

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Jérémy FREIXAS

**Microbatteries zinc-air 3D,
ou comment repousser les limites des technologies lithium-ion**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 14 juin 2018

Unités de recherche : **Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)**
Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologies (IEMN)

Rapporteurs avant soutenance :

Thierry Djenizian Professeur, Mines de Saint Etienne
Frédéric Favier Directeur de Recherche, Institut Charles
Gerhardt Montpellier

Composition du Jury :

Alain Billard Professeur, Université de Technologies Belfort
Montbéliard
Président
Thierry Djenizian Professeur, Mines de Saint Etienne
Frédéric Favier Directeur de recherche, Institut Charles
Gerhardt Montpellier
Jean-Pierre Pereira-Ramos Directeur de Recherche, Institut
de Chimie des Matériaux Paris-Est

Thierry Brousse Professeur, Université de Nantes
Directeur de thèse
Christophe Lethien Maître de conférences HDR, Université
de Lille
Co-directeur de thèse

Invités

Pierre-Yves Tessier Professeur, Université de Nantes
Mathieu Bervas Direction Générale de l'Armement

*« De toute façon, c'est trop compliqué pour des humains ;
j'aurais préféré ne jamais avoir entendu parler de physique »*

Wolfgang Pauli

Remerciements

Si cette période de quasiment quatre années de thèse a été un moment inoubliable, c'est notamment grâce à toutes les personnes formidables que j'ai eu la chance de côtoyer. Je pense tout particulièrement à :

- **mes encadrants**, Thierry et Christophe (sans oublier Mathieu à la DGA)
- **celles et ceux qui m'ont supporté dans les labos** : Etienne, Manon, Kévin, Arnaud, Saliha, Cassandra, Colin, Jawad, Charlène, Matej, Christophe, Pascal, Astrid, Nicolas, Ezgi, Pascal, Philippe, Maxime, Botayna, Mohamed, Yoann, Claire, Alexandre, Dmitri, Christiane, Laurence, Marc, Camille, Nicolas, Anne-Lise, Laurence, David, Cédric, Olivier, Philippe, Fanch, Damien, Laurent, Quentin, Laurianne, Mylène, Gaëtan, Bouchra, Elodie, Yann, Emmanuel, Franck, Edern, Dominique, Jean-François, Paul, Guy, Thomas, Claire, Jeanpierre, José, Arnaud, Matthieu, Christophe, Olivier
- **celles et ceux qui m'ont beaucoup trop supporté au quotidien** : mes parents, Alex, la fabuleuse Floriane, sa famille, mes formidables colocataires, Lily, Clément, Pierre, Marin, Charlotte
- **celles et ceux avec qui on a bien rigolé** : Driss, Fabien, Blaise, Rémi, Anne, Antoine, Lélia, Phuong, Alexia, Jean-François, Chandrou, Kévin, Laurène, Alexis, Aurélie, Elise, Kévin, Lise, Charlotte, Dora, Jonas, Julie, JS, Irina, les copains copines de BeyondLab, Xavier, Olivier, Raphaël, Fanélie, Svetlana, Arturo, Emeline, Thomas, Amaury, Timothée, Jacques, Victor, Marion, Mathilde, Nambi, Victor, mes Vulgaires comparses, Nadège et Florence, l'équipe de la Marche nantaise pour les Sciences, Dounia et Hélène, les as du Labo de Savoirs, Agathe, Cathy, Victor, Pauline, Thomas, Marion, Paul, Ludivine, Maxime, Max, Tom, Valentin, Vassili

Encore merci à mes encadrants, qui m'ont accordé leur confiance tout au long de ce projet, qui ont partagé leur expérience et leurs réflexions sur mes travaux, qui m'ont donné plusieurs fois l'opportunité d'aller présenter mes avancées en congrès ou sur divers forums et qui ont tenté d'améliorer mes connaissances footballistiques et mes références culturelles.

Encore merci à mes collègues, qui ont tout fait pour que je me sente à l'aise que ce soit à Lille ou à Nantes, en recherche comme en enseignement. La tenue simultanée de toutes ces activités en des lieux différents n'a pas toujours été facile, mais j'ai toujours pu compter sur leur inépuisable bonne humeur et leur soutien sans faille.

Encore merci à celles et ceux qui m'ont supporté au quotidien et qui auraient pu soutenir à ma place tant ils ont entendu parler des mes malheurs (et de mes succès !) au labo. Je pense surtout à mes colocataires de Wazemmes, à ma famille, à l'extraordinaire Floriane (à qui je dois beaucoup) et à sa famille.

Encore merci à tous les autres et toutes les autres (y compris celles et ceux que j'ai oublié), qui m'ont permis le temps d'un verre ou d'un weekend d'essayer de garder un certain équilibre et qui m'ont tant appris au travers de différents projets.

Ce projet de thèse n'aurait bien sûr pas pu être mené à bien sans le financement de la DGA (Direction Générale de l'Armement) et du RS2E (Réseau du Stockage Electrochimique de l'Energie).

Sommaire

Liste des abréviations.....	11
Table des figures	13
Table des tableaux	19
Chapitre 1 : Etat de l'art introductif	21
1. 1 – Stockage de l'énergie pour les petits objets.....	21
1. 1. 1/ Objets connectés.....	21
1. 1. 2/ Stockage de l'énergie pour les petits objets	25
1. 1. 3/ Stockage électrochimique – généralités	26
1. 1. 4/ Batteries – éléments de théorie	26
1. 1. 5/ Microbatteries : facteurs différenciant d'une batterie classique	29
1. 1. 6/ Microbatteries : stratégie de miniaturisation et limites des topologies planaires.....	30
1. 1. 7/ Vers la troisième dimension.....	32
1. 1. 8/ Structuration des microbatteries.....	34
1. 2 – Les technologies métal-air.....	43
1. 2. 1/ Au-delà de la technologie lithium-ion.....	43
1. 2. 2/ Principe d'une batterie métal-air.....	43
1. 2. 3/ Principe d'une batterie zinc-air.....	46
1. 2. 4/ Historique et usages de la technologie métal-air	47
1. 2. 5/ Limitations rencontrées dans l'industrialisation de la technologie zinc-air	50
1.3 – Microtechnologies pour les systèmes métal-air	52
1. 3. 1/ Travaux portant sur l'électrode métallique d'une microbatterie zinc-air	52
1. 3. 2/ Travaux portant sur l'électrode à air d'une microbatterie zinc-air.....	55
1. 3. 3/ Travaux portant sur l'électrolyte d'une microbatterie zinc-air.....	55
1. 3. 4/ Miniaturisation de batteries à base de zinc.....	57
1. 3. 5/ Miniaturisation d'électrodes à air pour les piles à combustibles	59
1. 3. 6/ Miniaturisation des autres technologies métal-air.....	62
Bibliographie	68
Chapitre 2 : Microtechnologies pour le déploiement de surface spécifique et la cathode à air	73
2. 1 – Etat de l'art des techniques de gravure profonde du silicium	74
2. 1. 1/ Le procédé Bosch en deux étapes : idée générale.....	74
2. 1. 2/ Procédé Bosch en deux étapes : phase de gravure chimique.....	76
2. 1. 3/ Procédé Bosch en deux étapes : phase de passivation.....	78

2. 1. 4/ Fabrication de microstructures à l'aide du procédé Bosch	79
2. 1. 5/ Fabrication des microstructures sur silicium obtenues à l'aide du procédé cryogénique	83
2. 1. 6/ Fabrication de microstructures par gravure électrochimique du silicium.....	83
2. 2 – Microstructures pour l'anode métallique	85
2. 2. 1/ Point de départ	85
2. 2. 2/ Définitions	88
2. 2. 3/ Passage d'une recette uniforme à une recette par blocs	89
2. 2. 4/ Verticalité des structures	91
2. 2. 5/ Augmenter le rapport d'aspect de la technologie microtube	92
2. 2. 6/ Gravures à l'échelle du substrat complet	97
2. 3 – Micro-usinage du silicium pour la fabrication d'une cathode à air	98
2. 3. 1/ Motifs et lithographie	98
2. 3. 2/ Tests de gravure préliminaires.....	101
2. 3. 3/ Gravure double face.....	103
2. 4 – Conclusion	105
Bibliographie	106
Chapitre 3 : Matériaux pour l'anode	107
3. 1 – Méthodes de dépôt conforme des matériaux.....	107
3. 1. 1/ Dépôt par couche atomique	108
3. 1. 2/ Dépôt électrolytique	109
3. 2 – Dépôt électrolytique de zinc sur collecteur de courant en platine en milieu aqueux	113
3. 2. 1/ Choix des matériaux.....	113
3. 2. 2/ Dépôt électrolytique du zinc : littérature	115
3. 2. 3/ Dépôt électrolytique du zinc : procédé.....	117
3. 2. 4/ Dépôt électrolytique du zinc : caractérisations	121
3. 2. 5/ Diffusion du zinc dans le collecteur de courant.....	128
3. 3 – Conclusion	132
Bibliographie	134
Chapitre 4 : Matériaux pour la cathode	137
4. 1 – Choix des matériaux	137
4. 1. 1/ Etude bibliographique sur les matériaux disposants de propriétés catalytiques pour l'ORR et l'OER	140
4. 1. 2/ Rôle du dioxyde de manganèse dans la demi-réaction faisant intervenir le dioxygène	145
4. 1. 3/ Dépôt électrolytique de dioxyde de manganèse	146

4. 2 – Caractérisation de la cathode à air	153
4. 2. 1/ Caractérisation du catalyseur	153
4. 2. 2/ Caractérisations électrochimiques de la cathode.....	154
4. 2. 3/ Mesure de l'évaporation de l'électrolyte au travers de la cathode.....	158
4. 3 – Conclusion	160
Bibliographie	161
Conclusion générale et perspectives.....	165
5. 1 – Résultats principaux	165
5. 1. 1/ Anode métallique 3D	166
5. 1. 2/ Cathode à air 3D.....	169
5. 2 – Perspectives.....	171
5. 2. 1/ Microtechnologies pour le développement de surface spécifique	171
5. 2. 2/ Matériaux pour l'anode	173
5. 2. 3/ Matériaux pour la cathode	176
5. 2. 4/ Milieu électrolytique.....	178
5. 2. 5/ Assemblage	181
5. 3 – Portée de ces travaux	182
Bibliographie	186

Liste des abréviations

ALD : Atomic Layer Deposition (Dépôt par Couche Atomique)

CCP : Capacitive Coupled Plasma (Réacteur plasma à couplage capacitif)

CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)

DMSO : Diméthylsulfoxyde (C_2H_6OS)

DME : Diméthoxyéthane ($C_4H_{10}O_2$)

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Energy dispersive X-ray spectroscopy (Analyse par dispersion d'énergie des rayons X)

ESH : Electrode Standard Hydrogène

HF : Générateur plasma à couplage capacitif haute fréquence (High Frequency)

ICP : Inductive Coupled Plasma (Réacteur plasma à couplage inductif)

ITO : Indium Tin Oxide (Oxyde d'étain dopé à l'indium)

LF : Générateur plasma à couplage capacitif basse fréquence (Low Frequency)

LiTFSI : Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($LiC_2F_6NO_4S_2$)

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur basse pression)

LSV : Linear Sweep Voltammetry (Voltammétrie à balayage linéaire)

MEMS : Micro Electro Mechanical System (Microsystème électro-mécanique)

OCV : Open Circuit Voltage (Tension de Circuit Ouvert)

OER : Oxygen Evolution Reaction (Réaction d'oxydation générant du dioxygène)

ORR : Oxygen Reduction Reaction (Réaction de réduction de l'oxygène)

RIE : Reactive Ion Etching (Gravure Chimique)

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVD : Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

SCE : Saturated Calomel Electrode (Electrode au Calomel Saturé)

TEGDME : Tétraéthylène glycol diméthyléther ($H_3CO(CH_2CH_2O)_4CH_3$)

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

Table des figures

Figure 1.1 – Architecture d'un objet connecté d'après (Beeby et al. 2010)	22
Figure 1.2 – Michigan Micro Mote	23
Figure 1.3 – Téléphone sans batterie	24
Figure 1.4 – Diagramme de Ragone d'après (Kötz et al. 2000)	26
Figure 1.5 – Schéma de batterie tout solide d'après (Argue et al. 1969)	29
Figure 1.6 – Vue en coupe schématique d'une microbatterie 2D	29
Figure 1.7 – Gain 3D apporté par la microstructuration du substrat de l'électrode	33
Figure 1.8 – Augmentation du gain 3D par augmentation de la surface des microstructures	33
Figure 1.9 – Augmentation du gain 3D par augmentation de la densité de microstructures par unité de surface	33
Figure 1.10 – Etapes de fabrication d'une électrode hiérarchisée d'après (Gerasopoulos et al. 2012)	34
Figure 1.11 – Architectures 3D	35
Figure 1.12 – Tranchées de silicium utilisées comme substrat de microbatterie 3D d'après (Baggetto et al. 2010)	36
Figure 1.13 – Méthode directive vs méthode isotrope	36
Figure 1.14 – Microbatterie avec électrolyte solide en nid d'abeille d'après (Kotobuki et al. 2010) ..	37
Figure 1.15 – Structuration de microbatteries	38
Figure 1.16 – Simulations en fonction de la géométrie 3D d'après (Hart et al. 2003)	39
Figure 1.17 – Microbatterie Li-ion 3D tout solide d'après (Nathan et al. 2005)	40
Figure 1.18 – Microbatteries 3D, concept développé dans le cadre du projet de recherche Lethien-Brousse	41
Figure 1.19 – Energie spécifique de différentes batteries d'après (Lee et al. 2011)	42
Figure 1.20 – Evolution des densités d'énergie gravimétrique de différentes technologies de batteries d'après (Van Noorden 2014)	43
Figure 1.21 – Vue schématique de la technologie Li-air derrière Battery 500	44
Figure 1.22 – Electrodes à air	45
Figure 1.23 – Vue schématique en coupe d'une batterie zinc-air	47
Figure 1.24 – Pile primaire d'après (Walker et al. 1894)	48
Figure 1.25 – Véhicule alimenté par des batteries zinc-air d'après (Cook 1991)	49
Figure 1.26 – Microbatterie zinc-air d'après (Fu et al. 2006)	52
Figure 1.27 – Microbatterie zinc-air fabriquée à l'aide des technologies MEMS	53
Figure 1.28 – Comparaison des décharges pour différents courants entre une batterie commerciale et la microbatterie labo du même format	54
Figure 1.29 – Microbatterie zinc-air 3D sur squelette en cuivre/nickel	54
Figure 1.30 – Vue de coupe schématique d'une microbatterie zinc-air tout solide	56
Figure 1.31 – Microbatterie Ni/Zn 3D, vue schématique de haut en perspective	57
Figure 1.32 – Microbatterie Ni/Zn 2D MEMS	57
Figure 1.33 – Microbatterie Zn/Ag ₂ O	58
Figure 1.34 – Réacteur photocatalytique utilisant une électrode à air du commerce	60
Figure 1.35 – Pile à méthane miniaturisée sur silicium	61
Figure 1.36 – Micropile à combustible d'après (Hahn et al. 2004)	61
Figure 1.37 – Microbatterie aluminium-air avec électrolyte circulant	62
Figure 1.38 – Batterie Al-air flexible de diamètre millimétrique d'après (Fotouhi et al. 2016)	63

Figure 1.39 – Caractérisation du câble aluminium-air d'après (Fotouhi et al. 2016).....	64
Figure 1.40 – Batterie silicium-air d'après (Cohn et al. 2010).....	65
Figure 2.1 – Profil d'un échantillon après une gravure directive	74
Figure 2.2 – Réacteur permettant la gravure profonde du silicium par procédé Bosch.....	75
Figure 2.3 – Vue schématique en coupe d'un échantillon au lancement du procédé Bosch	75
Figure 2.4 – Interactions entre le plasma et le silicium d'après (Summanwar 2009).....	76
Figure 2.5 – Vue schématique d'un échantillon en coupe : profil de sous-gravure de la cavité en fonction du temps de gravure	77
Figure 2.6 – Prévalence des mécanismes de gravure ou de polymérisation en fonction du ratio F/C des espèces actives dans le plasma et de la tension bias appliquée d'après (Coburn et al. 1979)	78
Figure 2.7 – Effet du bias sur la polymérisation de la couche de passivation.....	79
Figure 2.8 – Attaque préférentielle de la couche de passivation sur les surfaces horizontales par bombardement ionique	79
Figure 2.9 – Image MEB des structures avec le rapport d'aspect maximal parmi les recettes développés par (Summanwar 2009), vue en coupe transversale	80
Figure 2.10 – Tendances observées lors de la phase de gravure d'après (Summanwar 2009)	80
Figure 2.11 – Tendances observées lors de la phase de polymérisation d'après (Summanwar 2009)	81
Figure 2.12 – Tendances observées lors de la phase de dépassivation d'après (Summanwar 2009) ..	82
Figure 2.13 – Vue en coupe du profil de gravure d'un échantillon : phénomène de festonnage	82
Figure 2.14 – Gravure électrochimique du silicium	84
Figure 2.15 – Motifs obtenus par gravure électrochimique du silicium	84
Figure 2.16 – Photolithographie d'une résine positive	85
Figure 2.17 – Géométrie du masque de résine photosensible pour la gravure des microstructures ..	86
Figure 2.18 – Images MEB de tubes gravés avec la recette développée par Eustache et Lethien	86
Figure 2.19 – Définition du Gain 3D	87
Figure 2.20 – Paramètres géométriques des microstructures.....	87
Figure 2.21 – Géométrie du masque de résine pour la gravure des double-tubes	88
Figure 2.22 – Lexique de description du profil de gravure des microstructures en vue transversale..	88
Figure 2.23 – Aiguilles de silicium	89
Figure 2.24 – Images MEB d'échantillons vus en coupe transversale.....	89
Figure 2.25 – Procédé de gravure en 3 blocs sur un motif 4-3-1	90
Figure 2.26 – Images MEB en vue transversales de microtubes 4-3-1	92
Figure 2.27 – Images MEB d'échantillons vue en coupe transversale	93
Figure 2.28 – Image MEB en vue transversale de microtubes 4-3-1.....	94
Figure 2.29 – Images MEB des microstructures présentant les rapports d'aspect les plus élevés obtenus pour chacun des motifs.....	95
Figure 2.30 – Images MEB de microstructures aux limites du procédé.....	96
Figure 2.31 – Répartition des zones de microstructures sur un substrat 3 pouces.....	97
Figure 2.32 – Vue schématique de l'architecture de la cathode à air.....	98
Figure 2.33 – Masque de gravure : présentation des différentes géométries de motifs sur un wafer de silicium (diamètre = 3 pouces)	99
Figure 2.34 – Procédé de fabrication de la cathode à air Le substrat est représenté en vue transversale avec perspective	100

Figure 2.35 – Image MEB (après un test de gravure) d’une couche de résine déposée en face arrière non polie d’un substrat de silicium en vue transversale.....	101
Figure 2.36 – Visibilité des marques d’alignement sous le masque de gravure des canaux, image obtenue au microscope optique	101
Figure 2.37 – Images MEB de microstructures pour cathode à air obtenue par gravure double face d’un substrat silicium	104
Figure 2.38 – Vue schématique du squelette 3D de la microbatterie métal-air.....	105
Figure 3.1 – Morphologie de dépôts sur des échantillons en vue transversale.....	107
Figure 3.2 – Représentation d’un cycle ALD sur un substrat en vue transversale.....	108
Figure 3.3 – Représentation schématique d’un dispositif pour dépôt électrolytique	110
Figure 3.4 – Régimes usuels pour un dépôt par courants pulsés d’après (Nguyen 1998).....	112
Figure 3.5 – Assemblage des matériaux constituant l’anode métallique 3D, vue transversale	113
Figure 3.6 – Synthèse sur les différents matériaux obtenus par ALD	114
Figure 3.7 – Voltammogramme obtenu après le nettoyage électrochimique de la couche mince en platine.....	115
Figure 3.8 – Images MEB d’échantillons obtenus après un dépôt électrolytique de zinc dans un bain contenant ou ne contenant pas de coumarine d’après (Mouanga et al. 2006)	117
Figure 3.9 – LSV d’une électrode recouverte d’une couche mince de platine dans le bain de dépôt de zinc.....	118
Figure 3.10 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du potentiel de réaction (images MEB).....	119
Figure 3.11 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du temps de relaxation (images MEB).....	119
Figure 3.12 – Détails des échantillons présentés en figure 3.11.....	120
Figure 3.13 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du rapport cyclique (images MEB).....	120
Figure 3.14 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction de la quantité de charge (images MEB).....	121
Figure 3.15 – Analyse DRX sur une électrode 3D recouverte d’un dépôt avant décharge	122
Figure 3.16 – Analyse EDX sur une électrode 3D recouverte d’un dépôt avant décharge	122
Figure 3.17 – Dispositif d’assemblage (flat cell) d’une pile métal-air	123
Figure 3.18 – Décharge d’une pile métal-air avec un courant imposé de $-50\mu\text{A}$	124
Figure 3.19 – Décharges de piles métal-air composées d’une anode 3D, d’une électrode à air commerciale et d’un électrolyte $\text{KOH } 3.10^{-4}\text{M}$	125
Figure 3.20 – Images MEB de l’électrode C après décharge	126
Figure 3.21 – Analyse EDX de l’électrode C après décharge, gros plan sur les feuillets (tête des structures)	127
Figure 3.22 – Analyse EDX de l’électrode C après décharge, gros plan sur les fleurs (corps des structures)	127
Figure 3.23 – Analyse DRX d’une anode 3D après décharge	128
Figure 3.24 – Caractérisation du dépôt électrolytique pour la réalisation d’un alliage Pt/Zn	129
Figure 3.25 – Dépôt électrolytique de zinc sur nitrure de vanadium.....	131
Figure 3.26 – Protocole de dépôt électrolytique du zinc	132

Figure 4.1 – Electrode à air réalisée à partir d’une matrice polymère d’après (Xu et al. 2015)	138
Figure 4.2 – Assemblage des matériaux constituant la cathode 3D, vue transversale.....	139
Figure 4.3 – Nanoparticules de FePt d’après (Kim et al. 2010)	142
Figure 4.4 – Capacités spécifiques de différentes batteries Li-O ₂ par (Débart et al. 2007)	142
Figure 4.5 – LSV pour différents matériaux préparés par (Liu et al. 2016)	144
Figure 4.6 – Caractérisation de batteries zinc-air préparées par (Liu et al. 2016)	144
Figure 4.7 – Distinction des chemins 4 électrons et 2x2 électrons en fonction de la façon dont sont adsorbées les molécules de dioxygène, d’après (El-Deab et al. 2006)	145
Figure 4.8 – Mesure du courant d’ORR en milieu KOH 0,1M à 10mV.s ⁻¹	146
Figure 4.9 – Dépôt d’une couche mince de MnO ₂ sur microstructures de silicium.....	147
Figure 4.10 – Dépôt de particules de MnO ₂ par des procédés potentiodynamiques.....	148
Figure 4.11 – LSV dans une solution aqueuse de Na ₂ SO ₄ (0,1M) contenant 0,1M de Mn(CH ₃ COO) ₂ à 10mV.s ⁻¹	148
Figure 4.12 – Dépôt de MnO ₂ en suivant la recette de (El-Deab et al. 2006)	149
Figure 4.13 – Profils de courant et images MEB de dépôts de MnO ₂	150
Figure 4.14 – Image MEB du dépôt pour 100 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et 0,5V à 20mV.s ⁻¹	151
Figure 4.15 – Protocole de dépôt du dioxyde de manganèse.....	152
Figure 4.16 – Images MEB des échantillons vus de dessus, côté microcanaux	153
Figure 4.17 – Dépôt de MnO ₂ sur la cathode G1.....	153
Figure 4.18 – Spectre Raman d’un échantillon microstructuré recouvert d’une couche de platine ALD et d’un dépôt électrolytique de γ -MnO ₂	154
Figure 4.19 – Comparaison du courant d’OER dans un montage trois électrodes avant et après dépôt de MnO ₂ sur la cathode G1 (électrolyte : KOH 0,7M, 1mV.s ⁻¹)	154
Figure 4.20 – Profil de décharge de piles zinc-air soumises à un courant de -50 μ A, comparaison entre une cathode à air issue du commerce et deux cathodes microstructurées	156
Figure 4.21 – Représentation en vue de haut de l’empreinte surfacique de la couche de diffusion de gaz pour les électrodes caractérisées	157
Figure 4.22 – Cellule de mesure de la vitesse d’évaporation de l’électrolyte au travers de la cathode	158
Figure 4.23 – Mesure des vitesses d’évaporation pour différentes cathodes.....	159
Figure 5.1 – Energie spécifique de différentes batteries d’après (Lee et al. 2011).....	165
Figure 5.2 – Gain 3D	165
Figure 5.3 – Vue d’ensemble des squelettes 3D pour l’anode et la cathode (coupe transversale)....	166
Figure 5.4 – Géométries des microstructures.....	166
Figure 5.5 – Représentation du gain de surface des microstructures pour différentes électrodes 3D	167
Figure 5.6 – Anode 3D en coupe transversale	167
Figure 5.7 – Caractérisation électrochimique de l’anode 3D.....	168
Figure 5.8 – Vue schématique de l’architecture de la cathode à air.....	169
Figure 5.9 – Matériaux pour la cathode 3D.....	170
Figure 5.10 – Profil de décharge de piles zinc-air soumises à un courant de -50 μ A, comparaison entre une cathode à air issue du commerce et deux cathodes microstructurées	170
Figure 5.11 – Motif tube 963, masque de lithographie vue de haut	171

Figure 5.12 – Electrodes 3D hiérarchisées de supercondensateurs d’après (Yang et al. 2013)	172
Figure 5.13 – Cellule pour le dépôt par déplacement d’après (Szczepankiewicz et al. 1995)	174
Figure 5.14 – Dépôt électrolytique d’aluminium en milieu organique d’après (Tang et al. 2011)	175
Figure 5.15 – Analyses du dépôt d’aluminium	176
Figure 5.16 – Electrode hiérarchique de Co_3O_4 d’après (Xia et al. 2010)	178
Figure 5.17 – Dépôt de nanoparticules de PTFE par ablation laser d’après (Daoud et al. 2006)	178
Figure 5.18 – Piles zinc-air avec un électrolyte gélifié d’après (Othman et al. 2002)	179
Figure 5.19 – Electrode de microsupercondensateur recouverte d’un ionogel	180
Figure 5.20 – Comparaison des émissions de gaz à effet de serre entre des batteries produites en Chine et aux Etats Unis d’après (Hao et al. 2017)	183
Figure 5.21 – Comparatif de différentes techniques de fabrication : énergie nécessaire en fonction de la quantité de matière mise en forme d’après (Gutowski et al. 2009)	184

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Description de la microbatterie publiée par (Liang et al. 1969).....	30
Tableau 1.2 : Tension de circuit ouvert en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte	30
Tableau 1.3 : Comparatif de dispositifs commercialisés	32
Tableau 1.4 : Caractéristiques de la microbatterie Li-ion 3D tout solide (Nathan et al. 2005).....	40
Tableau 1.5 : Comparatif des différents couples métal-air (Li et al. 2014)	46
Tableau 1.6 : Travaux évoqués dans ce chapitre	67
Tableau 2.1 : Procédé de gravure humide anisotropique du silicium d'après (Bean 1978)	73
Tableau 2.2 : Paramètres de gravure des échantillons présentés sur la figure 2.25	90
Tableau 2.3 : Dimensions des structures présentées sur la figure 2.25.....	91
Tableau 2.4 : Mesure de l'inclinaison des microstructures avant et après la rectification du temps de dépassivation.....	92
Tableau 2.5 : Paramètres de gravure de l'échantillon présenté sur la figure 2.27	93
Tableau 2.6 : Paramètres de gravure permettant de gagner en rapport d'aspect.....	94
Tableau 2.7 : Caractérisation de l'échantillon en figure 2.28	94
Tableau 2.8 : Paramètres de gravure des échantillons présentés sur la figure 2.29	95
Tableau 2.9 : Caractérisation des échantillons présentés en figure 2.29	96
Tableau 2.10 : Paramètres de gravure pour les cavités	102
Tableau 2.11 : Paramètres de gravure pour les canaux.....	102
Tableau 2.12 : Observations sur le profil de gravure des canaux	103
Tableau 3.1 : Composition de bains acides d'après (Winand 2010)	116
Tableau 3.2 : Composition du bain de dépôt	117
Tableau 3.3 : Paramètres de dépôt	121
Tableau 3.4 : Anodes 3D de microbatteries zinc-air dans la littérature.....	133
Tableau 4.1 : Cathodes à air à base de carbures de métaux de transition	137
Tableau 4.2 : Cathode à air à base d'or d'après (Xu et al. 2015).....	138
Tableau 4.3 : Paramètres de dépôt	148
Tableau 4.4 : Dimensions des couches de diffusion de gaz pour les échantillons présentés en figure 4.16.....	153
Tableau 5.1 : Dimensions et gains obtenus après optimisation des recettes de gravure.....	167
Tableau 5.2 : Anodes 3D de microbatteries zinc-air dans la littérature.....	168
Tableau 5.3 : Comparatif des différents couples métal-air (Li et Dai 2014).....	175
Tableau 5.4 : Quantification des éléments donnée par analyse EDX du dépôt	176
Tableau 5.5 : Energie nécessaire à la production de métal vierge (d'après GDS EcoInfo – CNRS)	184

Chapitre 1 : Etat de l'art introductif

1. 1 – Stockage de l'énergie pour les petits objets

Ce travail n'est pas le premier à porter sur les batteries. Loin de là. Il était donc tentant de commencer ce chapitre par ces mots très généraux : *De tous temps, les activités de l'humanité ont été liées à l'énergie qui était à notre disposition.* Mais c'est justement une chance de travailler sur un sujet qui a été beaucoup étudié : cela renforce la probabilité qu'un esprit brillant ait déjà pu apporter matière à réflexion.

