and S_B are, respectively, the surface areas of A and B unit cells and S_{A-B} is the overlapping surface area. Using experimental lattice parameters (a_h is equal to 6.04 Å for Cu₂O, 5.12 Å for Cu and 6.53 Å for Li₂O) mismatches of 24%, 16% and 8% are obtained for the Li₂O–Cu, Cu₂O–Cu and Cu₂O–Li₂O interfaces, respectively.

In the literature two different approaches have been used in order to ensure the commensurability of two phases. In the first one, called the (1 × 1) model, only one unit cell is used in the plane of the interface. Lattice parameters are scaled until a perfect matching of the two lattices of the phases composing the interface is reached and an atomically coherent interface model is built. This method is used in the largest part of first principles studies of interface models^{6–8,10,26,27} and suits well for phases with a relatively small mismatch.

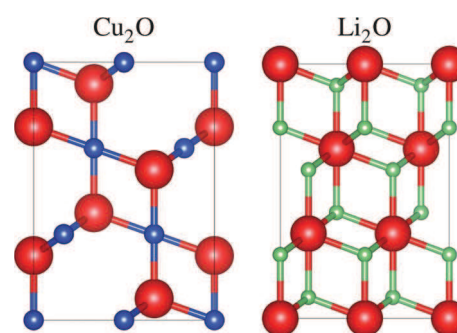


Fig. 2 Bulk structures in the $2 \times 2 \times 1$ hexagonal supercell. The projection in the (210) plane of the hexagonal lattice highlights the three layer structure. Oxygen atoms are shown in red, lithium atoms in green and copper atoms in blue.



Fig. 1 Successive steps leading to an interface model from two bulk phases A and B.

The second approach consists of determining a ratio of two integers q and p close to the ratio of lattice parameters in the interface plane. Then, the interface model is built from two supercells, namely $p \times p$ for one phase and $q \times q$ for the other. This strategy leads to incoherent or semi-coherent interface models with minimized mismatch.²⁸ The stress energy needed for the construction of the interface model is relatively small and interface models built from phases with a large disparity in their lattice parameters can be investigated. Nevertheless, such interface models are too huge and may not be suitable to carry out a complete first principles study.

For example, in the case of Cu and Cu₂O phases, the ratio between the a_h parameters is ~ 0.84 and could be approximated to 4/5. Thus, an interface model of $(4 \times 4)\text{Cu}_2\text{O}/(5 \times 5)\text{Cu}$ with supercell parameters equal to 24.2 Å and 25.6 Å for Cu₂O and Cu, respectively, leads to a mismatch of $\sim 5.6\%$ (instead of 16% in the 1×1 model). Such a model contains at least 588 atoms and is too huge for the investigation of numerous interfaces with first principles techniques. Both approaches were compared by Wang and Smith²⁸ in a study of Si/Cu interfaces perpendicular to the [111] direction where the mismatch between Si and Cu is about 35%. They showed that even with a large stress energy, a full relaxation of a 1×1 interface model only overestimates the separation work obtained for the $(2 \times 2)\text{Si}/(3 \times 3)\text{Cu}$ model by $\sim 3\%$.

Consequently, the 1×1 model was used in our work. The strategy used in order to determine the common value of a_h for each couple of phase is presented in the Results and discussion section.

2.1.3 The interface model. The interface models between phase A and B were built in the same way as slab models for surface calculations. They consist of a symmetric supercell with several layers of each phases which form two slabs, perpendicular to the [111] direction of the bulks. All models are symmetric with respect to the center of the supercell in order to avoid long-range dipole–dipole interactions. Thus, two identical interfaces appear in each model. For each phase, we selected a number of atomic layers such that the distance between two interfaces was greater than 12 Å in order to avoid non-physical interactions between the interfaces and to preserve bulk properties in the inner layers.

Along the [111] direction, Li₂O and Cu₂O phases consist of a stacking of Li–O–Li or O–Cu–O three layers, respectively, see Fig. 2. The chemical composition of the interface is determined by the choice of the last atomic layer of each cleaved bulk which will be packed into the interface model. Thus, three different models can be built for Li₂O–Cu and Cu₂O–Cu interfaces and nine for Cu₂O–Li₂O interfaces. In order to specify the chemical composition at the interface, interface models will be called (A)X–Y(B) where A and B are the phases composing the interface and X and Y are respectively the atoms composing the last atomic layer of parts A and B. The A–B notation will stand for the general case including all possible chemical compositions. For example, the interface between Li₂O and Cu with an oxygen atomic layer at the end of the Li₂O part will be called (Li₂O)O–Cu and is presented in Fig. 3. Cu₂O–Cu interfaces lead to two different models called type 1 and type 2 which are presented in Fig. 3. If the three layer structure of Cu₂O or Li₂O phases is broken in the cleavage step, the stoichiometry of these phases is

not conserved during the interface formation and the investigation of the relative thermodynamic stability of interface models needs a specific treatment.

2.2 The thermodynamic approach

For each couple of phases, the most stable chemical composition of the interface is determined following a thermodynamic approach. To compare the relative stability of the models with different chemical compositions, a thermodynamic grand canonical ensemble treatment is required. In such an ensemble, all models are assumed to be in chemical and thermal equilibria with bulk phases and the relevant thermodynamic quantity is the grand potential Ω .⁵ At this point, we assume that the entropic and volumetric contributions to the grand potential are negligible. Thus, for an interface between phases A and B, the grand potential reads

$$\Omega_{A-B} = \frac{1}{2S_{A-B}} \left[E_{A-B}^i - \sum_{j \in A-B} N_j \mu_j \right] \quad (2)$$

where S_{A-B} is the area of the interface, E_{A-B}^i is the energy of the interface model after a full relaxation of the system and N_j and μ_j are the number of atoms and the chemical potential of the j species, among {Cu, Li, O}, composing the interface model. The factor 2 comes from the fact that each system contains two identical interfaces because of the symmetry of each model.

The chemical equilibria between bulk phases A and B and the interface A–B lead to

$$\begin{cases} E_A^b = \sum_{j \in A} N_j \mu_j \\ E_B^b = \sum_{j \in B} N_j \mu_j \end{cases} \quad (3)$$

where E_A^b and E_B^b are the DFT energies of bulk phases A and B, respectively. As a consequence, for ternary systems such as Li₂O–Cu and Cu₂O–Li₂O interfaces, there are two phases and two chemical equilibria and the phase rule requires that only one chemical potential is independent. Except in the case of binary systems such as Cu₂O–Cu where chemical potentials are completely determined, $\Delta\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^*$ was chosen as the independent variable. μ_{Li}^* is the chemical potential of lithium in its standard state²⁹ which is approximated by the bulk DFT energy of Li metal, E_{Li}^b . Because metallic Li was chosen as the reference state, the scale of $\Delta\mu_{\text{Li}}$ translates directly into the

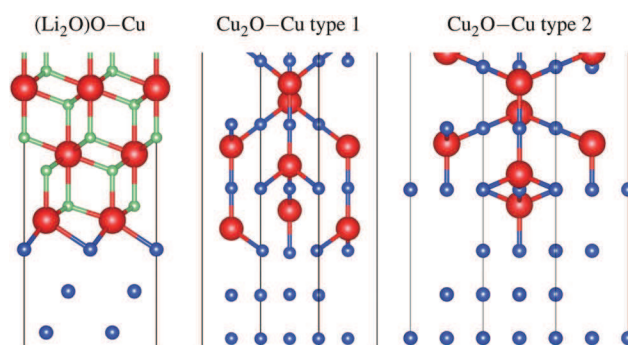


Fig. 3 (Li₂O)O–Cu interface (left picture), Cu₂O–Cu type 1 interface (central picture) and Cu₂O–Cu type 2 interface (right picture).

negative of the voltage against $\text{Li}|\text{Li}^+$. Combining eqn (2) and (3), grand potentials read

$$\Omega_{\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}} = \frac{1}{2S} \left[E_{\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}}^i - N_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^b - N_{\text{O}} E_{\text{Li}_2\text{O}}^b + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) \Delta\mu_{\text{Li}} + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}}) E_{\text{Li}}^b \right] \quad (4)$$

$$\Omega_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}} = \frac{1}{2S} \left[E_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}}^i - \frac{N_{\text{Cu}}}{2} E_{\text{Cu}_2\text{O}}^b - \left(N_{\text{O}} - \frac{N_{\text{Cu}}}{2} \right) E_{\text{Li}_2\text{O}}^b - (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Li}} - 2N_{\text{O}}) \Delta\mu_{\text{Li}} - (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Li}} - 2N_{\text{O}}) E_{\text{Li}}^b \right] \quad (5)$$

$$\Omega_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}} = \frac{1}{2S} \left[E_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}}^i - N_{\text{O}} E_{\text{Cu}_2\text{O}}^b - (N_{\text{Cu}} - 2N_{\text{O}}) E_{\text{Cu}}^b \right] \quad (6)$$

Except for $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ interfaces, all grand potentials Ω_i depend linearly on $\Delta\mu_{\text{Li}}$. In the specific case of stoichiometric models, the coefficient of $\Delta\mu_{\text{Li}}$ in eqn (4)–(6) is equal to zero, thus grand potentials are constant which is consistent with a canonical situation. The range of meaningful chemical potentials is determined by considering the region of the phase diagram of $\{\text{Cu}, \text{O}, \text{Li}\}$ where bulk phases Cu_2O , Li_2O and Cu are stable and coexist, see the Results and discussion section.

Since in the interface models, bulk phases are distorted in order to obtain a perfect matching of the lattices, $\Omega_{\text{A}-\text{B}}$ includes explicitly the stress energy contribution. The calculation of the real stress energy is not straightforward because phenomena such as dislocations or defects which could appear during the compression or the expansion of the material are unknown. The accurate evaluation of such phenomena is not the subject of this study. In the following, the DFT energies of bulks will be substituted by DFT energies of distorted bulks corresponding to the same a_{h} and c_{h} parameters as in the interface model.⁶ As a consequence, in eqn (4)–(6) the same stress energy is contained in DFT energies of the interface model and the distorted bulks and would therefore cancel. Grand potentials computed in this way only include the energies of the chemical contributions to the interface formation.

2.3 Computational details

All calculations were performed using the plane wave DFT code available in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)^{30,31} within the generalized gradient approximation, using the PBE functional.³² The electronic wave-functions were described in the Projected Augmented Wave (PAW) formalism^{33,34} and a real space projection was further used for the total wavefunction analysis. DFT + U calculations were done using the rotationally invariant approximation of Dudarev *et al.*³⁵ in which the onsite Coulomb parameter U and the exchange parameter J are combined into a spherically averaged single effective interaction parameter. Hereafter we will refer to the $U - J$ effective parameter as U . There is a methodological issue arising from the fact that we have to describe simultaneously a metallic compound (here copper) and an insulator (here Cu_2O). The first one is well described by a simple DFT calculation whereas the last one needs self-interaction corrected methods such as

DFT + U or hybrid functionals. In this work, in the case of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ and $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$ interface models, a self-interaction correction was added on copper atoms belonging to the Cu_2O part whereas no correction was added on copper atoms belonging to the copper metallic part. Two different values of the U parameter were adopted, namely $U = 6.5$ eV and $U = 4$ eV. The former determined by Anisimov *et al.*^{36,37} has been already used in previous studies of copper oxides.^{38–40} The second was fitted by Wang *et al.*⁴¹ in order to give the best agreement with reaction enthalpies. In the case of Li_2O , simple DFT calculations are accurate enough because of the large gap in this system (~ 5 eV) and the lack of 3d electrons. Bader decomposition of charge density was used to determine atomic charges^{42,43} using a finer grid for the electronic density, namely around $\Delta x = 0.03$ Å.

We checked the quality of the basis set by increasing the plane wave energy cut-off from 400 to 600 eV in bulk calculations of phases Cu , Cu_2O and Li_2O . The plane wave energy cut-off was set to 520 eV which is a converged value corresponding to 1.3 times the cut-off energy set in VASP oxygen pseudo-potentials and was already used in previous work on bulk and surface calculations of Cu_2O .⁴⁴ The Brillouin zone integration was performed on a k -point grid distributed uniformly around the origin using a mesh of $6 \times 6 \times 6$ for all bulk calculations and a mesh of $6 \times 6 \times 1$ for all interface or surface calculations. Ionic relaxations are done in two steps to avoid the Pulay stress. First, only atomic positions are relaxed and then a full relaxation of the structure is done. Structures were minimized until the forces acting on each atom were less than 0.01 eV Å⁻¹. Ionic relaxations were done using the DFT formalism. Single point calculations using the DFT + U formalism and a spin polarized electronic density were done on the relaxed structures.

3 Results and discussion

3.1 Bulk phases and phase diagram

Bulk phase calculations were used in order to check the reliability of our computational parameters and to build the phase diagram of $\{\text{Cu}, \text{O}, \text{Li}\}$ from which we identified the meaningful limits of $\Delta\mu_{\text{Li}}$. Table 1 presents the lattice parameters and bader charges obtained after a full relaxation of bulk phases in their hexagonal lattice. Lattice parameters agree well with experimental data. The optimized values show a deviation of less than 1% from the experimental ones. Bader charges are in good agreement with previous calculations on Cu_2O ⁴⁵ and Li_2O .⁴⁶ These results will be used as a reference in the analyses of interface structures.

The phase diagram of $\{\text{Cu}, \text{O}, \text{Li}\}$, Fig. 4, was built according to Kramer and Ceder⁴⁷ using $\Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{O}}^*$ and $\Delta\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^*$ as variables. μ_{O}^* and μ_{Li}^* set the upper limits of the phase

Table 1 Lattice parameters and atomic charges of Cu , Cu_2O and Li_2O bulk phases in their hexagonal lattice

	a_{h} (Å)	c_{h} (Å)	q_{O}	q_{Cu}	q_{Li}
Cu (exp) ¹⁸	5.12	6.27			
Cu	5.12	6.32		0.0	
Li_2O (exp) ¹⁸	6.53	8.00			
Li_2O	6.58	8.06	-1.70		0.85
Cu_2O (exp) ¹⁹	6.04	7.40			
Cu_2O ($U = 0$)	6.10	7.47	-1.06	0.53	

diagram. They are defined as the DFT energies per atom in their standard state:²⁹ gaseous O₂ and metallic Li. To correct the well-known overbinding of the O₂ molecule within the DFT formalism^{41,48} we compute a correction energy according to Raddin *et al.*⁴⁹ which leads to an energy of -8.940 eV per O₂ molecule. The regions of the thermodynamic stability of Cu_xO_y phases were determined from formation energies computed using:

$$E_X^f = E_X^b - \sum_{j \in X} x_j \mu_j^* \quad (7)$$

where E_X^b is the bulk DFT energy per unit formula and x_j and μ_j^* are respectively the number of atoms in a unit formula and the chemical potential of species j in its standard state. The results are presented in Table 2 at the PBE level.

The phase diagram of {Cu, O, Li} is displayed in Fig. 4. As copper and copper oxide phases do not contain lithium atoms there is no dependence between $\Delta\mu_{\text{Li}}$ and $\Delta\mu_{\text{O}}$ and stability domains of these phases are represented as area. In the case of Li₂O, $\Delta\mu_{\text{Li}}$ and $\Delta\mu_{\text{O}}$ are not independent and Li₂O is stable only along a line. As the phase rule requires, chemical potential values for which two phases coexist are marked by lines and the crossings of two lines give thermodynamic conditions required in order to make three phases coexist. Thus, in this diagram, the conversion processes of copper oxides along the electrochemical cycle follow the straight line corresponding to thermodynamic conditions for which Li₂O exists (red line in Fig. 4). Cu₂O, Cu and Li₂O phases coexist at a voltage of 2.15 V against Li|Li⁺ and CuO, Cu₂O and Li₂O coexist at a voltage of 2.25 V against Li|Li⁺. These values agree well with the experimental ones of 2.152 V and 2.321 V, respectively.⁵⁰ In the following the relative stability of interface models will be investigated for a range of $-\Delta\mu_{\text{Li}}$ around 2.15 eV.

3.2 Commensurability of the phase

The 1×1 model was used in order to build the interface models and lattice parameter a_h is scaled until a perfect matching of the two lattices is reached. The a_h value was chosen such that the sum of the stress forces undergone along the a_h lattice parameter is zero. In that scope, potential energy surfaces, PES_X(a_h , c_h)

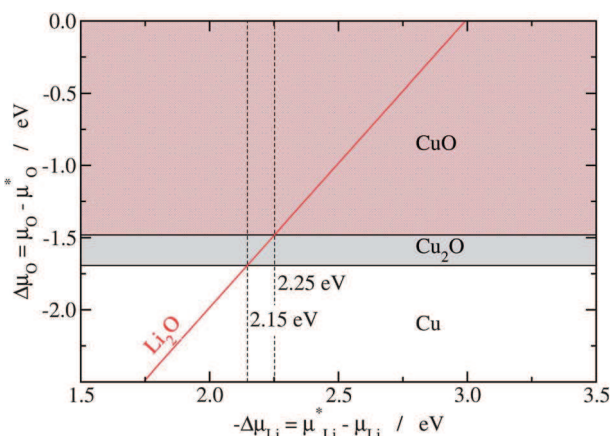


Fig. 4 Phase diagram of the {Cu, O, Li} system at the PBE level showing the stability regions of Cu_xO_y and Li₂O phases.

Table 2 Calculated formation energies E_X^f at the PBE level

Compound	Cu ₂ O	CuO	Li ₂ O
E_X^f (eV per atom)	-5.985	-1.587	-1.692
Exp (eV per atom)	-6.198	-1.631	-1.748

($X = \text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$ or Li_2O), were computed for a range of a_h and c_h values around the bulk equilibrium values. For each couple of a_h and c_h parameters the ion positions are relaxed. These calculations allow us to determine, for a given a_h , the value of c_h which relaxes the stress constraint. The top panel of Fig. 5 shows the potential energy curves $E_X(a_h)$ along a_h (X is Cu, Cu₂O or Li₂O) which are the sections of PES_X(a_h , c_h) along the minimum energy path. Each point corresponds to a couple (a_h , c_h) for which when freezing a_h the energy is minimum.

From the derivatives of the potential energy curves, $E_X(a_h)$, the forces acting on a_h for each couple of phase (Cu₂O–Cu, Li₂O–Cu and Cu₂O–Li₂O) were computed as the sum of the forces acting on a_h from each phase, weighted by the number of unit formula composing the interface model:

$$f_{A-B}(a_h) = -N_A \frac{dE_A(a_h)}{da_h} - N_B \frac{dE_B(a_h)}{da_h} \quad (8)$$

where N_A and N_B are the numbers of unit formula of phases A and B in the interface model, and $E_A(a_h)$ and $E_B(a_h)$ are respectively the sections of PES_A(a_h , c_h) and PES_B(a_h , c_h) along the minimum energy path. Here, only stoichiometric interface models were considered and they are composed as follows: (Cu₂O)₁₆–Cu₂₈, (Li₂O)₂₈–Cu₅₀ and (Cu₂O)₁₄–(Li₂O)₂₄. The resulting stress forces $f_{A-B}(a_h)$ are plotted in Fig. 5 (bottom panel). For each interface, the a_h value corresponding to a zero force was used as a starting point before the full relaxation of the interface models, namely 5.50 Å for Cu₂O–Cu interfaces, 6.19 Å for Li₂O–Cu interfaces and 6.37 Å for Cu₂O–Li₂O interfaces.

Distortion of the lattice does not involve strong modifications on the electronic properties of the bulk. Densities of States

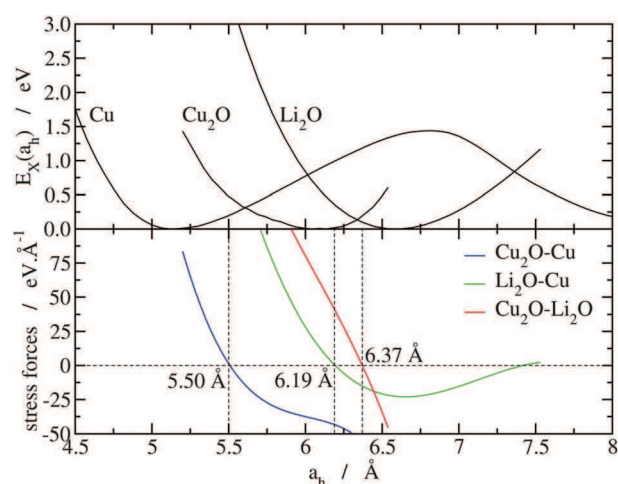


Fig. 5 Top panel: potential energy curves $E_X(a_h)$ ($X = \text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$ or Li_2O) as a function of a_h . Each point corresponds to a couple (a_h , c_h) for which the energy is minimum. Bottom panel: stress forces on a_h undergone by the interface models and computed following eqn (8).

(DOS) of bulks Cu, Li₂O and Cu₂O are plotted in Fig. 6 for optimized lattice parameters and for compressed or expanded structures at optimal a_h values. The position of the bands and the gap are not modified by the deformation of the lattice. The same observation can be done on atomic charges, see Table 3. The largest difference is 0.02e which is not a relevant deviation. These small modifications may be attributed to the fact that bulk distortions do not break chemical bonds. Indeed, while a_h increases or decreases by 3 to 10%, bond length elongation does not exceed 5%. For example, in the case of Cu₂O, when a_h decreases by about 10% the bond length decreases by about only 2%.

3.3 Relaxed structures

Using the a_h parameters previously determined, all interface models were built and fully relaxed. In the case of Li₂O–Cu interfaces, a_h increases from 6.19 Å to 6.25 Å ((Li₂O)Li–Cu) and 6.29 Å ((Li₂O)O–Cu). Cu₂O–Li₂O interface models were built with $a_h = 6.37$ Å and relaxed structures exhibit a_h values between 6.35 and 6.42 Å. For Cu₂O–Cu interfaces, a_h decreases from 5.50 Å to 5.40 Å (type 1) and 5.38 Å (type 2), see Fig. 3 for type 1 and 2 interface models. The full relaxation of all systems does not change a_h by more than 2% and thus the strategy used for

Table 3 Lattice parameters and atomic charges of Cu, Cu₂O and Li₂O bulk phases in their hexagonal lattice with a_h values used to build interface models

	a_h (Å)	c_h (Å)	q_O	q_{Cu}	q_{Li}
Li ₂ O	6.19	8.38	−1.69		0.84
Li ₂ O	6.37	8.25	−1.70		0.85
Cu	5.50	5.96			
Cu	6.19	5.26			
Cu ₂ O	5.50	8.67	−1.00	0.50	
Cu ₂ O	6.37	6.94	−1.02	0.51	

determining a_h seems to be well suited. Moreover, as the dispersion of relaxed a_h values is quite small, the distortion of bulk phases is similar in each interface models.

The deviation between the c_h parameter of each phase in the interface model and the c_h parameter in the corresponding bulks does not exceed 1%. Moreover, bader charge analyses and DOS calculations show that the electronic properties of the distorted bulks are well conserved in the inner atomic planes. Thus, the length of each phase along the \vec{c} axis seems to be long enough in order to describe correctly the structural and electronic properties of bulk phases and to assume that the two interfaces of each model do not interact.

Actually, interfacial effects are strongly localised on the atomic layers composing the interface models. For example, in the case of (Li₂O)O–Cu, the atomic charge of copper and oxygen atoms at the interface are $q_{Cu} = 0.49e$ and $q_O = -1.36e$, respectively. q_{Cu} is close to the atomic charge of a copper atom of Cu₂O, see Table 1. q_O is an intermediate value between the atomic charges of an oxygen atoms of Cu₂O and Li₂O, see Table 1, and it is consistent with the fact that these oxygen atoms are bonded to three copper atoms and four lithium atoms, see Fig. 3. Atomic charges of all other atoms do not exhibit relevant deviations from bulk values, Table 1. These observations can be generalized to all interface models.