Celui qui sera convoqué pour cette introduction est Richard Smalley, déclarant lors d'une conférence « **Energy is not just "any old issue." Most people, in fact, understand its importance very well.** » (Smalley 2005). Ces quelques mots pourraient être traduits par « *L'énergie n'est pas un quelconque défi présent depuis de la nuit des temps. En vérité, la majorité d'entre nous comprend très bien son importance.* ». Nous pourrions croire que devant une telle prise de conscience, le sujet est maîtrisé de fond en comble et que tous les problèmes sont aujourd'hui en voie d'être résolus. Regardons maintenant de plus près le raisonnement de Smalley. **Selon lui, tous les problèmes majeurs de l'humanité sont liés de près ou de loin à la question de l'énergie.** L'accès à l'eau potable ? Impossible sans désalinisation de l'eau, sans pompage ou recyclage de l'eau usée, autant de technologies ne pouvant fonctionner sans énergie. Nourrir la planète ? Impossible sans irrigation et sans logistique, donc à nouveau impossible sans énergie. Il en est de même pour la santé, l'éducation, la protection de l'environnement, etc. L'humanité a donc besoin d'énergie pour pallier à ses besoins vitaux, chose qui est très loin d'être effective sur l'ensemble du globe. La population humaine étant grandissante, ce besoin ne va pas cesser de croître. Nous l'aurons compris, l'énergie est et va rester encore longtemps la clé de nos activités, et même plus fondamentalement, la clé de notre survie.

Qu'y a-t-il exactement derrière ce défi ? Une première étape va concerner la **production d'énergie**. A savoir : comment passer d'une énergie générée majoritairement par des ressources fossiles à des ressources renouvelables. Cette transition ne va pas avoir uniquement des conséquences sur la production. La **distribution** va aussi être touchée : toujours selon (Smalley 2005), le coût de transport d'un litre d'essence représente en 2005 aux Etats-Unis moins de 10% de son prix. Ce chiffre grimpe dès lors qu'il s'agit du GPL. La solution qu'il propose est la suivante : travailler sur la conception du réseau électrique. Et c'est là que se trouve le deuxième impact de cette transition : la modification de **l'architecture des réseaux** : stockage des surplus de puissance, décentralisation et répartition des lieux de production, transport de l'énergie électromagnétique sous forme *pure* et non convertie, transport sur de longues distances. Ces thématiques ont beau être soulevées en 2005, plus de 10 ans plus tard, elles sont toujours cruellement d'actualité. Ainsi toutes figurent dans les objectifs du programme Horizon2020 porté par la Commission Européenne.

1. 1. 1/ Objets connectés

Toutefois, le développement fulgurant des télécommunications, et notamment d'Internet, est un phénomène que Smalley n'avait pas proprement formalisé dans sa publication, mais qui va de pair avec la décentralisation des réseaux. Non seulement, la planète compte de plus en plus d'internautes, mais de plus en plus d'objets connectés. Le téléphone mobile vient en premier à

l'esprit, mais de nombreux autres objets sont par ailleurs utilisés par l'industrie. C'est ce que l'on appelle **l'Internet des Objets** : un rapport du World Economic Forum prévoit que plus de **50 milliards d'objets** connectés seront en circulation en 2050 (**Fondation MacArthur 2015**). Les travaux de miniaturisation des batteries, dans lesquels cette thèse s'inscrit, ont notamment pour objectif l'amélioration de l'autonomie en énergie de ces objets connectés.

Afin de bien comprendre quelles sont les marges de manœuvre, prenons le temps de regarder **l'architecture** d'un objet connecté.

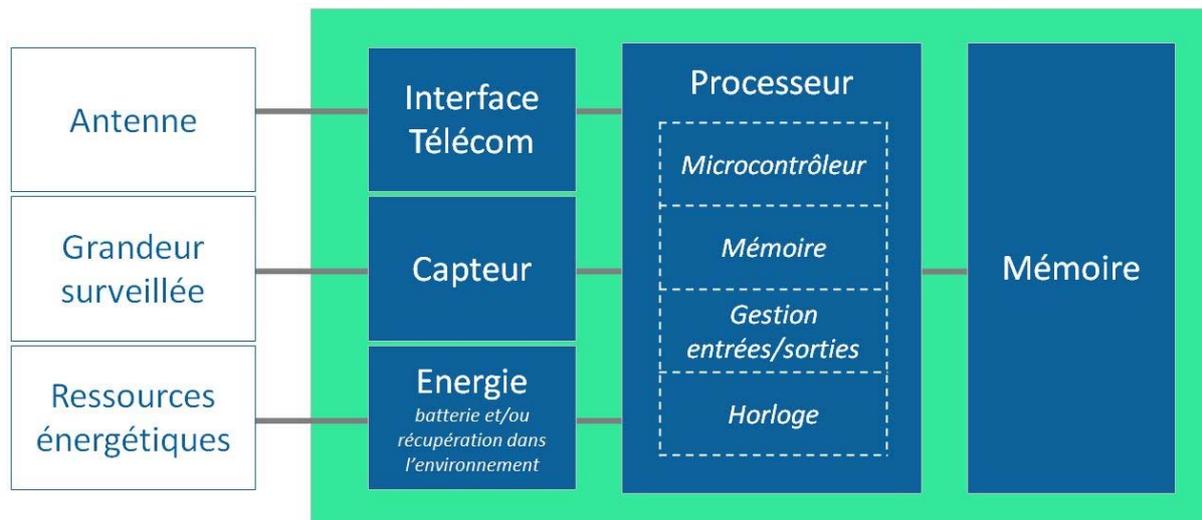


Figure 1.1 – Architecture d'un objet connecté d'après (Beeby et al. 2010)

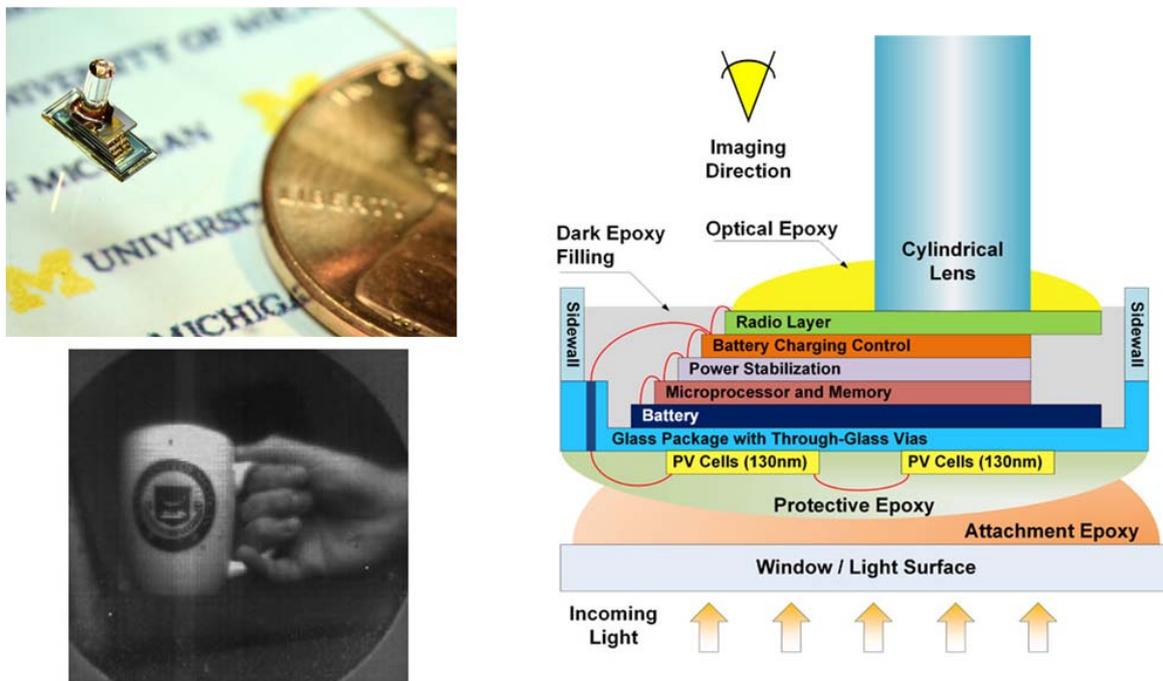
Comme montré sur la figure 1.1, le concept d'objet connecté est très vaste. Nous retiendrons qu'il s'agit **du nœud d'un réseau de plusieurs objets**. Ce nœud a pour mission de surveiller une grandeur physique, chimique ou biologique, de collecter des données, et d'envoyer ensuite ces données à une unité centrale. Les nœuds d'un même réseau peuvent communiquer voire coopérer ensemble. Cette architecture apporte principalement deux facilités d'usage, liées à l'absence de fil reliant les différents nœuds : le contrôle à distance et l'adaptation à des terrains complexes non compatibles avec une infrastructure filaire. Cependant, ces fils ne servent pas qu'à la transmission de signal, ils permettent avant tout d'apporter de l'énergie à l'objet. Ce problème est l'une des principales questions qui intéresse les entreprises du secteur comme le note ce rapport du Knowledge Transfer Network (**Kompis et al. 2008**) : « *The powering of remote and wireless sensors is widely cited as a critical barrier limiting the uptake of this technology* ».

Dix ans plus tard, ce problème reste d'actualité et plusieurs stratégies peuvent être mises en place pour tenter de le résoudre.

Comme tout objet électronique, le fait d'utiliser des composants adaptés et non standardisés va permettre d'optimiser la consommation globale de l'objet. Ce constat vaut aussi pour les interfaces reliant les différents composants. Dans ce cas-là, le travail va porter sur **l'architecture interne de l'objet**. Cette démarche est à l'origine des récentes avancées de l'équipe de David Blaauw, Dennis Sylvester, David Wentzloff et Prabal Dutta à l'Université du Michigan. Des composants spécifiques ont été développés pour les microcapteurs : (**Seok et al. 2008**) propose l'exemple d'un processeur mesurant $915 \times 915 \mu\text{m}^2$ et consommant 500pW en activité. (**Pannuto et al. 2015**) présente MBus, un protocole d'interface entre les différents composant d'un nœud encore une fois pensé pour

consommer le moins d'énergie possible : cela a permis d'aboutir à un système complet comme présenté en figure 1.2 (Kim et al. 2014). Il s'agit d'un détecteur de mouvement équipé d'une caméra qui permet l'émission d'images 160px par 160px. La batterie Li-ion embarquée, d'une capacité de 5,7 μ Ah lui confère une autonomie de 60 jours en mode veille ou 3,4 jours en mode surveillance continue, avec la possibilité d'envoyer un signal à 2 mètres de portée. Cette prouesse est rendue possible notamment grâce à l'utilisation de la gestion d'interface MBus qui permet d'optimiser les échanges entre les différents composants électroniques : le microprocesseur, le capteur optique, le module radio et la gestion de l'énergie.

Ce dispositif a une **empreinte surfacique** de 4mm par 2mm. Ce concept d'empreinte surfacique va nous intéresser tout au long de ce mémoire de thèse : cette donnée est cruciale pour l'utilisateur final d'un composant électronique. Elle permet de quantifier l'encombrement du composant dans le système où il sera intégré. L'épaisseur du composant est aussi un paramètre qui peut avoir son importance, toujours pour des raisons de compacité.



*Figure 1.2 – Michigan Micro Mote
Gauche, haut : photographie du capteur (Université du Michigan)
Gauche, bas : image prise par le capteur – d'après (Kim et al. 2014)
Droite : vue transversale du capteur – d'après (Kim et al. 2014)*

Un objet connecté va généralement envoyer des messages brefs et standardisés comme la valeur d'un paramètre physique voire un unique bit logique. Envoyer de telles informations sur des réseaux de télécommunication dimensionnés pour des informations lourdes et volumineuses peut se révéler contreproductif. C'est pourquoi nous voyons aujourd'hui l'essor des réseaux *machine to machine* ou M2M comme Sigfox et LoRa. Pour des situations plus complexes, des réseaux ad hoc peuvent même voir le jour. Cela revient finalement à avoir une stratégie comparable à la précédente, à la différence que l'on cherche à optimiser **le comportement du nœud vis-à-vis du réseau** plutôt que de travailler sur le nœud lui-même. Cette démarche a par exemple été portée par (Gepner et al. 2012) pour la conception d'un outil permettant aux automobilistes de trouver plus facilement une place de stationnement. Derrière cette idée se cache un réseau sans fil de capteurs de champ magnétique.

Ces capteurs, d'un volume de 25cm³, doivent être facilement intégrables à la chaussée afin de détecter la présence d'une automobile. Les informations sont ensuite centralisées et mises à disposition de l'utilisateur final. Les contraintes sont multiples : le capteur doit avoir une bonne autonomie, afin de minimiser les coûts de maintenance ; et avoir un temps de latence faible afin de fournir une information mise à jour régulièrement. En définissant judicieusement la façon dont les informations sont transmises, le concepteur peut jouer sur différents paramètres : le temps de réaction, la bande passante, la fiabilité, la robustesse, la rapidité de convergence. Tous ces paramètres vont influencer sur l'effort demandé au capteur, et par conséquent, la rapidité à laquelle son énergie est consommée.

En complément de la réduction de la consommation d'énergie, il peut être également pratique de chercher à **augmenter les ressources de l'objet**. De nombreux phénomènes physiques peuvent ainsi être convertis en courant électrique et permettre de récupérer de l'énergie dans l'environnement : mouvement, lumière, gradient de température, frottement, etc. Tout dépend encore une fois du contexte d'utilisation du nœud. Le détecteur de mouvement en figure 1.2 possède par exemple des panneaux solaires qui lui permettent de recharger sa batterie, et par conséquent de fonctionner sans interruption. Certains travaux sont encore plus radicaux, comme le projet de téléphone sans batterie de (Talla et al. 2017). Cela peut paraître incroyable, l'explication réside dans les mots utilisés : ce n'est pas exactement un téléphone au sens habituel du terme. Même en l'absence de batterie, cet objet dispose d'une unité de stockage d'énergie.

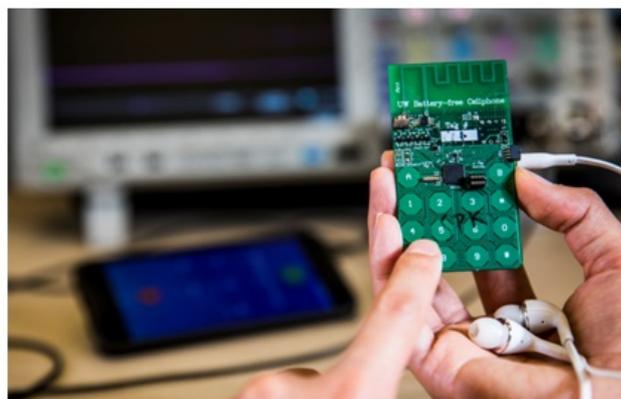
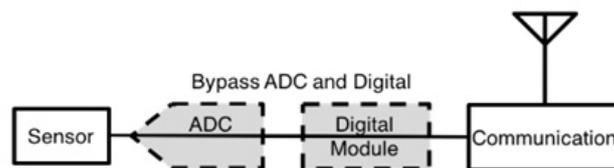


Figure 1.3 – Téléphone sans batterie
Haut : schéma de l'architecture de l'objet – d'après (Talla et al. 2017)
Bas : photo du téléphone sans batterie – Université de Washington

Comme présenté en figure 1.3, ce projet de téléphone est possible dès lors que l'on repense complètement son architecture. Il ne s'agit plus à proprement parler d'un téléphone mais d'un capteur de son relié à une antenne radiofréquence. Tout le travail de conversion numérique et d'encodage est réalisé par la station de base. Cela permet au téléphone de consommer quelques microwatts. Pour arriver à fonctionner sans batterie, le téléphone tire son énergie de l'environnement. La version minimaliste récupère son énergie des signaux radiofréquence, et peut

émettre jusqu'à 9,4m. La version améliorée est équipée en supplément d'une photodiode récupérant de l'énergie lumineuse, faisant passer la portée du signal émis à 15,2m. L'énergie récupérée dans l'environnement est tout de même conservée dans un condensateur. Ce condensateur va de fait jouer le rôle de batterie : dès lors que la tension à ses bornes est inférieure à 1,9V, le système s'endort et accumule de l'énergie jusqu'à ce que la tension atteigne 2,4V.

Un objet connecté peut aussi avoir **un espace de stockage de l'énergie** optimisé afin d'en disposer au moment opportun. Tout le défi consiste à avoir des densités de stockage importantes afin de réduire la masse et/ou le volume embarqué. **C'est l'axe d'attaque qui va concerner l'ensemble des travaux de cette thèse.**

1. 1. 2/ Stockage de l'énergie pour les petits objets

L'énergie peut se stocker sous bien des formes : électrique, mécanique, thermique, chimique, etc. Bien souvent, l'électricité est la forme finale sous laquelle elle est consommée, ce qui va l'amener à subir une ou plusieurs conversions. Le choix d'un système de stockage adapté se fait alors en choisissant la conversion permettant de répondre au mieux aux contraintes imposées par le système : encombrement, capacité de stockage, puissance, durée de vie, possibilité de réutilisation, etc.

Comme nous l'avons vu auparavant, nous nous intéressons ici aux objets connectés :

- l'aspect **connecté** va exiger un certain apport en énergie pour pouvoir fonctionner.
- l'aspect **mobilité** empêche de recevoir cette énergie sous forme électrique par un câble : nous l'avons vu, l'unité de stockage de l'énergie doit être embarquée.

De plus, nous nous intéressons à des objets connectés **miniaturisés**.

- Ces objets sont sensibles à la question de **l'encombrement** : cela va nous amener à discriminer les systèmes de stockage de l'énergie en fonction de leur densité d'énergie.
- Enfin, ces objets sont pour la plupart issus **des technologies MEMS** : l'idéal serait d'avoir ainsi un dispositif compatible avec ces technologies afin de l'intégrer au mieux dans le composant final.

Ces objets connectés miniaturisés sont souvent désignés dans la littérature scientifique par le doux nom de « **poussière intelligente** » ou *Smartdust*. Ce terme a été utilisé pour la première fois par l'équipe de Kristofer Pister de l'Université de Berkeley dans une publication de 1998. Le sujet était toutefois étudié depuis quelques années déjà dans d'autres laboratoires aux Etats-Unis. Cette première publication traitant principalement des spécifications télécoms pour un réseau de microcapteurs communicants, nous n'en parlerons pas plus. Un an plus tard, la même équipe présente un point de vue plus complet dans **(Kahn et al. 1999)**, le protocole de communication de cet objet restant leur principale préoccupation. Nous pouvons néanmoins y voir des éléments de réflexion sur les défis technologiques que posent un tel système, et sur les applications potentielles qui se cachent derrière. L'aspect énergétique est rapidement évoqué : les auteurs précisent qu'une microbatterie à couche mince est associée au système afin de stocker l'énergie récupérée par des cellules solaires. Cette microbatterie a une empreinte surfacique de l'ordre du millimètre carré et permet de stocker environ 1 joule. Nous allons revenir sur ce concept de microbatterie dans les

paragraphes suivants. L'idée importante ici est la suivante : les auteurs ont choisi une solution de stockage **électrochimique** de l'énergie, choix qui va perdurer dans la majorité des travaux sur le sujet.

1. 1. 3/ Stockage électrochimique – généralités

Cette solution présente en effet différents avantages :

- la densité d'énergie est compatible avec les dimensions de l'objet
- la fabrication est compatible avec les procédés utilisés en microélectronique

Nous retiendrons que les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie sont ceux qui offrent le plus de souplesse pour la conception de microsystèmes communicants.

Cette famille du stockage électrochimique de l'énergie se compose de dispositifs, se différenciant par les réactions de conversion de l'énergie qui s'y produisent. Ces réactions vont déterminer le ratio entre énergie et puissance du dispositif. Il convient alors de placer ces différents dispositifs sur un diagramme de Ragone comme présenté en figure 1.4.

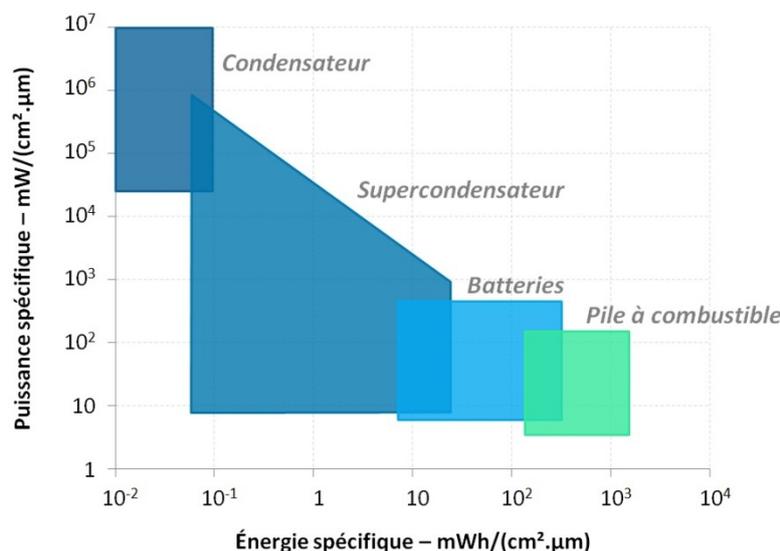


Figure 1.4 – Diagramme de Ragone d'après (Kötz et al. 2000)

Nous nous concentrerons ici sur les batteries, mais nous pouvons garder à l'esprit que l'on peut trouver dans la littérature des projets de miniaturisation de chacun de ces dispositifs.

1. 1. 4/ Batteries – éléments de théorie

Comme nous le rappelle (Linden et al. 2002), une batterie permet de convertir l'énergie chimique contenue dans un matériau en électricité grâce à une réaction d'oxydoréduction.

Elle est composée :

- d'une **anode**, siège de l'oxydation lors de la décharge.
- d'une **cathode**, siège de la réduction lors de la décharge.
- d'un **électrolyte**, conducteur ionique et isolant électronique assurant le transfert des charges à l'intérieur de la batterie entre les deux électrodes.

- de **collecteurs de courant**, conducteurs électroniques assurant le transfert des charges à l'extérieur de la batterie entre les deux électrodes, via un circuit électrique.

Une **pile**, désignée dans la littérature anglo-saxonne par *primary battery*, est un dispositif ne permettant qu'une décharge : les conditions thermodynamiques permettant la réaction inverse ne sont pas prévues lors de la conception du système.

Un **accumulateur**, souvent désigné dans la littérature par *secondary battery*, est un dispositif rechargeable : il est possible d'enclencher la réaction inverse (charge du dispositif) en appliquant un courant électrique.

La tension de cellule théorique s'obtient grâce aux grandeurs thermodynamiques. Il suffit en effet de calculer la différence entre les potentiels des deux réactions se produisant à chacune des électrodes. Si une batterie est composée de plusieurs cellules en série, la tension totale correspondra à l'addition de toutes les tensions de cellule. Cette valeur reste néanmoins théorique. De nombreux phénomènes parasites dits de **polarisation** vont générer des pertes :

- résistance ionique de l'électrolyte,
- résistance électronique des matériaux actifs, des collecteurs de courant et des contacts.

Ces pertes sont fonction de la valeur du courant de décharge.

La capacité est une autre grandeur caractéristique de la batterie. Elle correspond à la quantité d'électrons échangés par les espèces impliquées dans la réaction d'oxydoréduction. Nous l'exprimerons en quantité de charges électroniques qui transitent d'une électrode à l'autre.

Enfin, **l'énergie théorique** se calcule par le produit de la tension théorique avec la capacité théorique. Comme toute grandeur théorique, un écart avec la pratique est souvent constaté :

- La tension de cellule dans la pratique est inférieure à la tension théorique comme nous l'avons vu précédemment.
- La décharge peut être incomplète et s'arrêter avant d'atteindre strictement zéro volt.

Illustrons cela en prenant comme exemple la batterie **lithium-ion**. Un tel dispositif contient une électrode contenant un oxyde métallique (type Li_{a-x}MO) et une électrode dérivée du graphite (type Li_xC). Les réactions d'oxydoréduction vont faire intervenir l'espèce Li^+ qui va migrer d'une électrode à l'autre au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge :



La tension de cellule dépasse la plage de stabilité électrochimique de l'eau (valant 1,23V), c'est pourquoi le solvant pour le milieu électrolytique est systématiquement organique. Il s'agit généralement d'un sel de lithium dissout dans un carbonate d'éthylène et de diméthyle. Dans une batterie lithium-ion, la source d'ions Li^+ est l'électrode positive. Lors de la charge, le courant apporté par le circuit extérieur force les ions lithium à migrer vers l'électrode en graphite. Ce mouvement est inversé lors de la décharge, ce qui va permettre au circuit extérieur de récupérer de l'énergie électrique.

La maîtrise de ces concepts s'est faite à une époque relativement **récente** de l'histoire de l'humanité. Même si un doute persiste sur la pile de Bagdad, poterie datant du II^e siècle avant notre ère, l'assemblage de la première pile zinc-cuivre par Alessandro Volta en 1800 est considéré comme le point de départ de l'histoire des batteries, et de l'électrochimie par la même occasion. La chronologie des différentes étapes de recherche et d'expérimentation qui ont permis à la communauté scientifique d'accumuler des connaissances sur le sujet a été maintes fois retracée, c'est pourquoi nous ne nous étendons pas sur le sujet. Nous pouvons cependant retenir au moins trois dates.

Le 29 avril 1899, en Belgique, « la Jamais Contente » devient le premier véhicule à dépasser les 100km/h. Cent cellules au plomb de 2V alimentèrent la voiture, représentant alors la moitié de son poids. Le développement concomitant du moteur thermique va pousser les avancées ultérieures vers des batteries dont la densité sera davantage compatible avec des usages en **mobilité**.

Le 10 mars 2017, Elon Musk annonce que Tesla, en association avec Neoen, livrera à l'Australie une batterie lithium-ion de 129MWh. Annoncée comme la plus grande jamais construite au monde, cette installation devrait aider la région à stabiliser le réseau électrique mis à mal par le développement des énergies renouvelables. Elle illustre **l'accessibilité** de plus en plus grande du stockage électrochimique, pour un usage industriel ou domestique.

D'autres progrès sensibles se font à une autre échelle. La deuxième moitié du XX^e siècle voit avec la compréhension de la théorie des semi-conducteurs le développement notoire de la **microélectronique**. Le rythme en a été formulé notamment par la deuxième loi de Moore (**Moore 1975**). Cette loi prévoyait le doublement du nombre de transistors sur une puce de silicium tous les deux ans. Jusqu'en 2001, elle a été empiriquement vérifiée. La miniaturisation des systèmes a appelé de manière assez systématique la miniaturisation des systèmes de stockage d'énergie associés, et notamment des batteries. Et c'est ici que naît le concept de **microbatterie** que nous allons creuser dans ce mémoire.

Le 1^{er} août 1966 sera la troisième date mise en avant dans cette brève chronologie des batteries. Ce jour-là est déposé le brevet *Solid State Electrochemical Devices* par l'entreprise Rockwell International (**Argue et al. 1969**). Cette entreprise américaine, plus connue pour ses activités dans les secteurs de la défense et du spatial, a été à l'origine de nombreuses avancées dans la microélectronique grâce à ses activités de recherche. Ce brevet présente ce que nous pourrions considérer comme un ancêtre des microbatteries actuelles. La taille totale du dispositif est de l'ordre du centimètre mais l'idée clé est présente : **empiler différentes couches minces de matériau**, chacune ayant l'un des rôles des constituants classiques d'une batterie comme présenté en figure **1.5**.

L'innovation principale repose sur la composition de l'électrolyte solide. Les auteurs affirment qu'avant leurs travaux, la conductivité ionique des électrolytes solides était incompatible avec un usage en batterie. La composition revendiquée pour la batterie est ici la suivante :

1. une anode métallique : Ag ou en Cu,
2. un électrolyte solide : RbAg_4I_5 ,
3. une cathode composite : $\text{I}_2 + \text{C}$.

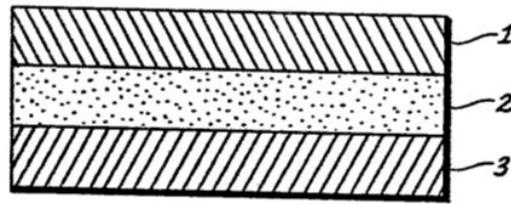


FIG. 1

Figure 1. – Schéma de batterie tout solide d'après (Argue et al. 1969)

Ce premier exemple nous permet de toucher du doigt les problématiques liées aux microbatteries. L'assemblage du composant étant différent, les contraintes sur les matériaux vont aussi changer.

1. 1. 5/ Microbatteries : facteurs différenciant d'une batterie classique

Le terme « microbatterie » désigne un empilement de couches minces de matériaux actifs dont l'épaisseur est **inférieure au millimètre**.

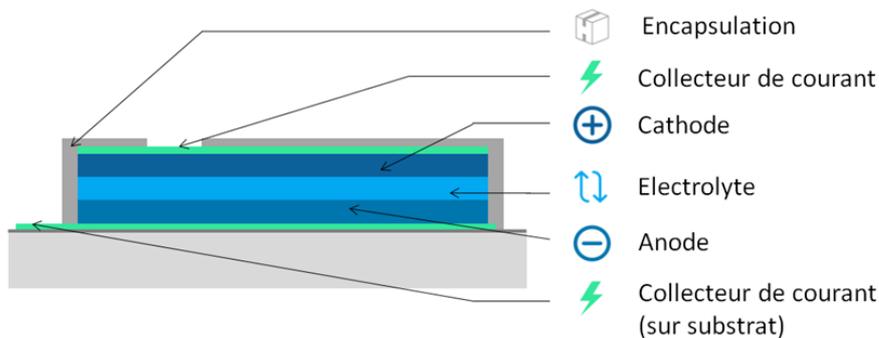


Figure 1.6 – Vue en coupe schématique d'une microbatterie 2D

Comme nous l'avons vu, cette idée a pu voir le jour grâce aux technologies de la microélectronique. Ces dernières permettent en effet deux choses auparavant compliquées à mettre en œuvre : la possibilité de miniaturiser le composant et la fabrication de **systèmes tout solide**. Bien que ce concept ait commencé à se populariser dans les années 90 avec le développement des technologies MEMS, les premiers travaux débutèrent il y a 30 ans.

Pourquoi faire un composant tout solide ? L'intérêt est multiple. Le composant aura une meilleure **résistance aux chocs** : le risque de fuite de liquide n'existe plus. La **stabilité en température** sera aussi améliorée, donnée cruciale dans un environnement où les densités de chaleur peuvent être très importantes. Enfin, la batterie est supposée avoir une autodécharge réduite (Levasseur et al. 1989).

Néanmoins, le tout solide ne peut pas être dimensionné de la même façon qu'un système avec électrolyte un liquide. **L'épaisseur doit être limitée**. Lors de la croissance du film mince, des contraintes internes apparaissent. Le groupe de (Long et al. 2004) précise que des craquelures commencent à apparaître dès lors que l'épaisseur du film dépasse 2µm. De plus, la conductivité ionique des solides étant généralement plus faible que celle des électrolytes solides, la minimisation de l'épaisseur permet de réduire le chemin parcouru par les charges, et ainsi la résistance globale du composant.

A ce sujet, (Long et al. 2004) considère qu'un bon électrolyte présente les caractéristiques suivantes :

- isolant électronique : conductivité électronique $< 10^{-15} \text{ S.cm}^{-1}$,
- conducteur ionique,
- milieu continu : pas de court-circuit possible entre les électrodes,
- pas de produit lié à la réaction chimique,
- rigidité diélectrique $> 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$

Ce changement de dimensions implique d'utiliser des **unités adaptées**. La quantité de matière présente dans le dispositif étant d'un volume et d'une masse très faibles, il devient délicat de comparer les capacités ou les énergies par unité de volume ou de masse. D'autant plus que l'intérêt de la microbatterie est de réduire l'empreinte surfacique occupée par l'unité de stockage de l'énergie. Les grandeurs caractéristiques du dispositif seront donc exprimées **par unité de surface**.

En résumé, pour fabriquer une microbatterie, il va falloir comprendre cet électrolyte particulier car solide. Cette différence va avoir un impact sur tous les autres phénomènes se déroulant dans le dispositif.

1. 1. 6/ Microbatteries : stratégie de miniaturisation et limites des topologies planaires

Comme nous l'avons vu dans la chronologie express, ce qui permet l'émergence des microbatteries est cette fameuse batterie tout solide, brevetée au début des années 60. Quelques temps plus tard, (Liang et al. 1969) présentent une batterie correspondant tout à fait aux critères de miniaturisation, comme le montre le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Description de la microbatterie publiée par (Liang et al. 1969)

Couche	Epaisseur
Collecteur de courant – Ag	25 μm
Cathode – AgI	30 μm
Electrolyte – Lil	15 μm
Anode – Li	4 μm

La tension circuit ouvert est de 2,1V et la capacité de 0,5mAh/cm². Ces valeurs, très honorables, sont à mettre en face de **la difficulté principale** rencontrée par les auteurs : **la mobilité des charges au sein de l'électrolyte**.

Tableau 1.2 : Tension de circuit ouvert en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte d'après (Liang et al. 1969)

Epaisseur de Lil	Nombre de cellules fabriquées	Nombre de cellules dont la tension circuit ouvert vaut 2,1V	Rendement
1 μm	48	0	0%
2 μm	48	0	0%
5 μm	48	2	3,6%
10 μm	48	30	62%
15 μm	56	53	95%

Nous pouvons le voir grâce au tableau 1.2 : si l'épaisseur d'électrolyte est trop faible, le matériau, ici fabriqué par évaporation sous vide, n'arrive pas à empêcher les courts-circuits entre les deux

électrodes. Les auteurs relèvent aussi une résistance interne du dispositif élevée : la formation de produits lors de la première décharge fait passer l'impédance interne de $12\text{k}\Omega$ à $1230\text{k}\Omega$.

Nous retiendrons de cette étude qu'à la veille des années 70, les technologies de miniaturisation commencent à se développer, mais ne sont pas assez perfectionnées pour produire des dépôts uniformes et couvrants. De plus, le choix dans les matériaux n'est pas encore très vaste. La technologie est à base de lithium métallique, ce qui n'est pas sans poser des problèmes lors des cycles de charge/recharge.

L'électrolyte est l'un des sujets les plus traités dans la littérature concernant les microbatteries. Nous savons maintenant qu'il doit être suffisamment uniforme pour éviter les courts circuits, et peu épais afin de réduire la résistance totale du dispositif. Un autre effet doit être pris en compte : l'interaction électrostatique entre les deux électrodes ([Long et al. 2004](#)). A très faible épaisseur, en fonction de la densité du champ électrique, la tension de claquage peut être atteinte et les charges alors passer, ce qui provoque alors une conductivité électronique entre les deux électrodes. Une observation pratique de ce phénomène a été faite par ([Ruzmetov et al. 2012](#)). A trop faible épaisseur, la microbatterie se décharge rapidement sans être reliée à une charge extérieure. Tout se passe comme si les électrodes étaient court-circuitées.

L'évolution des procédés de fabrication et de caractérisation des matériaux va permettre un meilleur contrôle du dépôt des couches minces. Les paramètres clés sont les suivants : **pollution minimale** de la couche et **uniformité**. La vitesse de dépôt de ces procédés peut aussi être critique : ([Oukassi et al. 2017](#)) reportent une vitesse de $6\text{nm}/\text{min}$ pour leur film de V_2O_5 par pulvérisation réactive, ce qui donne un temps de fabrication de près de cinq heures pour la cathode de cette microbatterie.

L'**état cristallin** du matériau en question va dépendre lui aussi du procédé de fabrication. ([Rolison et al. 2009](#)) présentent le cas du RuO_2 . Sous forme monocristalline, il conduit les électrons comme un métal. Sous forme polycristalline hydratée, deux réseaux s'interpénètrent : un réseau rutile qui va permettre la conduction des électrons, et un réseau hydrique qui va laisser passer les ions. L'arrangement interne de la matière dans la couche va donc avoir un effet sur le passage des charges. La **qualité des interfaces** va aussi jouer pour la même raison. ([Kanehori et al. 1983](#)) rappellent la difficulté de faire croître des matériaux sur d'autres matériaux, les organisations cristallines n'étant pas toujours compatibles. Ces ruptures dans l'organisation des atomes causent ensuite des pertes ohmiques.

Certains matériaux vont nécessiter des **traitements thermiques** pour atteindre leur état cristallin idéal. La configuration des couches empilées va imposer le traitement thermique à toutes celles préalablement déposées. Il devient important alors de vérifier que ces matériaux gardent les bonnes propriétés après recuit.

Enfin, dernier aspect sur les interfaces : les couches étant solides, cela n'empêche pas les « **mélanges** » de matériaux. Ainsi, ([Ho et al. 2009](#)) réalisent dans leur étude une des électrodes de batterie par dépôt électrolytique de Zn sur un collecteur de courant en Ag. Ils s'aperçoivent alors lors de la décharge qu'un alliage entre les deux métaux endommage l'électrode par délamination, la migration des atomes causant un certain stress dans le matériau. Dans les travaux de ([Baggetto et al. 2008](#)), cet effet est pris en compte dès la conception de la microbatterie. Ici, le lithium diffuse dans

tout le matériau d'électrode et peut traverser le collecteur de courant pour diffuser dans le substrat en silicium. Or, la formation d'alliages entre le lithium et le silicium est à l'origine d'une expansion volumique importante, ce qui peut endommager la batterie sur le long terme et réduire ses performances. Cette étude propose un collecteur de courant en nitrure de titane TiN permettant aussi une barrière de diffusion aux ions lithium.

Ces progrès dans la compréhension des phénomènes se déroulant dans les microbatteries a permis **la commercialisation** de plusieurs dispositifs. Le tableau **1.3** présente un comparatif de ce que l'on peut trouver actuellement sur le marché.

Tableau 1.3 : Comparatif de dispositifs commercialisés

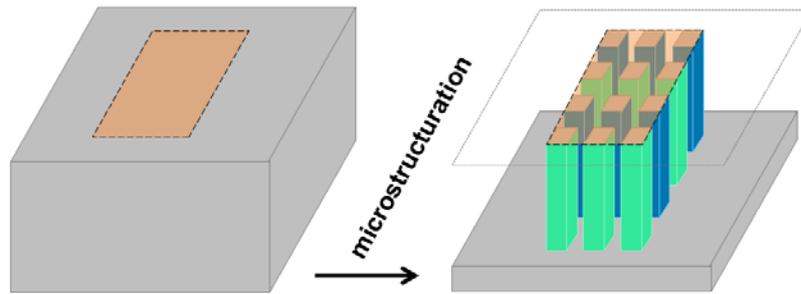
<i>Entreprise</i>	<i>Cymbet</i>	<i>STMicroelectronics</i>	<i>Bright Volt</i>	<i>Enfucell</i>
<i>Modèle</i>	EnerChip CBC50-BDC	EFL700A39	454523-35XT	Reg 1.5V
<i>Technologie</i>	Tout solide Li-ion	Tout solide Li métal	Tout solide Li polymère	Tout solide Zn/MnO ₂
<i>Rechargeable</i>	Oui	Oui	Non	Non
<i>Tension nominale</i>	3,8V	3,9V	3V	1,5V
<i>Capacité spécifique</i>	0,05μAh	0,7mAh	35mAh	90mAh
<i>Empreinte surfacique</i>	0,35cm ²	6,6cm ²	10cm ²	44cm ²
<i>Capacité surfacique</i>	0,14mAh.cm ⁻²	0,11mAh.cm ⁻²	3,4mAh.cm ⁻²	2mAh.cm ⁻²

Un problème demeure: l'alimentation de smartdusts demande une capacité entre 5 et 10mAh.cm⁻² (**Dunn et al. 2008**). La littérature présente aujourd'hui des travaux où la capacité spécifique ne dépasse pas 1mAh.cm⁻², du moins, lorsque les auteurs qui se sont intéressés à des **topologies planaires**. Ces topologies sont celles qui sont commercialisées aujourd'hui. La faible capacité surfacique est une conséquence de la limitation en épaisseur des couches de matériaux. C'est la raison pour laquelle de nouvelles architectures ont été étudiées par la suite.

1. 1. 7/ Vers la troisième dimension

Ces nouvelles architectures vont aller à la conquête du volume. Nous l'avons maintenant bien compris : l'épaisseur est un facteur limitant. Donc si nous voulons augmenter la quantité d'énergie totale stockable dans notre dispositif, il n'y a plus qu'une possibilité : augmenter la surface sur laquelle la matière active se répartit, tout en prenant en compte la contrainte qui porte sur l'empreinte surfacique. Cette dernière doit être minimale pour que le dispositif soit compatible avec des microsystèmes. Tout le jeu va donc reposer sur la stratégie suivante : **décorrélérer la surface d'interface entre les électrodes et l'empreinte surfacique de la microbatterie.**

C'est ainsi que nous définirons une grandeur très importante pour la suite : **le gain 3D.**



$$G_{3D} = \frac{S_{3D}}{S_{2D}} = \frac{\text{orange} + \text{blue-green}}{\text{orange}} = 1 + \frac{\text{blue-green}}{\text{orange}}$$

Figure 1.7 – Gain 3D apporté par la microstructuration du substrat de l'électrode

Comme le montre la figure 1.7, le gain 3D est défini comme le rapport entre surface spécifique de l'électrode et son empreinte surfacique. Après examen de la formule donnée, il y a donc deux façons d'augmenter le gain 3D :

- augmenter la surface des microstructures, ce qui revient à étendre le plus possible la surface « latérale » des microstructures (surface représentée en bleu-vert sur la figure 1.8).

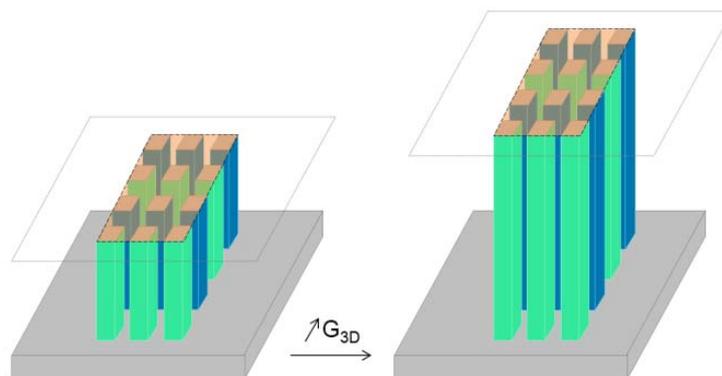


Figure 1.8 – Augmentation du gain 3D par augmentation de la surface des microstructures

- augmenter la densité de structures par unité de surface de matière, ce qui consiste à avoir une période spatiale la plus faible possible (pour un nombre de structures donné, cela revient à diminuer la surface représentée en orange sur la figure 1.9).

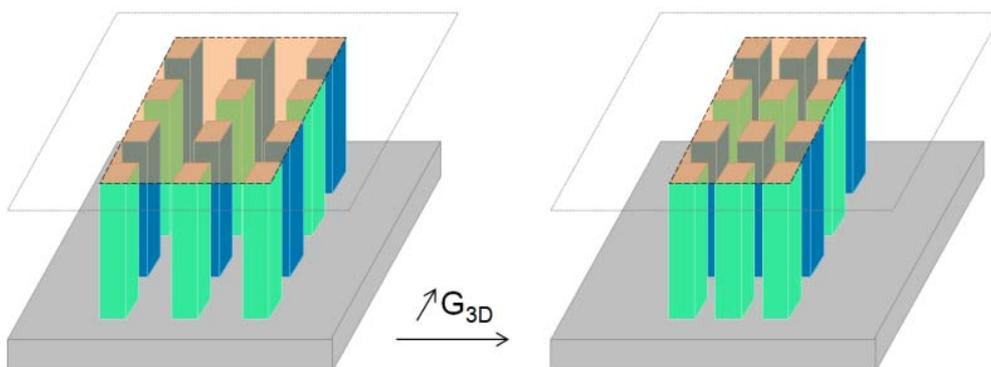


Figure 1.9 – Augmentation du gain 3D par augmentation de la densité de microstructures par unité de surface

A ce jeu, la seule limite à l'imagination est posée par les procédés de fabrication. C'est pourquoi il est un peu complexe de classer les différents travaux présents dans la littérature. Nous pouvons tout de même différencier deux tendances potentiellement complémentaires : la volonté de **structurer de façon globale la géométrie de la microbatterie** et **l'utilisation locale de nanomatériaux**. Dans le premier cas, il s'agira, un peu à la manière d'un architecte, de réfléchir sur le partage du vide en différents espaces pour faciliter le parcours des charges (Long et al. 2007). La surface spécifique des électrodes peut aussi être elle augmentée par l'utilisation de nanomatériaux à forte rugosité. Nous nous concentrerons principalement sur la première stratégie, celle-ci étant la plus répandue et correspondant à celle adoptée durant cette thèse.

Nous mentionnerons tout de même les travaux de (Gerasopoulos et al. 2012) reportés en figure 1.10 pour illustrer l'utilisation de nanomatériaux. Cette étude combine les deux stratégies. Lors d'une première étape, des colonnes en or sont déposées par dépôt électrolytique au travers d'un masque de résine. Ces colonnes sont ensuite recouvertes par des virus génétiquement modifiés, apportant ainsi de la rugosité. Les matériaux de batteries sont ensuite déposés sur ce substrat.

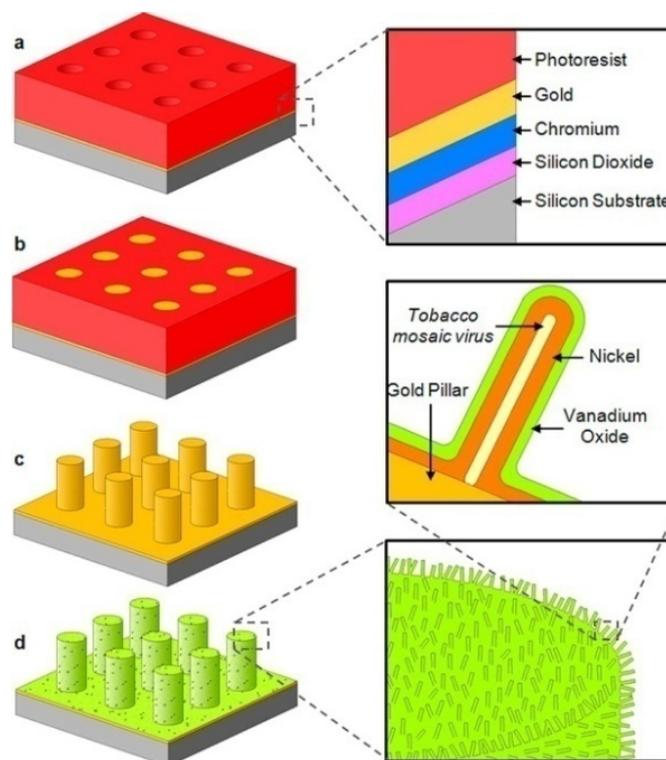
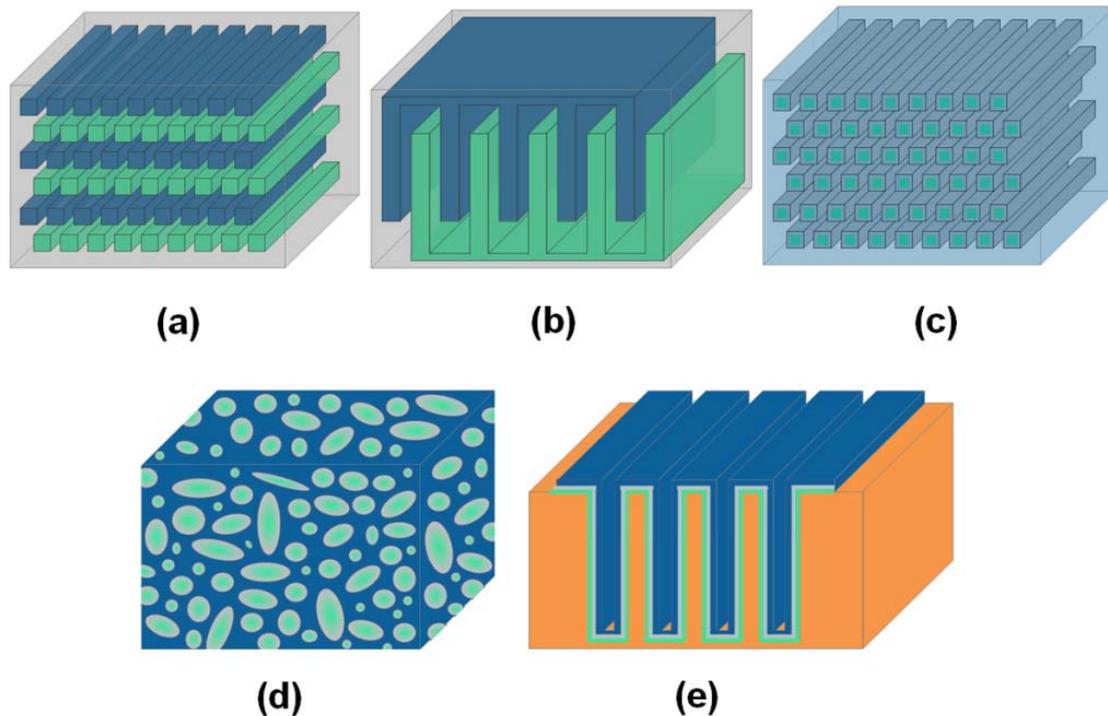


Figure 1.10 – Etapes de fabrication d'une électrode hiérarchisée d'après (Gerasopoulos et al. 2012)

1. 1. 8/ Structuration des microbatteries

Pour revenir à la structuration de l'espace à l'intérieur de la microbatterie, (Long et al. 2004) propose une classification des architectures en fonction du type de mise en forme des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte. A cela, nous pouvons ajouter l'architecture proposée par (Baggetto et al. 2008) : le substrat sur lequel repose l'empilement de couches minces va être structuré. Ces différentes morphologies sont régulièrement citées comme des références dans la littérature (figure 1.11). Le choix de l'une de ces architectures va dépendre des procédés de fabrication à disposition dans les laboratoires et de la compatibilité entre ces techniques et les matériaux utilisés. En effet, chaque procédé va imposer des limites de dimensions.



*Figure 1.11 – Architectures 3D
en vert : cathode, en gris : électrolyte, en bleu : anode*

(a) interdigité cylindrique – d’après (Long et al. 2004)

(b) interdigité plan – d’après (Long et al. 2004)

(c) motif d’anodes cylindriques recouvertes par une couche d’électrolyte, l’espace restant étant rempli d’électrolyte – d’après (Long et al. 2004)

(d) motif aperiodique en éponge – d’après (Long et al. 2004)

(e) structuration du substrat – d’après (Baggetto et al. 2008)

Prenons par exemple les travaux présentés par **(Baggetto et al. 2010)**. Comme montré sur la figure **1.12**, des tranchées sont gravées dans le substrat en silicium, recouvertes ensuite par un collecteur de courant et un matériau d’anode. Ici, le procédé Bosch permet la gravure profonde du silicium. Nous reviendrons plus tard sur le fonctionnement de ce procédé.

Néanmoins, nous pouvons d’ores et déjà voir que la gravure de tranchées étroites procure un profil géométrique particulier : les deux flancs ne sont pas parfaitement parallèles (figure **1.12.a**). Les auteurs observent une capacité d’électrode inférieure à leurs attentes (figure **1.12.b**). Cela ne provient pas de la qualité des matériaux, mais de la géométrie du système.

Le schéma proposé à la figure **1.12.c** permet d’illustrer l’effet de la géométrie : le gain théorique est calculé pour des flancs bien parallèles. Dans ce cas-là, la surface déployée par la microstructuration correspond au contour ABCD. Le profil mesuré correspond à AB’C’D. Or ce contour est plus court que ce qu’autorisait la théorie ($AB' < AB + BB'$ et $DC' < DC + CC'$) : le gain de surface est moindre que prévu.

Nous pouvons imaginer que ce profil inattendu est dû à un réglage imparfait des paramètres du mode opératoire utilisé pour la gravure du substrat. Cette étude permet de comprendre **le lien entre la géométrie finale du dispositif et les limites technologiques des procédés**.

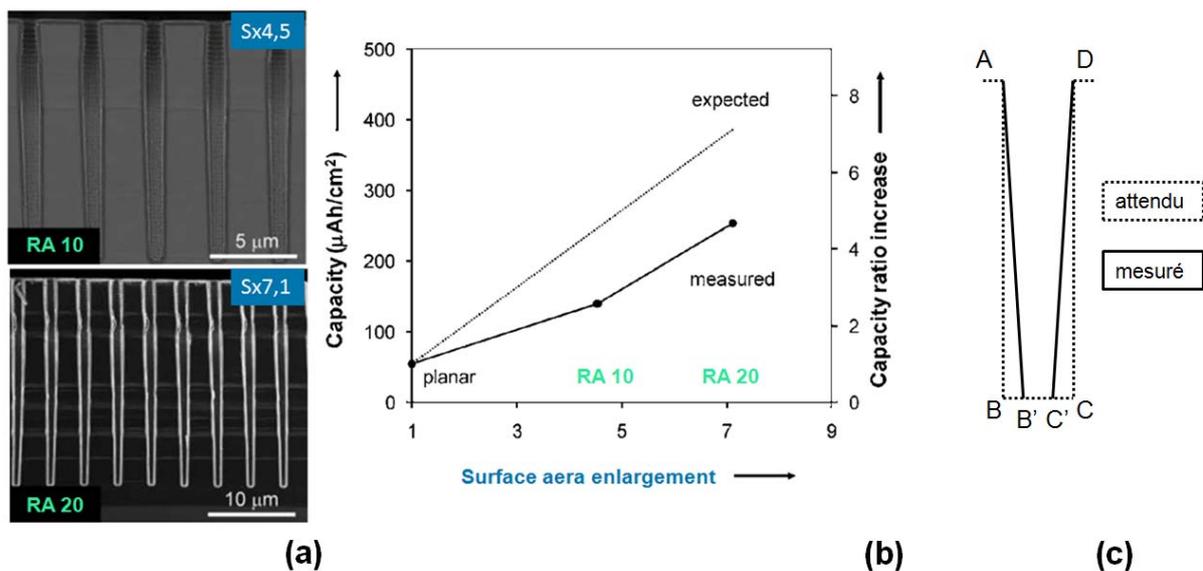


Figure 1.12 – Tranchées de silicium utilisées comme substrat de microbatterie 3D d'après (Baggetto et al. 2010)

(a) images MEB des tranchées de silicium avec dépôts de matériaux (RA = Rapport d'aspect, Sx = ratio entre la surface totale et l'empreinte surfacique ou facteur d'augmentation de surface)

(b) Capacité en fonction du gain de surface

(c) Comparaison entre le profil de gravure attendu et le profil obtenu

Une autre complexité provient de l'**empilement** des couches. En effet, chaque méthode de dépôt repose sur un principe physico-chimique bien particulier. Certaines méthodes vont être **directives** : dans ce cas, la matière aura du mal à épouser les formes complexes du substrat. A l'inverse, les méthodes **isotropes** vont conduire à des dépôts conformes recouvrant intégralement la surface du dispositif. Cette distinction est représentée en figure 1.13. Dans le cas des microbatteries 3D, ce sont bien sûr ces dernières méthodes qui seront à privilégier. Notre catalogue se compose alors de tous les matériaux que ces méthodes pourront permettre de synthétiser. Reste alors à choisir ceux qui ont les meilleurs atouts pour constituer notre microbatterie, ou à développer de nouveaux procédés de synthèse pour des matériaux spécifiques.