3.4 Thermodynamic results

Using eqn (4)–(6), grand potentials were computed as a function of $\Delta\mu_{Li}$ in a range of values consistent with the phase diagram, Fig. 4. The results are shown in Fig. 7 for the most probable interfaces at the PBE + U level with $U = 4$ eV which seems more appropriate for thermodynamic investigations of copper oxide.⁴¹

Low values of $-\Delta\mu_{Li}$ correspond to Li-rich conditions whereas high values of $-\Delta\mu_{Li}$ correspond to Li-poor conditions. As Li and O atoms are in chemical equilibrium with Li₂O bulk phase, μ_{Li} and μ_O are not independent and O-rich and O-poor regions are inverted with respect to the Li-rich and Li-poor regions. As a consequence, oxygen rich interface models, such as (Cu₂O)O–O(Li₂O), are stabilized at high values of $-\Delta\mu_{Li}$, whereas lithium rich interface models such as (Cu₂O)Cu–Li(Li₂O) are stabilized at low values of $-\Delta\mu_{Li}$, see Fig. 7.

In the case of Li₂O–Cu interfaces, the (Li₂O)O–Cu is the most stable model which is not surprising because this is the only model where oxygen atoms from the Li₂O part and copper atoms from the Cu part are directly face to face.

For Cu₂O–Cu interfaces, the most stable model is the type 1 model (see Fig. 3 central picture of the structures). This may be

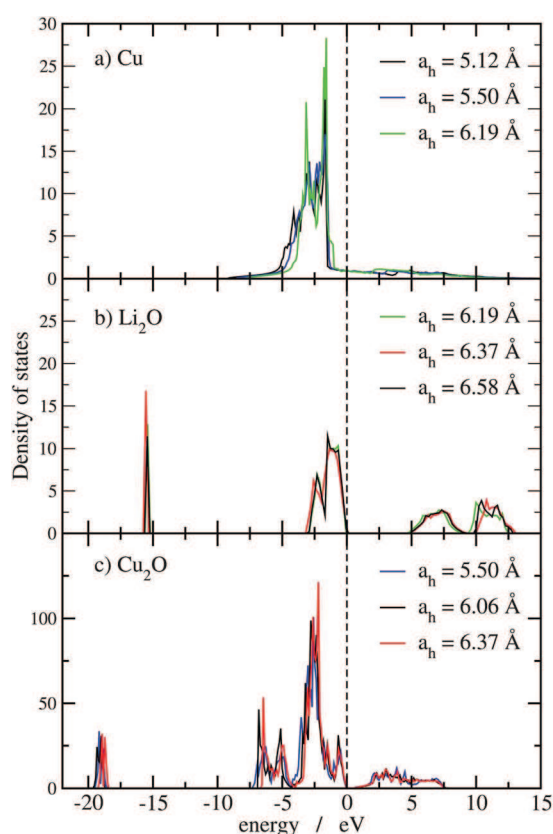


Fig. 6 DOS for Cu₂O, Li₂O and Cu bulk phases at equilibrium lattice (in black) and for distorted lattices corresponding to the a_h values used to build interface models. DOS of a_h values corresponding to Cu₂O–Cu interfaces are in blue, Li₂O–Cu interfaces in green and Cu₂O–Li₂O interfaces in red. Cu₂O DOS were computed at the PBE + U level with $U = 4$ eV.

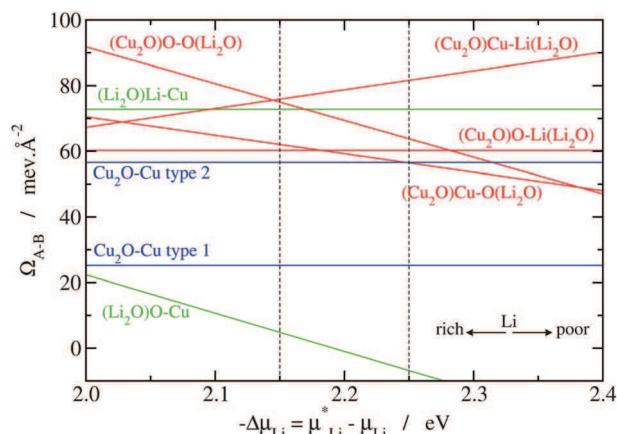


Fig. 7 Grand potential Ω_{A-B} for each interface model as a function of $\Delta\mu_{Li}$. Dashed vertical lines indicate the voltage against $Li|Li^+$ for which Cu_2O , Cu and Li_2O coexist, *i.e.* 2.15 eV and the one for which CuO, Cu_2O and Li_2O coexist, *i.e.* 2.25 eV.

the consequence of two factors. First, in the type 2 model, oxygen atoms are bonded to copper atoms on top sites whereas in the type 1 model, oxygen atoms are mainly on three fold sites and it was already observed that top sites are less stable than three fold sites.²⁷ Second, in the type 1 model the number of oxygen atoms at the interface is greater than in the type 2 model which leads to a larger number of Cu–O chemical bonds at the interface and stabilizes this interface model.

In the case of Cu_2O – Li_2O interfaces, the grand potential value is more dependent on both the chemical composition of the interface and the lithium chemical potential. Nevertheless, the most stable models are those for which the atomic layers can make direct chemical bonds between O and Cu or Li atoms at the interface, *i.e.* $(Cu_2O)O$ – $Li(Li_2O)$ and $(Cu_2O)Cu$ – $O(Li_2O)$ models, see Fig. 8. The relative stability of the $(Cu_2O)Cu$ – $Li(Li_2O)$ and $(Cu_2O)O$ – $O(Li_2O)$ interface models could be surprising and is due to interactions between the two last layers of each part, see Fig. 8. Other interface models are less stable due to trivial reasons linked to electrostatic repulsions.

Fig. 9 shows the effect of the U parameter on the grand potential Ω_{A-B} for each interface model at $-\Delta\mu_{Li} = 2.15$ eV which corresponds to the coexistence of Cu_2O , Cu and Li_2O phases. Whatever the U value, the order of the grand potential values is not modified.

From Fig. 9, we can select the most stable interfaces which will be taken into account in order to discuss the structural behaviour

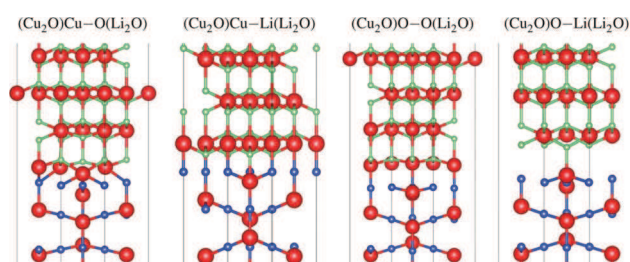


Fig. 8 Most stable interface models among the Cu_2O – Li_2O interfaces projected in the (100) plane.

of the electrode material. As Cu_2O , Cu and Li_2O phases coexist at $-\Delta\mu_{Li} = 2.15$ eV, the most stable interface models were chosen at this chemical potential. The type 1 and the $(Li_2O)O$ –Cu interface models are the most stable respectively for Cu_2O –Cu and Li_2O –Cu systems. In the case of Cu_2O – Li_2O interfaces, two models have to be considered because their grand potential values are very close: $(Cu_2O)Cu$ – $O(Li_2O)$ and $(Cu_2O)O$ – $Li(Li_2O)$.

3.5 The structure of the conversion material

The calculations of the grand potential as a function of the voltage against $Li|Li^+$ have allowed us to identify the chemical composition of the most stable interfaces. In order to suggest a structural model of the electrode material, we will focus on the previously determined interfaces and will assume that only those are formed in the material.

Usually, interface energies computed from theoretical methods are compared in the Young Dupré formalism to experimental measurements of wetting angle which are the only experimental probe of interface thermodynamics.^{3,4,6,7} These experiments consist of investigating the wetting behaviour of, for example, a molten metal upon a ceramic surface⁷ at high temperatures. The case of conversion materials differs from wetting thermodynamics in two ways. First, the Young Dupré equation involves interfaces with a liquid or a gas phase which are not relevant to the present case because these phases do not exist in a conversion material. Second, in wetting investigations, we are looking at the expansion of a liquid drop upon the surface of a solid substrate at constant matter quantity whereas in the conversion material, we are interested in the behaviour of the material when phase transition occurs.

In this scope, our strategy is based on the comparison of the work of adhesion, W_{A-B}^{ad} between phases A and B composing the interface, and the work of self-adhesion of phases A and B, namely the opposite of the cleavage energies respectively called

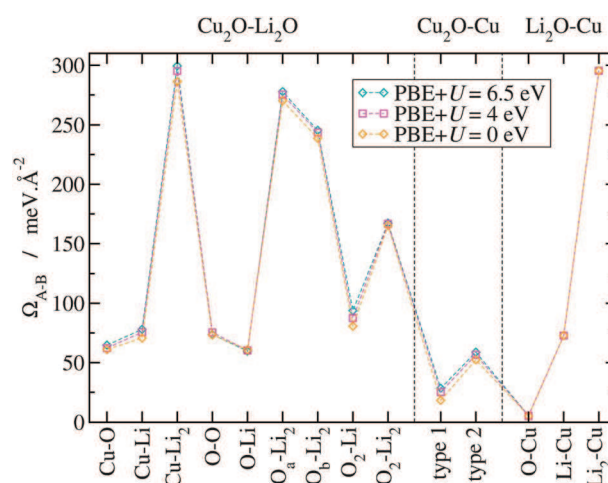


Fig. 9 Effect of the U value on the grand potential at $\Delta\mu_{Li} = -2.15$ eV. The abscissa is the last atomic layers of each part of interface models. The indexes a and b for the $(Cu_2O)O$ – $Li_2(Li_2O)$ interface models correspond respectively to a structure with oxygen atom on top sites or three fold sites upon the lithium atomic layer. Li_2O –Cu interfaces are shown only for comparison (no U correction).

W_A^{ad} and W_B^{ad} , calculated for the same atomic termination of the interface. In a generalized case of the Dupré equation applied to all solid interfaces, the work of adhesion reads^{3,4}

$$W_{A-B}^{\text{ad}} = E_A^{\text{s}} + E_B^{\text{s}} - E_{A-B}^{\text{i}} \quad (9)$$

where E_{A-B}^{i} is the energy of the interface model and E_X^{s} ($X = A$ or B) are the energies of the slabs composing the interface model.

The work of adhesion is a positive quantity which gives the chemical affinity of two phases. The more W_{A-B}^{ad} is large the more phases A and B are bound. Let us assume that the electrode is a composite material with phases A and B. Three situations are possible: (i) W_A^{ad} and W_B^{ad} are lower than W_{A-B}^{ad} , thus the growth of phase A on top of phase B and the formation of an interface is favoured in contrast to the growth of phase A or B independently. Thus if we combine particles of phases A and B the whole system will tend to maximize the area of the interface between A and B; (ii) in contrast, if W_A^{ad} and W_B^{ad} are greater than W_{A-B}^{ad} the formation of an interface between A and B is unfavoured and the system will tend to minimize the interface area between A and B; (iii) if W_{A-B}^{ad} is included between W_A^{ad} and W_B^{ad} , the conclusion is not trivial and the resulting structure of the material cannot be clearly defined by this approach.

The works of adhesion and self-adhesion were calculated for the most stable interface models. The results are presented in Table 4 at the PBE + U level, with $U = 4$ eV. Calculations were also done with U values of 0 and 6.5 eV and once again, the U parameter does not change the relative order of W^{ad} . Thus the following discussion is available for all of the U parameter values used in this work. We will first discuss the structure of the electrode at the beginning and the end of the discharge of the material, then, we will discuss a more general situation.

At the end of the reduction of the material, the electrode contains Li_2O and Cu phases. According to W^{ad} values, we can guess that the formation of an interface between these two phases is favoured, see Table 4. Moreover, the fact that this interface shows the lowest grand potential value supports its stability whatever the voltage against $\text{Li}|\text{Li}^+$, see Fig. 7. Although the values of $W_{(\text{Li}_2\text{O})\text{O}-\text{Cu}}^{\text{ad}}$ and $W_{\text{Li}_2\text{O}}^{\text{ad}}$ are close, the difference is still relevant. Indeed, in this system the area of the interface model in the plane of the interface is about 35 \AA^2 and the energy difference between these two works of adhesion is greater than 100 meV which is four times $k_B T$ at room temperature. As a consequence, Cu and Li_2O phases will tend to maximize their contact area, at least, until finite size effects become large. Thus at the end of the reduction, the electrode may look like small metallic copper particles dispersed into Li_2O . Experimentally, such a structure has already been observed by TEM imaging microscopy for a CuO electrode at this stage of the electrochemical cycle.¹⁵

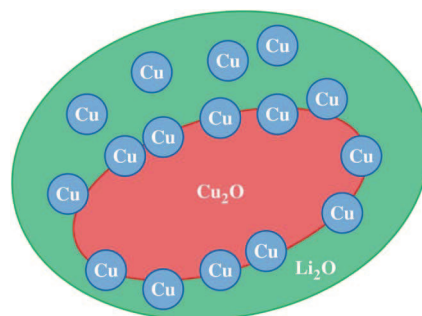


Fig. 10 Schematic view of the electrode material.

At the beginning of the reduction, the electrode contains Cu_2O and Li_2O phases. According to W^{ad} values, see Table 4, the formation of the interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}-\text{O}(\text{Li}_2\text{O})$ is undefined whereas the formation of the interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{O}-\text{Li}(\text{Li}_2\text{O})$ is unfavoured. Moreover, the grand potential values of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$ interfaces are larger than the grand potential values of other interfaces, see Fig. 9, which suggests that Cu_2O and Li_2O interfaces are not favoured and will tend to minimize their area, or at least, Cu_2O and Li_2O will form large domains.

Now, if we consider an intermediate reduction state, the material is composed of particles of Cu_2O , Li_2O and Cu. Considering that at the beginning of the discharge, large Cu_2O domains are embedded in Li_2O the formation of the favoured $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ interfaces have to be considered, see Table 4. We can assume that Cu will appear at the interface between Li_2O and Cu_2O when an oxygen atom leaving the Cu_2O structure is trapped by Li^+ ions to form Li_2O . As the formation of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}$ interfaces are favoured, Cu will form small particles at the interface between Cu_2O and Li_2O . Then Cu particles will be progressively embedded into Li_2O all along the reduction process whereas the Cu_2O phase will disappear, see Fig. 10. The formation of Cu particles at the interface between Cu_2O and Li_2O may stabilize this interface and favour the conversion process.

4 Conclusion

In this paper, we have considered the formation of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cu}$ and $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}$ interfaces in a conversion material. Starting from bulk phases, a complete investigation of all possible interface models was carried out at a first principles level. A grand canonical ensemble treatment allowed us to investigate the relative stability of interface models as a function of the chemical composition of the interface and the voltage against $\text{Li}|\text{Li}^+$.

Considering a range of voltage against $\text{Li}|\text{Li}^+$ for which Cu_2O , Cu and Li_2O phases coexist, the most stable interface models were identified. The common features of these latter are the

Table 4 Work of adhesion and self-adhesion computed at the PBE + U level with $U = 4$ eV for the most stable interface models

Interface models	W_{A-B}^{ad} (meV \AA^{-2})	W_A^{ad} (meV \AA^{-2})	W_B^{ad} (meV \AA^{-2})	Interface formation
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ type 1	160.8	101.7	85.3	Favoured
$(\text{Li}_2\text{O})\text{O}-\text{Cu}$	258.4	254.4	79.5	Favoured
$(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}-\text{O}(\text{Li}_2\text{O})$	235.6	100.6	251.3	Undefined
$(\text{Cu}_2\text{O})\text{O}-\text{Li}(\text{Li}_2\text{O})$	21.1	51.4	29.9	Unfavoured

formation of chemical bonds between the two parts composing the interface and the presence of interfacial effects strongly localized on the two atomic layers closest to the interface. We showed that the U parameter does not have strong effects on the relative stability of the interfaces.

For the most stable interface models, the work of adhesion between the two phases composing the interface were computed and compared to the work of self-adhesion of the same phases with the same termination. This approach allows us to determine whether the formation of an interface is favoured or not and to suggest a structure of the electrode material along the reduction process. Our results showed that Cu_2O -Cu and Li_2O -Cu interfaces are favoured whereas Cu_2O - Li_2O interfaces are globally unfavoured. As a consequence, the general structure of the electrode consists of large domains of Cu_2O particles in a Li_2O matrix with smaller Cu particles embedded in Li_2O and at the Cu_2O - Li_2O interface which may act as a surfactant and stabilize the Cu_2O - Li_2O interface.

In this work we develop a first approach in order to investigate composite materials or solid-solid interface issues by means of first principles calculations. The next step will be to build a more quantitative model in order to estimate the size of the particles and to take into account the kinetic effects which can be strong in electrochemical processes.

Acknowledgements

This work was performed using HPC resources from GENCI-CINES (grant 2012-c2012086920) and from the Mesocentre de Calcul Intensif Aquitain. Structural pictures were obtained with VESTA 3 software.⁵¹

References

- H. Li, W. Zhang and J. R. Smith, *Phys. Status Solidi A*, 2011, **208**, 1166–1173.
- S. Wang and H. Ye, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2006, **10**, 26–32.
- S. B. Sinnott and E. C. Dickey, *Mater. Sci. Eng., R*, 2003, **43**, 1–59.
- E. Saiz, R. M. Cannon and A. P. Tomsia, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2008, **38**, 197–226.
- F. Bottin and F. Finocchi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 165427.
- A. Hashibon, C. ElsÄd'sser, Y. Mishin and P. Gumbsch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 245434.
- A. Hashibon and C. ElsÄs'ser, *Scr. Mater.*, 2010, **62**, 939–944.
- A.-L. Dalverny, J.-S. Filhol and M.-L. Doublet, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 10134–10142.
- Y. Zhukovskii, P. Balaya, E. Kotomin and J. Maier, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 058302.
- O. I. Malyi, Z. Chen, G. G. Shu and P. Wu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 12363.
- E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, 2047.
- P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496–499.
- R. Malini, U. Uma, T. Sheela, M. Ganesan and N. Renganathan, *Ionics*, 2009, **15**, 301–307.
- J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher and M. R. Palacin, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, E170–E192.
- A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche and J. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A1266–A1274.
- S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A285–A292.
- S. Hibble, C. Malitesta and P. Dickens, *Solid State Ionics*, 1990, **39**, 289–295.
- R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, New York, 2nd edn, 1965.
- A. Werner and H. D. Hochheimer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1982, **25**, 5929–5934.
- A. Soon, M. Todorova, B. Delley and C. Stampfl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 125420.
- K. Schulz and D. Cox, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **43**, 1610–1621.
- N. Seriani, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 445703.
- L. Liu, V. E. Henrich, W. P. Ellis and I. Shindo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 2236–2239.
- J. Kunze, V. Maurice, L. Klein, H.-H. Strehblow and P. Marcus, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4263–4269.
- L. Liu, S. Wang and H. Ye, *Surf. Interface Anal.*, 2003, **35**, 835–841.
- H. Dai, J. Du, L. Wang, C. Peng and X. Liu, *Phys. B*, 2010, **405**, 573–578.
- K. Radican, N. Berdunov, G. Manai and I. Shvets, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 155434.
- X.-G. Wang and J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 156102.
- W. Zhang, J. R. Smith and X. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 024103.
- G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 558–561.
- G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50.
- J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1994, **50**, 17953–17979.
- G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1998, **57**, 1505–1509.
- V. Anisimov, J. Zaanen and O. Andersen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **44**, 943–954.
- V. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 767–808.
- J. Hu, D. Li, J. G. Lu and R. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 17120–17126.
- D. Wu, Q. Zhang and M. Tao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 235206.
- M. Nolan and S. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5350–5358.
- L. Wang, T. Maxisch and G. Ceder, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 195107.
- W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084204.
- G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jonsson, *Comput. Mater. Sci.*, 2006, **36**, 354–360.
- M. Islam, B. Diawara, V. Maurice and P. Marcus, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, **903**, 41–48.
- M. Islam, B. Diawara, V. Maurice and P. Marcus, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 2087–2095.
- Y. Xu and W. Shelton, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 024703.
- D. Kramer and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3799–3809.
- S. Kurth, J. P. Perdew and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.*, 1999, **75**, 889–909.
- M. D. Radin, J. F. Rodriguez, F. Tian and D. J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **134**, 1093–1103.
- Lithium Batteries*, ed. J. Gabano, Academic Press, London, New York (NY), Paris, 1983.
- K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–1276.

3.2. Effet de la phase Li_2O_2 au niveau des interfaces solide/solide

3.2.1. Choix de l'orientation étudiée pour la phase Li_2O_2

Comme évoqué dans la partie précédente, une infinité de systèmes A/B peuvent être définis en fonction de l'orientation cristallographique des feuillets A et B, de la composition chimique et de la structure atomique de l'interface. Nous avons donc choisi de sélectionner une orientation cristallographique unique pour chaque feuillet basée sur des résultats expérimentaux et théoriques présents dans la littérature. Rappelons que pour les phases Cu_2O , Cu et Li_2O , toutes caractérisées par un réseau cubique à faces centrées d'atomes, l'orientation cristallographique (111) a été retenue pour réaliser la construction des modèles d'interface décrits dans la partie 3.1.

Pour la structure hexagonale de Li_2O_2 , des études théoriques [53, 58] ont montré que le feuillet (0001)¹² permettait l'obtention d'une surface particulièrement stable dans une gamme de pression accessible expérimentalement avec une énergie de surface très faible, égale à $6 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ pour les conditions $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Dans ces conditions, la terminaison riche en atomes d'oxygène, décrite sur la figure 5-15a, est la plus favorable [53].

Pour comparaison, l'énergie de la surface Li_2O (111) calculée par les mêmes auteurs est égale à $30 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ dans les mêmes conditions $\{p(\text{O}_2), T\}$ pour la terminaison LiOLi la plus stable [53] (figure 5-15b).

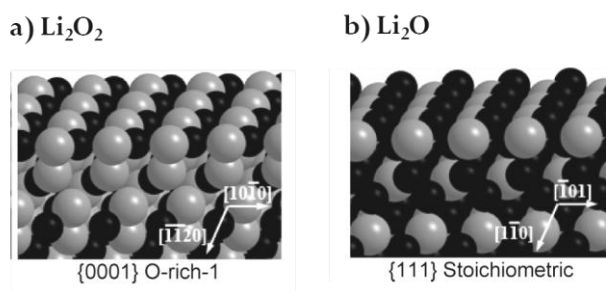


Figure 5-15 : Présentation de la terminaison la plus stable (a) d'un feuillet Li_2O_2 (0001) (la liaison peroxyde n'est pas rompue pour former cette surface) et (b) d'un feuillet Li_2O (111) (terminaison par une tri-couche LiOLi), à $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Ces figures sont issues des travaux de Radin et *al.* [53]. Les sphères grises et noires représentent les atomes d'oxygène et de lithium respectivement.

A partir des orientations cristallographiques discutées ci-dessus, à savoir $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, $\text{Cu}(111)$, $\text{Li}_2\text{O}(111)$ et $\text{Li}_2\text{O}_2(0001)$, des cellules unitaires de même symétrie (symétrie hexago-

¹² Cette notation à 4 indices est employée pour désigner un plan dans le cas des structures hexagonales et correspond à la combinaison d'indices suivante : (h, k, -(h+k), l) où h, k et l sont les indices de Miller.

nale) peuvent être définies pour l'ensemble des phases considérées permettant ainsi la construction de super-réseaux A/B périodiques à partir de l'empilement de ces cellules.