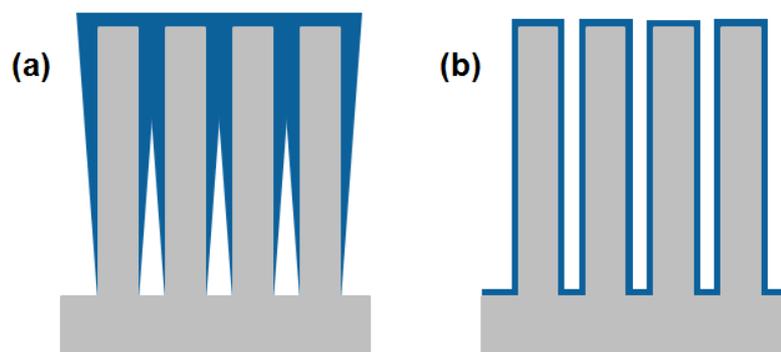


Figure 1.13 – Méthode directive vs méthode isotrope

(a) la méthode directive va privilégier une direction lors du dépôt et ne pourra s'adapter à la géométrie

(b) la méthode isotrope va permettre l'obtention d'un dépôt conforme

C'est le cas notamment du **dépôt conforme de l'électrolyte solide** : beaucoup d'études portent sur ce qui est l'un des freins du développement des microbatteries. C'est le cas de (Rhodes et al. 2005)

présentant un procédé d'électropolymérisation d'un électrolyte. L'un des enseignements à retenir de ce travail est l'importance d'avoir un procédé auto-limité. Cela va permettre au dépôt de se répartir uniformément sur l'ensemble de la surface et de ne pas obstruer les vides générés par la structuration 3D. La tâche peut se révéler complexe : les auteurs ont en effet choisi de déposer simultanément deux polymères. L'un amenant ce caractère limitant, et l'autre une bonne conductivité ionique. Malheureusement, la couche obtenue n'est pas homogène chimiquement, ce qui va perturber le déplacement des ions.

La qualité des interfaces va rester une condition clé pour la mobilité des charges. Ainsi, (Kotobuki et al. 2010) propose une démarche originale pour une microbatterie Li-ion. Les auteurs partent d'un électrolyte solide composé de $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLT) sous forme de nid d'abeille comme montré sur la figure 1.14.a. Les électrodes sont déposées dans les cavités de part et d'autre de cette structure par procédé sol/gel comme indiqué sur la figure 1.14.b et 1.14.c. Les caractérisations électrochimiques sont cependant décevantes.

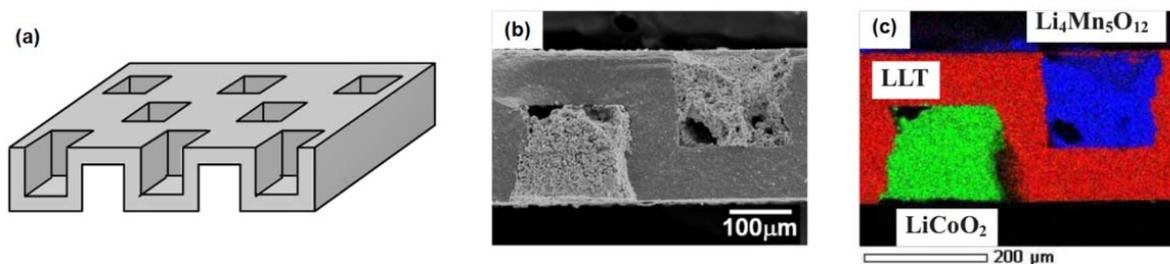


Figure 1.14 – Microbatterie avec électrolyte solide en nid d'abeille d'après (Kotobuki et al. 2010)

(a) électrolyte solide en nid d'abeille composé de LLT
 (b) image MEB de l'assemblage électrolyte/électrodes
 (c) analyse EDX de l'assemblage électrolyte/électrodes

La tension de cellule est seulement de 1,1V : cette polarisation est notamment expliquée par la résistivité des interfaces qui est ici élevée. De plus, la capacité est de $7,3\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$: les auteurs en déduisent qu'environ 0,1% du LiCoO_2 est réellement actif. Cela montre encore une fois la difficulté pour les charges à se déplacer dans cet assemblage. Un autre effet s'ajoute à ces interfaces « accidentées » : l'épaisseur de l'électrolyte, $180\mu\text{m}$, qui ne facilite pas la conduction des ions.

Mise en forme des matériaux, conformité des dépôts, qualité des interfaces : la réflexion autour de ces questions va dessiner peu à peu la géométrie globale du dispositif. Ceci explique la **diversité** des approches dans la littérature pour la conception de microbatteries comme nous allons le voir maintenant à travers un bref aperçu des travaux sur le sujet.

(Hu et al. 2011) présente un architecture **en éponge** comme montré en figure 1.15.hg. Des nanofils de carbone composent cet enchevêtrement, ensuite recouvert par un dépôt conforme de silicium. Le carbone joue le rôle de structure 3D et de collecteur de courant tandis que le silicium est le matériau d'anode. Cette architecture convient à la conception de microbatteries 3D dès lors que l'interconnexion des fils permet la bonne diffusion des charges. La taille des pores doit être aussi compatible avec l'imprégnation des matériaux et notamment de l'électrolyte.

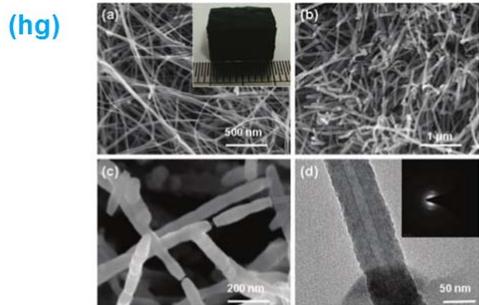
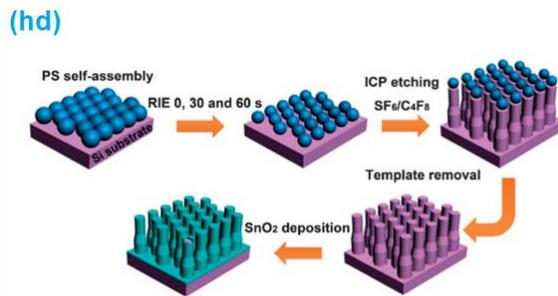


Figure 1. a) SEM image of a 3D porous CNT sponge. The CNTs are entangled and form a highly conductive network. The inset shows a picture of a CNT sponge 1 cm × 1 cm × 8 mm in size. b) SEM image of 3D porous Si-CNT sponge. c) Close-up view of (b) showing the coaxial structure of amorphous Si conformally coated around CNTs. d) TEM image of a coaxial Si-CNT structure showing the thickness of the Si coating is approximately 30 nm. The inset shows the TEM diffraction pattern of this coaxial Si-CNT structure.



Scheme 1 Illustration of the fabrication processes for Si NRs and Si-SnO₂ NR arrays.

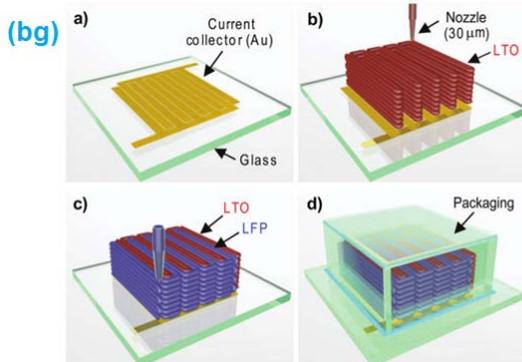


Figure 1. Schematic illustration of 3D interdigitated microbattery architectures (3D-IMA) fabricated on (a) gold current collector by printing (b) Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) and (c) LiFePO₄ (LFP) inks through 30 μm nozzles, followed by sintering and (d) packaging.

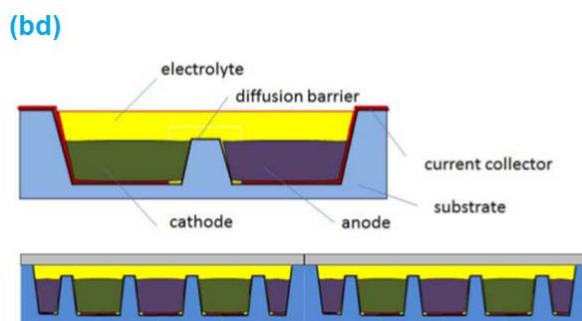


Figure 4. Planar battery concept with inter-digital electrodes.

Figure 1.15 – Structuration de microbatteries

(hg) *Eponge de nanofils de carbone recouverts par un dépôt conforme de silicium – d’après (Hu et al. 2011)*

(hd) *Piliers de silicium creusé à l’aide d’un masque en billes de polystyrène – d’après (Yue et al. 2013)*

(bg) *Impression 3D d’une microbatterie avec électrodes interdigitées – d’après (Sun et al. 2013)*

(bd) *Microbatterie avec électrodes interdigitées enterrée dans une cavité – d’après (Hahn et al. 2012)*

(Yue et al. 2013) propose un procédé similaire aux tranchées de (Baggetto et al. 2010) comme montré en figure 1.15.hd. Un masque physique recouvre un substrat de silicium. Les zones exposées au plasma réactif du procédé Bosch sont alors gravées et permettent la création du support 3D de la batterie. Ici, le masque physique n’est pas en résine, mais il est constitué de billes de polystyrène. Ces billes, d’un diamètre d’environ 300nm, sont organisées et associées au substrat par le biais d’une solution où elles sont en suspension. Ce procédé permet la gravure de structures de 1,2μm de profondeur dont le diamètre varie entre 240nm et 300nm. Les dimensions des structures de (Baggetto et al. 2010) est d’un ordre de grandeur supérieur : la cavité de rapport d’aspect 5 présente un diamètre de 1,8μm et sa profondeur est de 8,4μm.

(Sun et al. 2013) utilise l’impression 3D pour mettre en forme les matériaux d’électrodes comme montré en figure 1.15.bg. Les encres sont constituées de solutions organiques contenant les précurseurs des matériaux. Les électrodes interdigitées sont ainsi déposées sur un collecteur de courant en or puis recuites pour éliminer le solvant organique et faciliter l’agrégation des particules. Cette méthode permet l’obtention d’électrodes poreuses, mais dont la composition est altérée par la difficulté à retirer toute trace des solvants organiques. Une autre difficulté s’est présentée aux auteurs de ces travaux : les caractérisations électrochimiques n’ont pas pu être menées à leur terme du fait de fuites dans l’encapsulation de ce dispositif contenant un électrolyte liquide.

Enfin, (Hahn et al. 2012) propose une structuration du substrat enterrant la microbatterie comme montré en figure 1.15.bd. Les auteurs gravent différents réservoirs dans le substrat de silicium. Ces réservoirs sont interdigités : une anode sera entourée de deux cathodes et inversement. Chaque réservoir sera rempli avec un matériau d'électrode différent par dépôt électrolytique sur le collecteur de courant. La liaison est assurée par l'électrolyte recouvrant tous les doigts. Les électrodes et l'électrolyte ont respectivement une épaisseur de 500 μm . Les électrodes sont séparées par une paroi de 1000 μm d'épaisseur. Une miniaturisation plus avancée permettrait de réduire le parcours des ions.

La périodicité des motifs, du fait des singularités géométriques va avoir un effet sur la distribution des lignes de champ électrique dans la batterie. Ainsi (Hart et al. 2003) a publié des simulations où la géométrie et la répartition anode/cathode sont étudiées.

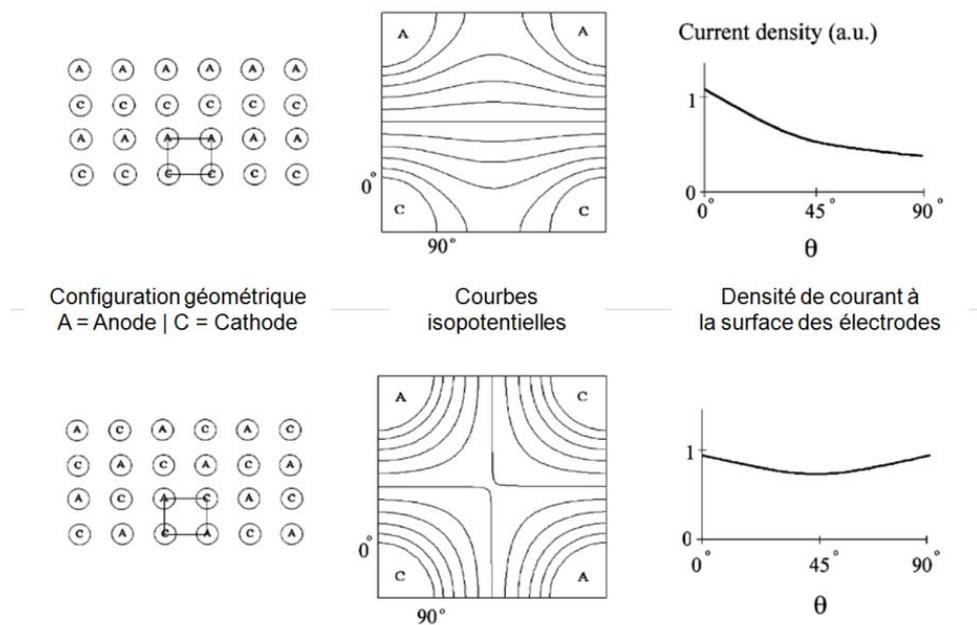


Figure 1.16 – Simulations en fonction de la géométrie 3D d'après (Hart et al. 2003)

La répartition des lignes de charge va affecter la façon dont la matière active va être impliquée dans le processus réactionnel comme montré en figure 1.16. Cette donnée est notamment critique pour les batteries reposant sur des mécanismes d'insertion de charges. La variation de la charge peut avoir un effet sur la répartition des espèces. La densité ne sera pas homogène et peut ainsi localement augmenter la contrainte mécanique sur les matériaux d'électrode, réduisant alors leur durée de vie.

Nous pouvons donc retenir que la conception d'une microbatterie est la recherche de l'équilibre entre les contraintes imposées par les procédés de fabrication et la distribution du courant.

Malgré tous ces obstacles, la littérature présente des microbatteries Li-ion 3D tout solide fonctionnelles comme montré par (Nathan et al. 2005).

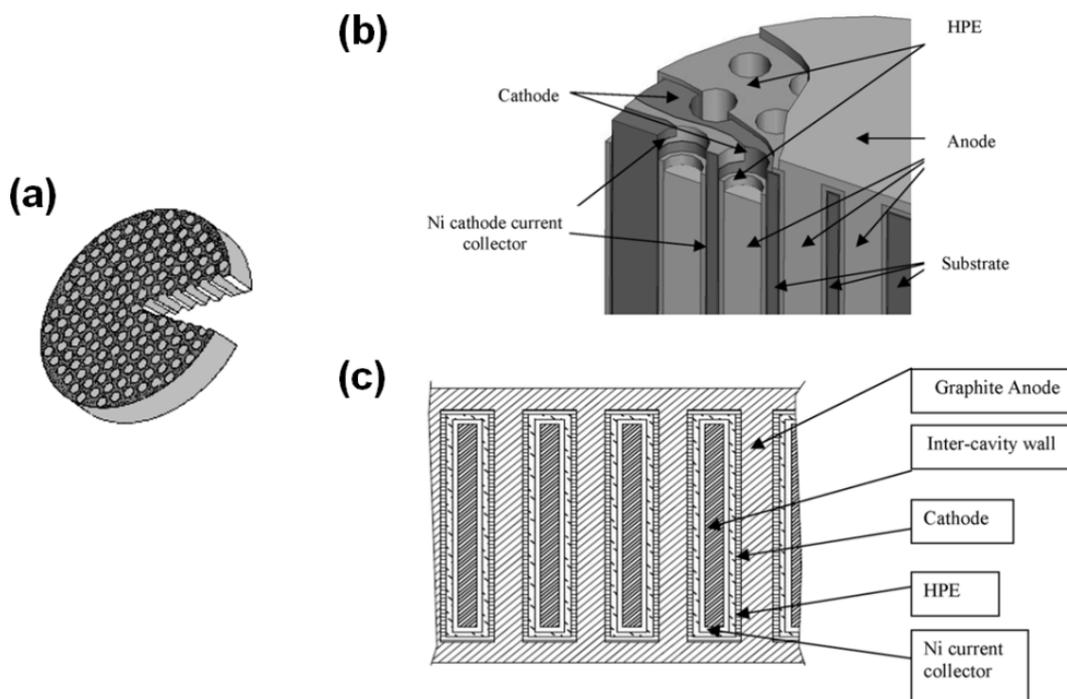


Figure 1.17 – Microbatterie Li-ion 3D tout solide d'après (Nathan et al. 2005)

(a) schéma du substrat silicium usiné

(b) vue de la superposition des couches minces

(c) coupe transversale de la microbatterie 3D tout solide

Le tableau 1.4 présente les caractéristiques de la microbatterie en figure 1.17. Le dispositif a été testé en pile bouton, après une imprégnation dans un bain contenant un sel de lithium dissout.

Tableau 1.4 : Caractéristiques de la microbatterie Li-ion 3D tout solide (Nathan et al. 2005)

Capacité spécifique	2mAh.cm⁻²
Plage de tension	1,3V – 2,2V
Diamètre du dispositif	1,3cm
Structuration 3D en canaux	Diamètre : 50µm Profondeur : 500µm
Ratio surface 3D/empreinte surfacique	Approximativement 30
Collecteur de courant	Ni – dépôt electroless
Cathode	MoS₂ – dépôt électrolytique
Electrolyte	Polymère – spin coating
Anode	Graphite – spin coating

Bien que cette étude arrive à montrer la faisabilité d'un dispositif 3D tout solide complet, les performances reste en deçà de l'objectif de 5-10mAh.cm⁻² pour l'alimentation de smartdusts.

Nous pouvons remarquer que le gain surfacique apporté par la microstructure 3D reste modéré : entre 20 et 30.

L'obtention de microstructures à **fort rapport d'aspect** permettant d'augmenter le plus possible le gain 3D est l'un des objectifs de cette thèse, en continuité avec les travaux déjà publiés dans le cadre du projet de recherche porté par Christophe Lethien et Thierry Brousse. Ce projet repose sur la

microstructuration de substrats en silicium de façon similaire aux travaux de (Baggetto et al. 2010). Au lieu de tranchées, des microtubes sont gravés à l'aide des procédés de microélectronique. Plus de détails seront donnés dans les chapitres suivants. L'objectif est le même que tous les autres dispositifs 3D détaillés jusqu'à présent : augmenter la surface des électrodes tout en minimisant l'empreinte surfacique du dispositif complet. A la veille de ce travail de thèse, (Eustache et al. 2014) reportent un gain de 30 avec des microstructures dont les propriétés géométriques sont décrites sur la figure 1.18.

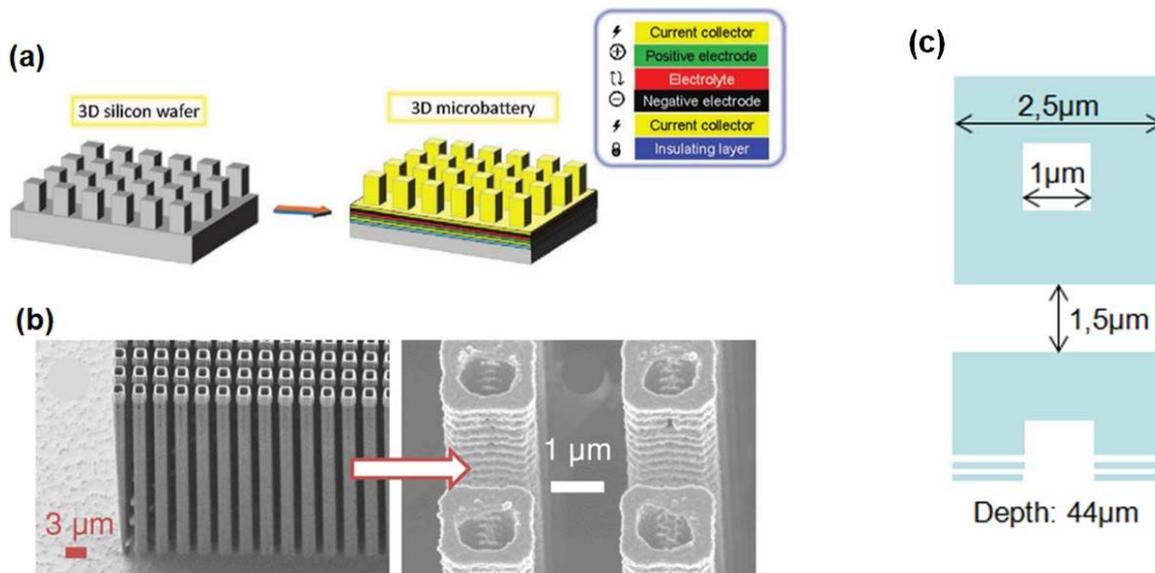


Figure 1.18 – Microbatteries 3D, concept développé dans le cadre du projet de recherche Lethien-Brousse
 (a) schéma du microdispositif, d'après (Létiche et al. 2016)
 première étape : microstructuration du substrat en silicium
 deuxième étape : superposition des couches minces de matériau
 (b) images MEB du substrat de silicium microstructuré, d'après (Eustache et al. 2014)
 (c) dimensions des microstructures, d'après (Eustache et al. 2014)

Comme nous avons pu le voir, la route est encore longue avant d'arriver à une microbatterie Li-ion 3D tout solide permettant l'alimentation de petits objets connectés.

Néanmoins, si l'on regarde le point de départ publié par (Liang et al. 1969), de nombreux accomplissements sont à noter :

- les procédés se sont perfectionnés, permettant d'atteindre des épaisseurs de couches minces uniformes de l'ordre de la dizaine de nanomètres
- des matériaux compatibles avec la topologie 3D ont été identifiés
- de nombreuses stratégies ont été mises en avant pour la structuration de ces batteries

Un dernier aspect concerne la chimie des batteries. Une écrasante majorité des travaux de miniaturisation de batteries porte sur les technologies lithium métal ou Li-ion. D'autres réactions d'oxydoréduction peuvent être mises en jeu.

D'après la figure 1.19, les systèmes **métal-air** présentent une énergie gravimétrique bien supérieure au Li-ion, et pourtant peu de travaux publiés portent sur cette technologie. Nous allons essayer de comprendre pourquoi dans la prochaine partie.

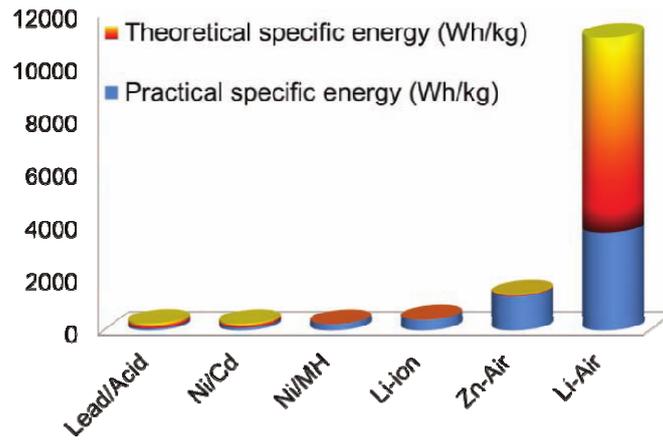


Figure 1.19 – Energie spécifique de différentes batteries d'après (Lee et al. 2011)

1. 2 – Les technologies métal-air

1. 2. 1/ Au-delà de la technologie lithium-ion

Comme nous avons pu le dire précédemment, une grande partie des avancées industrielles réalisées sur le stockage de l'énergie ces dernières années ont porté sur la **technologie lithium-ion**.

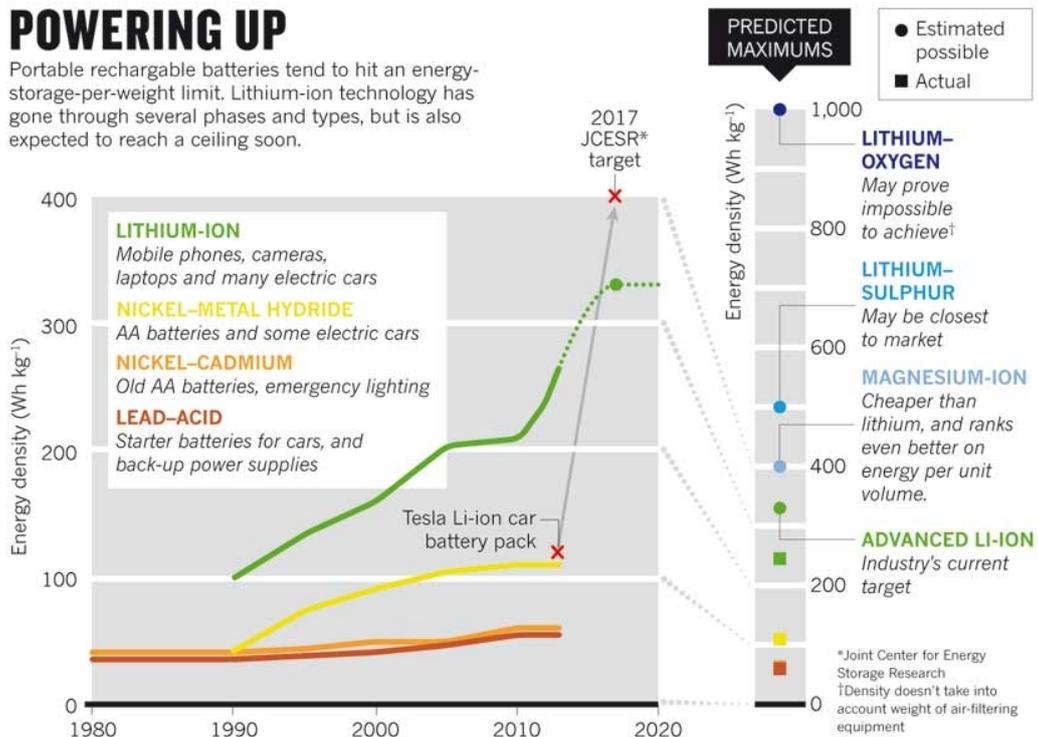


Figure 1.20 – Evolution des densités d'énergie gravimétrique de différentes technologies de batteries d'après (Van Noorden 2014)

La principale raison expliquant cet engouement est illustrée en figure 1.20 : la technologie Li-ion est à ce jour celle qui présente la plus grande densité d'énergie gravimétrique, sans compter qu'entre sa première commercialisation en 1991 et aujourd'hui, sa valeur a doublé, passant de 120Wh.kg⁻¹ à 240Wh.kg⁻¹. Au passage, nous remarquerons que les prédictions sont bien optimistes : nous sommes à ce jour, encore loin des 300Wh.kg⁻¹.

Cependant, l'avenir des technologies au lithium semble moins excitant. D'après (Van Noorden 2014), dans le meilleur des scénarios, la densité d'énergie de la technologie Li-ion pourra être augmentée d'environ 30%. Que faire ensuite ? Ce plafond est en effet assez loin des valeurs cibles attendues par les industriels. C'est la raison pour laquelle de nombreux systèmes envisagés comme des alternatives possibles sont aujourd'hui à l'étude.

1. 2. 2/ Principe d'une batterie métal-air

Ces systèmes sont ceux évoqués par la figure 1.20 : les paris sont ouverts sur d'autres chimies qui théoriquement pourraient doubler voire tripler les capacités actuelles des batteries Li-ion. Sont mentionnées :

- La technologie **lithium-soufre**, qui présente l'avantage de réduire la quantité matière n'intervenant pas dans la réaction, offrant la promesse d'une densité massique améliorée.
- La technologie **magnésium-ion**, où l'ion est certes plus lourd que Li^+ mais surtout divalent, ce qui pourrait booster la densité volumique.
- La technologie **lithium-air**, permettant de gagner à la fois sur le volume et la masse car l'un des réactifs de la batterie, l'oxygène, n'est pas embarqué dans le système.

Cette dernière piste est illustrée dans (Van Noorden 2014) par le projet d'IBM *Battery 500* lancé il y a une dizaine d'années. L'objectif : avoir une autonomie de 500 miles, soit environ 800 kilomètres pour un véhicule électrique.

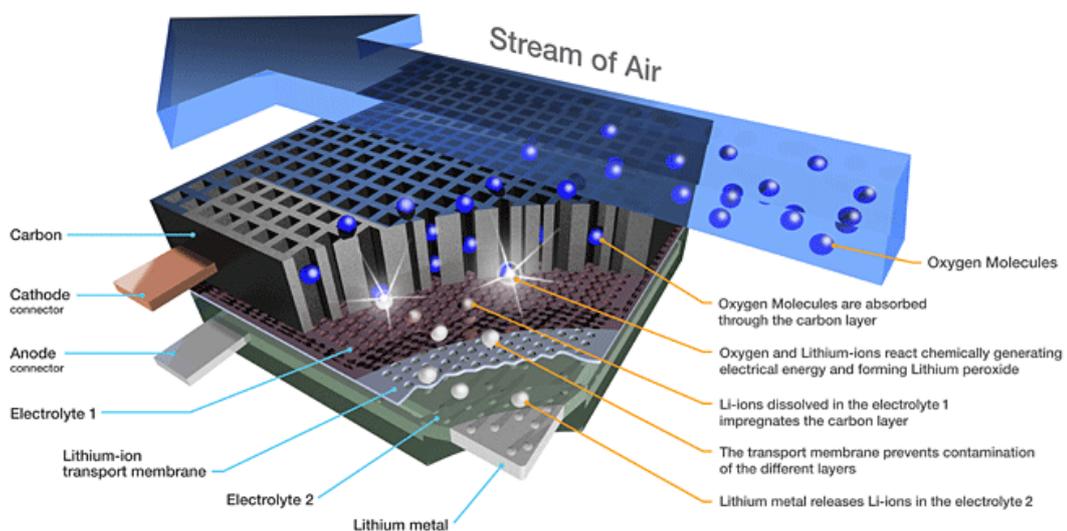


Figure 1.21 – Vue schématique de la technologie Li-air derrière Battery 500 d'après IBM / Battery 500 Project

Comme présenté en figure 1.21, une batterie métal-air contient les différents éléments énumérés dans la section §1.1.4 :

- une première électrode, le plus souvent **métallique**, comme présenté ici.
- un milieu électrolytique assurant le transfert des ions.
- une seconde électrode, dite « **cathode à air** », siège de multiples phénomènes et qui va donner à la batterie métal-air toute sa complexité.

Une batterie métal-air repose en effet sur la réaction de **corrosion** d'un **métal**. Lors de la décharge, la réaction d'oxydation du métal permet de récupérer les électrons alimentant le circuit extérieur. Le dioxygène est quant à lui réduit. Lors de la charge, c'est la réaction inverse qui se produit : l'oxyde métallique est réduit en métal grâce à l'apport d'électrons. Et le dioxygène est alors régénéré.

Le rôle de la cathode à air est dès lors primordial. Il s'agit de :

- **Créer une interface entre le dioxygène, l'électrolyte et l'électrode à air** afin de permettre au dioxygène de passer à l'état réduit (ORR). La **porosité** doit acheminer le dioxygène au bon endroit. La présence de **catalyseurs** est nécessaire pour favoriser cette réaction dont la cinétique est très lente. Afin de catalyser le plus possible de réactions, le déploiement d'une grande **surface spécifique** est souhaitable.

- **Favoriser la régénération du dioxygène.** Cette fonction est la réciproque de la précédente. En effet, la régénération du dioxygène (OER) va demander les mêmes conditions : une grande surface spécifique et des catalyseurs pour faciliter la réaction et de la porosité pour libérer le gaz. Néanmoins, les catalyseurs de l'ORR et de l'OER sont par défaut différents, à moins que l'on ait sciemment étudié leur composition et fait en sorte que l'activité catalytique soit correcte dans les deux sens. Nous parlerons alors de catalyseur **bifonctionnel**.
- **N'être perméable qu'au dioxygène.** L'air ambiant se compose aussi de H_2O et de CO_2 , des espèces qui au contact de l'électrolyte peuvent générer des **réactions parasites** et endommager la batterie. La cathode doit donc empêcher le plus possible ces éléments d'y pénétrer. Elle doit aussi empêcher l'électrolyte de **s'évaporer**, dans le cas où ce dernier est liquide. Sans électrolyte, la batterie risque de perdre sévèrement en efficacité.

Ainsi, nous retrouvons l'ensemble de ces fonctionnalités en observant la composition d'une électrode à air du commerce (figure 1.22).

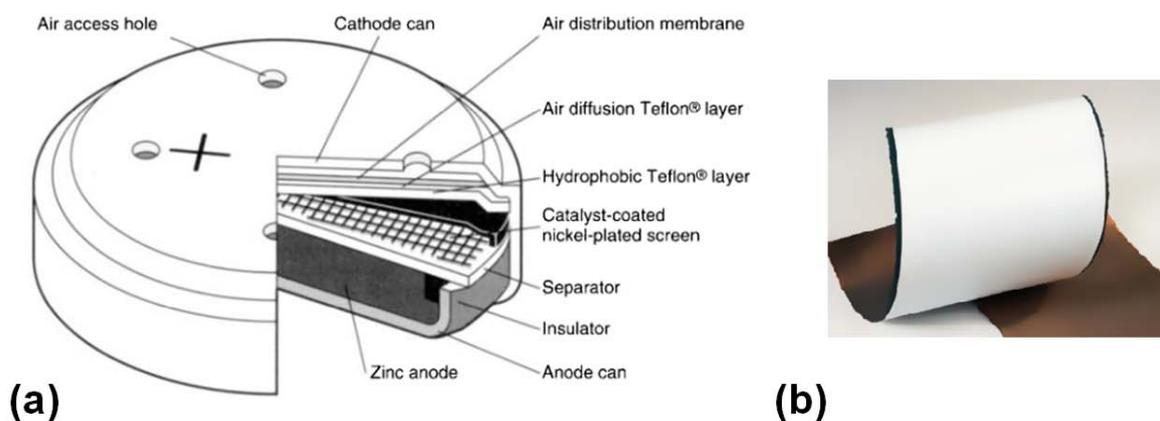


Figure 1.22 – Electrodes à air

(a) coupe d'une pile bouton zinc-air Duracell d'après (Linden et al. 2002)

(b) Image de présentation d'une électrode à air vendue par Gaskatel : nous pouvons distinguer le côté carboné en noir du côté recouvert de PTFE en blanc

Un tel dispositif est composé de plusieurs couches. Le caractère hydrophobe de la cathode est souvent amené par du **polytétrafluoroéthylène (PTFE)**, apposé sur la face de l'électrode en contact avec l'air. Cette couche permet aussi bien sûr la diffusion de l'air dans l'électrode. En dessous, du **carbone poreux** permet de générer une grande surface spécifique pour le contact avec l'électrolyte, et possède une conductivité électronique satisfaisante. Ce carbone enrobe le plus souvent **une grille métallique**, jouant le rôle de collecteur de courant. Le carbone est recouvert d'un ou plusieurs **catalyseurs** favorisant la cinétique des demi-réactions se produisant à l'électrode. Eventuellement, un **séparateur** peut recouvrir cette face carbonée et l'isoler ainsi électriquement de l'anode métallique.

Différents métaux peuvent être utilisés pour mettre au point une batterie métal-air comme le présente le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Comparatif des différents couples métal-air (Li et al. 2014)

	Fe-air	Zn-air	Al-air	Mg-air	Na-air	K-air	Li-air
<i>Invention</i>	1968	1878	1962	1966	2012	2013	1996
<i>Coût du métal /\$.kg⁻¹</i>	0,40	1,85	1,75	2,75	1,7	~20	68
<i>Tension théorique/ V</i>	1,28	1,65	2,71	3,09	2,27	2,48	2,96
<i>Tension pratique/ V</i>	~1,0	1,0-1,2	1,1-1,4	1,2-1,4	~2,2	~2,4	~2,6
<i>Densité théorique* / Wh.kg⁻¹</i>	763	1086	2796	2840	1106	935	3458
<i>Densité pratique / Wh.kg⁻¹</i>	60-80	350-500	300-500	400-700	Incertain	Incertain	Incertain

*dioxygène inclus

Le lithium-air a été choisi par IBM dans le cadre de *Battery 500* car il présente la densité d'énergie volumétrique théorique la plus importante. Néanmoins, cette technologie est encore très loin d'être maîtrisée, ce qui explique sans doute la mise en suspens de ce projet. Même si les densités d'énergie sont inférieures, des systèmes plus matures reposant sur les couples **zinc-air** et **aluminium-air** sont d'ores et déjà sur le marché. Nous allons nous concentrer un instant sur la technologie zinc-air qui se trouve au cœur de ce projet de thèse.

1. 2. 3/ Principe d'une batterie zinc-air

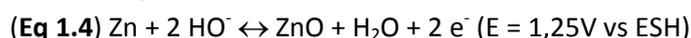
L'assemblage de la batterie zinc-air (figure 1.23) est comparable à la batterie Li-air présentée en figure 1.21 : une anode métallique, un électrolyte et une cathode à air. Les différents composants de cette cathode permettent de remplir les multiples fonctionnalités évoquées auparavant.

Dans la majorité des travaux publiés jusqu'à présent, l'électrolyte utilisé est **aqueux, de pH basique**. Les ions hydroxydes HO⁻ vont alors faire la navette entre les deux électrodes pour permettre les demi-réactions de se produire, comme représenté en 1.23. L'hydroxyde de potassium KOH est le plus populaire du fait de sa haute conductivité ionique et de sa moindre viscosité comparé à l'hydroxyde de sodium NaOH. Il est utilisé en solution aqueuse à haute concentration ou sous forme gélifiée.

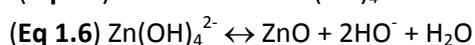
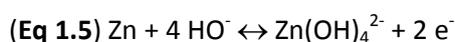
Selon (Neburchilov et al. 2017), de nombreux mécanismes peuvent décrire la demi-réaction faisant intervenir O₂. Il est d'usage de présenter la réaction ainsi :



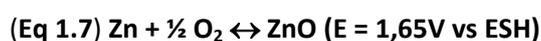
Côté zinc, la réaction suivante se produit :



Elle se décompose de cette façon :



Ce qui donne pour la batterie :



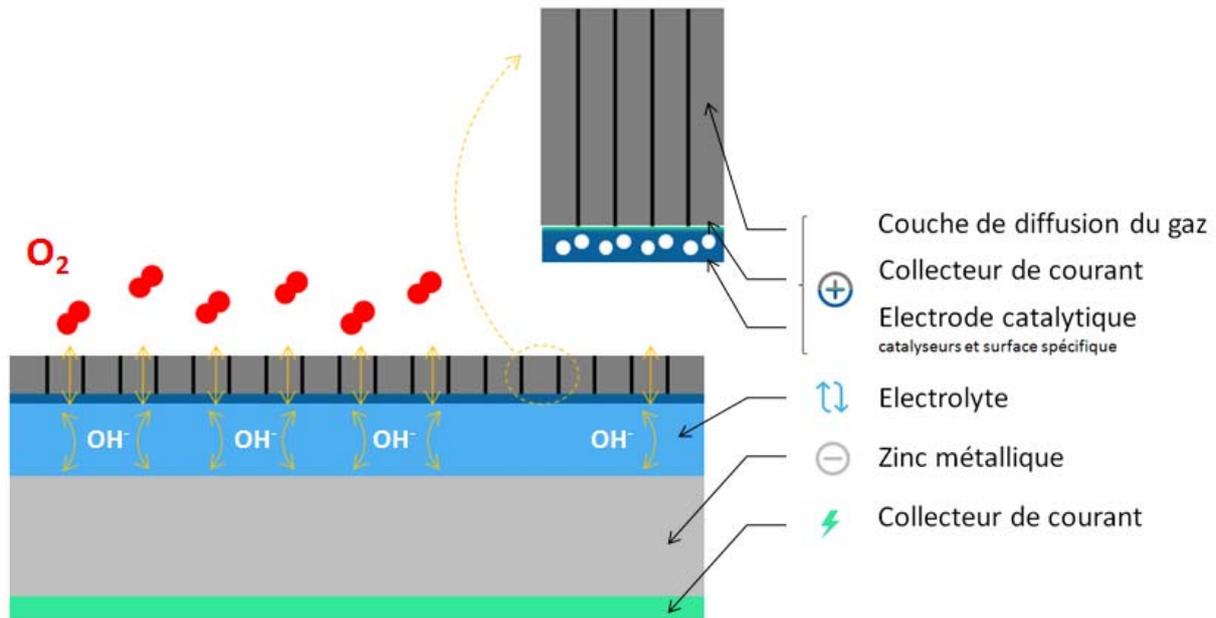


Figure 1.23 – Vue schématique en coupe d'une batterie zinc-air

Une chose importante est à noter pour les batteries zinc-air : **la formation de l'oxyde** se fait à proximité de l'électrode métallique. Les ions OH^- vont former des ions $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à proximité de l'anode. Puis, dans un contexte favorable, ces complexes vont précipiter sous forme d'oxyde de zinc ZnO .

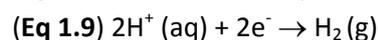
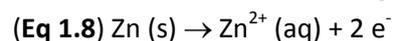
Il s'agit d'une différence fondamentale avec la chimie Li-air par exemple. Pour ces batteries, l'électrolyte est le plus souvent aprotique : il ne contient pas d'ions OH^- , mais des ions issus de la dissolution d'un sel de lithium. L'anode métallique va donc se dissoudre dans l'électrolyte, et la formation de l'oxyde va se faire à proximité de la cathode à air, où l'ion superoxyde, formé par la réduction de O_2 , va réagir avec l'ion lithium pour former LiO_2 . Les particules d'oxyde peuvent alors obstruer la porosité de la cathode à air, empêchant la batterie de fonctionner sur le long terme.

Malheureusement, bien d'autres problèmes limitent aujourd'hui l'utilisation des batteries zinc-air. Notons que ces limites n'ont pas empêché la technologie zinc-air d'être utilisée industriellement.

1. 2. 4/ Historique et usages de la technologie métal-air

Le concept de la pile zinc-air apparaît à la fin du XIX^e siècle.

Remontons un peu le temps. Le zinc a été associé au cuivre dans la première pile de l'histoire conçue par Volta. Les réactions suivantes vont avoir lieu durant la décharge (en électrolyte acide) :



Le zinc s'oxyde et du dihydrogène H_2 va être généré par réduction de l'électrolyte. Comme le précise **(Hamon 1881)**, le principe de la pile Volta va être adapté par de nombreux autres ingénieurs et inventeurs dans les décennies qui vont suivre. **Le dégagement du dihydrogène H_2** lors du fonctionnement de la pile va poser problème. Problème qui était analysé de la façon suivante par les électriciens de la fin du siècle : le dihydrogène forme une couche de gaz autour de l'électrode de

cuivre, ce qui augmente grandement la résistance interne de la pile et contribue aux phénomènes de **polarisation**.

Afin de s'affranchir de ces problèmes de polarisation, le cuivre va être remplacé par du **carbone**, afin d'augmenter la **rugosité**, « une surface rugueuse empêchant une polarisation rapide » (**Hamon 1881**). En parallèle, des tests sont conduits avec du **platine**, qui a aussi la propriété de réduire la polarisation, mais à coût élevé. Ces deux éléments associés, nous obtenons du « **charbon platinisé** » qui a servi dans des dispositifs plus avancés comme la pile de l'ingénieur français **Louis Maiche**.

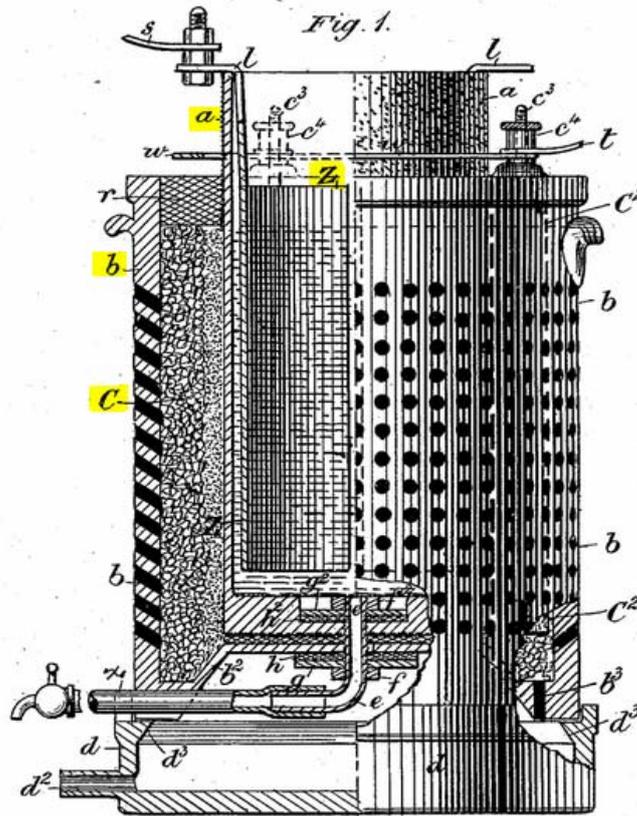


Figure 1.24 – Pile primaire d'après (Walker et al. 1894)
avec notamment
a – réservoir poreux d'électrolyte (NaOH ou KOH)
b – vase en terre cuite perforé
c – charbon concassé
z – barreau de zinc

Cette pile peut être considérée comme l'ancêtre des piles zinc-air. Il s'agit d'un bocal de verre contenant une barre de zinc, une solution d'acide sulfurique, du mercure et du charbon concassé recouvert de platine. Ce vase est entouré d'une **terre cuite poreuse** permettant le passage de l'air par le charbon.

Cette configuration est vue comme un moyen de réduire la polarisation : « l'oxygène de l'air se combine avec l'hydrogène de l'eau, de telle sorte que la surface du charbon reste dans son état initial et conserve toute sa force électromotrice ». D'ores et déjà, l'ajout d'une telle électrode paraît être un avantage car « la substance dépolarisante, qui est l'air, ne coûte rien ».

Des travaux similaires ont été brevetés au Royaume Uni à la même époque par (**Walker et al. 1894**). La figure 1.24 permet de bien se figurer un tel assemblage.

C'est ainsi que naît la cathode à air : un milieu à l'interface d'un gaz, d'un liquide et d'un solide. Sa surface spécifique doit être la plus grande possible pour faciliter la réaction. L'ajout d'un élément conducteur permet de réduire la polarisation. De plus, le platine joue le rôle de catalyseur pour la réduction de l'oxygène.

Et c'est sans doute l'effet le plus important : l'espèce qui va être réduite en face du zinc n'est plus l'eau, mais bien le **dioxygène**. Ce qui va préserver le solvant de l'électrolyte : il ne sera plus activement dégradé durant la réaction de décharge. La pile peut alors fonctionner plus longtemps en donnant un courant et une tension plus stables, caractéristiques présentées comme étant idéales pour alimenter les télégraphes. La technologie va se perfectionner tout doucement au long du XX^e siècle. L'ajout d'une couche **hydrophobe** empêchant l'eau de rentrer dans la batterie va être une avancée majeure pour sa commercialisation dans les années 30.

Les applications de ces piles ont aujourd'hui peu évolué : signalétique ferroviaire et maritime, militaire, stations météorologiques, appareils auditifs. Des projets plus ambitieux ont été tentés, notamment dans des secteurs qui aujourd'hui sont vus comme cruciaux : la **mobilité** et le **stockage d'énergie** pour les réseaux électriques.

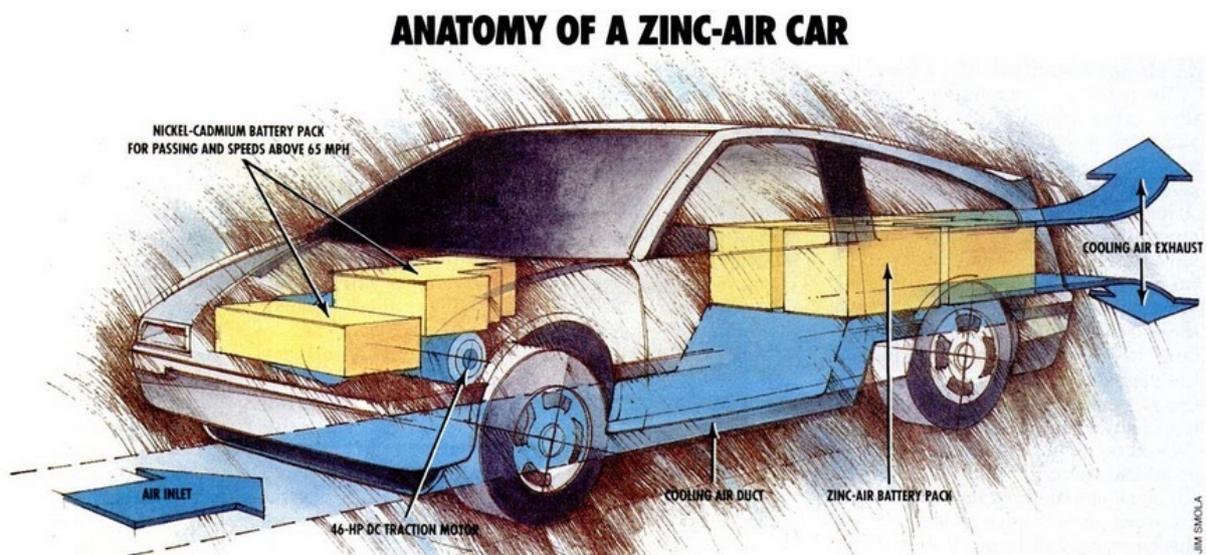


Figure 1.25 – Véhicule alimenté par des batteries zinc-air d'après (Cook 1991)

Ainsi, en juillet 1991, la revue Popular Science (Cook 1991) s'enthousiasmait pour un van Chrysler alimenté avec une batterie zinc-air de 45kWh pesant environ 340kg soit environ 130Wh.kg⁻¹. Avec plus de 200km d'autonomie, cette voiture, présentée en figure 1.25, a remporté une course automobile. Tous les détails concernant ce véhicule sont donnés dans (Cheiky et al. 1991). L'un des ingénieurs travaillant sur ce projet, Len Danczyk déclarait alors : « **We don't see any gotchas with the technology in bringing out a consumer-acceptable electric vehicle. It's just basically engineering** ». Les choses se sont finalement révélées plus délicates car il n'existe pas à ce jour de véhicule commercialisé avec un tel dispositif.

Pour l'aspect réseau électrique, nous pouvons citer Eos Energy Storage, qui annonçait en 2013 le lancement d'un projet pilote pour tester un module Zn-air avec Consolidated Edison, un fournisseur d'énergie new-yorkais. Les performances annoncées sont impressionnantes : plus de 2500 cycles

obtenus en laboratoire, 10 000 cycles visés, 1MW, 6MWh et 160\$/kWh pour un système en courant continu.

Dans un séminaire donné la même année pour GlobalSpec, Steve Hellman, président de Eos Energy donne peu de détails sur la technologie : le concept reste le même, faire réagir du zinc avec de l'air. Mais le système a été revisité. L'électrolyte quasi-neutre, empêche la formation de carbonates. Les revêtements d'électrodes adaptés, empêchent la formation de dendrites. En 2017, la société Eos fait de nouveau parler d'elle suite à de nouvelles levées de fond et un partenariat avec Engie dans la construction d'un parc associant éolien et solaire. L'installation d'une batterie Aurora aux performances similaires est en cours : 1MW, 4MWh, 5000 cycles et 160\$/kWh. Mais Eos ne communique plus sur la chimie zinc-air, elle utilise un nom de marque : *Znyth* pour *Zinc Hybrid Cathode Technology*. Le dernier brevet déposé sur la formulation d'électrolyte ([Amendola 2017](#)) nous apprend que ce nom mystérieux pourrait bien cacher une chimie zinc-halogénure.

1. 2. 5/ Limitations rencontrées dans l'industrialisation de la technologie zinc-air

Cette brève digression nous permet de nous rendre compte du long travail qui a été mené sur les batteries à partir de zinc. L'interaction avec l'air est arrivée de façon assez fortuite afin de réduire les phénomènes de polarisation dans la batterie. Et bien que des applications industrielles aient été trouvées, notamment du fait du faible coût des matériaux utilisés et de la densité importante d'énergie que cette technologie procure, les limites en termes de **rechargeabilité** sont toujours un frein à son développement.

Rentrons maintenant dans le détail des défis technologiques posés par la chimie zinc-air. ([Schröder 2016](#)) en fait la liste suivante :

- **Le manque de catalyseurs à faible coûts et efficaces.** Nous aurons l'occasion d'approfondir cette idée par la suite, mais les catalyseurs les plus performants aujourd'hui sont le platine pour l'ORR et le dioxyde d'iridium IrO₂ pour l'OER. Ces deux catalyseurs font intervenir des métaux nobles et chers. Reste à leur trouver des alternatives moins coûteuses mais tout de même performantes.
- **La dégradation du carbone** contenu dans la cathode à air lors de la réaction d'évolution du dioxygène. Lors de la recharge, les espèces intervenant dans les mécanismes réactionnels sont très réactives et peuvent attaquer le carbone. Ce qui va réduire la durée de vie de la batterie, l'intégrité de l'électrode étant atteinte.
- **La densification de l'anode** lors de la décharge, ce qui peut causer une expansion volumique du système. L'oxyde de zinc est en effet plus dense que le zinc métallique. Cela peut se révéler problématique dans le cadre de dispositifs où l'épaisseur est critique.
- **La formation de dendrites de zinc** avec l'accumulation des cycles de charge et recharge, risquant de détruire la batterie par court-circuit. Ces dendrites se forment d'autant plus facilement que la densité de courant lors de la recharge est importante. En effet, cette forte densité de courant va causer des surtensions favorisant des taux de nucléation élevés ([Neburchilov et al. 2017](#)).
- **L'évaporation de l'électrolyte aqueux** à travers la cathode à air. La diminution de la quantité d'eau peut empêcher la réaction d'ORR de bien se faire ([Neburchilov et al. 2017](#)), jusqu'au

problème principal que cette situation va causer : la rupture du contact entre l'électrolyte et l'électrode.

- **L'obstruction des pores de la cathode à air** avec la précipitation de carbonates par réaction du dioxyde de carbone CO_2 avec l'électrolyte. Cette réaction se produit notamment avec les électrolytes basiques qui offrent à la fois de bonnes performances électrochimiques et une certaine simplicité de fonctionnement.

Ces problèmes ne datant pas d'hier, la littérature comporte de nombreuses études cherchant à y apporter des solutions ([Li et al. 2014](#)) ([Gu et al. 2017](#)).

L'objectif de cette thèse n'est pas de résoudre ces problèmes mais d'apporter des pistes pour la **miniaturisation** de cette technologie. Nous essaierons toutefois d'analyser ces pistes par rapport à ces défis technologiques. Cela permettra ainsi de comprendre dans quelle mesure ces défis vont aussi se poser dans la conception de systèmes miniaturisés, systèmes sur lesquels quelques travaux ont déjà été menés, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

1.3 – Microtechnologies pour les systèmes métal-air

Nous commençons maintenant à bien le comprendre : les réactions qui vont se tenir dans la batterie métal-air sont largement dépendantes d'**interfaces**. Catalyseurs, couche de diffusion de gaz, mouvements de charges entre les électrodes et l'électrolyte, collecte des électrons libérés par l'électrode via le collecteur de courant : cela peut paraître évident, les caractéristiques de la batterie peuvent être améliorées en jouant sur ces interfaces.

C'est la raison pour laquelle de nombreux travaux portent sur l'apport des microtechnologies pour la structuration des matériaux composant la batterie. Ces travaux cherchent donc à augmenter les performances de dispositifs existants sans volonté manifeste de **miniaturisation**. Nous n'en parlerons pas dans cet état de l'art qui est focalisé sur les objectifs de ces travaux de thèse. A la différence des technologies au lithium, il existe relativement peu d'études sur la miniaturisation des batteries métal-air. La logique derrière ces travaux est d'autant plus ténue que des **approches très diverses** ont été choisies, ne débouchant que rarement sur un dispositif complètement miniaturisé.

La majorité des travaux de miniaturisation portent sur la mise en forme de **l'anode métallique**. Chose plutôt intéressante à remarquer : ces travaux visent l'obtention d'une anode structurée en 3D, pour les raisons que nous avons évoquées précédemment.