3.2.2. Déformations anisotropes de la phase Li_2O_2

La construction des super-réseaux 1×1 , définis par l'assemblage d'une cellule unité du solide A et d'une cellule unité du solide B dans le plan de l'interface, nécessite la détermination d'un paramètre de maille commun aux deux cellules dans ce plan (cellules de symétrie hexagonale dans notre cas). L'effet de la déformation des cellules unité dans le plan a donc été déterminé, comme précédemment (cf. partie 3.1), à partir du diagramme des énergies de déformation des composés calculées par groupement formulaire à partir de l'expression suivante :

$$E^{def}(a_{hex}) = E^{bulk}(a_{hex}) - E^{bulk}(a_{hex}(eq)) \quad (5.33)$$

La contribution énergétique résultant de la contrainte mécanique des cellules hexagonales dans le plan est reportée sur la figure 5-16 en fonction de la valeur du paramètre a_{hex} .

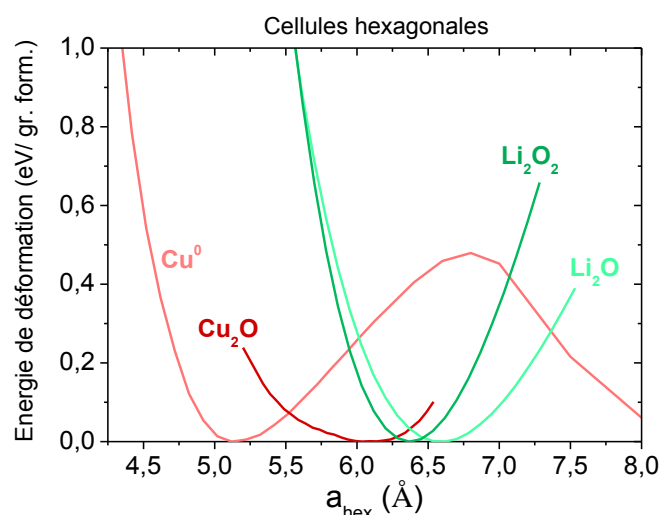


Figure 5-16: Energies de déformation des phases en fonction du paramètre a_{hex} imposé. Les positions atomiques ont été relaxées au niveau PBE pour chaque cellule hexagonale définie par les paramètres $\{a_{hex}, c_{hex}(opt)\}$.

A partir de ces résultats, il est possible de déterminer la valeur du paramètre a_{hex} permettant de minimiser l'énergie de déformation des feuillets A et B (cf. partie 3.1, équation (8) de l'article) dans le cas d'un super-réseau 1×1 de composition $\{N_A.A + N_B.B\}$ ($N_X =$ nombre de groupements formulaires de composé X). Ce paramètre $a_{hex}(calc)$ est utilisé pour construire les différents modèles d'interface présentés ci-dessous. Les valeurs de $a_{hex}(calc)$ déterminées pour les différents couples de phases A/B sont reportées dans le tableau 5-5, les valeurs de *mismatch* entre les phases (dans leur état d'équilibre) étant données pour indication.

Interface	Mismatch (%)	Nombre de groupements formulaires dans le modèle				$a_{hex}(calc)$ (Å)
		$N_{Li_2O_2}$	N_{Li_2O}	N_{Cu}	N_{Cu_2O}	
Li ₂ O ₂ /Li ₂ O	3,37	18	28			6,48
Li ₂ O ₂ /Cu	20,98	18		36		6,00
Li ₂ O ₂ /Cu ₂ O	5,15	18			18	6,29

Tableau 5-5: *Mismatch* entre les phases Li₂O₂ et X calculé à partir des aires de surface $S_{Li_2O_2}$ et S_X des cellules unités hexagonales des feuillets Li₂O₂ (0001) et X (X = Li₂O (111), Cu (111), Cu₂O (111)) dans leur état d'équilibre (cf. équation (1) du *mismatch* dans l'article (partie 3.1)) et valeurs du paramètre d'interface $a_{hex}(calc)$ permettant de minimiser l'énergie de déformation des feuillets Li₂O₂ et X lors de la création d'un super-réseau 1x1.

De plus, nous avons vérifié que la déformation de la phase massive Li₂O₂ ne perturbait que très faiblement ses propriétés électroniques, comme nous avons pu le montrer précédemment dans le cas des phases Cu₂O, Cu et Li₂O (cf. partie 3.1).

3.2.3. Construction des modèles d'interface Li₂O₂/X (X = Cu, Cu₂O, Li₂O)

Cette partie sera entièrement consacrée à une définition précise de l'ensemble des interfaces Li₂O₂/X (X pouvant être Cu₂O, Cu ou Li₂O) considérées, de nombreux modèles pouvant être construits en faisant varier la composition chimique de la terminaison de chaque feuillet ou la structure atomique à l'interface, cette dernière dépendant de la nature des sites occupés par les atomes au niveau de la jonction. Tous les modèles d'interface sont élaborés en respectant les contraintes structurales relatives à chaque phase massive dans la direction considérée pour réaliser l'empilement, à savoir :

- pour le feuillet Li₂O₂ (0001), la description de l'empilement des plans atomiques de lithium et d'oxygène a été détaillée dans la partie 2.2.4.
- la structure antifuorine de Li₂O projetée selon la direction (111) est caractérisée par l'enchaînement des 'tri-couches' [Li(C)-O(A)-Li(B)] – [Li(A)-O(B)-Li(C)] – [Li(B)-O(C)-Li(A)].
- pour les phases Cu₂O et Cu, les réseaux cubiques à faces centrées d'atomes de cuivre conduisent à un empilement de plans Cu(A) – Cu(B) – Cu(C) dans la direction (111). Précisons également la nature de l'enchaînement des plans d'atomes d'oxygène dans le feuillet Cu₂O (111), soit : [O(C)-Cu(A)-O(B)] – [O(A)-Cu(B)-O(C)] – [O(B)-Cu(C)-O(A)].

Dans le cas du feuillet Li₂O₂ (0001), quatre terminaisons peuvent être envisagées conduisant à un grand nombre d'interfaces Li₂O₂/X possibles. Ces quatre terminaisons seront caracté-

risées à l'aide des notations suivantes (l'atome souligné est situé à l'extrême-surface du feuillet Li_2O_2 (0001)):

- terminaison OLiOLi : l'extrême-surface du feuillet est composée d'atomes de lithium et la sous-surface d'atomes d'oxygène engagés dans une liaison peroxyde (figure 5-17a).
- terminaison OLiO : l'extrême-surface du feuillet est composée d'atomes d'oxygène engagés dans une liaison peroxyde (figure 5-17b).
- terminaison OLi : l'extrême-surface du feuillet est composée d'atomes de lithium et les atomes d'oxygène de la sous-surface sont sous-coordinés comparé à leur environnement 'bulk' (absence de la liaison peroxyde) (figure 5-17c).
- terminaison O : l'extrême-surface du feuillet est composée d'atomes d'oxygène non engagés dans une liaison peroxyde (figure 5-17d).

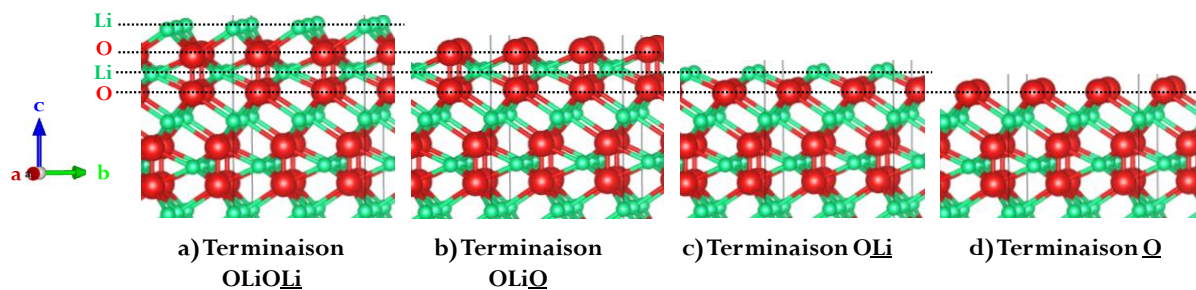


Figure 5-17 : différentes terminaisons (a-d) du feuillet Li_2O_2 (0001), celles-ci étant décrites dans le texte ci-dessus.

Avant de détailler les différents modèles d'interface étudiés, il est important de préciser la stratégie générale adoptée pour la construction de la jonction $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$. Les différentes règles suivies peuvent être résumées par les points suivants:

- conserver une coordinence la plus proche possible de celle des atomes présents dans les phases massives pour les atomes situés à l'interface ;
- définir un empilement de plans atomiques similaire à celui du feuillet Li_2O_2 et/ou du feuillet X au niveau de la jonction $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$ pour avoir une certaine 'continuité' structurale ;
- permettre l'établissement de liaisons Cu-O et/ou O-Li entre les extrémités des deux feuillets ;
- minimiser les répulsions entre cations et entre anions au niveau de la jonction : par exemple, le premier plan de cuivre (en partant de l'interface) devra être différent du

premier plan de lithium pour limiter la répulsion électrostatique entre cations métalliques.

Dans la suite de cette partie, les caractéristiques des différents modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$ (terminaisons des feuillets, coordinences, cohérence des empilements de plans atomiques, ...) sont synthétisées sous la forme de tableaux.

• Interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$

Les interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ construites à partir des 4 terminaisons définies pour le feuillet Li_2O_2 (0001), sur la base des différents critères établis ci-dessus, sont décrites dans le tableau 5-6. Les modèles d'interfaces correspondant sont présentés dans la figure 5-18.

Interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$	Terminaison Li_2O_2 (0001)	Terminaison Cu (111)	Coordinnence de l'atome O à l'interface/ bulk	Description de la zone de jonction
a	OLiOLi(A)	Cu(C)	-	Plan Li(A) \neq plan Cu(C) Interaction Cu---O stabilisante
b	OLi(B)	Cu(C)	-	Plan Li(B) \neq plan Cu(C) Interaction Cu---O stabilisante
c	OLiO(c)	Cu(A)	O(c) : 7/ 7	En remplacement de Li(A) absent \rightarrow Cu(A)
d	O(c)	$\text{Cu}_{\text{top}}(\text{C})$	O(c) : 4/ 7	En remplacement de la liaison O(c)-O(c) \rightarrow Cu(C)-O(c)
e	O(c)	$\text{Cu}_{3\text{-fold}}(\text{B})$	O(c) : 6/ 7	En remplacement de Li(B) absent \rightarrow Cu(B)

Tableau 5-6 : Description des modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ utilisés. La terminaison de chaque feuillet est indiquée avec la nature du dernier plan atomique (plan de type A, B, C, ...). La coordinnence de l'atome O à l'interface est comparée à celle de l'atome O contenu dans la phase massive (*bulk*) correspondante.

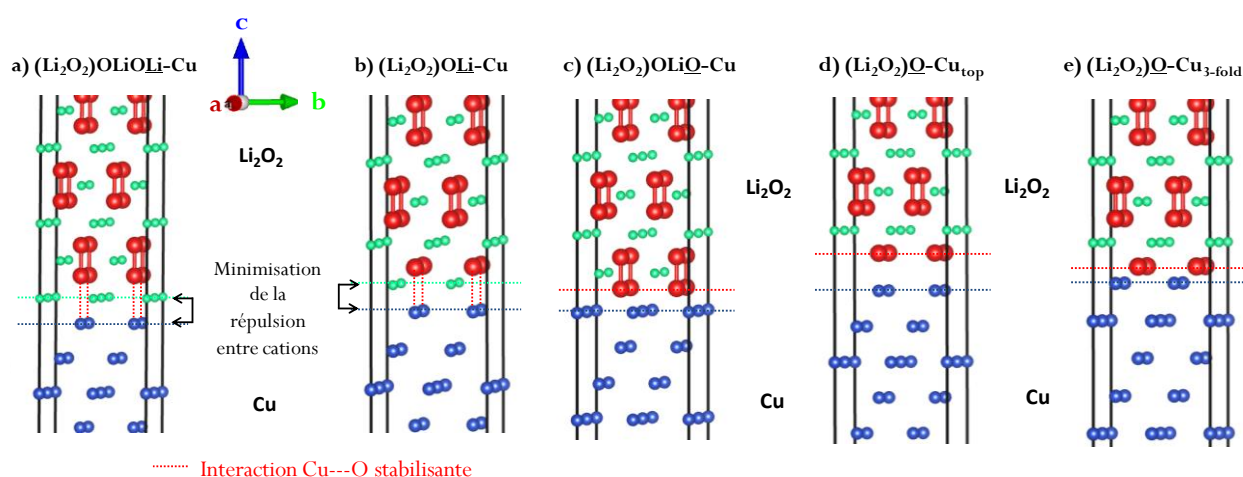


Figure 5-18 : Construction des modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ dans le cas d'une terminaison Li (a, b) ou d'une terminaison O (c, d, e) pour le feuillet Li_2O_2 (0001). La structure Cu est projetée selon la direction (111) pour réaliser ces empilements. Les traits horizontaux, en pointillé, permettent de visualiser la terminaison de chaque feuillet.

• Interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$

Pour les interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, le tableau 5-7 et la figure 5-19 permettent de décrire et de visualiser les modèles étudiés.

Interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$	Terminaison Cu_2O (111)	Terminaison Li_2O_2 (0001)	Coordinnce de l'atome O à l'interface/ bulk	Description de la zone de jonction
a	Cu_{top} (C)	OLiO (c)	O(c) : 5/ 7	Interaction directe Cu(C)-O(c)
b	$\text{Cu}_{3\text{-fold}}$ (B)	OLiO (c)	O(c) : 7/ 7	En remplacement de O(C) absent côté $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{O(c)}$ de Li_2O_2
c	$\text{Cu}_{3\text{-fold}}$ (B)	O(c)	O(c) : 6/ 7	En remplacement de Li(B) absent $\rightarrow \text{Cu(B)}$
d	O(A)	OLiOLi (A)	O(A) : 4/ 4	Liaison O(A)-Li(A) où Li(A) remplace Cu(A) absent
e	Cu(B)	OLiOLi (A)	-	Plan Cu(B) \neq plan Li(A) Interactions Cu---O et Li---O
f	Cu(C)	OLi(B)	-	Plan Cu(C) \neq plan Li(B) Interactions Cu---O et Li---O

Tableau 5-7 : Description des modèles d'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ utilisés. La terminaison de chaque feuillet est indiquée avec la nature du dernier plan atomique (plan de type A, B, C, ...). La coordinnce de l'atome O à l'interface est comparée à celle de l'atome O contenu dans la phase massive (*bulk*) correspondante.

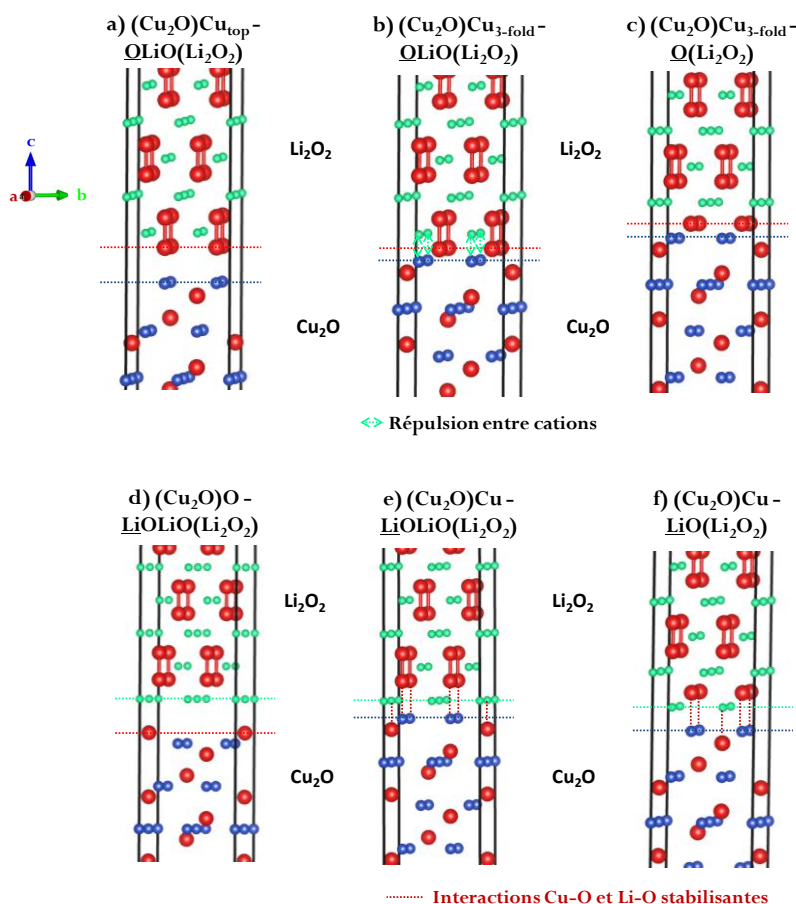


Figure 5-19 : Construction des interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ en fonction des terminaisons des feuillets Cu_2O (111) et Li_2O_2 (0001) (terminaisons repérées par les traits en pointillé).

• Interfaces $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$

De nombreuses interfaces peuvent également être construites pour le couple de phases $\{\text{Li}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}_2\}$, celles-ci étant composées des mêmes éléments lithium et oxygène. Afin de déterminer l'interface $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ la plus stable, huit modèles ont été construits en modulant la composition chimique (plus ou moins riche en atomes de lithium) et la structure atomique de l'interface. Le tableau 5-8 et la figure 5-20 présentent les cinq modèles les plus pertinents au niveau structural parmi les huit étudiés (ces cinq modèles ayant conduit aux interfaces les plus stables).

Interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$	Terminaison Li_2O_2 (0001)	Terminaison Li_2O (111)	Coordinnence de l'atome O à l'interface/ bulk	Description de la zone de jonction
a	O(b)	O(B)	O(b, B) : 7/ 7 (Li_2O_2) ou 7/ 8 (Li_2O)	Plan d'oxygène commun aux 2 feuillets
b	OLiO(b)	Li(B)	O(b) : 5/ 7 (Li_2O_2)	Interaction directe O(b)-Li(B)
c	OLiOLi(A)	O _{top} (A)	O(A) : 5/ 8 (Li_2O)	Interaction directe Li(A)-O(A)
d	OLiOLi(A)	O _{3-fold} (C)	O(C) : 7/ 8 (Li_2O)	En remplacement de O(c) absent côté $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow$ O(C) de Li_2O
e	OLiOLi(A)	Li(C)	-	Plan Li(A) \neq plan Li(C)

Tableau 5-8: Description des modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ utilisés. La terminaison de chaque feuillet est indiquée avec la nature du dernier plan atomique (plan de type A, B, C, ...). La coordinnence de l'atome O à l'interface est comparée à celle de l'atome O contenu dans la phase massive (bulk) correspondante.

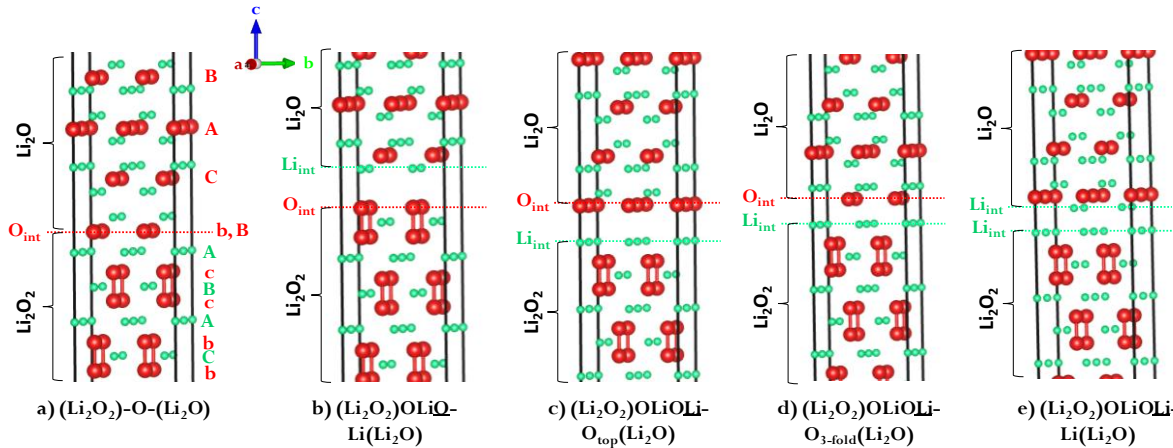


Figure 5-20 : Construction des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ en fonction des terminaisons des feuillets Li_2O_2 (0001) et Li_2O (111) (terminaisons repérées par les traits en pointillé).

3.2.4. Caractérisation des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$)

L'objectif est ici de caractériser chaque interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$ d'un point de vue énergétique afin de pouvoir comparer leur stabilité. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. partie 3.1), l'utilisation d'un super-réseau de type 1x1 pour la construction des modèles d'interface (interface cohérente) conduit à une contrainte mécanique importante dans le plan des feuillets qui doivent adopter un paramètre d'interface commun. Rappelons que cette déformation des phases

massives est coûteuse en énergie et modifie toutes les grandeurs énergétiques caractéristiques que nous sommes amenés à déterminer. Par exemple, la tension d'interface ou énergie d'interface, γ , calculée à partir d'une différence entre l'énergie du système interfacial A/B et les énergies des composés massifs relaxés (cf. équation (5.21)), va être d'autant plus importante que les déformations imposées aux deux feuillets concernent un nombre important d'atomes. Il est donc nécessaire de s'affranchir de cette contribution mécanique pour pouvoir s'intéresser à la chimie d'interface et comparer les différents systèmes entre eux. La contribution chimique à l'énergie d'interface, appelée ici énergie de liaison d'interface et notée γ^* , a donc été obtenue en prenant pour référence non pas les composés massifs dans leur état d'équilibre mais les composés massifs contraints de la même façon que dans le super-réseau 1x1 totalement relaxé. Ainsi, l'énergie de déformation des feuillets n'est pas prise en compte dans le calcul de l'énergie de liaison d'interface γ^* .

a. Energies de liaison des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$

L'expression associée à l'énergie de liaison d'interface (ou contribution chimique à la tension d'interface) d'un système $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ a été obtenue en suivant la même démarche que celle détaillée précédemment dans le cas de l'interface $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$ (cf. partie 1.2.1). Pour ces deux systèmes, les équations (5.34) et (5.35) ont été exploitées afin de pouvoir comparer la stabilité relative des différentes interfaces :

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}}^* = \frac{1}{2\mathcal{A}^S} [E_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}}^i - N_{\text{Cu}}E_{\text{Cu}}^b - \frac{N_{\text{O}}}{2}E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^b + (N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})\Delta\mu_{\text{Li}} + (N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})E_{\text{Li}}^b] \quad (5.34)$$

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}}^* = \frac{1}{2\mathcal{A}^S} [E_{\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}}^i - N_{\text{Cu}}E_{\text{Cu}}^b - N_{\text{O}}E_{\text{Li}_2\text{O}}^b + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})\Delta\mu_{\text{Li}} + (2N_{\text{O}} - N_{\text{Li}})E_{\text{Li}}^b] \quad (5.35)$$

avec :

\mathcal{A}^S , l'aire de la surface de contact entre les phases Li_xO_y et Cu ($\text{Li}_x\text{O}_y = \text{Li}_2\text{O}_2$ ou Li_2O) ;

$E_{\text{Li}_x\text{O}_y/\text{Cu}}^i$, l'énergie interne du système interfacial $\text{Li}_x\text{O}_y/\text{Cu}$ totalement relaxé;

E_X^b , l'énergie interne du composé massif X ($E_{\text{Li}_x\text{O}_y}^b$ et E_{Cu}^b sont les énergies des phases massives 'contraintes');

N_i , le nombre d'atomes i contenus dans le système interfacial $\text{Li}_x\text{O}_y/\text{Cu}$;

$\Delta\mu_{\text{Li}}$, la différence de potentiels chimiques du lithium entre les deux électrodes (*Anode* : lithium métallique ; *Cathode* (noté c): matériau de conversion CuO).

Rappelons que les valeurs de $\Delta\mu_{Li}$ exprimées en eV correspondent directement à l'opposé de la différence de potentiel V en volt ($V \equiv -\Delta\mu_{Li} = -(\mu_{Li}^c - \mu_{Li}^{(Li^0)})$).

Dans le cas d'un système interfacial stœchiométrique, le terme qui détermine l'écart à la stœchiométrie (terme $N_O - N_{Li}$ (pour Li_2O_2) ou $2N_O - N_{Li}$ (pour Li_2O)) est nul et l'énergie de liaison d'interface ne dépend donc plus, comme attendu, de la différence de potentiel $\Delta\mu_{Li}$.

La figure 5-21 représente les énergies de liaison d'interface des systèmes Li_xO_y/Cu en fonction de la différence de potentiels chimiques du lithium $\Delta\mu_{Li}$, les différentes compositions chimiques et structures atomiques des interfaces ayant été décrites précédemment.

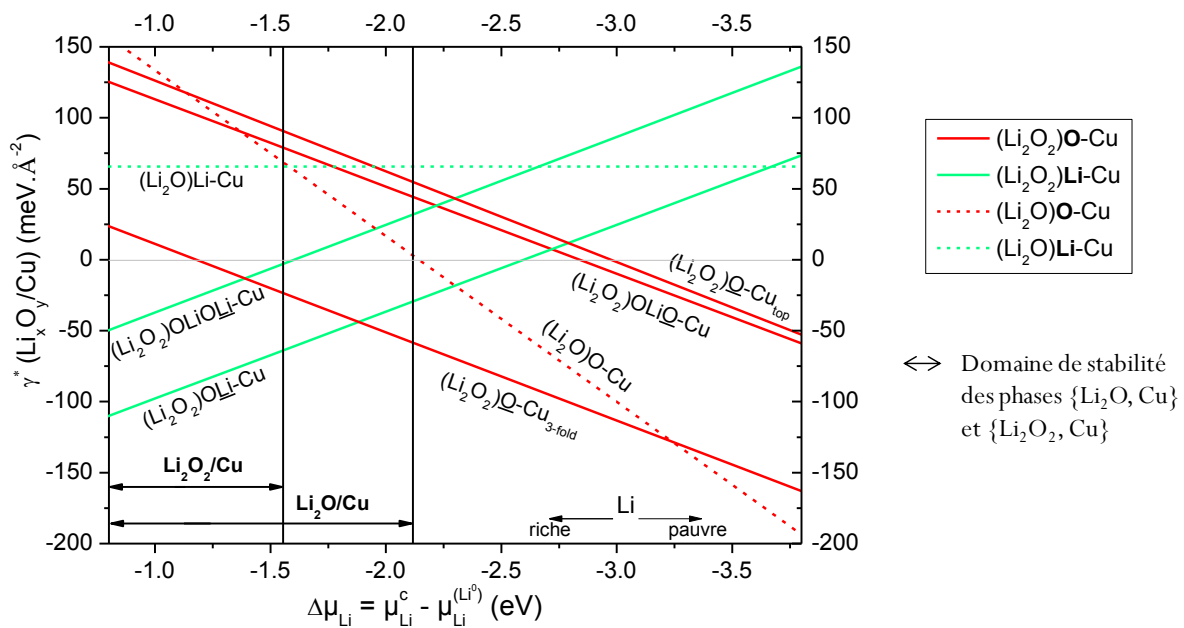


Figure 5-21 : Evolution des énergies de liaison d'interface pour les différents systèmes Li_2O_2/Cu en fonction de la différence de potentiels chimiques du lithium. Les énergies de liaison d'interface déterminées pour les interfaces Li_2O/Cu ont été ajoutées en comparaison (traits en pointillé).

Comparées aux interfaces formées entre les phases Li_2O et Cu , nous remarquons que les interfaces Li_2O_2/Cu sont bien plus stables avec des énergies $\gamma^*(Li_2O_2/Cu)$ négatives (figure 5-21). Ces résultats révèlent une chimie d'interface plus favorable grâce à la formation de liaisons $Cu-O$ et $Li-O$ plus stables et/ou plus nombreuses au niveau de la jonction Li_2O_2/Cu comparé à la jonction Li_2O/Cu .

Les résultats représentés sur la figure 5-21 montrent que l'interface $(Li_2O_2)OLi-Cu$ est la plus stable dans le domaine de stabilité thermodynamique des phases massives Cu et Li_2O_2 . Cette interface est pauvre en oxygène (état réduit) du fait de la terminaison du feuillet Li_2O_2 (0001) par un plan d'atomes de lithium ce qui est favorable aux basses tensions ($< 1,554$ V). La

stabilité de cette interface (valeurs de γ^* très négatives) peut être expliquée par la formation de liaisons $O_{\text{int}}(1)\text{-Cu}_{\text{int}}$ (1,958 Å), les atomes d'oxygène à l'extrémité du feuillet Li_2O_2 n'étant pas engagé dans une liaison peroxyde (figure 5-22a). Ainsi, ces atomes retrouvent une coordinence de 7 voisins au niveau de la jonction, exactement comme dans la phase massive Li_2O_2 , la liaison $O_{\text{int}}(1)\text{-Cu}_{\text{int}}$ remplaçant une liaison peroxyde O-O. L'analyse des charges atomiques de Bader (tableau 5-9) nous renseigne sur les transferts électroniques qui ont lieu à l'interface lors de la création de liaisons. Le transfert électronique $\text{Cu} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ est clairement observé et très localisé au niveau de la zone de jonction, seul le premier plan d'atomes de cuivre étant oxydé ($q_{\text{Cu}} = 0,15$ au lieu de 0,00). Les atomes d'oxygène (du premier plan en partant de l'interface) sont quant à eux réduits et portent une charge atomique ($|q_{\text{O}}| = 1,40$) nettement supérieure à celle des atomes de la phase peroxyde ($|q_{\text{O}}| = 0,88$) mais également supérieure à celle des atomes contenus au sein d'une phase oxyde Cu_2O ($|q_{\text{O}}| = 1,06$). Au contraire, la charge des atomes de lithium nommés $\text{Li}_{\text{int}}(1)$ reste très proche de celle des atomes de lithium de la phase massive Li_2O_2 malgré un abaissement important de leur coordinence (3 atomes d'oxygène voisins au lieu de 6 dans la phase massive). D'un point de vu structural, nous pouvons également noter le renforcement de la liaison $\text{Li}_{\text{int}}(1)\text{-O}_{\text{int}}(1)$ (1,787 Å au lieu de 1,933 Å) au niveau de cette l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi-Cu}$, les atomes de lithium étant situés très près du plan des atomes d'oxygène limitant ainsi les répulsions entre cations (distance $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-Li}_{\text{int}}(1) = 2,483$ Å). Enfin, ces modifications importantes s'accompagnent d'une élongation des liaisons $\text{Li}_{\text{int}}(2)\text{-O}_{\text{int}}(1)$ (2,236 Å au lieu de 2,114 Å) représentées par les traits en pointillé noirs. Contrairement à l'interface $(\text{Li}_2\text{O})\text{Li-Cu}$ qui était défavorable (éloignement des feuillets de part et d'autre de la jonction au cours de la relaxation, expliquant la valeur élevée de γ^* pour ce système), ces derniers résultats montrent que la présence d'un plan d'atomes de lithium et de cuivre au niveau de la jonction n'est pas défavorable pour le système $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$.

Signalons que l'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ formée à partir du feuillet $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiOLi}$ est moins favorable, la liaison peroxyde $O_{\text{int}}(1)\text{-O}_{\text{int}}(2)$ étant rompue pour former la liaison $O_{\text{int}}(1)\text{-Cu}_{\text{int}}$ (1,816 Å) au niveau de la jonction, conduisant ainsi à la présence d'un plan de 'clivage' (trait en pointillé rouge sur la figure 5-22b) entre les deux premiers plans d'oxygène (distance $O_{\text{int}}(1)\text{-O}_{\text{int}}(2) = 3,341$ Å). De plus, nous pouvons observer que les premiers atomes de lithium (en partant de l'interface, notés $\text{Li}_{\text{int}}(1)$ sur la figure 5-22b) se sont déplacés au dessus du premier plan d'oxygène afin de s'éloigner au maximum du premier plan de cuivre, ces atomes de lithium étant initialement à l'extrémité du feuillet Li_2O_2 (0001). L'analyse des charges atomiques de

Bader (tableau 5-9) révèle un transfert électronique $\text{Cu} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ plus important au niveau de cette jonction, comparé à l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi}-\text{Cu}$. En effet, au niveau de l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiOLi}-\text{Cu}$, les atomes de cuivre portent une charge plus élevée ($q_{\text{Cu}} = 0,32$) que celle reportée dans le cas précédent (q_{Cu} était égale à 0,15). Ce transfert électronique plus important est cohérent avec l'existence d'une distance $\text{Cu}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{int}}(1)$ plus courte à cette interface et peut également être expliqué par la présence d'un nombre inférieur d'atomes de lithium dans la sphère de coordination des atomes $\text{O}_{\text{int}}(1)$ (rayon $\sim 2,3 \text{ \AA}$), ces derniers ayant une charge atomique $|q_{\text{O}}|$ égale à 1,23 au lieu de 0,88 dans la phase massive Li_2O_2 .

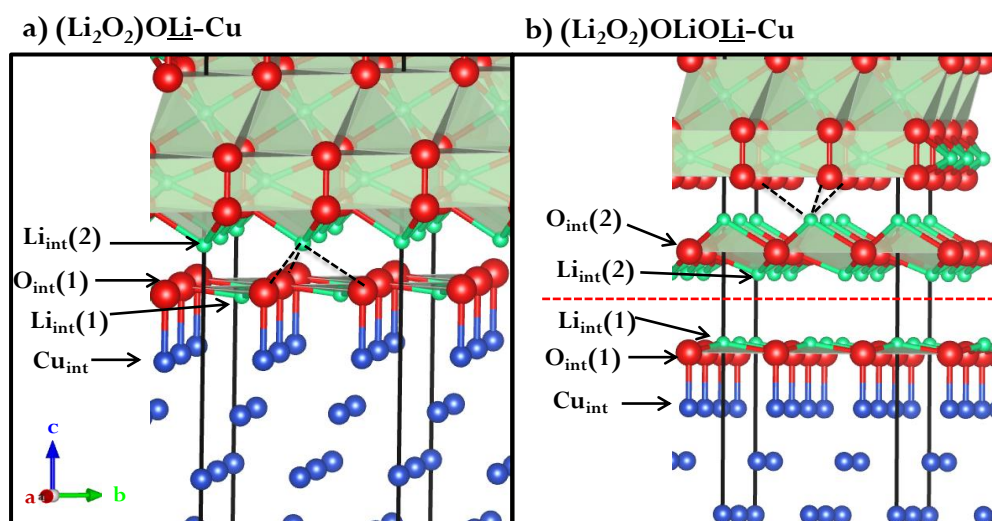


Figure 5-22 : Interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ les plus stables obtenues après une relaxation totale des super-réseaux à partir de la fonctionnelle PBE. Les deux terminaisons Li possibles pour le feuillet Li_2O_2 (0001) permettent l'obtention d'interfaces stables pour des tensions inférieures à 1,554 V : (a) $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi}-\text{Cu}$ et (b) $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiOLi}-\text{Cu}$. Les traits en pointillés noirs permettent de visualiser les liaisons Li-O affaiblies (distance $> 2,2 \text{ \AA}$). Le trait en pointillés rouge en (b) localise le plan de 'clivage' mentionné dans le texte.

Atomes	$(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi}-\text{Cu}$		$(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiOLi}-\text{Cu}$	
	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins
Cu_{int}	0,15	9 Cu, 1 O	0,32	9 Cu, 1 O
Cu_{bulk}	0,00	12 Cu	0,00	12 Cu
$\text{O}_{\text{int}}(1)$	1,40	6 Li, 1 Cu	1,23	3 Li, 1 Cu
$\text{O}_{\text{int}}(2)$	-	-	1,41	6 Li
O_{bulk}	0,88	6 Li, 1 O	0,88	6 Li, 1 O
$\text{Li}_{\text{int}}(1)$	0,84	3 O	0,86	3 O
$\text{Li}_{\text{int}}(2)$	0,88	6 O	0,87	3 O
Li_{bulk}	0,88	6 O	0,88	6 O

Tableau 5-9 : Charges atomiques de Bader (en valeur absolue : $|q_i|$) des atomes i présents au sein des deux modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}$ présentés sur la figure 5-22 avec les notations adoptées pour chaque atome de l'interface.

b. Energies de liaison des interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$

L'énergie de liaison d'interface γ^* d'un système $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ peut être déterminée à partir de la relation (5.36). Pour comparaison, l'expression de l'énergie de liaison d'interface γ^* d'un système $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ est donnée (équation 5.37).

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2}^* = \frac{1}{2\mathcal{A}^S} [E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2}^i - \frac{N_{\text{Cu}}}{2} E_{\text{Cu}_2\text{O}}^b - \left(N_{\text{O}} - \frac{N_{\text{Cu}}}{2}\right) \frac{E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^b}{2} \\ - \left(\frac{N_{\text{Cu}}}{2} + N_{\text{Li}} - N_{\text{O}}\right) \Delta\mu_{\text{Li}} - \left(\frac{N_{\text{Cu}}}{2} + N_{\text{Li}} - N_{\text{O}}\right) E_{\text{Li}}^b] \quad (5.36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}}^* = \frac{1}{2\mathcal{A}^S} [E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}}^i - \frac{N_{\text{Cu}}}{2} E_{\text{Cu}_2\text{O}}^b - \left(N_{\text{O}} - \frac{N_{\text{Cu}}}{2}\right) E_{\text{Li}_2\text{O}}^b \\ - (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Li}} - 2N_{\text{O}}) \Delta\mu_{\text{Li}} - (N_{\text{Cu}} + N_{\text{Li}} - 2N_{\text{O}}) E_{\text{Li}}^b] \quad (5.37) \end{aligned}$$

avec :

\mathcal{A}^S , l'aire de la surface de contact entre les phases Cu_2O et Li_xO_y ($\text{Li}_x\text{O}_y = \text{Li}_2\text{O}_2$ ou Li_2O);

$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_x\text{O}_y}^i$, l'énergie interne du système interfacial $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_x\text{O}_y$ totalement relaxé;

E_X^b , l'énergie interne du composé massif X (les composés Cu_2O et Li_xO_y étant contraints de la même façon que dans le système interfacial totalement relaxé) ;

N_i , le nombre d'atomes i contenus dans le système interfacial $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_x\text{O}_y$.

La figure 5-23 représente les énergies de liaison d'interface des systèmes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_x\text{O}_y$ en fonction de la différence de potentiels chimiques du lithium $\Delta\mu_{\text{Li}}$, les différentes compositions chimiques et structures atomiques des interfaces ayant été décrites précédemment. Nous avons choisi de présenter ici les résultats obtenus en imposant une valeur de U_{eff} égale à 4 eV sur les atomes de cuivre qui appartiennent au feuillet Cu_2O du super-réseau. Comme nous l'avons vu précédemment avec l'étude des interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (cf. partie 3.1), l'utilisation des formalismes DFT ou DFT+U pour le traitement des atomes de cuivre de la phase Cu_2O ne modifie pas la hiérarchie énergétique des interfaces¹³. Les gammes de potentiels chimiques $[\Delta\mu_{\text{Li}}(\text{inf}), \Delta\mu_{\text{Li}}(\text{sup})]$ correspondant aux domaines de stabilité des phases massives $\{\text{Li}_2\text{O}_2, \text{Cu}_2\text{O}\}$ et $\{\text{Li}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{O}\}$ sont représentées sur la figure 5-23 par les aires hachurées.

¹³ En fonction de la valeur de U_{eff} (0, 4 ou 6,5 eV) imposée pour le traitement des atomes de cuivre du feuillet Cu_2O , les écarts entre les valeurs d'énergies de liaison d'interface γ^* ($\gamma_{\text{max}}^* - \gamma_{\text{min}}^*$) sont de l'ordre de 7 meV.Å⁻² (écart moyen).

Les résultats obtenus pour les deux interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ les plus stables (dans le domaine de coexistence de ces phases) sont reportés sur la figure 5-23 afin d'établir une comparaison directe avec les résultats issus des calculs menés sur les interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$.

Comme pour les systèmes $\text{Li}_x\text{O}_y/\text{Cu}$, les interfaces formées entre les phases Cu_2O et Li_2O_2 sont bien plus stables que celles formées à partir des phases Cu_2O et Li_2O . Dans le domaine de coexistence thermodynamique des phases massives Cu_2O et Li_2O_2 , l'interface la plus stable est caractérisée par des terminaisons Cu et Li (pour chaque feuillet) et possède une structure atomique comparable à l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLi}-\text{Cu}$ la plus stable. Cette interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}-\underline{\text{Li}}\text{O}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ se réorganise de façon à favoriser la création de liaisons d'interface $\text{O}_{\text{int}}(1)-\text{Li}_{\text{int}}(1)$ (1,985 Å) et $\text{Cu}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{int}}(2)$ (2,003 Å) entre les deux feuillets (figure 5-24, tableau 5-10).

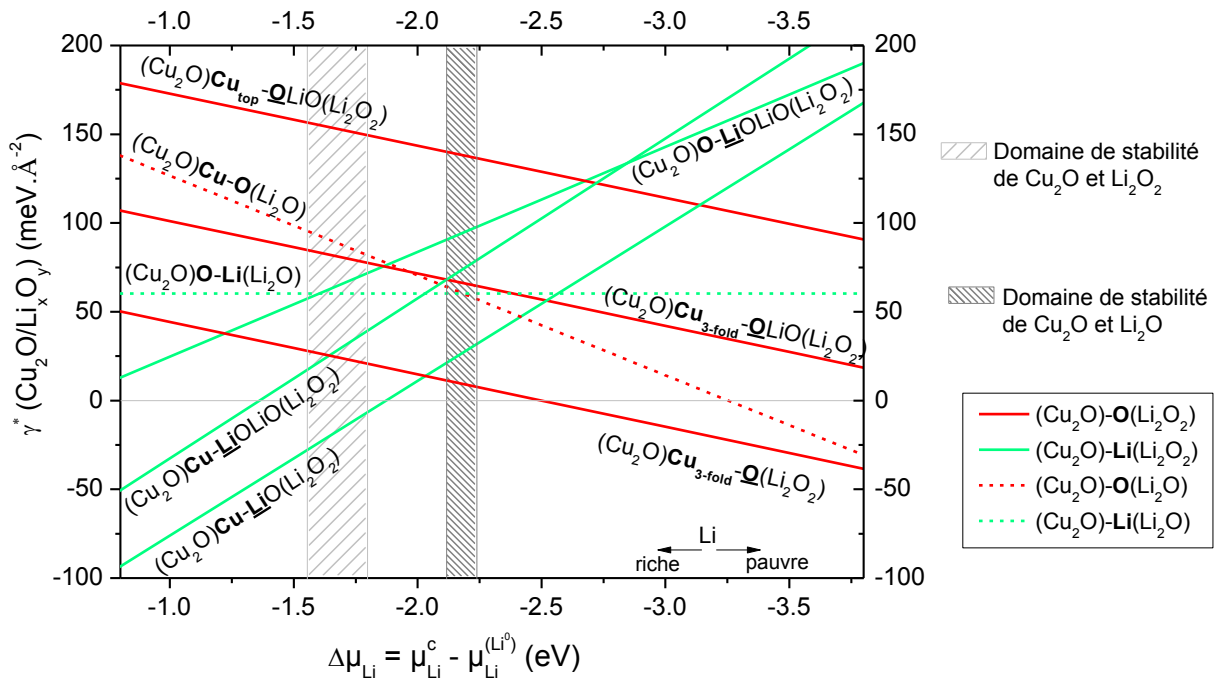


Figure 5-23 : Evolution des énergies de liaison d'interface pour les systèmes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ en fonction de la différence de potentiels chimiques du lithium. Les énergies de liaison d'interface déterminées pour les systèmes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ les plus stables ont été ajoutées en comparaison (traits en pointillé).

Dans le cas de cette l'interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}-\underline{\text{Li}}\text{O}(\text{Li}_2\text{O}_2)$, la formation des liaisons d'interface peut être mise en évidence en comparant les charges atomiques de Bader des atomes contenus dans les phases massives et dans la zone de jonction (tableau 5-11). Nous pouvons constater que l'atome d'oxygène $\text{O}_{\text{int}}(1)$ possède une charge atomique ($|q_{\text{O}}| = 1,10$) faiblement supérieure à celle qui caractérise l'atome d'oxygène dans la phase Cu_2O ($|q_{\text{O}}| = 1,04$), du fait de l'établissement d'une liaison supplémentaire $\text{O}_{\text{int}}(1)-\text{Li}_{\text{int}}(1)$ à l'interface. D'autre part, une

charge atomique élevée est portée par l'atome d'oxygène $O_{\text{int}}(2)$ ($|q_O| = 1,40$), celle-ci résultant en partie de la création d'une liaison d'interface $O_{\text{int}}(2)$ - Cu_{int} mais également de la présence d'un grand nombre d'atomes de lithium au niveau de la jonction, comme dans le cas de l'interface $(\text{Li}_2\text{O})\text{O}\underline{\text{Li}}$ -Cu.

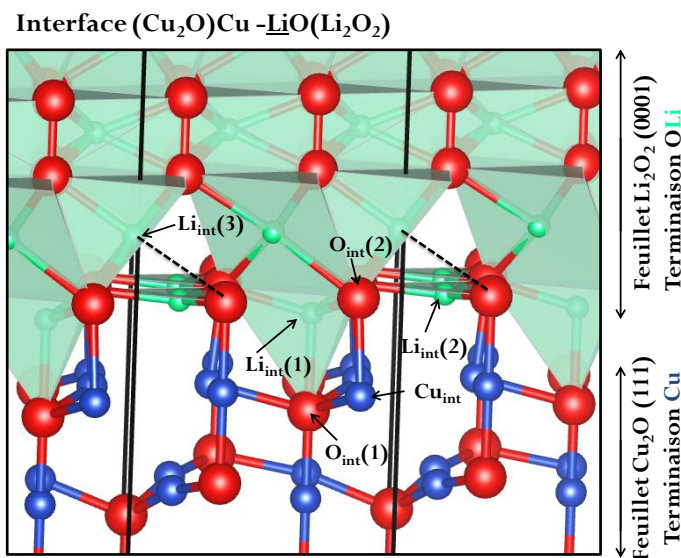


Figure 5-24 : Interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}$ - $\underline{\text{LiO}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ totalement relaxée en PBE. Les traits en pointillé noirs permettent de visualiser les liaisons Li-O affaiblies (distance $> 2,2 \text{ \AA}$).