1.3.1/ Travaux portant sur l'électrode métallique d'une microbatterie zinc-air

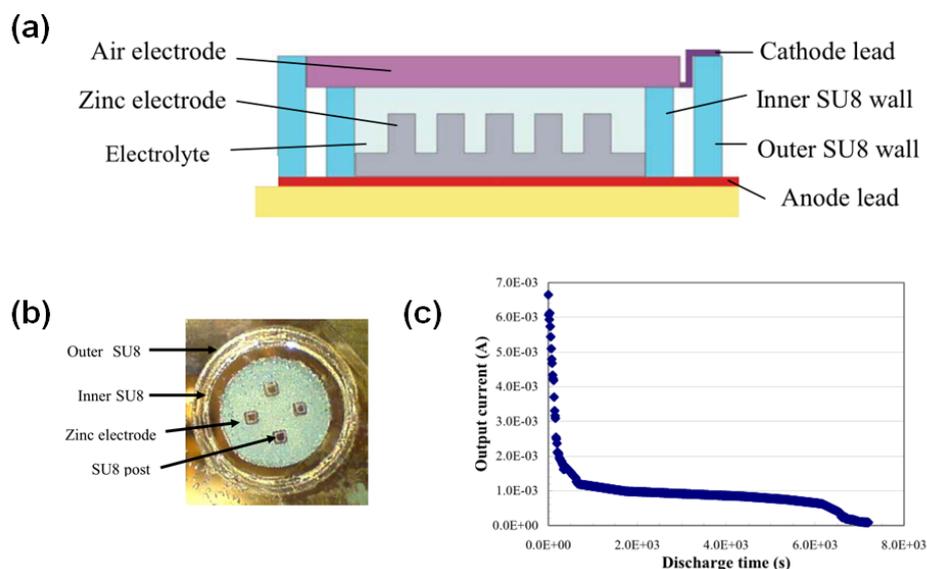


Figure 1.26 – Microbatterie zinc-air d'après (Fu et al. 2006)
(a) vue schématique en coupe
(b) vue au microscope optique du dispositif sans cathode de dessus
(c) densité de courant face à une charge de 100 Ω

Les deux premières études sur le sujet présentent une idée commune : faire croître des **piliers** de zinc à travers un masque afin d'obtenir des structures à haut rapport d'aspect, et ainsi développer fortement la capacité spécifique de l'électrode. (Fu et al. 2006) proposent dans un premier temps l'assemblage représenté en figure 1.26. Ces piliers sont obtenus par dépôt électrolytique sur une couche d'accroche chrome/cuivre à travers un masque de résine. Les dimensions ne sont pas mentionnées précisément dans la publication : la hauteur des piliers de Zn est de 8 μm , à laquelle il faut ajouter 10 μm , soit l'épaisseur du film continu reliant tous les piliers. La « porosité » est définie

comme étant le rapport entre le volume vide et le volume total de l'électrode. La porosité de l'échantillon testé est de 20%.

Pour compléter cet assemblage, un premier mur de résine SU8 de 60 μm de hauteur permet de définir la cavité contenant l'électrolyte, ici une solution de KOH 8M. La cathode à air est placée sur ce mur de résine, scellé à l'aide d'un polymère. Des piliers de résine SU8 sont déposés au centre de l'électrode de façon à soutenir la cathode à air et éviter le contact électrique entre les deux électrodes. La cathode à air est une cathode du commerce, composée d'une couche hydrophobe en PTFE et de carbone poreux enrobant une grille métallique.

Dans cette configuration, la densité d'énergie du dispositif complet de 0,5J.cm⁻² soit 0,139mWh.cm⁻². La densité de courant n'est pas constante comme le montre la figure 1.26.c, elle varie de 7mA.cm⁻² à 0 en un peu plus de 2h. La piètre qualité de l'**encapsulation** est citée comme responsable possible de la faible valeur de tension en circuit ouvert.

(Chamran et al. 2007) proposent un démarche un peu plus efficace. L'idée est la même : mettre en forme un dépôt électrolytique de zinc au travers d'un **masque physique**, cette fois-ci un substrat de silicium gravé et recouvert d'une couche mince de SiO₂ comme le montre la figure 1.27. L'image MEB indique que le diamètre des piliers est compris entre 5 et 10 μm avec un espacement entre chacun d'environ 10 μm . Les auteurs donnent un diamètre théorique de 10 μm hauteur de 200 μm . Dans ces conditions, nous pouvons calculer un gain 3D de 21.

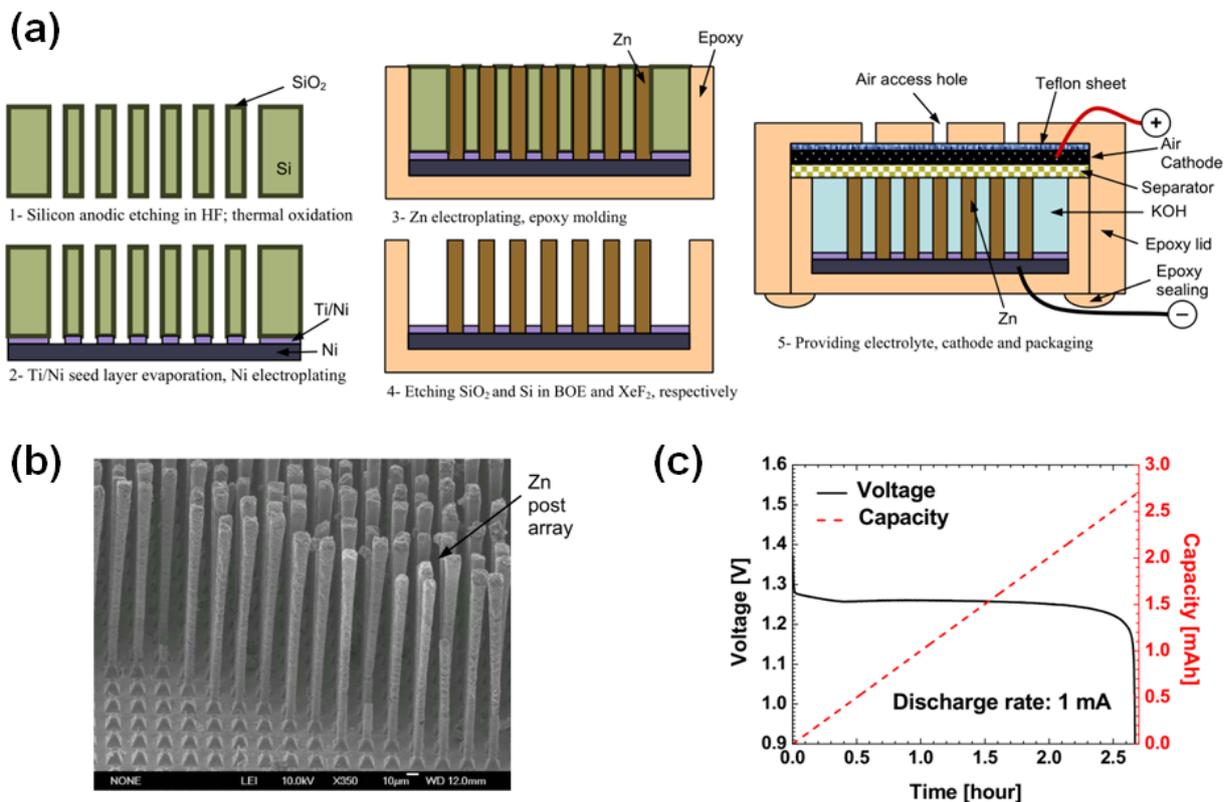


Figure 1.27 – Microbatterie zinc-air fabriquée à l'aide des technologies MEMS d'après (Chamran et al. 2007)
 (a) Etapes de fabrication, vue schématique en coupe
 (b) Image MEB des piliers de zinc
 (c) Courbe de décharge du dispositif complet avec l'anode microstructurée (densité : 3,3mA.cm⁻²)

Comme dans l'étude précédente, cette anode microstructurée est associée à une cathode du commerce. L'encapsulation de la batterie se fait avec de la résine Epoxy. Une solution de KOH de concentration 6M est utilisée comme électrolyte. La décharge de ce dispositif à $3,3\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ donne une capacité plutôt modeste de $0,75\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit une densité d'énergie d'environ $0,94\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une fois l'anode complètement oxydée, les piliers de zinc sont creux et il ne reste qu'une couronne d'oxyde : la recharge n'a pas été testée par les auteurs. Le résultat principal concerne le maintien de cette capacité même à courant de décharge élevé comme le montre la figure 1.28.

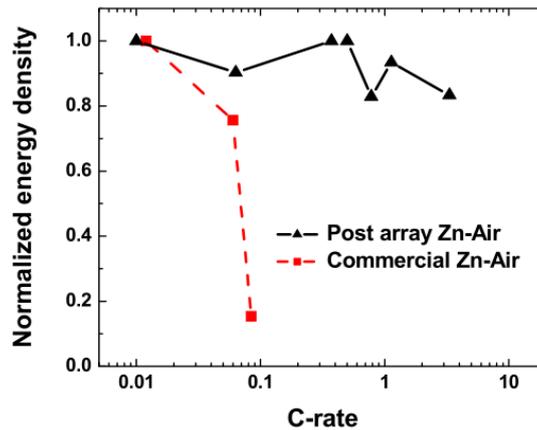


Figure 1.28 – Comparaison des décharges pour différents courants entre une batterie commerciale et la microbatterie labo du même format

Là réside l'apport principal des microstructures dans ce travail : la possibilité pour la microbatterie de fournir une **puissance** plus importante grâce à l'augmentation de la **surface** de l'électrode. Apport qui semble être prouvé grâce à cette étude préliminaire.

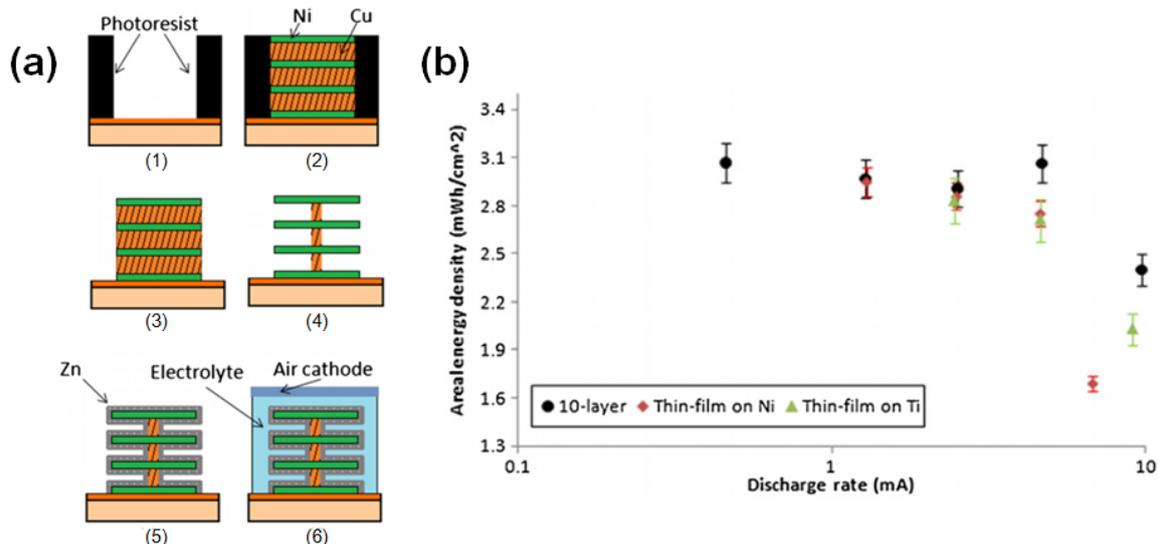


Figure 1.29 – Microbatterie zinc-air 3D sur squelette en cuivre/nickel d'après (Armutlulu et al. 2011)

(a) Etapes de fabrication, vue schématique en coupe

(b) Densité d'énergie surfacique en fonction du courant de décharge, pour : une microbatterie composée de 10 épaisseurs recouvertes de Zn, un film mince de Zn déposé sur un collecteur en Ni et un film mince de Zn déposé sur un collecteur en Ti (pour ces trois échantillons, la quantité de Zn est la même)

C'est aussi la démarche au cœur de l'étude publiée par (Armutlulu et al. 2011) qui propose une autre architecture d'anode de microbatterie zinc-air. Les étapes de fabrication d'une telle électrode sont représentées en figure 1.29.a. Des couches de nickel et de cuivre sont empilées successivement par

dépôt électrolytique. Un masque en résine permet de mettre en forme ce dépôt. La dissolution de la résine laisse alors apparaître des cavités qui vont permettre la gravure du cuivre. La durée de gravure va jouer sur le développement de la surface et la tenue mécanique de la structure. Pour 10 couches de Ni/Cu avec le temps de gravure choisi par les auteurs, le gain 3D est de 7.

La hauteur totale de ce squelette est de 60 μm . Une couche mince de zinc épaisse d'environ 1,5 μm le recouvre. De façon similaire aux autres dispositifs présentés, une électrode à air du commerce est associée à cette électrode. L'assemblage est réalisé avec de l'Epoxy, et contient une solution de KOH 7M.

La densité d'énergie est de 2,5mWh.cm⁻² pour un courant de décharge de 10mA et augmente à 3,1mWh.cm⁻² pour un courant de 0,7mA. La densité d'énergie est plus élevée à haut courant de décharge comparé à un film mince comme le montre la figure **1.29.b**.

Ces trois études portent donc sur la miniaturisation d'une anode métallique. Mais la cathode reste un assemblage peu compatible avec les technologies de microélectronique, ce qui affecte la qualité d'encapsulation. L'électrolyte, souvent liquide, présente des chances non négligeables de **fuite**.

1. 3. 2/ Travaux portant sur l'électrode à air d'une microbatterie zinc-air

(Kumar et al. 2017) proposent un procédé de fabrication d'électrode à air pour une microbatterie zinc-air qui puisse être imprimée intégralement.

L'impression de l'anode se fait à partir de poudre de zinc et d'additifs. L'électrolyte est piégé dans un polymère obtenu à partir d'un sol-gel d'acide polyacrylique (PAA). La cathode est composée d'une poudre de carbone Vulcan XC72 (noir de carbone conducteur), de particules de platine et de polyfluorure de vinylidène (PVDF) jouant le rôle de liant hydrophobe.

Les caractéristiques suivantes sont obtenues : une tension comprise entre 1,25 et 1,3V avec une capacité spécifique entre 2 et 5mAh.cm⁻² pour une densité de courant de décharge entre 1 et 5 mA.cm⁻². L'épaisseur complète du dispositif n'est malheureusement pas mentionnée, l'objectif étant similaire au notre : alimenter des petits objets communicants.

Une encapsulation en PDMS a permis d'obtenir ces chiffres. Mais encore une fois, **l'imperfection** de cette encapsulation limite la durée de vie du dispositif.

1. 3. 3/ Travaux portant sur l'électrolyte d'une microbatterie zinc-air

(Saputra et al. 2011) cherchent à s'affranchir de ce problème : l'électrolyte développé dans leur étude permettant la fabrication d'une microbatterie zinc-air tout solide. Cet électrolyte est une utilisation détournée d'un matériau de membrane de filtration, MCM-41, déposé sur une couche mince de zinc comme nous pouvons le voir en figure **1.30.a**. Une électrode à air du commerce est ajoutée à l'ensemble pour donner un dispositif d'une épaisseur totale d'environ 300 μm .

Le MCM-14 est synthétisé par procédé sol-gel directement sur l'anode métallique. La solution initiale se compose de 1,0 TEOS : 0,05 CTAB : 0,5 HCl : 25 C₂H₅OH : 75 H₂O. L'orthosilicate de tétraéthyle, TEOS, (de formulation Si(OCH₂CH₃)₄), est la source de silicium, le bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB (de formulation [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br), va servir de motif de base (réplique) pour la synthèse, et l'acide chlorhydrique va permettre de catalyser la réaction. Tous ces

éléments sont dissouts en solution aqueuse, qui une fois homogénéisée sert de bain pour le trempage de l'anode. L'anode, elle, est constituée d'un substrat en cuivre recouvert d'une couche de zinc épaisse de $95\mu\text{m}$. L'ensemble est séché à l'air libre, puis complété par une solution de KOH 6M alors piégée dans la membrane du fait de sa porosité et de son caractère hydrophile. Une électrode à air est enfin associée à ce montage permettant de compléter la microbatterie.

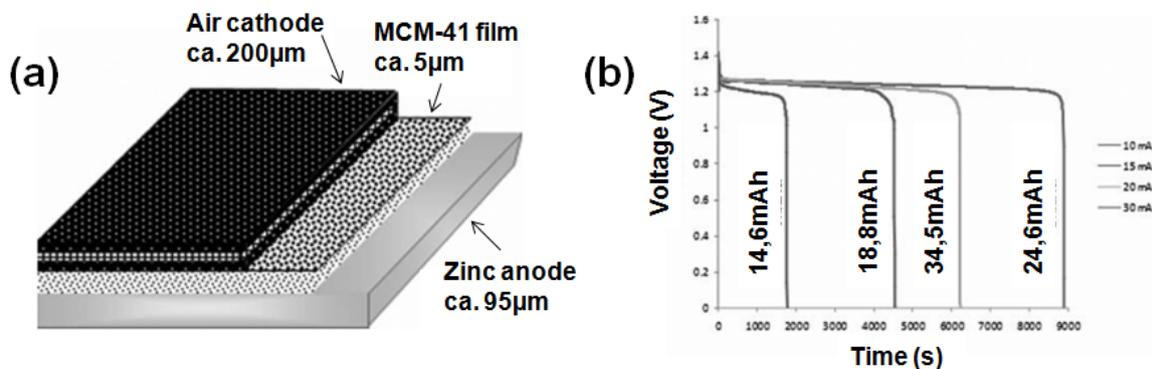


Figure 1.30 – Vue de coupe schématique d'une microbatterie zinc-air tout solide d'après (Saputra et al. 2011)

La tension en circuit ouvert est légèrement inférieure à 1,5V. Cette valeur reste constante sur une durée de mesure de 72h, ce qui laisse supposer que l'électrolyte est effectivement bien confiné dans la membrane. La figure 1.30.b montre les courbes de décharge de cette microbatterie pour différentes densités de courant. La capacité spécifique est de $35\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une densité de courant de décharge de $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A priori, ce dispositif n'est pas rechargeable.

Comme nous venons de le constater au travers de ces différentes études, la démarche de miniaturisation des microbatteries zinc-air est aujourd'hui limitée par :

- **La géométrie de l'anode.** La microstructuration permet de gagner effectivement tant en puissance de fonctionnement qu'en capacité spécifique. Il devient possible de maintenir la densité d'énergie pour des courants de décharge élevés, mais elle reste relativement faible comparée aux capacités des microbatteries Li-ion. Cela peut s'expliquer par le gain plutôt faible apporté par les géométries 3D choisies.
- **L'assemblage avec l'électrode à air.** Principalement à base de carbone et de polymère, cette électrode s'associe difficilement avec le substrat de l'anode qui est souvent principalement composé de verre, de silicium ou de métal. Or un électrolyte aqueux s'interpose entre les deux : l'étanchéité de l'encapsulation n'est souvent pas garantie. Comme nous l'avons vu, cela peut amener des réactions parasites. L'électrolyte peut fuir ou s'évaporer, ce qui est d'autant plus problématique que le volume est restreint.

Pendant, c'est ici que s'arrêtent les travaux portant sur la miniaturisation des batteries zinc-air.

Afin d'avoir un horizon plus large, nous allons regarder d'autres études portant :

- sur la miniaturisation d'autres technologies de batteries contenant du **zinc**, afin de voir si d'autres stratégies pourraient être applicables.
- sur la miniaturisation de certaines technologies de **piles à combustible**, les électrodes à air étant aussi utilisées dans ces dispositifs.

1. 3. 4/ Miniaturisation de batteries à base de zinc

(Chamran et al. 2006) illustrent une autre utilisation de **piliers** de zinc obtenus par croissance électrolytique à travers un masque physique. Ici, la microbatterie fait intervenir les couples Zn/ZnO et Ni(OH)₂/NiOOH. Les deux électrodes sont **interdigitées** (figure 1.31) : la première est composée de piliers de zinc, la seconde de piliers de nickel oxydés en surface. Les auteurs ont réussi à obtenir 6 cycles de charge/décharge en un peu moins d'une heure, la profondeur de décharge étant inférieure à 100%.

Ils mentionnent surtout la gravure du zinc par la solution de KOH de concentration 6M, empêchant de cycliser plus longuement la microbatterie.

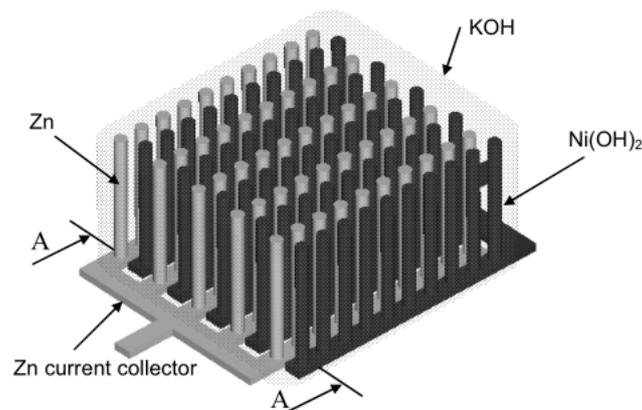


Figure 1.31 – Microbatterie Ni/Zn 3D, vue schématique de haut en perspective, d'après (Chamran et al. 2006)

Le même couple est mis en jeu par (Humble et al. 2001) dans une géométrie **planaire**. L'objectif étant encore une fois d'alimenter de petits objets communicants ayant besoin de pics de puissance. Les auteurs mesurent une densité d'énergie de 0,55mWh.cm⁻². Le profil de décharge est présenté en figure 1.32.b.

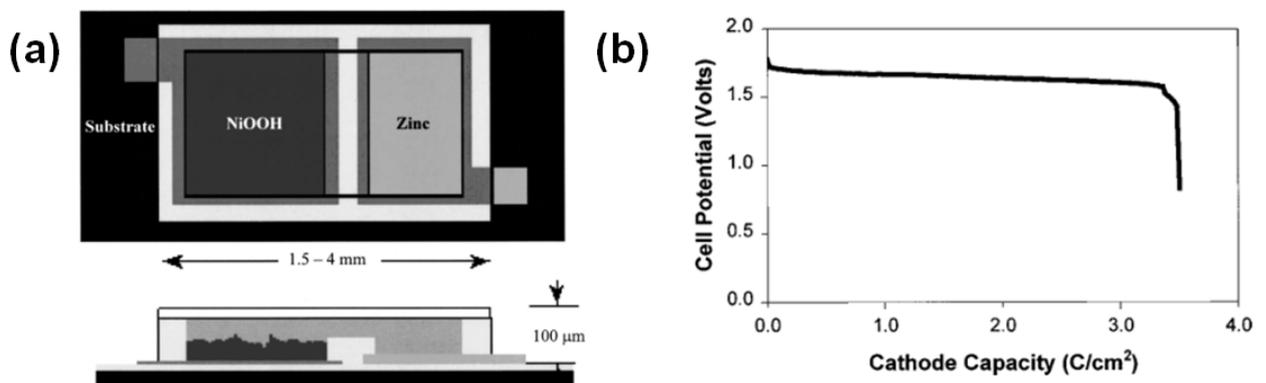


Figure 1.32 – Microbatterie Ni/Zn 2D MEMS d'après (Humble et al. 2001)

(a) vues schématiques de haut et en coupe du dispositif complet

(b) tension de cellule en fonction de la capacité pour un courant de cellule de 7,1mA.cm⁻²
(surface de la cathode : 0,007cm², empreinte surfacique de la batterie : 0,02cm²)

Cette typologie va avoir les mêmes limitations que les microbatteries Li-ion planaire : une densité d'énergie faible et une géométrie qui ne facilite pas le transport des charges d'une électrode à l'autre. La démarche reste toutefois intéressante : l'obtention des composants par les technologies

MEMS. Les auteurs annoncent pouvoir fabriquer en fonction des masques entre 100 et 1000 composants sur un substrat de silicium 4" de diamètre.

Une solution de KOH saturée en ZnO sert d'électrolyte. Le substrat en silicium est protégé par une fine couche de résine SU8. Cette résine est aussi utilisée pour réaliser les murs extérieurs de la batterie ainsi que la séparation intérieure entre les deux électrodes. Un film de paraffine couvre cette cuve. Cette encapsulation va être encore la principale limitation de l'étude, l'électrolyte se déshydratant peu à peu.

Les auteurs ont simulé la demande de puissance d'un objet communicant en soumettant une microbatterie à des pics de courant de décharge (un pulse de 50ms durant lequel la profondeur de décharge atteint 10-15%). La batterie se recharge en étant reliée à une cellule solaire. Après 2300 pulses de ce genre, la batterie ne semble pas présenter de détérioration.

Cette architecture planaire a aussi été utilisée par (Piqué et al. 2004) dans la fabrication d'une microbatterie Zn/Ag₂O (figure 1.33).

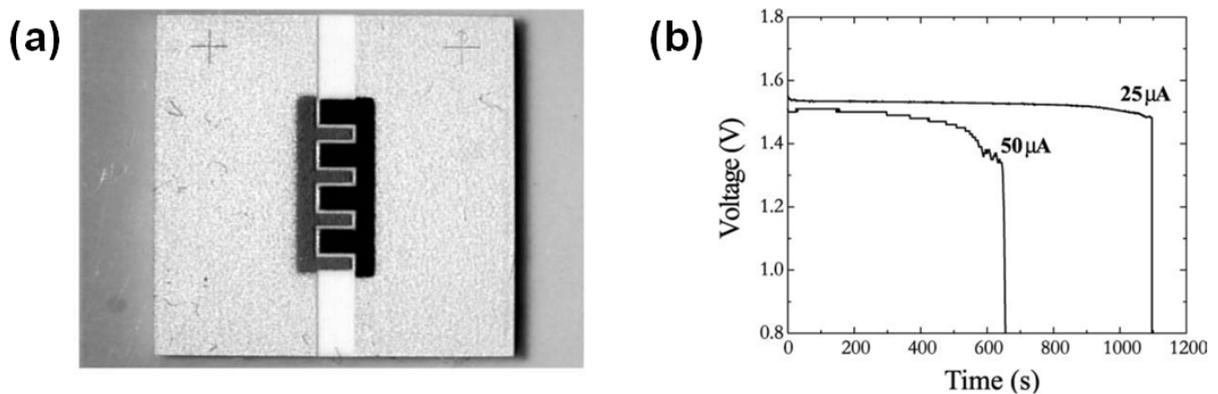


Figure 1.33 – Microbatterie Zn/Ag₂O d'après (Piqué et al. 2004)
(a) vue de dessus des deux électrodes interdigitées, microscope optique
(b) courbe de décharge du dispositif complet pour différentes densités de courant

Ici, les auteurs souhaitent minimiser le nombre d'étapes de fabrication du composant. Le procédé d'écriture directe par laser permet de se passer de photolithographie. Les deux électrodes, sont déposées par cette méthode sur un substrat d'alumine recouvert d'or. Leur épaisseur est comprise entre 5 et 10µm. Elles sont isolées électriquement après la gravure par laser UV de la couche d'or. Une goutte de solution KOH 25%wt est déposée ensuite pour jouer le rôle d'électrolyte.

La capacité spécifique est de l'ordre de 100µAh.cm⁻² pour un courant de décharge de 25µA. Cette valeur est relativement faible comparée à la littérature. La délamination du film de zinc avant la décharge complète en est la justification principale. Nous pouvons imaginer que l'électrolyte va peu à peu graver chimiquement le substrat en alumine et causer ce problème.

Une autre technique d'écriture est présentée par (Ho et al. 2010) pour la fabrication d'une microbatterie Zn/MnO₂. Il s'agit d'un empilement de couches planes réalisé à l'aide d'une tête d'impression. L'électrode de zinc est écrite à partir d'une encre composée de poudre de zinc et de PVDF. De même l'électrode de dioxyde de manganèse est écrite à partir d'une encre composée de poudre de dioxyde de manganèse MnO₂ activé, de noir de carbone et de PVDF. L'épaisseur des électrodes est comprise entre 50 et 80µm.

L'électrolyte est un gel composé de PVDF et d'un sel de zinc (trifluorométhylsulfonate de zinc, abrégé ZnTfO, de composition $(CF_3SO_3)_2Zn$) dissout à hauteur de 0,5M dans un liquide ionique (1-butyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate, abrégé BMIM TfO, de composition $C_8H_{15}N_2 CF_3O_3S$). L'épaisseur de l'électrolyte est de l'ordre de 15-30 μm .