$(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}$ - $\underline{\text{LiO}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$		phases massives Li_2O_2 et Cu_2O 'contraintes'	
$\text{Li}_{\text{int}}(1)$ - $\text{O}_{\text{int}}(1)$	1,985	Li-O	Pas d'équivalent
$\text{Li}_{\text{int}}(1)$ - $\text{O}_{\text{int}}(2)$	1,890	Li-O	1,980
$\text{Li}_{\text{int}}(2)$ - $\text{O}_{\text{int}}(2)$	1,825	Li-O	1,980
$\text{Li}_{\text{int}}(3)$ - $\text{O}_{\text{int}}(2)$ (pointillé)	2,323	Li-O	2,142
Cu_{int} - $\text{O}_{\text{int}}(1)$	2,082	Cu-O	1,893
Cu_{int} - $\text{O}_{\text{int}}(2)$	2,003	Cu-O	1,871

Tableau 5-10 : longueurs de liaisons calculées au niveau de l'interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}$ - $\underline{\text{LiO}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ totalement relaxée en PBE (cf. figure 5-24 pour les notations des atomes) comparées aux longueurs de liaisons des composés massifs contraints de la même façon que dans le super-réseau.

Interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}$-$\underline{\text{LiO}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$					
Atomes de l'interface			Atomes du bulk		
Atome	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins	Atome	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins
Cu_{int}	0,39	2 O	Cu_{bulk}	0,52	2 O
$\text{O}_{\text{int}}(1)$ côté Cu_2O	1,10	4 Cu, 1 Li	O_{bulk} côté Cu_2O	1,04	4 Cu
$\text{O}_{\text{int}}(2)$ côté Li_2O_2	1,40	6 Li, 1 Cu	O_{bulk} côté Li_2O_2	0,88	6 Li, 1 O
$\text{Li}_{\text{int}}(1)$	0,86	4 O	Li_{bulk}	0,88	6 O
$\text{Li}_{\text{int}}(2)$	0,84	3 O			
$\text{Li}_{\text{int}}(3)$	0,88	6 O			

Tableau 5-11 : Charges atomiques de Bader (en valeur absolue : $|q_i|$) des atomes i présents au sein du modèle d'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ présenté sur la figure 5-24 avec les notations adoptées pour chaque atome de l'interface.

De plus, on note que la formation de l'interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu-LiO}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ induit un renforcement des liaisons $\text{Li}_{\text{int}}(2)\text{-O}_{\text{int}}(2)$ (1,825 Å au lieu de 1,980 Å), les atomes de lithium étant désormais situés au niveau du plan des atomes d'oxygène limitant ainsi les répulsions entre cations (figure 5-24). Tandis que les liaisons $\text{Li}_{\text{int}}(2)\text{-O}_{\text{int}}(2)$ se renforcent, un affaiblissement de certaines liaisons $\text{Li}_{\text{int}}(3)\text{-O}_{\text{int}}(2)$ (2,323 Å au lieu de 2,142 Å) a également été observé (traits en pointillés noirs sur la figure 5-24).

D'autre part, il est intéressant de noter que le système $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}_{3\text{-fold}}\text{-O}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ présente une structure atomique initiale (avant relaxation) similaire à celle du système $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu-O}(\text{Li}_2\text{O})$ au niveau de la jonction. Cependant, l'interface formée avec la phase Li_2O est bien plus défavorable, sa valeur d'énergie de liaison d'interface γ^* étant nettement supérieure à celle de l'interface formée avec la phase Li_2O_2 . En comparant les structures totalement relaxées de ces deux interfaces (figure 5-25), nous avons pu mettre en évidence que le nombre de liaisons $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}}$ formées est supérieur pour le système $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}_{3\text{-fold}}\text{-O}(\text{Li}_2\text{O}_2)$, tous les atomes d'oxygène ayant établi 3 liaisons avec les atomes de cuivre voisins (distance $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}} = 1,989$ Å) au niveau de la jonction. Au contraire, dans le cas de l'interface $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu-O}(\text{Li}_2\text{O})$, $\frac{3}{4}$ des atomes d'oxygène de l'interface n'ont établi qu'une seule liaison $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}}$ (distance $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}} = 2,071$ Å).

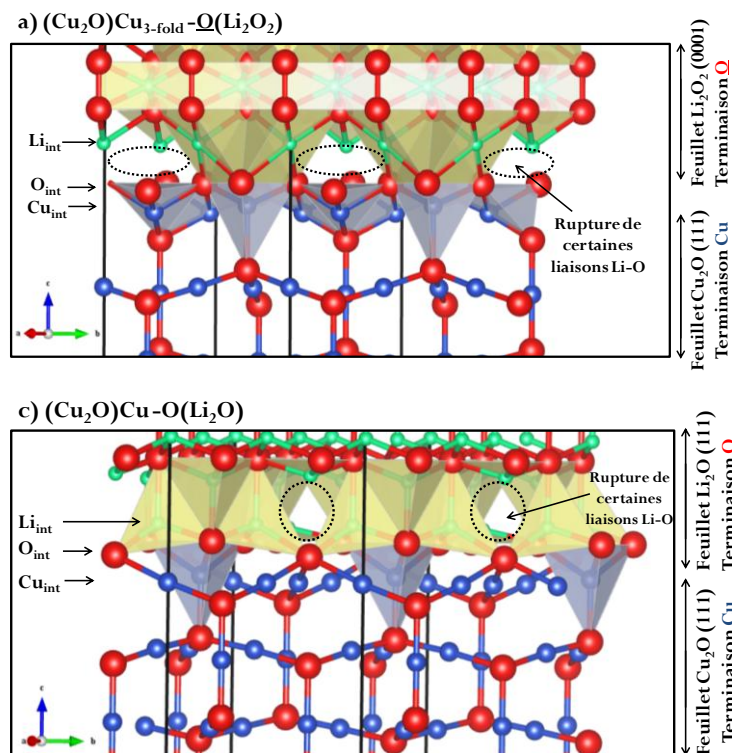


Figure 5-25 : Comparaison des interfaces (a) $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu}_{3\text{-fold}}\text{-O}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ et (b) $(\text{Cu}_2\text{O})\text{Cu-O}(\text{Li}_2\text{O})$ totalement relaxées en PBE.

c. Energies de liaison des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$

L'énergie de liaison d'interface γ^* d'un système $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ peut être déterminée à partir de la relation (5.38) et l'ensemble des résultats ainsi obtenus pour les différents systèmes $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ est présenté sur la figure 5-26.

$$\gamma_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}}^* = \frac{1}{2\mathcal{A}^S} [E_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}}^i - N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}} E_{\text{Li}_2\text{O}}^b - \frac{1}{2} N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}_2} E_{\text{Li}_2\text{O}_2}^b + (2N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}} + N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}_2} - N_{\text{Li}}) \Delta\mu_{\text{Li}} + (2N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}} + N_{\text{O}}^{\text{Li}_2\text{O}_2} - N_{\text{Li}}) E_{\text{Li}}^b] \quad (5.38)$$

avec :

\mathcal{A}^S , l'aire de la surface de contact entre les phases Li_2O_2 et Li_2O ;

$E_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}}^i$, l'énergie interne du système interfacial $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ totalement relaxé;

E_X^b , l'énergie interne du composé massif X (les composés Li_2O_2 et Li_2O étant contraints de la même façon que dans le système interfacial totalement relaxé) ;

N_i , le nombre d'atomes i contenus dans le système interfacial $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ (dans le cas particulier des atomes O, on distingue le nombre d'atomes d'oxygène appartenant au feuillet Li_2O_2 et au feuillet Li_2O , le potentiel chimique de l'oxygène ne pouvant pas être égal dans ces deux feuillets excepté pour une seule valeur de $\Delta\mu_{\text{O}}$ (cf. diagramme de phases (figure 5-13)).

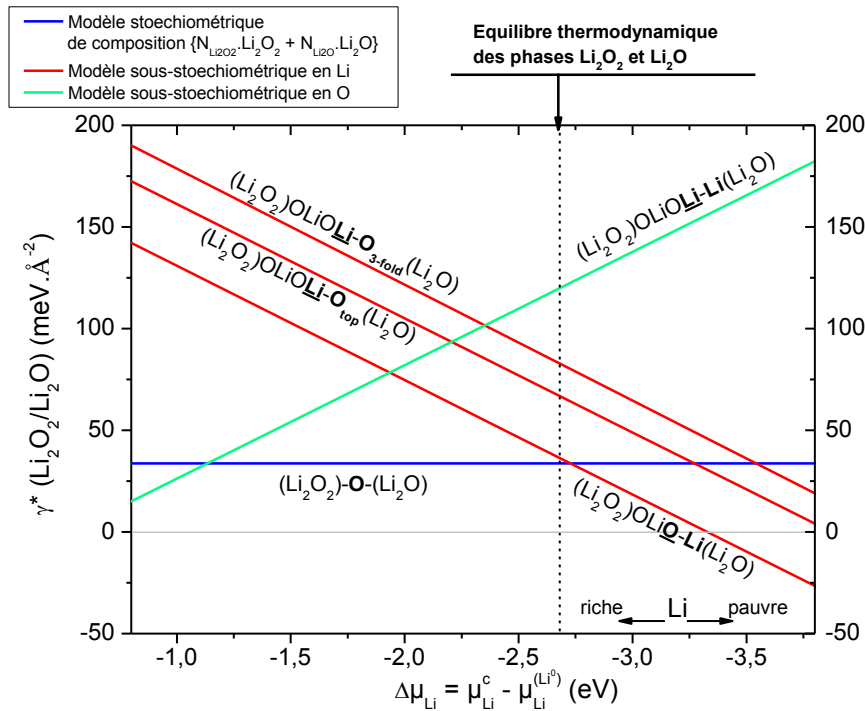


Figure 5-26 : Evolution des énergies de liaison d'interface pour les systèmes $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ en fonction de la différence de potentiels chimiques du lithium.

L'équilibre thermodynamique des phases lithiées n'étant réalisé que pour une seule valeur de $\Delta\mu_{\text{Li}}$ (cf. figure 5-13), égale à -2,68 eV, une étude de la stabilité relative des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ est donc réalisée en ce point. Les résultats présentés sur la figure 5-26 montrent que deux des interfaces considérées, $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{-O-}(\text{Li}_2\text{O})$ et $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiO-Li}(\text{Li}_2\text{O})$, possèdent des énergies de liaison d'interface voisines et relativement faibles (de l'ordre de $30 \text{ meV}\cdot\text{\AA}^{-2}$) au potentiel d'équilibre de 2,68 V vs Li^+/Li (trait vertical en pointillé). D'après les valeurs d'énergies de liaison d'interface calculées pour l'ensemble des modèles $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$), nous pouvons remarquer que les interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ sont les moins favorables malgré la présence des mêmes éléments de part et d'autre de la jonction. Il apparaît donc que les liaisons chimiques formées aux interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ sont globalement moins stables que les liaisons établies au niveau des jonctions de type $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{CuO}_y$ (avec $y = 0$ ou $0,5$).

Une étude des propriétés structurales et électroniques des deux interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ les plus stables a été menée dans le but de caractériser plus finement ce type de jonction (figure 5-27, tableau 5-12). Dans le cas de l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{-O-}(\text{Li}_2\text{O})$, une elongation des liaisons Li-O ($2,382 \text{ \AA}$ au lieu de $2,167 \text{ \AA}$) près de la jonction (du côté du feuillet Li_2O_2) a pu être mise en évidence (liaisons représentées par les traits en pointillé noirs sur la figure 5-27a). Cet affaiblissement de liaisons est donc cohérent avec la diminution de charge atomique observée pour les atomes d'oxygène de la liaison peroxyde $(\text{O-O})_{\text{int}}$ localisée près de la jonction ($|q_{\text{O}}| = 0,80$ au lieu de $0,88$ dans la phase massive Li_2O_2). Au contraire, les liaisons $\text{Li}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}}$ de longueurs plus faibles ($d = 2,101 \text{ \AA}$, distance Li-O classique) favorisent les transferts électroniques et donc la réduction de l'atome O_{int} (atome commun aux deux feuillets Li_2O_2 et Li_2O) par les atomes de lithium Li_{int} , ce qui explique sa charge relativement élevée ($|q_{\text{O}}| = 1,51$) et proche de celle des atomes d'oxygène contenus au sein d'une phase Li_2O ($|q_{\text{O}}| = 1,70$). Précisons que la variation de la charge atomique portée par les atomes de lithium est quasi-nulle quel que soit leur environnement local, comme attendu.

Pour l'interface $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiO-Li}(\text{Li}_2\text{O})$, une distance assez courte, égale à $2,023 \text{ \AA}$, a été calculée entre les deux feuillets après une relaxation totale du système, indiquant ainsi une chimie d'interface favorable (figure 5-27b). Cependant, cette interface n'est pas suffisamment riche en atomes de lithium (*modèle sous-stœchiométrique en Li*) et les transferts électroniques $\text{Li} \rightarrow \text{O}$ sont donc limités. Pour cette raison, la charge atomique $|q_{\text{O}}|$ portée par les atomes de la liaison peroxyde $(\text{O-O})_{\text{int}}$ à l'interface est légèrement inférieure à celle des atomes d'oxygène contenues dans la phase massive Li_2O_2 (tableau 5-12). Il en est de même pour l'atome d'oxygène O_{int}

présent à l'extrémité du feuillet Li_2O , sa charge atomique étant légèrement abaissée par rapport à la charge caractéristique d'un atome d'oxygène de la phase massive Li_2O (tableau 5-12).

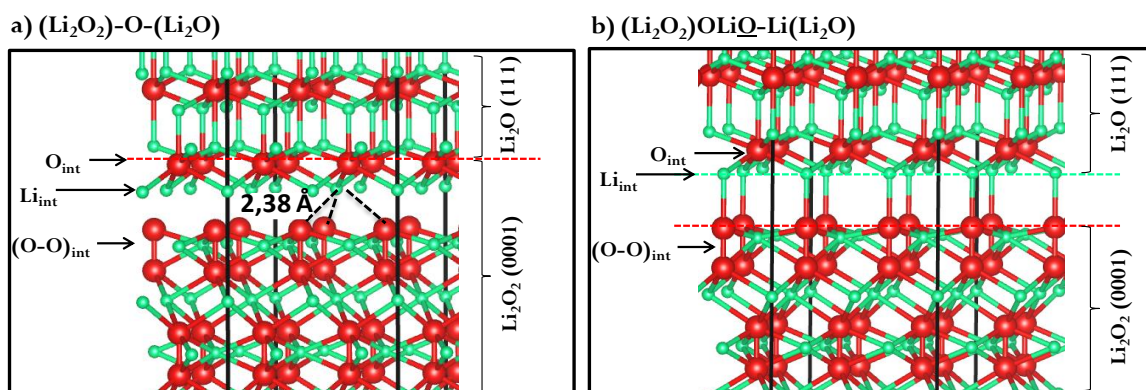


Figure 5-27 : Interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ totalement relaxées en PBE : (a) système stœchiométrique $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{-O-}(\text{Li}_2\text{O})$ et (b) système $(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiQ-Li}(\text{Li}_2\text{O})$ sous-stœchiométrique en lithium. Les traits en pointillés noirs permettent de visualiser les liaisons Li-O affaiblies ($> 2,2 \text{ \AA}$) avec la distance correspondante. Les traits en pointillés horizontaux sont associés aux terminaisons des feuillets.

Atomes	$(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{-O-}(\text{Li}_2\text{O})$		$(\text{Li}_2\text{O}_2)\text{OLiQ-Li}(\text{Li}_2\text{O})$	
	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins	Charge ($ q_i $)	1 ^{er} voisins
O_{int}	1,51	7 Li	1,59	7 Li
$(\text{O-O})_{\text{int}}$	0,80	6 Li - 6 Li	0,76	4 Li - 6 Li
$\text{O}_{\text{bulk}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$	0,88	6 Li	0,88	6 Li
$\text{O}_{\text{bulk}}(\text{Li}_2\text{O})$	1,70	8 Li	1,70	8 Li
Li_{int}	0,88	6 O	0,88	4 O
$\text{Li}_{\text{bulk}}(\text{Li}_2\text{O}_2)$	0,88	6 O	0,88	6 O
$\text{Li}_{\text{bulk}}(\text{Li}_2\text{O})$	0,85	4 O	0,85	4 O

Tableau 5-12: Charges atomiques de Bader (en valeur absolue : $|q_i|$) des atomes i présents au sein des deux modèles d'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ présentés sur la figure 5-27 avec les notations adoptées pour chaque atome de l'interface.

Finalement, cette étude des deux interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ les plus stables permet de démontrer qu'elles possèdent des propriétés électroniques comparables malgré leurs différences au niveau de la composition chimique et de la structure atomique d'interface, les charges atomiques déterminées pour les différents types d'atomes étant similaires au niveau de ces deux jonctions.

Bilan:

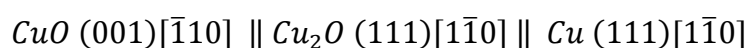
L'ensemble des résultats obtenus à partir des calculs d'énergies de liaison d'interface γ^* permet d'établir un ordre énergétique relatif des interfaces considérées jusqu'à présent. De manière générale, la stabilité des interfaces $\text{Li}_x\text{O}_y/\text{CuO}_z$ (avec $x = 2$ et $y = 1$ ou 2 et $z = 0,5$ ou 0) augmente lorsque la phase oxyde Li_2O est remplacée par la phase peroxyde Li_2O_2 , la réorganisation structurale du feuillet Li_2O_2 (0001) au niveau de l'interface étant bien plus importante dans le cas particulier des terminaisons OLi et O (l'atome d'oxygène n'étant pas engagé dans une

liaison peroxyde), ce qui favorise la formation de liaisons d'interface $\text{Li}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}}$ et $\text{Cu}_{\text{int}}\text{-O}_{\text{int}}$. Dans le cas du feuillet Li_2O (111), la réorganisation des plans atomiques est plus limitée au niveau de l'interface à cause de la présence de tri-couches Li-O-Li 'compactes'. En conclusion de cette partie, une étude comparative a pu être faite entre les nouveaux résultats obtenus pour les interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{CuO}_z$ et les résultats précédents sur les interfaces $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}_z$. Nous avons ainsi démontré que la formation des interfaces qui mettent en jeu la phase lithiée Li_2O_2 est nettement plus favorable d'un point de vue thermodynamique (valeurs de γ^* négatives) comparée à la formation des interfaces $\text{Li}_2\text{O}/\text{CuO}_z$. Ces résultats vont donc dans le sens de la formation de la phase peroxyde au sein du matériau de conversion CuO cyclé si la contribution énergétique des interfaces $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{CuO}_z$ est importante, ces interfaces stabilisant le matériau nanocomposite formé (la valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{\text{nano}}$ (équation (5.32)) devrait donc être d'autant plus négative que l'aire interfaciale entre les phases Li_2O_2 et CuO_z est grande).

3.3. Etude exploratoire des interfaces formées avec la phase CuO

3.3.1. Choix de l'orientation étudiée pour la phase CuO

Les résultats expérimentaux obtenus par Kunze et *al.* [59] ont servi de base à notre étude théorique de l'interface $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, ces auteurs ayant réussi à suivre l'oxydation anodique d'un substrat de Cu(111) dans une solution de NaOH (0,1 M) en utilisant la technique de microscopie à effet tunnel in situ (ECSTM). La structure cristalline de la double-couche Cu(I)/Cu(II) ainsi formée a pu être identifiée et les relations d'épitaxie suivantes ont été proposées :



Dans le plan de l'interface $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{CuO}(001)$, un alignement parallèle des directions contenant les plus courtes distances interatomiques Cu-Cu ('*close-packed direction*') pour Cu_2O ($0,30 \pm 0,02$ nm) et CuO ($0,28 \pm 0,03$ nm) est stabilisant du fait du faible *mismatch*. Cette étude expérimentale nous a donc permis de privilégier l'orientation cristallographique (001) pour la phase CuO, cette orientation permettant la création de l'ensemble des modèles périodiques d'interface CuO/X étudiés (avec $\text{X} = \text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}_2$). En effet, des cellules hexagonales peuvent être définies pour les phases $\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}$ et Li_2O_2 selon l'orientation cristallographique retenue précédemment (cf. parties 3.1 et 3.2.1) ; ces phases apparaissent donc toutes « compatibles » avec la cellule hexagonale déformée (ou triclinique) de $\text{CuO}(001)$ (figure 5-28). Dans le cas de $\text{CuO}(001)$, la maille hexagonale déformée sera contrainte afin d'obtenir la même

symétrie que les cellules unitaires hexagonales des autres phases ($\text{Cu}_2\text{O}(111)$, $\text{Li}_2\text{O}(111)$ et $\text{Li}_2\text{O}_2(0001)$) et ainsi permettre la construction d'un super-réseau CuO/X périodique.

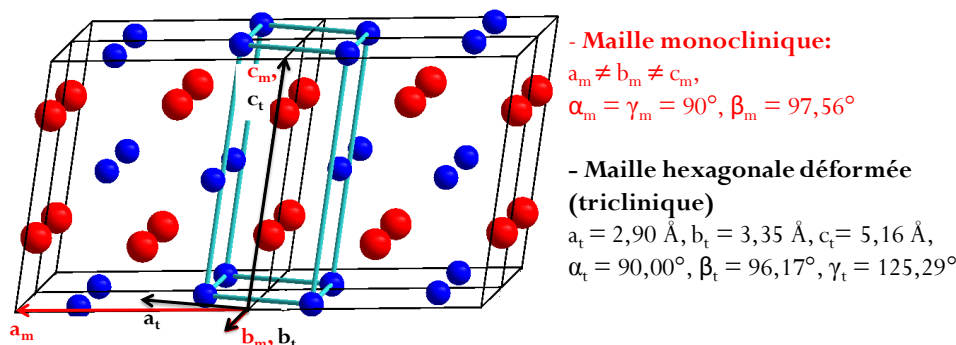


Figure 5-28 : Représentation de la maille monoclinique représentative ($\vec{a}_m, \vec{b}_m, \vec{c}_m$) et hexagonale déformée (triclinique) de plus basse symétrie ($\vec{a}_t, \vec{b}_t, \vec{c}_t$). Les paramètres de la maille hexagonale déformée sont issus d'un calcul d'optimisation de géométrie en PBE+U ($U_{\text{eff}} = 6,5 \text{ eV}$).

3.3.2. Déformations anisotropes de la phase CuO

Une étude de l'effet de la déformation d'une cellule hexagonale de CuO (maille unité triclinique de CuO faiblement contrainte pour obtenir la symétrie hexagonale) a été réalisée de la même façon que pour les autres phases massives considérées. Les courbes $E^{\text{def}} = f(a_{\text{hex}})$ qui représentent l'énergie de déformation d'une phase massive en fonction de la valeur du paramètre de maille a_{hex} contenu dans le plan de l'interface sont reportées sur la figure 5-29.

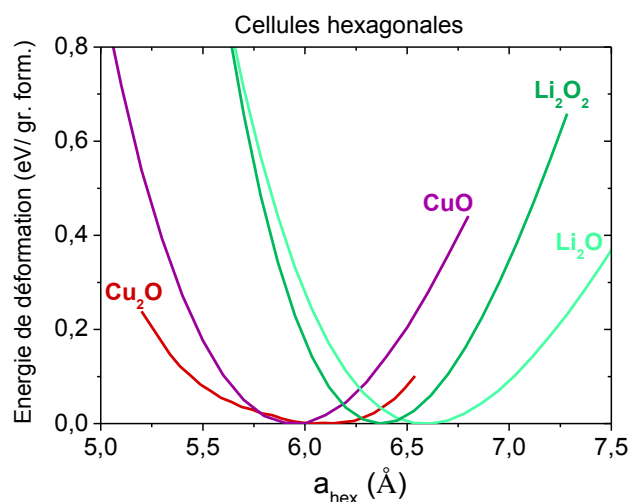


Figure 5-29 : Energies de déformation des phases massives (toutes décrites à partir de cellules hexagonales) en fonction du paramètre de maille a_{hex} imposé. Les positions atomiques ont été relaxées dans chaque cellule hexagonale définie par les paramètres $\{a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}(\text{opt})\}$. Pour la phase CuO, le formalisme PBE+U ($U_{\text{eff}} = 6,5$) a été employé pour permettre une bonne description de ses propriétés électroniques et magnétiques.

Ces courbes permettent alors d'extraire la valeur du paramètre de maille a_{hex} qui minimise l'énergie de déformation des feuillets CuO (001) et X (X = Cu_2O (111), Li_2O (111), Li_2O_2

(0001)) dans le cas d'un super-réseau 1x1 de composition $\{N_{\text{CuO}} \cdot \text{CuO} + N_{\text{X}} \cdot \text{X}\}$ (où N est un nombre de groupements formulaires). Ce paramètre $a_{\text{hex}}(\text{calc})$ (tableau 5-13) a été utilisé pour la construction des modèles d'interface CuO/X présentés ci-dessous.

Interface	Mismatch (%)	Nombre de groupements formulaires dans le modèle				$a_{\text{hex}}(\text{calc})$ (Å)
		N_{CuO}	$N_{\text{Cu}_2\text{O}}$	$N_{\text{Li}_2\text{O}}$	$N_{\text{Li}_2\text{O}_2}$	
CuO/Cu ₂ O	9,74	32	18			5,96
CuO/Li ₂ O	10,05	28		36		6,33
CuO/Li ₂ O ₂	9,85	28			22	6,20

Tableau 5-13: *Mismatch* entre les phases CuO et X calculé à partir des aires de surface S_{CuO} et S_{X} des cellules unités des feuillets CuO (001) (cellule hexagonale déformée) et X (cellule hexagonale pour X = Cu₂O (111), Li₂O (111), Li₂O₂ (0001)) dans leur état d'équilibre (cf. équation (1) du *mismatch* dans l'article (partie 3.1)) et valeurs du paramètre d'interface $a_{\text{hex}}(\text{calc})$ permettant de minimiser l'énergie de déformation des feuillets CuO et X lors de la création d'un super-réseau 1x1.

3.3.3. Construction des modèles d'interface CuO/X (X = Cu₂O, Li₂O, Li₂O₂)

Pour les interfaces entre les phases lithiées (Li₂O ou Li₂O₂) et l'oxyde de cuivre CuO, l'arrangement atomique le plus intuitif (*pour un chimiste*) est celui pour lequel les atomes d'oxygène des deux phases sont à l'interface entre les deux feuillets, un plan commun d'atomes d'oxygène pouvant être défini pour le couple {CuO (001), Li₂O (111)} et le couple {CuO (001), Li₂O₂ (0001)} (ce plan d'atomes d'oxygène est repéré sur la figure 5-30a et b par les traits en pointillé).

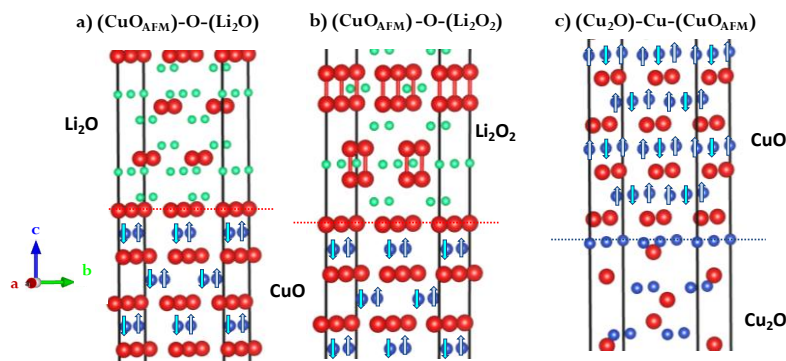


Figure 5-30 : Construction des interfaces (a) CuO/Li₂O et (b) CuO/Li₂O₂ caractérisées par un plan d'oxygène à l'interface (repéré par le trait en pointillé). Les feuillets CuO (001), Li₂O₂ (0001) et Li₂O (111) sont utilisés pour réaliser ces super-réseaux. (c) Construction de l'interface Cu₂O/CuO à partir des feuillets Cu₂O (111) et CuO (001) (plan de cuivre à l'interface repéré par le trait en pointillé). Les flèches sur les atomes de cuivre représentent leur spin (up ou down).

Pour l'interface CuO/Cu₂O (figure 5-30c), le plan de cuivre positionné à l'interface appartient à la fois au feuillet CuO (001) et au feuillet Cu₂O (111), la relation d'épitaxie entre les deux structures ayant été proposée par Kunze et *al.* [59] (cf. partie 3.3.1). Ainsi, un gradient du

degré d'oxydation formel du cuivre peut être noté au niveau de la jonction, celui-ci évoluant de -2 à -1 en passant par un degré d'oxydation formel intermédiaire de -1,5.

Enfin, la configuration magnétique retenue pour étudier les interfaces CuO/X est celle respectant l'arrangement antiferromagnétique (noté AFM), décrit précédemment dans la maille monoclinique de CuO (cf. partie 2.2.1.), pour les atomes de cuivre présents au sein du feuillet CuO (001) (arrangement AFM illustré à partir de flèches sur la figure 5-30 (spin up \uparrow et spin down \downarrow)).

3.3.4. Stabilité relative des interfaces CuO/X (X = Cu₂O, Li₂O, Li₂O₂)

Dans le cas des interfaces formées à partir de l'oxyde de cuivre (II), nous avons choisi de considérer les arrangements les plus intuitifs (cf. partie 3.3.3.) qui ont conduit à des systèmes stœchiométriques. De ce fait, l'énergie de liaison d'interface γ^* est indépendante de la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Li}}$ et reste constante quelle que soit la tension V de la batterie. En comparant les valeurs de γ^* calculées (tableau 5-14), nous pouvons constater une forte déstabilisation de l'interface CuO/Cu₂O par rapport aux interfaces CuO/Li_xO_y. Cette déstabilisation peut provenir de la coordinence intermédiaire des atomes de cuivre au niveau de la jonction (coordinence égale à 3 au lieu de 4 dans CuO et 2 dans Cu₂O) qui conduit à la formation de liaisons Cu-O de longueurs variables, parfois supérieures à celles des composés massifs CuO et Cu₂O.

Interface stœchiométrique	(Cu ₂ O)-Cu-(CuO _{AFM})	(CuO _{AFM})-O-(Li ₂ O)	(CuO _{AFM})-O-(Li ₂ O ₂)
Nombre de groupements formulaires	32 CuO, 18 Cu ₂ O	28 CuO, 36 Li ₂ O	28 CuO, 22 Li ₂ O ₂
γ^* (meV.Å ⁻²)	51,12	-1,88	-1,68

Tableau 5-14: Energies de liaison d'interface (γ^* en meV.Å⁻²) calculées en utilisant le formalisme PBE+U pour traiter les atomes de cuivre dans CuO et Cu₂O ($U_{\text{eff}} = 4,0$ eV) et le formalisme PBE pour traiter les autres atomes. Les calculs effectués uniquement à partir du formalisme PBE n'ont pas été réalisés sachant que le caractère semi-conducteur ainsi que les propriétés magnétiques de l'oxyde CuO ne peuvent pas être reproduits dans ce formalisme.

Dans le cas des interfaces CuO/Li_xO_y, les atomes d'oxygène (notés O_{int} sur la figure 5-31b et c) possèdent une coordinence assez élevée au niveau de l'interface (plus de 4 voisins) avec des liaisons O_{int}-Cu_{int} et O_{int}-Li_{int} comparables à celles qui caractérisent les composés massifs CuO et Li_xO_y, ce qui permet d'expliquer leur énergie de liaison d'interface quasi-nulle (γ^* très faiblement négatif (tableau 5-14)).

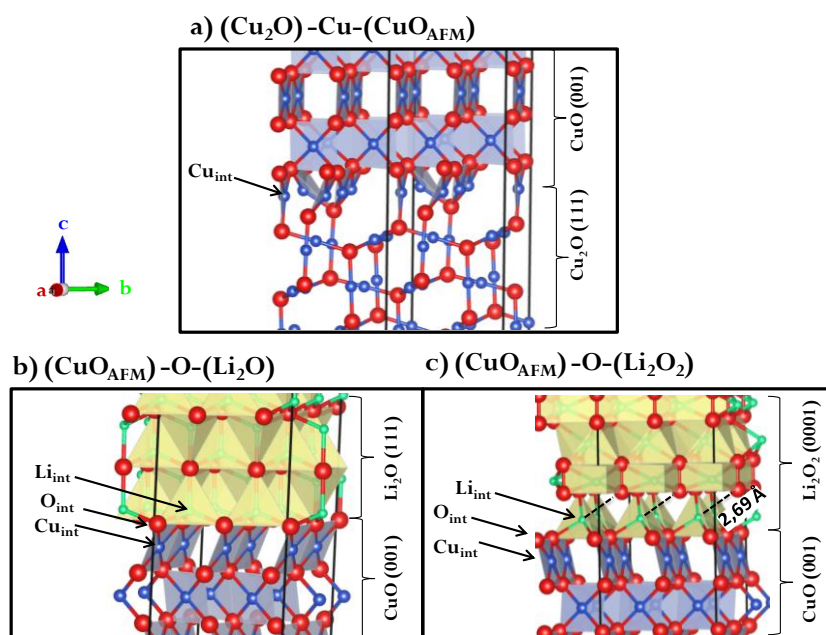


Figure 5-31 : Présentation des interfaces (a) $(\text{Cu}_2\text{O})\text{-Cu}\text{-}(\text{CuO}_{\text{AFM}})$ (b) $(\text{CuO}_{\text{AFM}})\text{-O}\text{-}(\text{Li}_2\text{O})$ et (c) $(\text{CuO}_{\text{AFM}})\text{-O}\text{-}(\text{Li}_2\text{O}_2)$ totalement relaxées en utilisant le formalisme PBE+U ($U_{\text{eff}} = 4,0 \text{ eV}$) pour traiter les atomes de cuivre dans CuO et Cu_2O et le formalisme PBE pour traiter les autres atomes du système interfacial. Les traits en pointillés noirs permettent de visualiser les liaisons Li-O affaiblies ($> 2,2 \text{ \AA}$) avec la distance correspondante.

Bilan :

Ces résultats révèlent une chimie d'interface favorable entre la phase CuO initiale et l'une ou l'autre des phases lithiées identifiées au sein du matériau d'électrode cyclé. Au contraire, l'interface formée entre les deux oxydes de cuivre (interface caractérisée expérimentalement par Kunze et *al.* [59]) n'est pas favorable et l'énergie $\gamma^*(\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O})$ qui la caractérise pourrait être à l'origine d'une surtension non négligeable si l'aire interfaciale était importante entre ces deux phases (au moment de la nucléation de la phase CuO en fin de charge par exemple). Cette surtension pourrait donc expliquer en partie (considérations d'ordre cinétiques également) que la réoxydation du cuivre (I) en cuivre (II) soit difficile au cours du processus de charge, une réversibilité partielle de la réaction de conversion ayant été observée pour l'ensemble des couches minces de CuO étudiées.

3.4. Discussion autour de la texturation et de la nanostructuration de l'électrode

Les informations extraites de cette étude théorique des différentes interfaces permettent d'envisager une texturation probable pour l'électrode multiphasée en se basant sur les différentes compositions chimiques identifiées par XPS au cours de la première réduction (décharge) de CuO. Cette texturation est obtenue en limitant la formation des interfaces A/B les moins

stables (valeurs de $\gamma^* \gg 0$) au profit des interfaces les plus stables. Dans la suite de ce raisonnement, nous considérons que la conversion de l'oxyde initial CuO conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel percolé de particules à base de cuivre [56, 60], celles-ci étant enrobées dans les phases lithiées formées (matrice 'extérieure' = Li_2O_2 et/ou Li_2O).

En considérant le chemin de réaction déterminé à partir de nos résultats expérimentaux (cf. figure 5-14a), différentes interfaces peuvent être considérées au cours de cette réduction en trois étapes (tableau 5-15). Pour la deuxième étape de la réduction de CuO, deux mécanismes peuvent être envisagés et conduisent à la formation d'interfaces différentes :

- le mécanisme 2a correspond à la transformation de phase : $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$, la phase Li_2O_2 formée précédemment (au cours de la première étape de la réduction de CuO) n'étant pas réduite dans ce cas. Sachant que l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ est la plus défavorable (cf. partie 3.1), nous considérerons que les particules de cuivre métal doivent se former à l'interface entre les phases Cu_2O et Li_2O conduisant ainsi à la formation du système multiphasé schématisé sur la figure 5-32a.
- le mécanisme 2b correspond à une double transformation de phases :
 $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2$
 $\frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$

Une répartition schématisée des différentes phases est donnée dans la figure 5-32b.

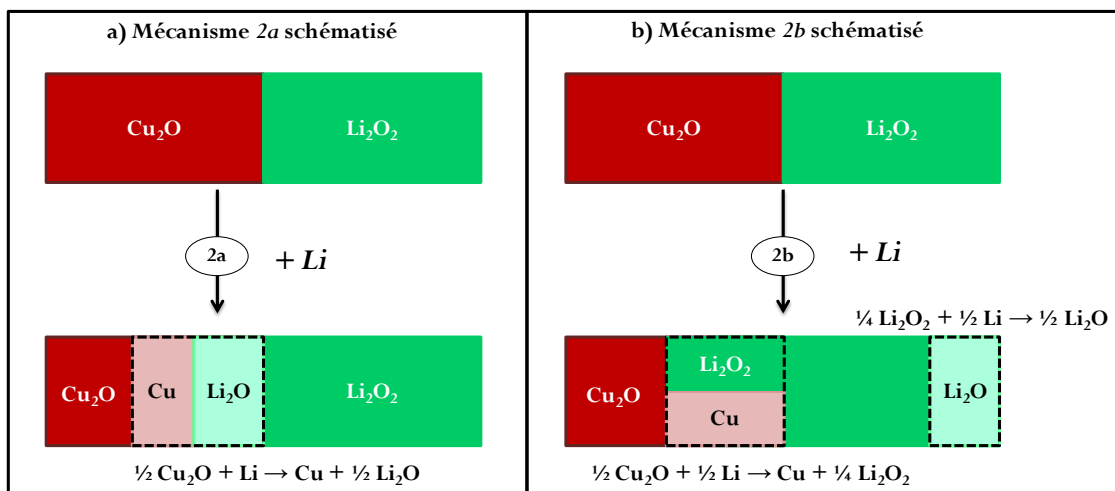


Figure 5-32 : Représentation schématisée de la « répartition » locale des phases actives au sein du matériau de conversion au cours de l'étape n°2 : (a) texturation d'électrode obtenue dans le cas du mécanisme 2a proposé (Li_2O_2 inactif électrochimiquement) et (b) texturation d'électrode dans le cas du mécanisme 2b proposé (Li_2O_2 actif électrochimiquement).

<i>Différentes étapes de la réduction de CuO (décharge)</i>	<i>Energies γ^* des interfaces formées (meV.Å⁻²)</i>	<i>Fraction volumique des phases formées</i>
1. $\text{CuO} + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2$	$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O} : 51,12 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{CuO}/\text{Li}_2\text{O}_2 : -1,68 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2 : -6,65 \text{ meV.Å}^{-2}$	$V(\text{Li}_2\text{O}_2)/V(\text{Cu}_2\text{O})=0,42$
2a. $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$ (Li_2O_2 non réduit, 'inactif')	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu} : 21,68 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O} : 60,24 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O} : 3,024 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2 : 33,64 \text{ meV.Å}^{-2}$	$V(\text{Li}_2\text{O})/V(\text{Cu})=1,04$
ou		
2b. $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2$ $\frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu} : 21,68 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2 : -27,80 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}_2 : -63,91 \text{ meV.Å}^{-2}$ $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O} : 33,64 \text{ meV.Å}^{-2}$	$V(\text{Li}_2\text{O}_2)/V(\text{Cu})=0,69$
3. $\frac{1}{4} \text{Li}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{Li} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O} : 33,64 \text{ meV.Å}^{-2}$	

Tableau 5-15 : Valeurs d'énergies de liaison d'interface γ^* déterminées pour les interfaces les plus stables, celles-ci étant supposées se former majoritairement au cours de la réduction de CuO en trois étapes (chemin de réaction déterminé à partir des résultats expérimentaux XPS). Pour chaque réaction établie (colonne de gauche), la différence de potentiels chimiques $\Delta\mu_{\text{Li}}$ associée à l'équilibre des phases mises en jeu est considéré pour déterminer les valeurs de γ^* des systèmes A/B non stœchiométriques.

Au cours de la première étape de la réduction de CuO, les phases CuO et Cu₂O tendent à maximiser leur surface de contact avec la phase lithiée Li₂O₂ formée de façon à minimiser l'aire de l'interface CuO/Cu₂O la moins stable (tableau 5-15). D'autre part, la dimension des domaines de Cu₂O et Li₂O₂ formés est conditionnée en partie par la fraction volumique des phases ($V(\text{Li}_2\text{O}_2)/V(\text{Cu}_2\text{O})$ égale à 0,42) et par les valeurs de $W_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{ad}}$ et $W_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{ad}}$ qui, comparées au travail d'adhésion $W_{\text{Cu}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{ad}}$, indiquent que la formation de nano-domaines de Cu₂O et Li₂O₂ est plutôt défavorable, ces travaux d'auto-adhésion étant plus élevés (tableau 5-16).

<i>Interfaces formées</i>	$W_{A-B}^{\text{ad}}(\text{meV.Å}^{-2})$	$W_A^{\text{ad}}(\text{meV.Å}^{-2})$	$W_B^{\text{ad}}(\text{meV.Å}^{-2})$	<i>Mélange de A dans B</i>	<i>Mélange de B dans A</i>
Etape 1 Cu ₂ O/Li ₂ O ₂	132,80	183,60	176,18	Défavorable	Défavorable
Etape 2b Cu/Li ₂ O ₂	131,35	153,23	171,57	Défavorable	Défavorable
Etape 2b et 3 Li ₂ O/Li ₂ O ₂	333,15	503,26	162,82	Défavorable	Favorable

Tableau 5-16 : Travaux d'adhésion W_{A-B}^{ad} calculés (cf. équation (9) de l'article (partie 5-2)) à partir de l'énergie du système interfacial A/B (relaxé en PBE) le plus stable et des énergies des feuillettes A et B qui composent ce système interfacial (feuillettes A et B isolés également relaxés en PBE).

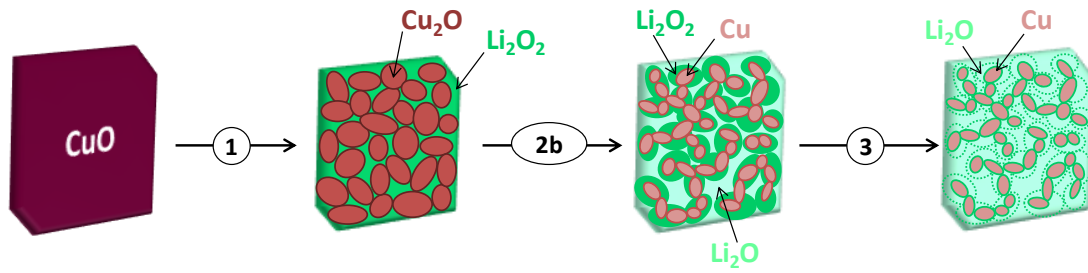


Figure 5-33: Représentation schématique de l'évolution de la texturation d'électrode la plus probable au cours de la réduction de CuO par le lithium, déduite du calcul des énergies de liaison d'interface reportées dans le tableau 5-15.

Pour la deuxième étape, nous pouvons noter que le mécanisme *2b* conduit à la formation d'interfaces globalement plus stables comparé au mécanisme *2a* (tableau 5-15). Cette comparaison au niveau des interfaces formées pour chaque mécanisme permet de montrer que la texturation d'électrode issue du mécanisme *2b* est bien plus favorable que celle issue du mécanisme *2a* d'un point de vue thermodynamique. Il est donc probable que la réduction de la phase intermédiaire Cu_2O induise plutôt la formation de particules Cu^0 au contact de la phase peroxyde Li_2O_2 , l'interface $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Cu}^0$ étant la plus favorable avec une énergie $\gamma^*((\text{Li}_2\text{O}_2)\text{O}\underline{\text{Li}}-\text{Cu})$ très négative. Dans ce cas (mécanisme *2b*), la phase Li_2O_2 , précédemment formée au cours de la première étape, est supposée se réduire en même temps que l'oxyde Cu_2O . La texturation d'électrode ainsi obtenue (après l'étape *2b*) est représentée schématiquement sur la figure 5-33. D'après les valeurs de $W_{\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{ad}}$ et $W_{\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{ad}}$, la dispersion de la phase Li_2O_2 dans la matrice Li_2O apparaît favorable (tableau 5-16). Enfin, les particules de cuivre métal formées doivent probablement chercher à s'agréger pour ne former qu'un seul domaine Cu^0 au sein de la phase Li_2O_2 , son énergie d'auto-adhésion $W_{\text{Cu}}^{\text{ad}}$ étant supérieure à l'énergie d'adhésion $W_{\text{Cu}-\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{ad}}$ (tableau 5-16).

Enfin, la troisième étape est associée à la réduction de la phase Li_2O_2 en Li_2O par le lithium (figure 5-33) ce qui conduit indirectement à la formation d'interfaces $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$ instables aux faibles tensions V (l'énergie γ^* de cette interface tend rapidement vers $\gamma^*((\text{Li}_2\text{O})\text{Li}-\text{Cu})$, égale à $65,68 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$, pour des tensions inférieures à $2,0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Expérimentalement, nous avons observé que la réduction de la phase Li_2O_2 n'était pas totale à $0,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ce qui laisse présager qu'une faible fraction de Li_2O_2 peut persister entre les phases Cu et Li_2O . La phase Li_2O_2 résiduelle permettrait donc de stabiliser le matériau d'électrode composé majoritairement des phases Cu^0 et Li_2O dans son état réduit, les interfaces $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}_2$ et $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ étant bien plus stables que l'interface $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$ aux faibles tensions V .

Bilan :

D'après les résultats expérimentaux obtenus pour les couches minces de CuO cyclées, la phase Li_2O_2 est formée au début de la réduction de l'oxyde CuO par le lithium et coexiste avec l'oxyde Cu_2O . Nous avons pu montrer que les interfaces formées entre ces deux phases intermédiaires étaient bien plus stables que les interfaces entre les phases Cu_2O et Li_2O « classiquement » attendues. Ce résultat pourrait donc expliquer que la phase Li_2O ne soit pas formée au début de la décharge, la formation des interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ pouvant induire une forte surtension en raison des valeurs élevées des énergies $\gamma^*(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O})$. Nous avons également montré que les interfaces $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}_2$ étaient privilégiées par rapport aux interfaces $\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$, conduisant ainsi à une texturation probable de type cœur-coquille $\text{Cu} > \text{Li}_2\text{O}_2 > \text{Li}_2\text{O}$, l'épaisseur de la couche de Li_2O_2 diminuant au cours de la décharge (réduction progressive de Li_2O_2 en Li_2O (résultat expérimental)) et augmentant au cours de la charge (oxydation de Li_2O en Li_2O_2 (résultat expérimental)). Enfin, un raisonnement a été proposé pour déterminer la capacité des particules des phases A et B à se disperser (formation de nano-domaines de A et de B) ou à s'agréger (formation de larges domaines de A et de B) en comparant les énergies d'auto-adhésion (W_B^{ad} et W_A^{ad}) et d'adhésion ($W_{A/B}^{\text{ad}}$). Cependant, une discussion autour de la taille des domaines formés au sein du matériau d'électrode composite reste limitée à partir de cette première approche.