Après 15 cycles de charge/décharge, la densité d'énergie dans le dispositif augmente progressivement pour se stabiliser autour de 0,37mWh.cm⁻² à une densité de courant de 10mA.cm⁻². Les auteurs n'arrivent pas expliquer complètement l'ensemble des phénomènes observés, le changement de phase du MnO₂ étant l'hypothèse avancée pour expliquer cette variation.

Un dernier exemple est le procédé proposée par (Albano et al. 2008). Les auteurs cherchent à alimenter un **capteur intraoculaire**. Là encore, les technologies MEMS sont choisies afin de fabriquer un composant facilement intégrable dans un circuit électronique. Les matériaux de la première électrode sont déposés par PVD sur un substrat en SiO₂ : couche d'accroche en titane, collecteur de courant en or et matériau actif en argent. L'électrode est oxydée par un plasma d'ozone. La seconde électrode est obtenue par un spray de zinc sur un feuillet de cuivre. Les deux sont associées à l'aide de pinces et de joints. L'électrolyte utilisé est une solution de KOH à 28% et LiOH à 1%.

Plusieurs composants sont fabriqués, avec les mêmes matériaux mais avec une empreinte surfacique variable : les résultats sont peu reproductibles. Deux raisons expliquent principalement cela : l'oxydation incomplète et variable d'un prototype à l'autre de l'électrode d'Ag₂O et l'encapsulation imparfaite, laissant fuir ou s'évaporer l'électrolyte. La tension de fonctionnement se situe autour de 1,5V. Les valeurs les plus hautes sont obtenues pour le composant ayant une empreinte surfacique de 2mm². La capacité spécifique vaut alors 0,14mAh.cm⁻² et la densité d'énergie 0,21mWh.cm⁻² pour une densité de courant de 125 μA .cm⁻².

Ces travaux reflètent les mêmes **difficultés** que celles rencontrées dans les travaux concernant la miniaturisation des batteries zinc-air : la volonté d'utiliser majoritairement les technologies de la microélectronique et la difficulté à gérer cet électrolyte. En est-il de même du côté des piles à combustibles ?

1. 3. 5/ Miniaturisation d'électrodes à air pour les piles à combustibles

La question de la fabrication d'une électrode à air à l'aide des technologies MEMS se pose aussi pour celles et ceux qui herchent à miniaturiser certaines technologies de piles à combustible.

De façon très schématique, nous pouvons trouver trois écoles :

- **L'utilisation d'une électrode commerciale**

De la même façon que de nombreux travaux sur les microbatteries, l'intégration au système d'une **cathode à air commerciale** est une solution rapide à mettre en place. Le procédé de fabrication d'un réacteur photocatalytique par (Xia et al. 2016) en est un bon exemple. L'anode est composée d'une couche mince de TiO₂ déposée sur un substrat de SnO₂ dopé au fluor. Les canaux et l'encapsulation sont réalisés dans du PDMS (figure 1.34).

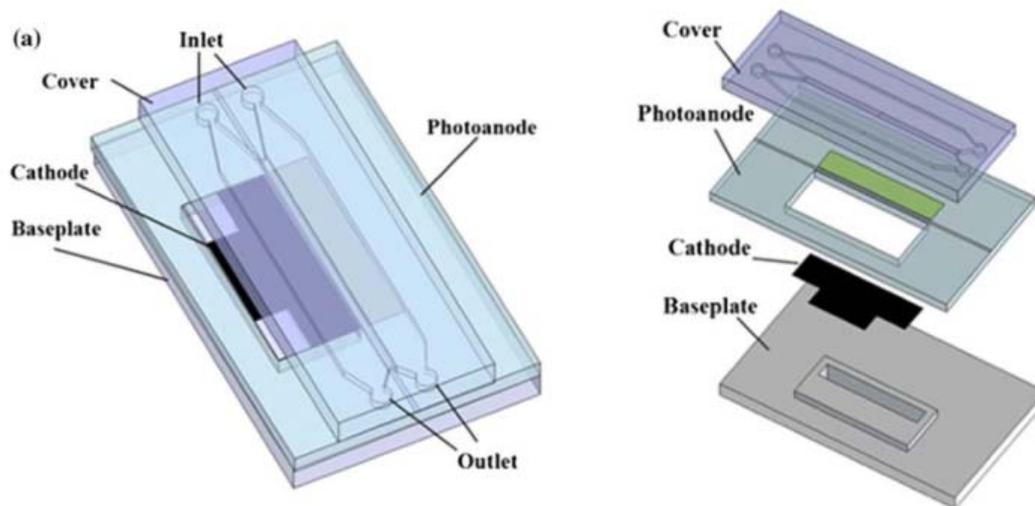


Figure 1.34 – Réacteur photocatalytique utilisant une électrode à air du commerce, d'après (Xia et al. 2016)

- **Des canaux microfluidiques comme électrode**

Dans cette proposition de (Kamitani et al. 2008), des canaux **microfluidiques** sont gravés sur substrats de silicium. Ces canaux acheminent le combustible jusqu'à la membrane d'échange protonique comme le montre la figure 1.35. Ils sont gravés par le procédé Bosch, que nous étudierons dans le chapitre suivant, et sont rendus hydrophobes à l'aide d'un dépôt d'une couche de polymère par plasma de C_4F_8 , utilisé normalement pour l'étape de passivation de ce même procédé.

Les auteurs annoncent pour cette pile à combustible une densité de puissance de $12,5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un débit de combustible de $5,52\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La température de fonctionnement est à 300K . L'empreinte surfacique est de $0,3\text{cm}$.

Cette idée est très intéressante mais elle n'est pas transposable à notre situation telle quelle. Elle repose bien sur des **technologies silicium**, ce qui facilite ensuite l'association avec les autres éléments de la batterie : tout l'arsenal des méthodes d'encapsulations pour les composants MEMS est alors disponible pour cela. Néanmoins, ces canaux microfluidiques nécessitent l'utilisation de réservoirs et de pompes pour injecter le combustible. Ce n'est pas incompatible avec un procédé métal-air : certains dispositifs, notamment Li-air, embarquent une cartouche de O_2 . Mais nous perdons alors tout l'intérêt d'avoir l'un des réactifs en quantités illimitées à l'extérieur de la batterie et cela réduit considérablement la densité d'énergie du composant.

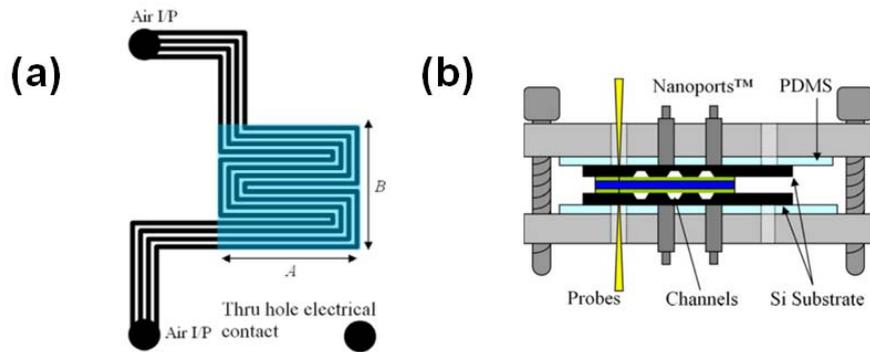


Figure 1.35 – Pile à méthane miniaturisée sur silicium, d'après (Kamitani et al. 2008)
 (a) vue schématique de dessus des canaux d'électrode à air
 (b) vue schématique en coupe de l'assemblage

- Une électrode à air passive avec une porosité contrôlée pour laisser passer le combustible

Qu'est-ce qu'une électrode à air, sinon un matériau laissant passer sans effort le combustible dans la batterie par sa **porosité** ? Ce concept est mis en œuvre par (Hahn et al. 2004) dont l'objectif est la fabrication d'une micropile à combustible en utilisant les procédés MEMS. Comme montré en figure 1.36, il s'agit d'un assemblage composé deux électrodes identiques et d'une membrane à échange protonique.

Ces électrodes sont mises en forme à partir de feuillets d'inox d'épaisseur comprise entre 10 et 30 μm . D'un côté, des ouvertures rectangulaires sont réalisées par gravure du métal. De l'autre, un polymère est déposé puis gravé par RIE : des canaux pour guider le combustible y sont alors mis en forme. La profondeur de ces canaux est de 50 μm , l'ouverture latérale est de 5 μm . Pour finir, un collecteur de courant en or est réalisé par dépôt électrolytique, au niveau des ouvertures extérieures et des canaux intérieurs.

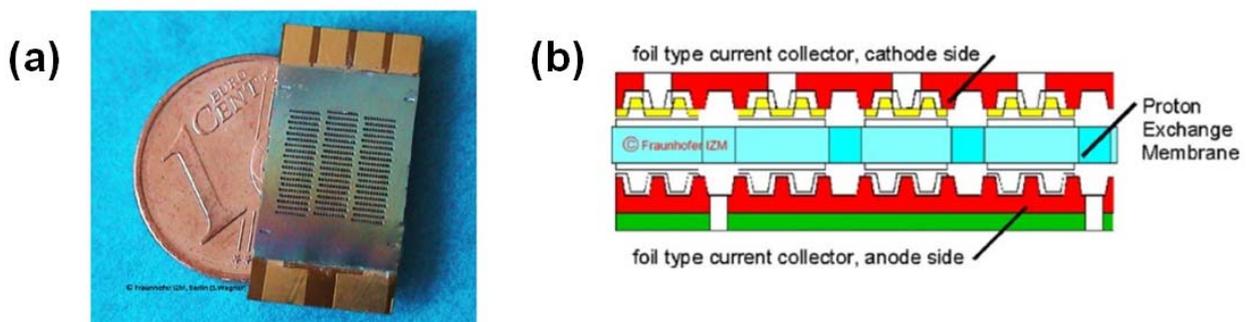


Figure 1.36 – Micropile à combustible d'après (Hahn et al. 2004)
 (a) photo de dessus du dispositif complet
 (b) vue schématique du dispositif complet en coupe

La membrane à échange protonique est une membrane du commerce (Nafion). Sa surface a elle aussi été structurée pour faciliter les échanges avec le combustible. La connexion avec les électrodes se fait par soudure. L'épaisseur totale du dispositif est de 200 μm et sa surface 1 cm^2 .

Les auteurs étudient ensuite l'influence de la géométrie des ouvertures et des canaux (côté hydrogène) afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de la pile à combustible. Dans la configuration idéale, la densité de puissance obtenue est de 120 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cette étude est très intéressante car elle pourrait être transposée facilement sur un substrat en silicium et venir composer notre microbatterie métal-air. Notre situation est tout de même plus complexe : nous devons avoir dans une même électrode la couche de diffusion de gaz et la partie réactive contenant les catalyseurs. Et surtout, notre électrode sera à l'interface entre un gaz et un liquide.

Avant de conclure ce chapitre, il y a une question à laquelle nous n'avons pas encore apporté de réponse : qu'en est-il des autres technologies métal-air ?

1.3.6/ Miniaturisation des autres technologies métal-air

Nous nous sommes en effet concentrés sur le couple zinc-air. Les travaux sur les autres couples sont bien moindres voire inexistants. Les batteries au zinc sont en effet une des technologies les plus matures parmi tous les métaux étudiés, et la seule commercialisée à ce jour avec l'aluminium. Aluminium qui est le matériau d'anode des travaux de [\(Cardenas-Valencia et al. 2003\)](#) dont l'assemblage est présenté en figure 1.37.

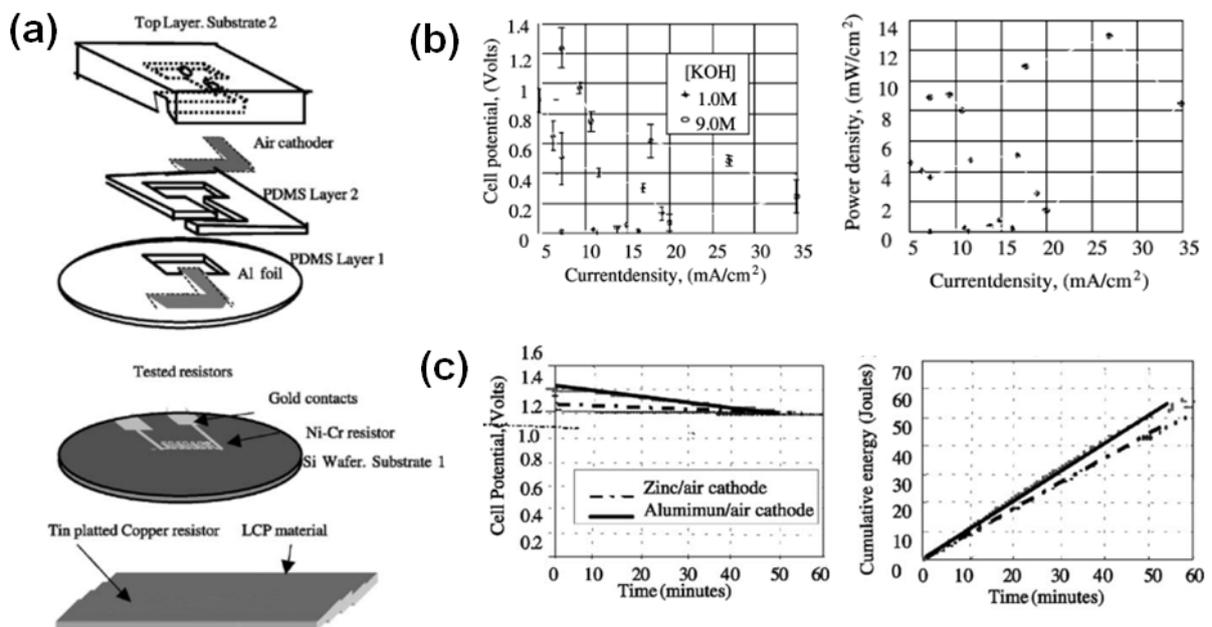


Figure 1.37 – Microbatterie aluminium-air avec électrolyte circulant d'après [\(Cardenas-Valencia et al. 2003\)](#)
 (a) vue schématique explosée de l'assemblage
 (b) tension de fonctionnement et densité de puissance en fonction de la densité de courant de décharge
 (c) comparaison avec une batterie Zn-air commerciale : décharge et énergie (charge : 100Ω)

Lors de la mise en contact d'un morceau d'aluminium avec une solution basique, une couche de passivation se forme. Cet effet limite encore beaucoup le développement des technologies Al-air. Ici, l'équipe a choisi non pas de travailler sur une composition d'électrolyte différente mais de permettre **l'insertion de l'électrolyte** au bon moment, celui où la batterie est sollicitée. L'idée étant de préserver le plus possible l'électrode métallique et d'éviter les phénomènes d'autodécharge.

Afin de garder un système miniature, les auteurs ont choisi un système microfluidique ne nécessitant pas d'injection ou de pompe. Leur idée est simple : chauffer l'électrolyte pour le mettre en **mouvement** par **gradient de température**. Cet apport d'énergie est assuré par la résistance en

nickel/chrome déposée sur le substrat silicium. Un liquide aux propriétés thermiques intéressantes est ajouté à l'électrolyte afin d'amplifier la mise en mouvement. Ici, anode et cathode sont issues du commerce : seules les pièces permettant le chauffage de l'électrolyte et l'assemblage de la batterie sont réalisées au laboratoire. L'épaisseur totale n'est pas mentionnée mais elle paraît être de l'ordre du millimètre.

Une première partie de leur travail porte sur l'optimisation de la conception de la résistance afin de minimiser l'énergie nécessaire pour la mise en mouvement du fluide.

La deuxième partie concerne la caractérisation électrochimique des cellules. En figure **1.37.b**, nous pouvons voir l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les performances de la batterie. Les auteurs mentionnent qu'avec un électrolyte très concentré, la tension de cellule s'élève, mais l'efficacité coulombique diminue, du fait de réactions parasites. Cet assemblage est comparé à une pile Zn-air commerciale en figure **1.37.c**. La tension de la cellule et la densité d'énergie surfacique sont légèrement supérieures pour la pile Al-air fabriquée avec le procédé précédemment décrit. C'est une belle performance pour un dispositif non optimisé, même s'il faut garder à l'esprit que la densité énergétique d'une batterie Al-air est théoriquement bien supérieure à celle d'une batterie Zn-air : $2,8\text{kWh.kg}^{-1}$ pour l'aluminium contre $1,1\text{kWh.kg}^{-1}$ pour le zinc (Li et al. 2014). La comparaison est ici délicate car les quantités d'aluminium et de zinc présentes dans chacune de ces batteries ne sont pas reportées.

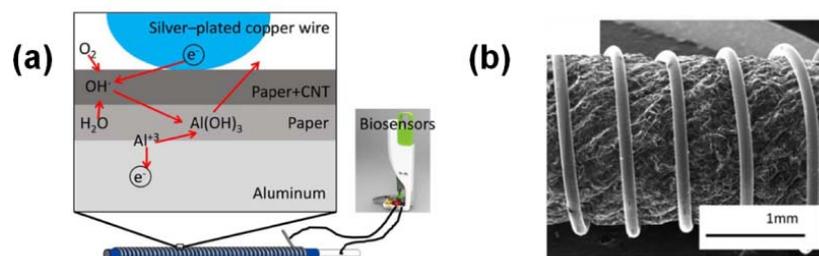


Figure 1.38 – Batterie Al-air flexible de diamètre millimétrique d'après (Fotouhi et al. 2016)
 (a) Vue schématique en coupe de l'assemblage composant la batterie
 (b) Image MEB d'une partie du câble (10mm de longueur)

Une autre approche, à la limite de notre champ d'étude, est proposée par (Fotouhi et al. 2016) dans l'optique de préparer une pile jetable Al-air pour alimenter des appareils de diagnostics mobiles. Il s'agit d'une pile se présentant sous la forme d'un **câble** dont le diamètre mesure environ 2mm comme le montre la figure **1.38**. Une pile zinc-air dans le même état d'esprit est proposée par (Park et al. 2015) avec un diamètre un peu plus élevé, de l'ordre de 8mm.

Le cœur de ce câble est composé d'aluminium. Il est entouré de **papier**, qui, une fois imbibé d'électrolyte, permettra d'activer la batterie. Une couche supplémentaire de papier incrusté de **nanotubes de carbone** va jouer le rôle de couche d'interface entre l'air et l'électrolyte, permettant à la fois la diffusion du gaz et la catalyse de la réaction. Enfin, un fil de cuivre recouvert d'argent est enroulé autour du câble pour collecter les charges. Tout le procédé d'enroulage est décrit dans la publication, permettant d'obtenir une batterie longue de 300mm en un temps de 3min.

Les auteurs étudient ici dans un premier temps la tenue mécanique du système : la tension et le courant restent stables avec la flexion sur le câble. Comme attendu, la résistance du câble augmente avec la longueur, ce qui réduit la valeur du courant collecté et la densité de puissance linéique.

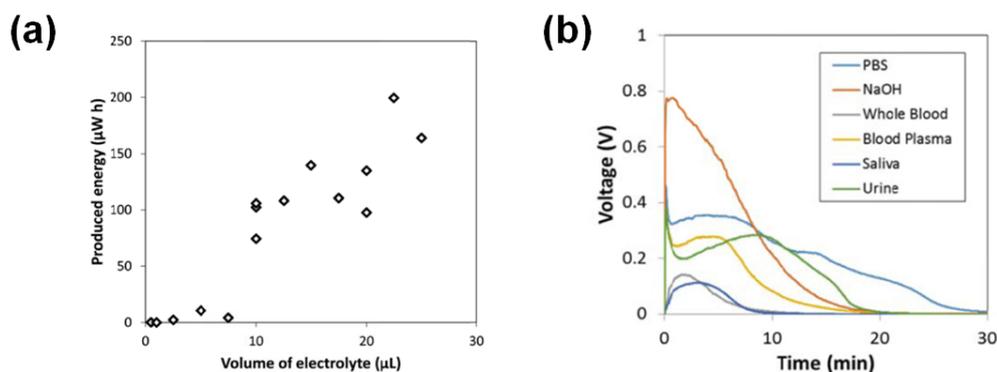


Figure 1.39 – Caractérisation du câble aluminium-air d'après (Fotouhi et al. 2016)
 (a) Energie produite en fonction du volume d'électrolyte (NaOH 1M + solution tampon pH neutre PBS)
 (b) Tension de cellule en fonction de l'électrolyte lors de la décharge (10µL pour chaque test)

En ce qui concerne les caractérisations électrochimiques, différents volumes d'électrolyte ont été testés. Le papier en a été imbibé par une pipette et la réaction s'est faite jusqu'à évaporation de ce dernier.

Pour une longueur de batterie de 10mm, la puissance maximale obtenue est de 1,5mW pour un volume d'électrolyte (solution de NaOH 1M + solution tampon de pH neutre PBS) de 10µL. Cela correspond à un pic de tension à 0,8V en face d'une charge de 384Ω. La figure **1.39.a** montre que l'énergie mesurée dépend du volume d'électrolyte : ce qui paraît assez logique, l'électrolyte apportant les ions OH⁻ nécessaires à la réaction. La tension de cellule va ensuite dépendre du type de fluide utilisé pour imbibé le papier comme le montre la figure **1.39.b**. Nous pouvons voir que cette tension reste faible pour un électrolyte autre que NaOH. Les auteurs assurent toutefois que ce genre de dispositif pourrait trouver son application dans des dispositifs jetables pour les diagnostics médicaux, au vu de la puissance demandée. Un assemblage composé de 8 batteries de 10mm de long arrive d'ailleurs à alimenter une DEL durant 10mn, durée nécessaire à l'assèchement de l'électrolyte. Ils suggèrent l'ajout d'autres types de matériaux dans la matrice de papier pour faciliter la catalyse et réduire la résistivité de l'électrode.

Enfin, un dernier dispositif assez original puisque nous pourrions le considérer comme une microbatterie malgré lui, a été proposé. Il s'agit de travaux autour de la technologie **silicium-air** présenté dans (Cohn et al. 2010). Original, car le silicium n'est pas un métal : mais une fois **dopé** il présente une conductivité compatible pour une utilisation en matériau d'électrode. Et surtout, cette étude ne présente pas une volonté particulière de miniaturisation. Cependant, les auteurs partent du substrat de silicium comme anode ce qui constitue un bon point de départ pour la fabrication d'une microbatterie.

Une étude préliminaire permet d'identifier le silicium présentant de bonnes caractéristiques : stabilité sur une large fenêtre de potentiel, faible autodécharge et courant de corrosion important. Le silicium dopé n fortement (orientation : (100), résistivité : 0,001-0,005 Ω.cm, élément dopant : As) est finalement retenu.

Il est alors assemblé avec une cathode à air du commerce et un électrolyte composé d'un liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium oligofluorohydrogénate (abrégé EMI·(HF)_{2,3}F) comme montré en figure **1.40.a**. Les joints d'étanchéité laissent pour chacune des électrodes une surface de 0,5cm² en contact de l'électrolyte.

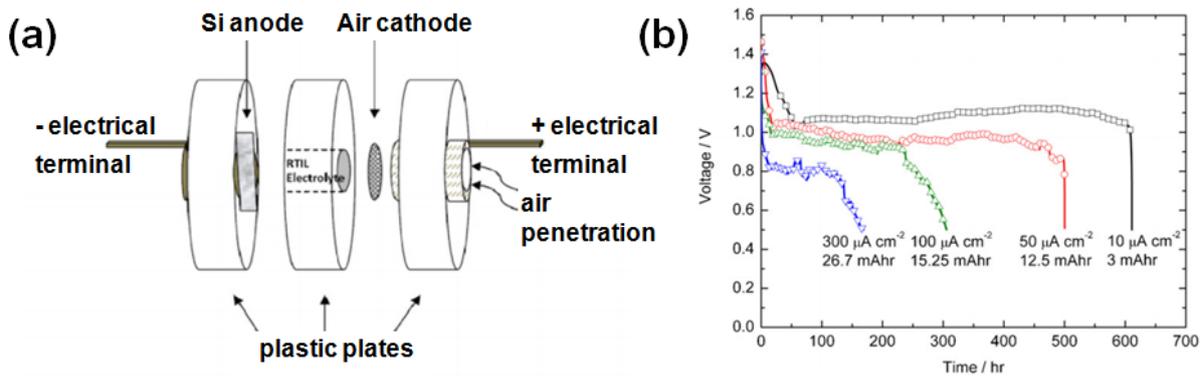


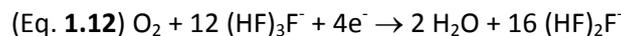
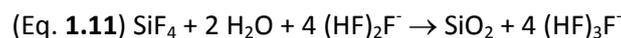
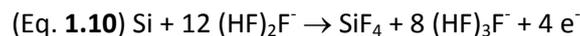
Figure 1.40 – Batterie silicium-air d'après (Cohn et al. 2010)

(a) vue schématique de l'assemblage

(b) tension de cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant de décharge

Lors des caractérisations électrochimiques, un effet inattendu présenté en figure 1.40.b apparaît : la capacité spécifique de l'anode à faible courant de décharge est bien loin de la capacité à courant plus élevé.

Pour comprendre ce phénomène, il faut dans un premier temps avoir en tête les réactions entre O_2 , Si et $EMI \cdot (HF)_{2,3}F^-$:



Ici, de façon assez similaire à la chimie d'une batterie Li-air, l'électrode va se dissoudre et donner des espèces qui vont précipiter côté cathode. Ainsi, pour les valeurs les plus faibles des courants de décharge, la cathode à air va finir complètement obstruée et empêcher la décharge complète de la batterie. Dans ce cas-là, la cinétique de réaction favorise en effet la précipitation de particules de SiO_2 de taille réduite, particules qui vont aller se déposer jusque dans la microporosité de l'électrode. Alors que dans l'autre cas, les particules ne précipitent que dans la mésoporosité et la macroporosité, laissant un accès pour le dioxygène ambiant via la microporosité. Des analyses de surface après la décharge de la batterie permettent de confirmer cette hypothèse.

En normalisant par rapport à la surface, nous arrivons tout de même à des capacités spécifiques plutôt élevées : de $6 \text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $53,4 \text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les auteurs ne précisent pas l'épaisseur du substrat.

Dans une étude ultérieure, (Cohn et al. 2011) développent un électrolyte solide. Le liquide ionique étudié précédemment est piégé dans un polymère. Malheureusement, le contact avec les électrodes est très inhomogène, ce qui réduit la tension de cellule autour de 0,7-0,5V.

Ceci conclut notre tour d'horizon des travaux sur les microbatteries métal-air. Il s'agit donc d'un ensemble très hétérogène dans ces approches. Cette diversité est synthétisée dans le tableau 1.6. Nous pouvons néanmoins retenir quelques tendances communes à toutes ces démarches :

- **La volonté d'alimenter des petits objets communicants.** Ces composants doivent donc pouvoir délivrer une tension élevée même pour des densités de courant de décharge

importantes, et leur procédé de fabrication doit rester compatible avec les technologies MEMS afin de faciliter leur intégration.

- **Densité de puissance élevée.** Afin de faciliter la cinétique de la réaction, des anodes à haut rapport d'aspect sont proposées. Plus de surface développée est synonyme d'une meilleure tenue en puissance. Cependant, les gains géométriques reportés dans la littérature sont aujourd'hui plutôt faibles. **Cela va donc être l'un des défis technologiques que nous allons tenter de résoudre dans cette thèse : pousser le plus possible le gain 3D, à savoir, le rapport entre la surface spécifique de l'électrode et son empreinte surfacique.**
- **Une encapsulation compliquée.** Dans la majorité des cas, l'encapsulation n'est pas prévue pour un dispositif devant fonctionner sur le long terme. Fuites et évaporations sont alors les causes de dysfonctionnements prématurés de ces cellules de laboratoires.
- **Le plébiscite de l'électrode à air commerciale.** Peu de travaux portent sur la fabrication de la cathode à air. Or, c'est bien l'assemblage de cette électrode avec l'anode métallique qui pose problème. La démarche de **(Hahn et al. 2004)** est intéressante. Elle repose sur le micro-usinage d'un matériau choisi pour sa facilité d'assemblage avec le reste de la batterie. Reste à fonctionnaliser ensuite cette surface en lui donnant des propriétés catalytiques. **Il s'agit du second défi technologique posé dans cette thèse : le développement d'une électrode à air à partir d'un substrat silicium. Cette électrode devra à la fois permettre la diffusion du gaz, la collection des électrons et le contact avec un électrolyte liquide.**

A l'image des travaux que nous avons pu examiner dans ce premier chapitre, ces deux défis ne pourront être résolus que par la mise en commun des concepts de sciences de matériaux et des techniques de fabrication de la microélectronique.