4. Conclusion et perspectives

Ce chapitre constitue une première étape dans le développement d'une stratégie théorique permettant la caractérisation de systèmes A/B périodiques, de composition variable (systèmes stœchiométrique et non-stœchiométriques). Le choix d'une approche de type « super-réseau 1x1 » (cas des interfaces cohérentes), efficace numériquement, nous a permis d'étudier la stabilité relative d'un grand nombre de systèmes A/B caractérisés par des compositions chimiques ou des structures atomiques différentes au niveau de l'interface. La comparaison de ces systèmes A/B a été effectuée à partir du calcul de l'énergie de liaison d'interface $\gamma_{A/B}^*$ qui permet de caractériser l'interaction chimique entre les phases A et B (descripteur chimique). Ces aspects énergétiques nous ont permis de proposer une texturation probable du matériau d'électrode CuO au cours de sa conversion en privilégiant la formation des interfaces les plus stables. Cette discussion autour de la texturation du matériau composite a été effectuée en couplant les résultats issus des études expérimentales et théoriques. Enfin, une étude des propriétés structurales

et électroniques des interfaces les plus stables a également été réalisée sur les modèles A/B totalement relaxés et permet de caractériser précisément les liaisons chimiques au niveau de la zone de jonction. Pour compléter cette étude, il serait intéressant de considérer d'autres orientations cristallographiques pour la construction des modèles d'interface et de vérifier les tendances observées pour les interfaces $\text{CuO}_z/\text{Li}_x\text{O}_y$ (où $\text{Li}_x\text{O}_y = \text{Li}_2\text{O}$ ou Li_2O_2).

La méthodologie développée dans ce chapitre nous a donc permis d'étudier la chimie des interfaces, c'est-à-dire la capacité des phases à créer ou non des interfaces stables. Cette étude thermodynamique des interfaces solide/solide dans les matériaux d'électrode nanostructurés et multiphasés peut être approfondie en calculant l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{\text{nano}}$, cette grandeur variant en fonction de la contribution énergétique des interfaces formées dans ce type de matériau (cf. équation (5.32)). Pour évaluer de manière quantitative cet effet des interfaces solide/solide, l'aire de la surface de contact entre les différentes phases doit être déterminée. Une construction de Wulff permettrait d'accéder à la forme d'une particule de solide A (à volume constant) contenue dans une phase solide B et ainsi de calculer l'aire de la surface de contact \mathcal{A}_{AB} entre les phases A et B qui est engendrée par la nanostructuration de l'électrode composite. Cependant, cette approche ne permet pas de déterminer la taille des particules générées au cours de la conversion. Sur ce dernier point, il faut donc disposer de données expérimentales précises (images MET par exemple). Cette stratégie permettrait donc d'estimer les variations d'énergie libre en fonction de la nanostructuration de l'électrode et d'aller plus loin dans la compréhension de l'effet des interfaces sur les grandeurs thermodynamiques de réaction et donc sur le potentiel d'équilibre V de la batterie.

Références bibliographiques

- [1] M. Wagemaker, F. Mulder, and A. Van Der Ven, "The role of surface and interface energy on phase stability of nanosized insertion compounds," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25-26, pp. 2703–2709, 2009.
- [2] J. Jamnik and J. Maier, "Nanocrystallinity effects in lithium battery materials: Aspects of nano-ionics, part IV," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 23, pp. 5215–5220, 2003.
- [3] P. Balaya, A. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. Zhukovskii, E. Kotomin, and J. Maier, "Nano-ionics in the context of lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 171–178, 2006.
- [4] Y. Zhukovskii, P. Balaya, E. Kotomin, and J. Maier, "Evidence for interfacial-storage anomaly in nanocomposites for lithium batteries from first-principles simulations," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 5, pp. 0583021–0583024, 2006.
- [5] Y. Zhukovskii, P. Balaya, M. Dolle, E. Kotomin, and J. Maier, "Enhanced lithium storage and chemical diffusion in metal-LiF nanocomposites: Experimental and theoretical results," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 23, pp. 23541411–2354146, 2007.
- [6] A.-L. Dalverny, J.-S. Filhol, and M.-L. Doublet, "Interface electrochemistry in conversion materials for Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 27, pp. 10134–10142, 2011.
- [7] R. Khatib, A.-L. Dalverny, M. Saubanère, M. Gaberscek, and M.-L. Doublet, "Origin of the voltage hysteresis in the CoP conversion material for Li-ion batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 2, pp. 837–849, 2013.
- [8] K. Croué, J.-P. Jolivet, and D. Larcher, "Direct determination of oxide surface free energy through potentiometric measurements," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 15, no. 1, pp. F8–F11, 2012.
- [9] D. Wolf, *Materials interfaces: atomic-level structure and properties, Chapter 1: Atomic-level geometry of crystalline interfaces*. Chapman and Hall, London, 1992.
- [10] H. Y. Erbil, *Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Chapter 3: Thermodynamics of interfaces*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2006.
- [11] H. Li, W. Zhang, and J. Smith, "Advances in ab initio thermodynamic studies on metal/oxide interfaces," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 208, no. 5, pp. 1166–1173, 2011.
- [12] D. Kramer and G. Ceder, "Tailoring the morphology of LiCoO₂: A first principles study," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 16, pp. 3799–3809, 2009.
- [13] G. Jomard and F. Bottin, "Thermodynamic stability of PuO₂ surfaces: Influence of electronic correlations," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 19, pp. 1954691–1954698, 2011.
- [14] F. Bottin and F. Finocchi, "SrTiO₃ substrates capped with a GaAs monolayer: An ab initio study," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 16, pp. 1654271–16542712, 2007.
- [15] S. Lany, "Semiconductor thermochemistry in density functional calculations," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, no. 24, pp. 2452071–2452078, 2008.
- [16] C. Noguera, *Physique et chimie des surfaces d'oxydes, chapitre 4: Interfaces Métal-Oxyde*. Editions Eyrolles et Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris, 1995.
- [17] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA + U method," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 9, no. 4, pp. 767–808, 1997.
- [18] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, "Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 19, p. 195107, 2006.
- [19] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, 1998.

- [20] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [22] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [23] P. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [24] V. Anisimov, J. Zaanen, and O. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of stoner I,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, pp. 943–954, 1991.
- [25] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hafner, P. Blaha, and P. Dufek, “Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: On-site coulomb repulsion versus covalency,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 11, no. 7, pp. 1657–1682, 1999.
- [26] F. Marabelli, G. Parravicini, and F. Salghetti-Drioli, “Optical gap of CuO,” *Physical Review B*, vol. 52, no. 3, pp. 1433–1436, 1995.
- [27] S. Asbrink and A. Waskowska, “CuO: X-ray single-crystal structure determination at 196 K and room temperature,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 3, no. 42, pp. 8173–8180, 1991.
- [28] J. B. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wanklyn, “Magnetism in cupric oxide,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 15, p. 2917, 1988.
- [29] X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, A. Villesuzanne, S. Jobic, F. Tran, K. Schwarz, and P. Blaha, “Short-range magnetic order and temperature-dependent properties of cupric oxide,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 22, no. 4, pp. 0455021–0455027, 2010.
- [30] D. Wu, Q. Zhang, and M. Tao, “LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 73, no. 23, p. 235206, 2006.
- [31] J. Hu, D. Li, J. Lu, and R. Wu, “Effects on electronic properties of molecule adsorption on CuO surfaces and nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 17120–17126, 2010.
- [32] A. Werner and H. Hochheimer, “High-pressure X-ray study of Cu₂O and Ag₂O,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 9, pp. 5929–5934, 1982.
- [33] A. Östen, M. Mansson, T. Claesson, T. Muro, T. Matsushita, T. Nakamura, T. Kinoshita, U. Karlsson, and O. Tjernberg, “Probing the valence band structure of Cu₂O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 11, p. 115127, 2007.
- [34] R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, “Charge distribution and chemical bonding in Cu₂O,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 67, no. 7, pp. 751021–751028, 2003.
- [35] L. Isseroff and E. Carter, “Importance of reference hamiltonians containing exact exchange for accurate one-shot GW calculations of Cu₂O,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 85, no. 23, pp. 2351421–2351427, 2012.
- [36] R. Wyckoff, *Crystal Structures*. Interscience Publishers, New York, 2nd edition, 1963.
- [37] E. Mikajlo, K. Nixon, V. Coleman, and M. Ford, “The electronic band structure of Li₂O: Testing theoretical predictions using electron momentum spectroscopy,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 14, no. 13, pp. 3587–3598, 2002.
- [38] L. Liu, V. Henrich, W. Ellis, and I. Shindo, “Bulk and surface electronic structure of Li₂O,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 54, no. 3, pp. 2236–2239, 1996.
- [39] M. Itoh, J. Murakami, and Y. Ishii, “Intrinsic luminescence from Li₂O crystals excited in the exciton-band region,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 213, no. 1, pp. 243–251, 1999.

- [40] A.-L. Dalverny, *Étude théorique des phénomènes électrochimiques de surfaces et d'interfaces dans les matériaux d'électrodes pour batterie Li-ion*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2011.
- [41] H. Föppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 291, pp. 12–50, 1957.
- [42] L. Cota and P. De La Mora, “On the structure of lithium peroxide, Li_2O_2 ,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 61, no. 2, pp. 133–136, 2005.
- [43] M. Radin, F. Tian, and D. Siegel, “Electronic structure of Li_2O_2 (0001) surfaces,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 21, pp. 7564–7570, 2012.
- [44] J. Heyd, J. Peralta, G. Scuseria, and R. Martin, “Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 17, pp. 1–8, 2005.
- [45] K. Kambe, “Cohesive energy of noble metals,” *Physical Review*, vol. 99, no. 2, pp. 419–422, 1955.
- [46] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., Seventh ed., 1996.
- [47] J. Nobel, S. Trickey, P. Blaha, and K. Schwarz, “Low-pressure crystalline phases of lithium,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 9, pp. 5012–5014, 1992.
- [48] P. Staikov, A. Kara, and T. Rahman, “First-principles studies of the thermodynamic properties of bulk Li,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 9, no. 10, pp. 2135–2148, 1997.
- [49] A. Heilingbrunner and G. Stollhoff, “Ab initio correlation calculation for metallic lithium,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 9, pp. 6799–6809, 1993.
- [50] A. Jain, G. Hautier, S. Ong, C. Moore, C. Fischer, K. Persson, and G. Ceder, “Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + U calculations,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 4, p. 045115, 2011.
- [51] W. M. Haynes and D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics, 91st edition*. CRC Press, New-York, London, 2010-2011.
- [52] “Nist-janaf thermochemical tables”: kinetics.nist.gov/janaf/.
- [53] M. D. Radin, J. F. Rodriguez, F. Tian, and D. J. Siegel, “Lithium peroxide surfaces are metallic, while lithium oxide surfaces are not,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 1093 – 1103, 2011.
- [54] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.* American Institute of Physics, 1998.
- [55] R. Bates and Y. Jumel, *Lithium Batteries*. Academic Press, London, 1983.
- [56] A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, and J. Tarascon, “A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 11, pp. A1266–A1274, 2001.
- [57] X. Rocquefelte, K. Schwarz, and P. Blaha, “Theoretical investigation of the magnetic exchange interactions in copper(II) oxides under chemical and physical pressures,” *Scientific Reports*, vol. 2, pp. 1–5, 2012.
- [58] Y. Mo, S. Ong, and G. Ceder, “First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 20, p. 205446, 2011.
- [59] J. Kunze, V. Maurice, L. Klein, H.-H. Strehblow, and P. Marcus, “In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1 M NaOH,” *Corrosion Science*, vol. 46, no. 1, pp. 245–264, 2004.
- [60] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. S. Whittingham, C. P. Grey, G. G. Amatucci, Y. Zhu, and J. Graetz, “Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries: Study of the binary metal fluoride electrodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 18828–18836, Sept. 2011.

CONCLUSION GENERALE

Il existe un intérêt croissant des industriels depuis quelques années pour les microsources d'énergie, en particulier pour les microbatteries au lithium. De nombreuses applications sont visées parmi lesquelles figurent le remplacement des piles-bouton pour l'alimentation des horloges à temps réel et l'alimentation de dispositifs médicaux. Rappelons que les microbatteries au lithium sont conçues pour une utilisation rechargeable ; cependant, des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications. Actuellement, la principale limitation de ces systèmes est leur capacité surfacique qui n'excède pas $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Si l'on souhaite augmenter cette dernière, il est crucial de tester de nouveaux matériaux d'électrode positive caractérisés par des capacités volumiques théoriques élevées et d'optimiser leurs performances électrochimiques dans le but de satisfaire les différents critères du cahier des charges.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse avaient pour objectif principal d'étudier les processus électrochimiques et chimiques mis en jeu au cours du cyclage des couches minces de CuO, ce matériau réagissant avec le lithium selon un mécanisme particulier, dit de conversion, et présentant une capacité volumique théorique très attractive ($426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). L'oxyde de cuivre CuO nous est donc apparu prometteur pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans les microbatteries au lithium, le potentiel de fonctionnement d'une telle cellule Li/CuO étant adapté aux applications envisagées. Bien qu'une étude approfondie du mécanisme réactionnel des particules de CuO avec le lithium ait été effectuée par Débart et *al.*¹⁴ à partir d'une électrode composite, dans les années 2000, aucun mécanisme n'avait encore été proposé dans le cas particulier des couches minces de CuO.

Le développement des travaux présentés dans ce mémoire a été guidé par plusieurs objectifs :

- Préciser les caractéristiques intrinsèques des couches minces de CuO élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, à partir d'une cible de cuivre et sous atmosphère réactive constituée d'un mélange argon-oxygène.
- Identifier la composition chimique du matériau nanocomposite généré au cours du cyclage lors de la lithiation/délithiation des couches minces de CuO et contribuer à une meilleure compréhension du mécanisme électrochimique de ces couches minces de CuO

¹⁴ Référence bibliographique: A. Debart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, and J. Tarascon, "A transmission electron microscopy study of the reactivity mechanism of tailor-made CuO particles toward lithium," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 11, pp. A1266–A1274, 2001.

vis-à-vis du lithium. Nous avons également cherché à comprendre l'effet des propriétés initiales des couches minces, en termes de structure et de morphologie, sur les performances électrochimiques.

- Sonder les interfaces électrode (couche mince de CuO)/électrolyte susceptibles de se former lors du cyclage en électrolyte liquide, ce dernier ayant été utilisé dans cette étude afin de faciliter la caractérisation des couches minces cyclées.
- Améliorer notre compréhension du matériau d'électrode multiphasé et nanostructuré en étudiant les interfaces solide/solide générées au cours du cyclage à partir d'une première approche théorique mise en œuvre tout au long de cette thèse.

Pour répondre à ces objectifs, l'accent a été mis sur l'exploitation des données de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), l'une des techniques les plus performantes pour renseigner sur la structure chimique et électronique des matériaux et bien adaptée à l'étude de couches minces. Nous avons exploité les diverses potentialités qu'offre cette spectroscopie dans le but d'identifier les différents degrés d'oxydation et l'environnement chimique local des atomes présents au cœur du matériau actif d'électrode, à savoir : utilisation conjointe de sondes complémentaires (pics de cœur, pics Auger, spectres de valence) et de l'environnement spécifique du spectromètre avec la réalisation de décapages mécaniques (sous ultra-vide ou dans la boîte à gants directement connectée au sas d'introduction) et de décapages ioniques (profils en profondeur). Une telle approche a nécessité une étude préliminaire de composés de référence qui nous a permis d'obtenir une connaissance précise des signatures expérimentales associées en XPS aux différents états d'oxydation du cuivre.

A partir de ces premiers résultats, l'étude par XPS de couches minces de CuO, élaborées par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une concentration optimale d'oxygène de 12 %, a permis d'établir que leur structure électronique était bien caractéristique de celle d'un oxyde de cuivre $\text{Cu}^{+II}\text{O}^{-II}$. Nous avons également mis en évidence une faible sous-stœchiométrie en oxygène, pouvant résulter de la formation de lacunes d'oxygène à la surface de ces couches minces de CuO.

Les caractérisations structurale et morphologique des couches minces ont conduit à des résultats différents en fonction de la température imposée au cours de l'élaboration (TA (*température ambiante*) ou 350°C) :

- une texturation différente a été détectée malgré une forte orientation préférentielle des plan (001) ou (-hhh) pour les deux types de couche mince.

- une morphologie plus dense, caractérisée par des colonnes plus larges et plus facettées, a été observée pour les couches minces préparées à 350°C, comparée à la morphologie des couches minces élaborées à TA.

Les analyses systématiques réalisées par XPS à différents potentiels d'arrêt (entre 3,5 V et 0,8 V) du premier et du deuxième cycle voltamétrique de la cellule Li/CuO (couche mince (TA)) ont révélé un mécanisme d'oxydo-réduction complexe ainsi que certaines limitations cinétiques responsables de l'inhomogénéité de la couche mince dans son épaisseur. Certaines similitudes avec le processus de réduction du matériau CuO massif (poudre) ont été identifiées avec la formation de la phase intermédiaire Cu₂O qui précède la formation de la phase Cu métal. Une seconde phase intermédiaire, inhabituelle pour les matériaux de conversion, a pu être mise en évidence par les différentes analyses XPS effectuées. Cette phase présente la signature XPS et une composition chimique voisine d'une phase peroxyde Li₂O₂, cette dernière étant couramment identifiée dans les batteries Li-air. Au cours de la décharge, nous avons montré que la proportion de la phase 'Li₂O₂' diminuait progressivement au profit de la phase Li₂O 'habituellement' détectée pour les matériaux de conversion de type MO_y.

Des comportements électrochimiques différenciés ont été mis en évidence en fonction du type de couches minces considéré, en particulier au niveau de la réversibilité de la réaction de conversion au premier cycle, ce qui traduit une forte influence des propriétés physico-chimiques initiales des couches minces. En effet, les corrélations établies entre les résultats électrochimiques et XPS ont permis de démontrer que les couches minces moins denses (élaborées à TA) facilitaient le processus de régénération (de-conversion) au premier cycle, une capacité réversible de 260 μAh.cm⁻².μm⁻¹ ayant été mesurée pour CuO(TA) au lieu de 175 μAh.cm⁻².μm⁻¹ pour CuO(350°C). Cependant, la plus grande porosité des couches minces CuO(TA) est à l'origine d'une moins bonne tenue mécanique qui explique la fissuration progressive de ces couches au cours des processus de délithiation (contraction volumique de l'électrode). Au contraire, aucune détérioration apparente n'a été observée à la surface des couches minces plus denses (élaborées à 350°C) par AFM, révélant une meilleure stabilité de ce matériau vis-à-vis des contraintes mécaniques répétées au cours des cycles de décharge/charge. De plus, une amélioration de la réversibilité de la réaction de conversion a pu être démontrée dans le cas de ces couches minces CuO(350°C) plus denses et une capacité réversible maximale égale à 250 μAh.cm⁻².μm⁻¹ a été atteinte au 20^{ème} cycle. Nous avons attribué cette évolution à une nanostructuration progressive du matériau actif d'électrode qui favorise de plus en plus les phéno-

mènes de conduction ionique et/ou électronique. Les limitations cinétiques seraient donc plus importantes dans ce type de couche mince au cours des 20 premiers cycles de 'formatage' du matériau d'électrode ce qui pourrait limiter l'utilisation de forts régimes de courant. Enfin, dans le cas des couches minces moins denses (élaborées à TA), les résultats électrochimiques et XPS ont montré que la réversibilité du processus de conversion était quasi-constante sur les 20 cycles réalisés et que la perte de capacité n'était que de 4,2 % malgré une fissuration relativement importante de la couche mince. Une comparaison des résultats XPS et AFM issus de l'analyse des deux types de couches minces cyclées a donc permis de démontrer l'importance de leur structure et de leur morphologie initiales. Un suivi de la structure du matériau actif, au cours du cyclage, à l'échelle du nanomètre et de la répartition spatiale des différentes phases par MET-EELS permettrait d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes électrochimiques.

Un autre aspect de cette thèse concerne l'étude par XPS et AFM des couches interfaciales électrode/électrolyte. S'il n'est pas possible à l'heure actuelle d'interpréter tous les résultats obtenus en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu, certains points ont pu être établis :

- l'existence d'une couche de passivation (épaisseur > profondeur d'analyse XPS (~5 nm)), essentiellement constituée de carbonate de lithium Li_2CO_3 à la fin de la décharge (0,8 V), a pu être mise en évidence pour les deux types de couches minces.
- deux étapes interviennent dans le processus de formation de cette couche interfaciale au cours de la première décharge avec la formation d'une couche riche en espèce LiF entre 3,5 et 1,4 V et son recouvrement entre 1,4 et 0,8 V par un dépôt d'espèces carbonatées. Ces deux étapes ont été clairement identifiées à partir de l'étude menée sur les couches minces de CuO élaborées à TA et cyclées par voltamétrie cyclique.
- des phénomènes de « dissolution »/redéposition ont été caractérisés au cours des charges et décharges successives dans le cas des couches minces poreuses (CuO(TA)), le phénomène de « dissolution » devenant de moins en moins effectif au cours des charges. Dans le cas des couches minces plus denses (CuO(350°C)), ces phénomènes n'ont pas pu être clairement identifiés en raison de l'existence d'une couche de passivation dont la composition chimique reste quasi-stable au cours du cyclage.
- une importante modification de la morphologie de la surface, avec la formation/disparition de larges agrégats sphériques, a été reliée au processus de formation/« dissolution » partielle des espèces de la couche interfaciale.

Il est toutefois très difficile de corrélérer ces résultats aux comportements électrochimiques et d'estimer le nombre d'ions Li^+ échangés (de manière irréversible et/ou réversible) au niveau de cette couche interfaciale qui semble avoir une épaisseur importante (d'après la taille des agrégats mis en évidence en fin de décharge). La formation d'une couche de passivation épaisse paraît être un phénomène caractéristique des matériaux de conversion et peut être en partie expliquée par un effet catalytique probable des nanoparticules métalliques Cu^0 formées au cours du cyclage.

Le but de l'étude théorique entreprise dans ces travaux de thèse était de proposer une méthodologie permettant de caractériser les interfaces solide/solide formées dans l'électrode polyphasée afin de mieux appréhender leurs effets dans le matériau de conversion CuO . En effet, les propriétés des matériaux nanostructurés sont fortement affectées par la présence d'une très grande aire de surfaces et/ou d'interfaces et diffèrent donc des propriétés des composés massifs. Une étude préliminaire des phases massives identifiées au cours du processus de conversion de CuO a permis de déterminer le diagramme de stabilité thermodynamique de ces phases ainsi que les valeurs du potentiel électrochimique V (vs Li^+/Li) associées aux différents équilibres qui peuvent s'établir au cours du cyclage (dans le cas d'un processus infiniment lent). L'étude de la stabilité relative des différentes interfaces en fonction du potentiel électrochimique V a ensuite été menée à partir d'une approche basée sur la construction de « super-réseaux périodiques 1×1 » dans laquelle les deux phases sont contraintes mécaniquement à un paramètre de maille donné pour former une interface cohérente. Les énergies d'interfaces (ou tension d'interface), calculées sans prendre en compte l'énergie de déformation des feuillets (pas de sens physique), nous ont permis d'établir une hiérarchie énergétique des interfaces solide/solide générées au cours de la réaction de conversion de l'oxyde CuO et d'en déduire une évolution probable de la texturation du matériau actif d'électrode au cours du cyclage électrochimique. Cette étude des interfaces peut être poursuivie en considérant d'autres orientations et en réalisant des constructions de Wulff dans le but de déterminer la forme des nanoparticules (de Cu_2O et de Cu métal) incluses dans la matrice lithiée. La prise en compte des effets de taille de particules et de création d'interfaces solide/solide dans le calcul des grandeurs thermodynamiques peut alors être envisagée.

Enfin, les différents résultats obtenus pour les couches minces de CuO cyclées en électrolyte liquide apparaissent prometteurs pour des applications rechargeables. Cette étude demande donc à être complétée en réalisant des caractérisations électrochimiques et physico-chimiques

sur des empilements tout solide (configuration réelle des microbatteries au lithium). De plus, un couplage expérience-théorie pourra également être développé, en exploitant la démarche mise en œuvre au cours de ces travaux de thèse pour l'étude des interfaces solide/solide, dans le but de caractériser finement les interactions chimiques entre le matériau d'électrode et l'électrolyte solide utilisé.

**ANNEXE I : Relation entre le potentiel chimique
et la tension de la batterie en circuit ouvert
(OCV)**

Une des premières grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la batterie correspond à la différence de potentiel électrique entre les bornes des électrodes en circuit électrique ouvert (en anglais : *open-circuit voltage* (OCV)). Cette différence de potentiel dépend des équilibres électrochimiques établis à chacune des électrodes de la cellule et elle est directement liée à l'écart entre les potentiels électrochimiques de l'électron à chaque électrode¹⁵ (figure A1-1).

$$V = \frac{\tilde{\mu}_e^a - \tilde{\mu}_e^c}{F} \quad (\text{A1.1})$$

avec: F, la constante de Faraday, égale à 96500 C.mol⁻¹.

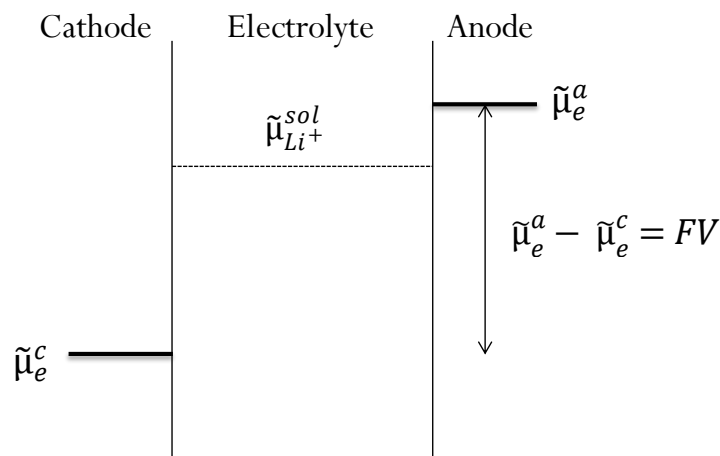


Figure A1-1 : Schéma de la cellule en circuit ouvert. La position du potentiel électrochimique des ions lithium dans l'électrolyte $\tilde{\mu}_{Li^+}^{sol}$ (indice 'sol' fait référence à la solution électrolytique) est fixée de façon arbitraire sur le schéma et n'a pas de conséquence sur la position relative des potentiels électrochimiques de l'électron.

Rappelons que lorsque les espèces sont chargées, la contribution électrique à l'énergie totale est égale à $q.F.\phi$ en Joules où q est la charge de l'espèce, F la constante de Faraday et ϕ le potentiel électrique de la phase dans laquelle se trouve l'espèce. Ce potentiel électrique n'est défini qu'à une référence commune près, le potentiel du vide ou le potentiel d'une électrode de référence.

Ainsi, nous pouvons donner les expressions des potentiels électrochimiques suivants:

$$\tilde{\mu}_{Li^+}^{sol} = \mu_{Li^+}^{sol} + F.\phi^{sol} \quad (\text{A1.2})$$

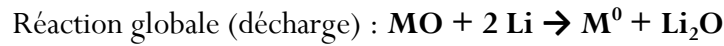
$$\tilde{\mu}_e^a = \mu_e^a - F.\phi^a \quad (\text{A1.3})$$

¹⁵ Dans les notations utilisées, l'indice 'a' fait référence à 'anode' (associée à l'électrode négative) et l'indice 'c' à 'cathode' (associée à l'électrode positive).

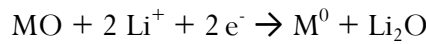
La différence de potentiel V peut également être exprimée à partir de la variation d'énergie libre $\Delta_r G$ associée à la réaction de fonctionnement de la batterie. Dans le cas de la réaction globale $\mathbf{A} + z \mathbf{Li} \rightarrow \mathbf{B}$ entre une électrode associée à un couple A/B et une électrode négative de lithium métallique, l'équivalent de la loi de Nernst s'écrit:

$$V = - \frac{\Delta_r G}{zF} \quad (\text{A1.4})$$

Considérons maintenant le cas de la réaction de conversion d'un oxyde de métal de transition, noté MO (cas général), qui a lieu lors du cyclage électrochimique d'une cellule Li/MO.



Du côté de la cathode, la réaction électrochimique mise en jeu s'écrit :



Le potentiel chimique de chaque phase peut être décomposé en une somme pondérée de potentiels atomiques, soit :

$$\mu_{MO} = \mu_M^{(MO)} + \mu_O^{(MO)} \quad (\text{A1.5})$$

$$\mu_{Li_2O} = 2 \mu_{Li}^{(Li_2O)} + \mu_O^{(Li_2O)} \quad (\text{A1.6})$$

Au sein du matériau actif de l'électrode positive (cathode), l'équilibre thermodynamique des phases en présence (MO, Li₂O et M⁰) se traduit par une égalité de potentiels chimiques. Ainsi, les potentiels chimiques du métal de transition contenu dans les phases M⁰ et MO sont égaux.

$$\mu_M^{(M^0)} = \mu_M^{(MO)} \quad (\text{A1.7})$$

Il en est de même pour les potentiels de l'oxygène présent dans les phases MO et Li₂O :

$$\mu_O^{(MO)} = \mu_O^{(Li_2O)} \quad (\text{A1.8})$$

Ces différentes égalités vont nous permettre de relier les potentiels chimiques de chaque espèce à la différence de potentiel ($\text{ddp} = V$) aux bornes de la cellule. Signalons que lorsque la cellule est en circuit ouvert et que l'équilibre est atteint, le potentiel électrochimique des ions Li⁺ dans l'électrolyte est uniforme, c'est-à-dire :

$$\tilde{\mu}_{Li^+}^{sol-a} = \tilde{\mu}_{Li^+}^{sol-c} = \tilde{\mu}_{Li^+}^{sol} \quad (\text{A1.9})$$

De plus, à l'électrode négative, l'équilibre électrochimique $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + e^-$ conduit à la relation :

$$\mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} + \tilde{\mu}_e^a \quad (\text{A1.10})$$

Nous pouvons désormais établir l'expression du potentiel chimique du lithium à la cathode :

$$\mu_{\text{Li}}^c = \mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}_2\text{O})} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} + \tilde{\mu}_e^c = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} + (\tilde{\mu}_e^a - FV) = \mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)} - FV \quad (\text{A1.11})$$

Finalement, la différence de potentiel V peut être directement reliée à la différence de potentiels chimiques du lithium entre les deux électrodes (μ_{Li}^c pour l'électrode positive et $\mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)}$ pour l'électrode négative en Li métal) d'après l'expression précédente :

$$V = - \frac{\mu_{\text{Li}}^c - \mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)}}{F} \quad (\text{A1.12})$$

Nous pouvons également définir les potentiels chimiques de l'oxygène et du métal de transition à la cathode en fonction de la différence de potentiel V :

$$\mu_{\text{O}}^c = \mu_{\text{Li}_2\text{O}} - 2 \mu_{\text{Li}}^c = \mu_{\text{Li}_2\text{O}} - 2 \mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)} + 2FV \quad (\text{A1.13})$$

$$\mu_{\text{M}}^c = \mu_{\text{MO}} - \mu_{\text{O}}^c = \mu_{\text{MO}} - \mu_{\text{Li}_2\text{O}} + 2 \mu_{\text{Li}}^{(\text{Li}^0)} - 2FV \quad (\text{A1.14})$$

Enfin, rappelons que le potentiel chimique d'une phase correspond à l'énergie libre molaire partielle de cette phase à P et T constantes, soit :

$$\mu(A, \text{bulk}) = G_{m,P,T}(A, \text{bulk}) \quad (\text{A1.15})$$

Les potentiels chimiques de chaque élément i parmi $\{\text{O}, \text{Li}, \text{M}\}$, contenu au sein du matériau de conversion MO cyclé, peuvent donc être exprimés en fonction de la différence de potentiel V et ces expressions seront employées pour le calcul des tensions d'interface γ .

ANNEXE II : Conditions de calcul utilisées

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner [1, 2]. Nous avons travaillé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [3] et à partir de pseudo-potentiels PAW (*Projector Augmented-Wave*) [4] qui sont issus d'une méthode de « cœur gelé tout électron ».

Ce code de calcul DFT (*Density Functional Theory*) utilise des bases d'ondes planes avec des conditions aux limites périodiques pour résoudre l'équation de Kohn-Sham. Ces ondes planes forment une base complète de fonctions ayant la périodicité du réseau de Bravais. Pour représenter correctement le système, nous devrions utiliser en théorie un nombre infini d'ondes planes. Cependant, comme le poids des coefficients c_{nk} est plus important pour les ondes planes de faible énergie cinétique dans le développement des orbitales cristallines $\Phi_{nk}(\mathbf{r})$ (n : indice de bande, k : vecteur d'onde), il est possible de tronquer la base des ondes planes en ne conservant que celles dont l'énergie cinétique est inférieure à une « énergie de coupure », nommée $E_{\text{cut-off}}$ par la suite. En pratique, la précision des calculs a été contrôlée en suivant l'évolution de l'énergie totale du système étudié en fonction de l'augmentation du nombre d'ondes planes contenues dans la base. De plus, il est important de noter que la fonction d'onde totale monodéterminante (dans le cas de l'approche Kohn-Sham) fait intervenir un nombre infini de vecteurs d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin. Dans la pratique, on se contente de discrétiser cette première zone de Brillouin et le nombre de points k sélectionné doit permettre d'avoir une bonne convergence des propriétés physico-chimiques du système. Les grilles de points k utilisées dans ces travaux de thèse sont centrées en Γ et ont été adaptées en fonction des systèmes étudiés. Les différentes conditions de calcul utilisées sont regroupées dans les deux tableaux ci-dessous.

<i>Phases</i>	<i>Conditions de calcul ($E_{\text{cut-off}} = 520 \text{ eV}$)</i>	
	<i>Méthode</i>	<i>Grille de points k</i>
CuO (monoclinique, C_2)	PAW-PBE+U	8x8x8
Cu ₂ O (CFC, $Pn\bar{3}m$)	PAW-PBE+U	8x8x8
Li ₂ O (CFC, $Fm\bar{3}m$)	PAW-PBE	8x8x8
Li ₂ O ₂ (hexagonale, $P6_3/mmc$)	PAW-PBE	10x10x8
Cu (CFC, $Fm\bar{3}m$)	PAW-PBE	12x12x12
Li (CC, $I\bar{m}\bar{3}m$)	PAW-PBE	12x12x12

Tableau A2-1 : Conditions de calcul sélectionnées pour traiter les différentes phases massives

<i>Super-réseaux A/B</i> (~200 – 300 atomes)	<i>Optimisation de géométrie</i> Méthode PAW, $E_{\text{cut-off}} = 520 \text{ eV}$, grille de points k = 6x6x1		<i>Calcul de l'énergie du système totalement relaxé</i>
	<i>Etape 1</i> : Relaxation des positions atomiques	<i>Etape 2</i> : Relaxation des positions atomiques, de la forme et du volume de la cellule	Méthode PAW, $E_{\text{cut-off}} = 520 \text{ eV}$, grille de points k = 6x6x1
Interfaces Cu ₂ O/Cu, Cu ₂ O/Li ₂ O, Cu ₂ O/Li ₂ O ₂ , Cu/Li ₂ O, Cu/Li ₂ O ₂ , Li ₂ O/Li ₂ O ₂ .	Optimisation à partir du formalisme PBE	Optimisation à partir du formalisme PBE	Calcul PBE ou PBE+U, polarisation de spin prise en compte
Interfaces CuO/Cu ₂ O, CuO/Li ₂ O, CuO/Li ₂ O ₂	Optimisation à partir du formalisme PBE+U, polarisation de spin prise en compte	Optimisation à partir du formalisme PBE+U, polarisation de spin prise en compte	Calcul PBE+U, polarisation de spin prise en compte

Tableau A2-2 : Différentes étapes de calcul effectuées avec les conditions sélectionnées pour traiter les super-réseaux A/B. Dans le cas de l'utilisation du formalisme PBE+U, deux valeurs du paramètre U_{eff} ont été systématiquement employées pour réaliser les calculs : il s'agit des deux valeurs reportées dans la littérature et discutées tout au long du chapitre 5, à savoir U_{eff} égal 4,0 et 6,5 eV.

Références bibliographiques

- [1] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993.
- [2] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [3] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [4] P. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.

ANNEXE III :

Densités d'états des phases massives

- **L'oxyde de lithium Li_2O**

L'oxyde Li_2O est un bon isolant électronique caractérisé par une large bande interdite entre la bande remplie 'O 2p' (forte contribution des orbitales 2p des atomes d'oxygène) et la bande de conduction (contribution des orbitales 2s vacantes des atomes de lithium) comme nous pouvons le voir sur les courbes de densités d'états totale et projetées calculées au niveau PBE (figure A3-1).

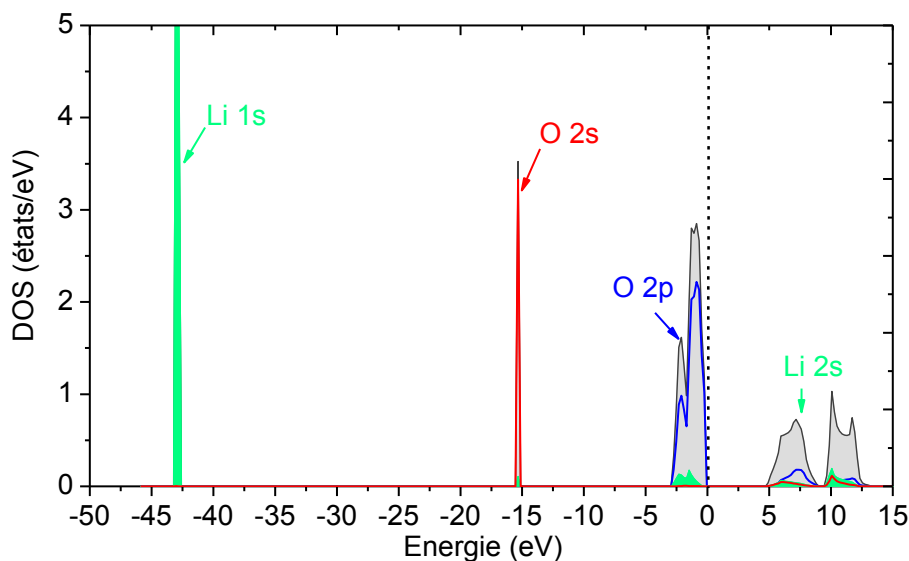


Figure A3-1: Densité d'états totale (en gris) de la structure Li_2O et densités d'états projetées sur les niveaux atomiques d'un atome de lithium (Li 1s et Li 2s en vert) et d'un atome d'oxygène (O 2s en rouge et O 2p en bleu) obtenues en utilisant le formalisme PBE. Le niveau de Fermi correspond au zéro d'énergie.

- **Le peroxyde de lithium Li_2O_2**

Comme le montre les densités d'états représentées sur la figure A3-2b, la structure électronique de Li_2O_2 est qualitativement bien reproduite par nos calculs. En effet, la « localisation » énergétique des niveaux atomiques de l'oxygène, mise en évidence à partir des densités d'états projetées, est cohérente avec le diagramme d'orbitales moléculaires de l'anion peroxyde O_2^{2-} (figure A3-2a). Il est également important de noter que Li_2O_2 est un isolant électronique avec un gap de 1,92 eV d'après nos calculs.

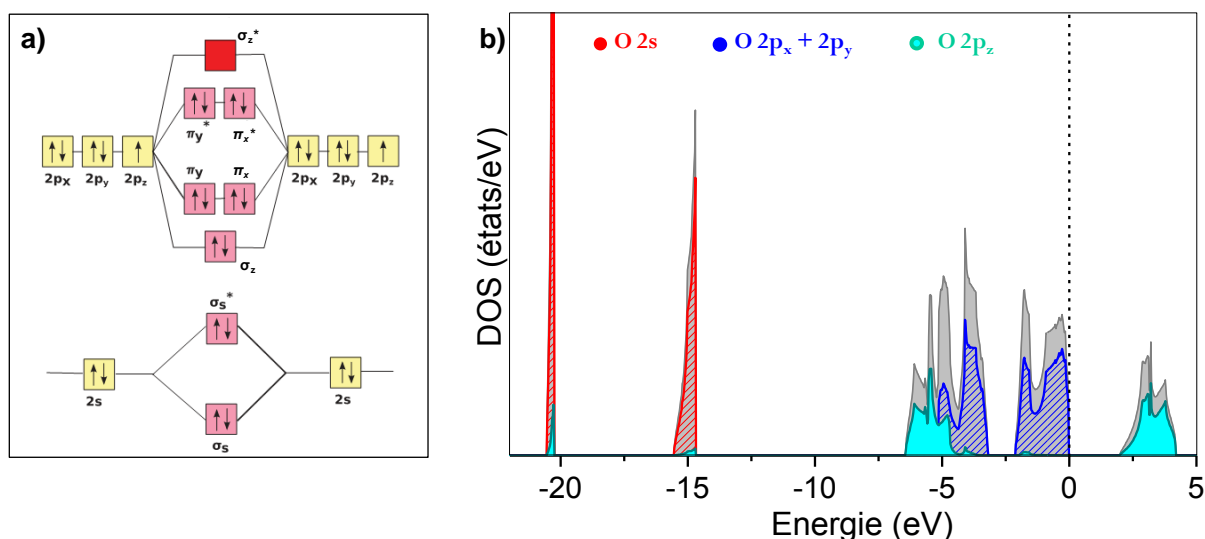


Figure A3-2: (a) Diagramme d'orbitales moléculaires de l'anion O_2^{2-} (b) Densité d'états totale (en gris) pour la structure de Li_2O_2 et densités d'états projetées sur les niveaux atomiques O 2s (en rouge), O $2p_x$ et O $2p_y$ (en bleu foncé) et O $2p_z$ (en cyan) obtenues en utilisant le formalisme PBE. Le niveau de Fermi correspond au zéro d'énergie.

• L'oxyde de cuivre Cu_2O

L'utilisation de la DFT+U permet d'ouvrir le gap d'énergie E_g d'après les courbes de densités d'états reportées sur la figure A3-3. Nous avons également pu remarquer que la valeur du gap E_g reste bien inférieure à la valeur expérimentale ($E_g^{exp} = 2,4$ eV) sur toute la gamme de valeurs de U_{eff} testées. A partir de la représentation des densités d'états projetées, nous constatons que le haut de la bande de valence n'est pas uniquement développée sur les orbitales atomiques Cu 3d mais contient également des contributions des orbitales Cu 4s et O 2p. Il en est de même pour le bas de la bande de conduction. Il est à noter que dans ce formalisme DFT+U, le potentiel paramétrisé de type Hubbard est uniquement appliqué aux interactions intra-atomiques des électrons des orbitales Cu 3d tandis que les interactions entre ces électrons et le reste du système sont traitées à partir du formalisme DFT. La correction reste donc limitée et ne permet pas une ouverture importante du gap du fait des contributions des autres orbitales au niveau du bord des bandes de valence et de conduction.

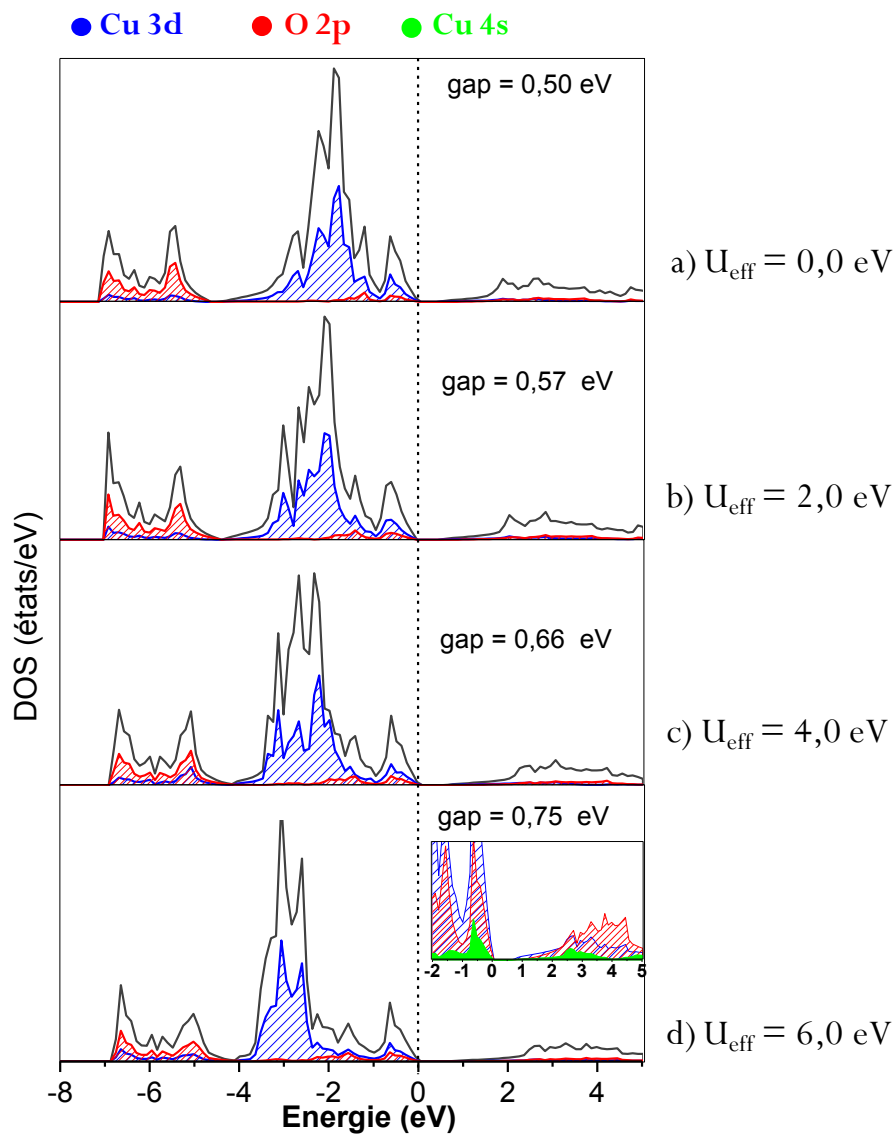


Figure A3-3: Densité d'états totale de la structure de Cu_2O (en gris) et densités d'états projetées sur les niveaux atomiques Cu(3d) (en bleu), O(2p) (en rouge) et Cu(4s) (en vert clair) obtenues en utilisant le formalisme PBE+U avec $U_{\text{eff}} = 0, 2, 4$ et 6 eV . Le niveau de Fermi correspond au zéro d'énergie. L'encadré, représenté en (d), correspond à un grossissement des densités d'états projetées sur la gamme énergétique $[-2, 5] \text{ eV}$ et permet de localiser les orbitales Cu 4s.