Le chapitre suivant va nous donner l'occasion de comprendre comment ces techniques de fabrication vont nous être utiles pour concevoir une solution à ces problèmes.

Tableau 1.6 : Travaux évoqués dans ce chapitre

Référence	Objectif	Anode	Electrode à air	Electrolyte	Caractérisations	Limites
Fu 2006	Composant tenant à fort courant de décharge	Zn 3D (croissance de piliers via un masque)	Cathode commerciale	Solution KOH	0,139mWh.cm ⁻²	Assemblage SU8 imparfait
Chamran 2007	Composant tenant à fort courant de décharge	Zn 3D (croissance de piliers via un masque)	Cathode commerciale	Solution KOH 6M	0,75mAh.cm ⁻² 0,94mWh.cm ⁻² (à 3,3mA.cm ⁻²)	Modification de la morphologie de l'anode durant la décharge
Armutlulu 2011	Composant tenant à fort courant de décharge	Zn 3D (squelette métallique)	Cathode commerciale	Solution KOH 7M	3,7mWh.cm ⁻² (à 0,7mA.cm ⁻²)	/
Kumar 2017	Imprimer une microbatterie complète	Impression à partir de poudre de Zn et d'additifs	Impression à partir de noir de carbone, particules de Pt et PVDF	Electrolyte sol-gel (composition non détaillée)	2,5mAh.cm ⁻² (à 1,5mA.cm ⁻²)	Encapsulation imparfaite
Saputra 2011	Microbatterie tout solide	Couche mince de Zn obtenue par dépôt électrolytique sur Cu	Cathode commerciale	Solution KOH 6M piégée dans MCM-14	35mAh.cm ⁻² (à 20mA.cm ⁻²)	Peu d'infos sur l'assemblage
Chamran 2006	Batterie miniaturisée	Zn 3D	Ni(OH) ₂ 3D	Solution KOH 6M	-	Autodécharge importante
Humble 2001	Composant tenant à fort courant de décharge	Couche mince de Zn par dépôt électrolytique	Couche mince de NiOOH par dépôt électrolytique	Solution KOH	0,55mWh.cm ⁻²	Evaporation de l'électrolyte
Piqué 2004	Batterie miniaturisée avec électrodes interdigitées	Couche mince de Zn par écriture laser	Couche mince de Ag ₂ O par écriture laser	Solution de KOH 25%wt	100µAh.cm ⁻² (à 25µA.cm ⁻²)	Délamination de l'électrode de Zn
Ho 2010	Imprimer une batterie complète	Impression à partir d'une encre de poudre de Zn et de PVDF	Impression à partir d'une encre de MnO ₂ , de carbone et de PVDF	BMIM TfO + Zn TfO + PVDF	0,37mWh.cm ⁻² (à 10mA.cm ⁻²)	/
Albano 2008	Alimentation d'un capteur intraoculaire	Spray de Zn sur un feuillet de Cu	Couche mince d'Ag ₂ O obtenue par PVD et oxydation plasma O ₃	Solution KOH 28% et Li 1%	0,14mAh.cm ⁻² 0,21mWh.cm ⁻² (à 125µA.cm ⁻²)	Fuite d'électrolyte
Kamitani 2008	Pile à combustible avec les technologies MEMS	Microcanaux obtenus par procédé Bosch sur substrat silicium		Membrane	12mW.cm ⁻² (à 5,52µL.min ⁻¹)	Eléments pneumatiques pour l'injection
Hahn 2004	Pile à combustible avec les technologies MEMS	Feuillet inox usiné, recouvert d'une couche de PDMS		Membrane	120mW.cm ⁻²	Electrodes non fonctionnalisées
Cardenas 2003	Microbatterie Al-air avec une autodécharge réduite	Feuillet d'Al	Cathode commerciale	Solution de KOH + liquide thermique	14mWh.cm ⁻² (à 27mA.cm ⁻²)	Mise en mouvement de l'électrolyte
Fotouhi 2016	Batterie flexible pour les dispositifs d'analyse médicale	Câble d'Al	Papier incrusté de nanotubes de carbone + fil de Cu recouvert d'Ag	Solution de NaOH + solution tampon pH neutre, fluides corporels	1,5mW.cm ⁻² (10µL d'électrolyte)	Assèchement rapide de l'électrolyte, résistance linéique élevée
Cohn 2010	Batterie à base de silicium	Substrat de Si dopé n++	Cathode commerciale	EMI (HF) _{2,3} F	53,4mAh.cm ⁻² (à 300µAh.cm ⁻²)	Obstruction de l'électrode à air à faible courant de décharge

Bibliographie

- Albano**, Lin, Blaauw, Sylvester, Wise et Sastry, **2008**, **A Fully Integrated Microbattery for an Implantable Microelectromechanical System**, *Journal of Power Sources* 185 (2): 1524-32
- Amendola**, **2017**, **Halogen-based electrolyte containing carbon**, WO2017142990A1
- Argue** et Owens, **1969**, **Solid state electrochemical devices**, US3443997A
- Armutlulu**, Fang, Kim, Ji, Bidstrup et Allen, **2011**, **A MEMS-enabled 3D zinc-air microbattery with improved discharge characteristics based on a multilayer metallic substructure**, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21 (10): 104011
- Baggetto**, Knoops, Niessen, Kessels et Notten, **2010**, **3D Negative Electrode Stacks for Integrated All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries**, *Journal of Materials Chemistry* 20 (18): 3703
- Baggetto**, Niessen, Roozeboom et Notten, **2008**, **High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration**, *Advanced Functional Materials* 18 (7): 1057-66
- Beeby** et White, **2010**, *Energy Harvesting for Autonomous Systems*, Artech House Series Smart Materials, Structures, and Systems
- Cardenas-Valencia**, Challa, Fries, Langebrake, Benson et Bhansali, **2003**, **A micro-fluidic galvanic cell as an on-chip power source**, *Selected Papers from Eurosensors XVI* 95 (1): 406-13
- Chamran**, Min, Dunn et Kim, **2006**, **Three-Dimensional Nickel-Zinc Microbatteries**, *MEMS 2006*, 950-53, IEEE
- Chamran**, Min, Dunn et Kim, **2007**, **Zinc-air microbattery with electrode array of zinc microposts**, *MEMS 2007*, 871-74, IEEE
- Cheiky**, Danczyk et Scheffler, **1991**, **Urban and suburban drive cycle test results of a zinc-air powered vehicle**, In *Proceedings of the Sixth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, 29-36
- Cohn**, Altberg, Macdonald et Ein-Eli, **2011**, **A Silicon-air Battery Utilizing a Composite Polymer Electrolyte**, *Electrochimica Acta* 58 (déc.): 161-64
- Cohn**, Starosvetsky, Hagiwara, Macdonald et Ein-Eli, **2009**, **Silicon-air Batteries**, *Electrochemistry Communications* 11 (10): 1916-18
- Cook**, **1991**, **Electric car showdonw in Phoenix, Zinc-Air battery wins**, *Popular Science*, juillet 1991
- Dunn**, Long et Rolison, **2008**, **Rethinking multifunction in three dimensions for miniaturizing electrical energy storage**, *The Electrochemical Society Interface* 17 (3): 49
- Eustache**, Tilmant, Morgenroth, Roussel, Patriarche, Troadec, Rolland, Brousse et Lethien, **2014**, **Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase TiO₂ as a Negative Electrode for a 3D Litium-Ion Microbattery**, *Advanced Energy Materials* 4 (8): 1301612
- Fondation MacArthur**, **2015**, **Intelligent Assets Unlocking the Circular Economy Potential**, World Economic Forum

- Fotouhi**, Ogier, Kim, Kim, Cao, Shen, Kramlich et Chung, **2016**, **A low cost, disposable cable-shaped Al–air battery for portable biosensors**, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 26 (5): 055011
- Fu**, Luo, Huber et Lu, **2006**, **Design and Fabrication of a Micro Zinc/Air Battery**, *Journal of Physics: Conference Series* 34 (1): 800
- Gepner**, Puech et Venet, **2012**, **Communication Method, Transmitter/Receiver Node, and Related Computer Program**, FR2952500
- Gerasopoulos**, Pomerantseva, McCarthy, Brown, Wang, Culver et Ghodssi, **2012**, **Hierarchical Three-Dimensional Microbattery Electrodes Combining Bottom-Up Self-Assembly and Top-Down Micromachining**, *ACS Nano* 6 (7): 6422-32
- Gu**, Zheng, Zhao, Xiao, Xue et Pang, **2017**, **Rechargeable Zinc–air Batteries: A Promising Way to Green Energy**, *J. Mater. Chem. A* 5 (17): 7651-66
- Hahn**, Hoppner, Marquardt, Eisenreich, Ferch, Wilke et Lang, **2012**, **Development of Rechargeable Micro Batteries Based on Micro Channel Structures**, *2012 IEEE International Conference on Green Computing and Communications*, Besancon, pp. 619-623
- Hahn**, Wagner, Schmitz et Reichl, **2004**, **Development of a Planar Micro Fuel Cell with Thin Film and Micro Patterning Technologies**, *Journal of Power Sources* 131 (1-2): 73-78
- Hamon**, **1881**, **Générateurs Electriques, Les Piles**, *La Science Populaire*, 27 octobre 1881
- Hart**, White, Dunn et Rolison, **2003**, **3-D Microbatteries**, *Electrochemistry Communications* 5 (2): 120-23
- Ho**, Evans et Wright, **2010**, **Direct write dispenser printing of a zinc microbattery with an ionic liquid gel electrolyte**, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (10): 104009
- Hu**, Wu, Gao, Cao, Li, McDough, Xie, Zhou et Cui, **2011**, **Silicon-Carbon Nanotube Coaxial Sponge as Li-Ion Anodes with High Areal Capacity**, *Advanced Energy Materials* 1 (4): 523-27
- Humble**, Harb et LaFollette, **2001**, **Microscopic Nickel-Zinc Batteries for Use in Autonomous Microsystems**, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (12): A1357
- Kahn**, Katz et Pister, **1999**, **Next Century Challenges: Mobile Networking for “Smart Dust”**, *Proceedings of the 5th annual ACM/IEEE international conference on Mobile computing and networking*, 271-78, ACM Press
- Kamitani**, Morishita, Kotaki et Arcsott, **2008**, **Miniaturized microDMFC using silicon microsystems techniques: performances at low fuel flow rates**, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (12): 125019
- Kanehori**, Matsumoto, Miyauchi et Kudo, **1983**, **Thin Film Solid Electrolyte and Its Application to Secondary Lithium Cell**, *Solid State Ionics* 9-10 (déc): 1445-48
- Kim**, Lee, Foo, Pannuto, Kuo, Kempke, Ghaed, Bang, Lee, Kim, Jeong, Dutta, Sylvester et Blaauw, **2014**, **A millimeter-scale wireless imaging system with continuous motion detection and energy harvesting**, *2014 Symposium on VLSI Circuits Digest of Technical Papers*, 1-2
- Kompis** et Aliwell, **2008**, **Energy Harvesting Technologies to enable remote and wireless sensing**, Knowledge Transfer Network

- Kotobuki**, Suzuki, Munakata, Kanamura, Sato, Yamamoto et Yoshida, **2010**, **Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol–Gel Process**, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (4): A493
- Kötz**, et Carlen, **2000**, **Principles and Applications of Electrochemical Capacitors**, *Electrochimica Acta* 45 (15-16): 2483-98
- Kumar**, Williams et Subramanian, **2017**, **Development of a Printed Cathode and Catalyst Layer for Printed Zinc-Air Batteries**, *Meeting Abstracts ECS 232th edition*, 581-581
- Lee**, Kim, Cao, Choi, Liu, Lee et Cho, **2011**, **Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air**, *Advanced Energy Materials* 1 (1): 34-50
- Létiche**, Eustache, Freixas, Demortière, De Andrade, Morgenroth, Tilmant, Vaurette, Troadec, Roussel, Brousse et Lethien, **2016**, **Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery**, *Advanced Energy Materials* 7 (2): 1601402
- Levasseur**, Menetrier, Dormoy et Meunier, **1989**, **Solid State Microbatteries**, *Materials Science and Engineering: B* 3 (1-2): 5-12
- Li** et Dai, **2014**, **Recent Advances in Zinc–air Batteries**, *Chem. Soc. Rev.* 43 (15): 5257-75
- Liang** et Bro, **1969**, **A High-Voltage, Solid-State Battery System I. Design Considerations**, *Journal of The Electrochemical Society* 116 (9): 1322-23
- Liang**, Epstein et Boyle, **1969**, **A High-Voltage, Solid-State Battery System II. Fabrication of Thin-Film Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* 116 (10): 1452-54
- Linden** et Reddy, **2002**, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill
- Long**, Dunn, Rolison et White, **2004**, **Three-Dimensional Battery Architectures**, *Chemical Reviews* 104 (10): 4463-92
- Long** et Rolison, **2007**, **Architectural Design, Interior Decoration, and Three-Dimensional Plumbing En Route to Multifunctional Nanoarchitectures**, *Accounts of Chemical Research* 40 (9): 854-62
- Moore**, **1975**, **Progress in digital integrated electronics**, *Technical digest, international electronic devices meeting*, pp 11-13, IEEE.
- Nathan**, Golodnitsky, Yufit, Strauss, Ripenbein, Shechtman, Menkin et Peled, **2005**, **Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS**, *Journal of Microelectromechanical Systems* 14 (5): 879-85
- Neburchilov** et Zhang, **2017**, *Metal-air and metal-sulfur batteries: fundamentals and applications*, Electrochemical energy storage and conversion, Taylor & Francis
- Oukassi**, Giroud-Garampon, Poncet et Salot, **2017**, **Ultra-Thin Rechargeable Lithium Ion Batteries on Flexible Polymer: Design, Low Temperature Fabrication and Characterization**, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (9): A1785-91
- Pannuto**, Lee, Kuo, Foo, Kempke, Kim, Dreslinski, Blaauw et Dutta, **2015**, **Mbus: An Ultra-Low Power Interconnect Bus for next Generation Nanopower Systems**, *Proceedings of the 42nd Annual International Symposium on Computer Architecture*, 629-41. ACM Press

- Park**, Park, Nam, Lee et Cho, **2015**, **All-Solid-State Cable-Type Flexible Zinc–Air Battery**, *Advanced Materials* 27 (8): 1396–1401
- Piqué**, Arnold, Kim, Ollinger et Sutto, **2004**, **Rapid Prototyping of Micropower Sources by Laser Direct-Write**, *Applied Physics A* 79 (4-6): 783-86
- Rhodes**, Long et Rolison, **2005**, **Direct Electrodeposition of Nanoscale Solid Polymer Electrolytes via Electropolymerization of Sulfonated Phenols**, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (11): A579
- Rolison**, Long, Lytle, Fischer, Rhodes, McEvoy, Bourg et Lubers, **2009**, **Multifunctional 3D Nanoarchitectures for Energy Storage and Conversion**, *Chemical Society Reviews* 38 (1): 226-52
- Ruzmetov**, Oleshko, Haney, Lezec, Karki, Baloch, Agrawal Davydov, Krylyuk, Liu, Huang, Tanase, Cumings et Talin, **2012**, **Electrolyte Stability Determines Scaling Limits for Solid-State 3D Li Ion Batteries**, *Nano Letters* 12 (1): 505-11
- Saputra**, Othman, Ani, Sutjipto et Muhida, **2011**, **High Energy Density Zinc–air Microbattery Utilising Inorganic MCM-41 Membrane**, *Materials Research Innovations* 15 (sup2): s114-17
- Schröder**, **2016**, **Analysis of Reaction and Transport Processes in Zinc Air Batteries**, Fakultät für Maschinenbau.
- Seok**, Hanson, Lin, Foo, Kim, Lee, Liu, Sylvester et Blaauw, **2008**, **The Phoenix Processor: A 30pW platform for sensor applications**, *2008 IEEE Symposium on VLSI Circuits*, 188-89
- Smalley**, **2005**, **Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge**, *MRS Bulletin* 30 (06): 412-17
- Sun**, Wei, Ahn, Seo, Dillon et Lewis, **2013**, **3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures**, *Advanced Materials* 25 (33): 4539-43
- Talla**, Kellogg, Gollakota et Smith, **2017**, **Battery-Free Cellphone**, *Proceedings of the ACM on Interactive, Mobile, Wearable and Ubiquitous Technologies* 1 (2): 1-20
- Van Noorden**, **2014**, **The rechargeable revolution: A better battery**, *Nature* 507 (7490): 26-28
- Walker**, Wilkins et Lones, **1894**, **Primary Battery**, US 524229
- Xia**, Chen, Zhu, Liao, An, Wang, He et Jiao, **2016**, **A Micro Photocatalytic Fuel Cell with an Air-Breathing, Membraneless and Monolithic Design**, *Science Bulletin* 61 (21): 1699-1710
- Yue**, Yu, Yin, Wong, Zang, Li et Kang, **2013**, **Fabrication of 3D Hexagonal Bottle-like Si–SnO₂ Core–shell Nanorod Arrays as Anode Material in on Chip Micro-Lithium-Ion-Batteries**, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (27): 7896

Chapitre 2 : Microtechnologies pour le déploiement de surface spécifique et la cathode à air

Le chapitre 1 se conclut par l'évocation des deux défis technologiques au cœur de ce travail de thèse : déployer une grande surface spécifique d'électrode métallique et développer une électrode à air à partir du micro-usinage d'un substrat de silicium. Ces défis demandent de **mettre en forme** ce substrat afin d'obtenir les propriétés voulues. La première partie de ce chapitre va donc s'intéresser aux procédés de gravure profonde du silicium.

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il faut garder à l'esprit qu'il existe de nombreuses méthodes de gravure en microélectronique. Elles ont toute en commun cette idée de base : réaliser un motif sur un matériau en usinant certaines parties. Cela demande donc de définir les zones du matériau à protéger par le **masque de gravure**, puis d'utiliser un réactif pour attaquer les zones qui seront restées à nu. Un masque adapté est un masque dont la vitesse de gravure sera plus faible que celle du matériau à attaquer. On parle alors de **sélectivité**. Ainsi, si un masque permet d'avoir une sélectivité de 1:30 durant un procédé de gravure donné, cela signifie que l'épaisseur gravée sur le masque sera 30 fois moindre que l'épaisseur gravée sur l'échantillon.

On distingue la gravure humide pour laquelle le réactif est une solution, de la gravure sèche où c'est un plasma qui tiendra ce rôle.

Dans le cas d'une **gravure humide**, le substrat est plongé dans une solution. Les zones immergées dans la solution non protégées par le masque vont alors réagir avec le milieu. La gravure humide est généralement isotrope : le matériau va être attaqué dans toutes les directions de l'espace. Il existe cependant des cas contraires où la gravure peut être anisotrope. Le tableau 2.1 présente différentes solutions d'attaque du silicium qui ne vont pas affecter tous les plans cristallins avec la même vitesse de gravure (**Bean 1978**).

Tableau 2.1 : Procédé de gravure humide anisotropique du silicium d'après (Bean 1978)

Composition de la solution	Caractéristiques
HF (8%), HNO ₃ (75%), CH ₃ OOH (17%)	Gravure isotrope
KOH + propanol	Direction (100) gravée 100x plus vite que (111)
KOH	Direction (110) gravée 600x plus vite que (111)

Dans le cas d'une **gravure sèche**, l'échantillon est soumis à un plasma dans une enceinte sous vide. Ce plasma est formé à partir d'un ou plusieurs gaz qui peuvent être réactifs ou neutres. Les espèces ionisées, accélérées par un champ électrique en direction de la surface de l'échantillon, vont réagir avec les zones non masquées. Si la gravure est le résultat du seul bombardement ionique à la surface, on parlera de **gravure physique**. Dans le cas où l'un des gaz utilisés va réagir chimiquement avec la surface, on parlera de **gravure chimique** (en anglais reactive ion etching ou RIE). Ainsi pour une gravure physique, le réglage de la puissance du plasma à couplage capacitif va moduler

l'accélération des ions vers la surface. La gravure est alors **directive**. Pour une gravure chimique, on joue plutôt sur la pression au sein de l'enceinte afin d'avoir une bonne cinétique de réaction.

Le choix d'un procédé de gravure va donc dépendre du type de matériau que l'on souhaite graver et de la forme du motif que l'on souhaite obtenir. La figure 2.1 donne l'exemple d'un profil de gravure obtenu avec un procédé directif.

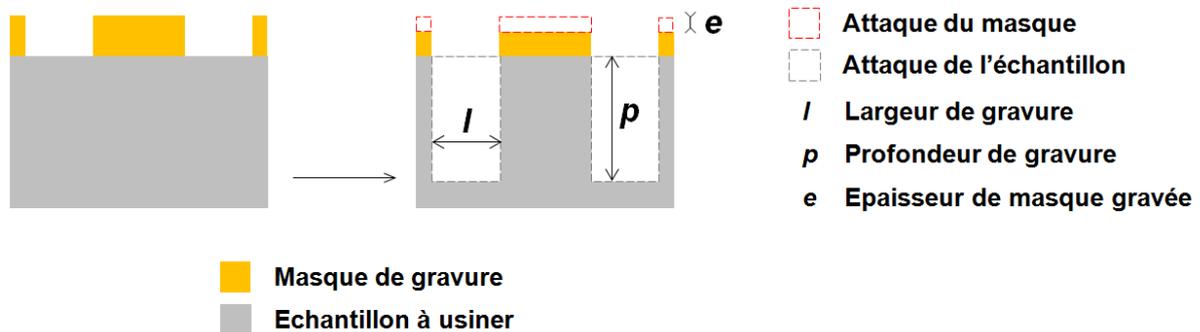


Figure 2.1 – Profil d'un échantillon après une gravure directive

La sélectivité se calcule en faisant le rapport de e , l'épaisseur de masque gravée, par p , la profondeur de gravure.

On définit le **rapport d'aspect** d'une cavité par le rapport de l , la largeur de gravure, par p , la profondeur de gravure. Ainsi, des procédés compatibles avec des rapports d'aspects de cavité importants (> 10) sont nécessaires afin de développer la surface déployée par les microstructures.

2. 1 – Etat de l'art des techniques de gravure profonde du silicium

Le développement des MEMS a posé des contraintes très particulières. D'un côté, les motifs ont des dimensions caractéristiques de l'ordre du **micromètre**, avec des profondeurs allant jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Ces dimensions sont bien différentes des composants pour les circuits intégrés qui tendent plutôt vers le nanomètre. D'un autre côté, le contexte d'applications industrielles pour ces systèmes requiert des **vitesse de gravure** élevées.

Ces deux états de fait ont encouragé le développement des procédés de gravure profonde du silicium. Le procédé Bosch est l'un d'entre eux.

2. 1. 1/ Le procédé Bosch en deux étapes : idée générale

Ce procédé tire son nom de l'entreprise Bosch, entreprise dans laquelle travaillent ([Laermer et al. 1996](#)), les deux ingénieurs à l'origine du premier brevet sur le sujet. L'architecture d'un réacteur est présentée figure 2.2. L'échantillon, posé sur une électrode, est soumis à un **plasma** dont la composition chimique varie de façon cyclique. L'utilisation d'un plasma fait donc rentrer cette technique dans la catégorie des procédés de gravure sèche : aucune solution ne sera utilisée ici pour attaquer l'échantillon.

La température du substrat, la pression du bâti, le débit et la nature des gaz, la puissance et le temps d'activation du plasma sont autant de paramètres ajustables pour affiner la gravure du silicium. Cela donne de nombreux leviers possibles pour trouver un profil de gravure adéquat.

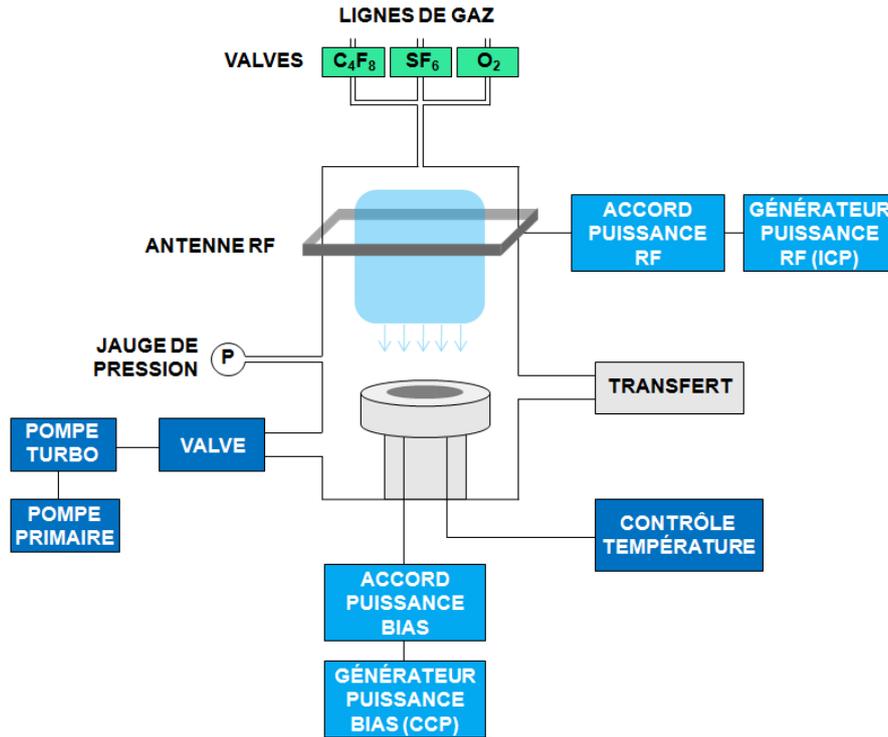


Figure 2.2 – Réacteur permettant la gravure profonde du silicium par procédé Bosch d'après (Summanwar 2009)

Comme expliqué dans la partie introductive de ce chapitre, un masque représentant les motifs que l'on souhaite réaliser dans le substrat est tout d'abord déposé sur le silicium. Ce masque permet de préserver certaines zones d'un contact avec le plasma, définissant ainsi le motif que l'on souhaite voir apparaître sur le silicium.

La composition du plasma varie donc de façon **cyclique**. On distingue deux étapes : la gravure chimique et la passivation, toutes deux représentées en figure 2.3.

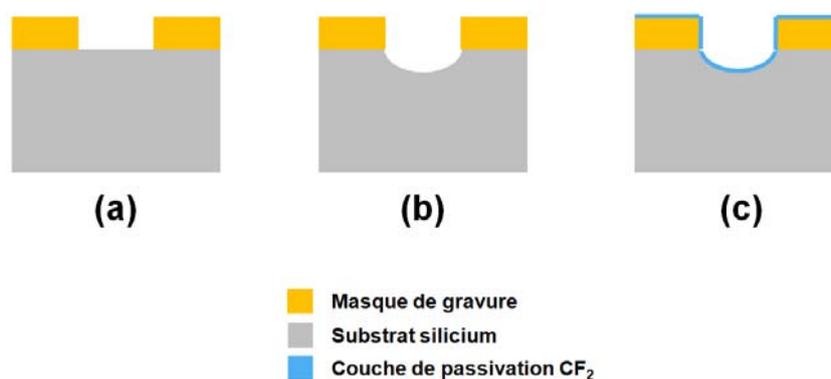


Figure 2.3 – Vue schématique en coupe d'un échantillon au lancement du procédé Bosch
 (a) échantillon avant gravure
 (b) première étape de gravure chimique (SF_6)
 (c) première étape de passivation (C_4F_8)

Un système de **refroidissement** est indispensable pour le bon fonctionnement du procédé. La réaction entre le fluor (SF_6) et le silicium lors de la phase de gravure chimique est en effet très **exothermique**. Un échauffement local du silicium gravé peut ensuite empêcher le dépôt de la couche

de polymère lors de la phase de passivation. Cette température élevée peut aussi dégrader le masque de gravure et réduire ainsi la **sélectivité**.

Des mélanges de gaz autres que ceux qui vont être cités peuvent être utilisés : le point principal étant d'avoir une haute densité d'espèces réactives tout en maintenant l'énergie basse. Cela permet de réduire l'attaque du masque de gravure et ainsi garder une bonne sélectivité.

2. 1. 2/ Procédé Bosch en deux étapes : phase de gravure chimique

La première étape est celle de la **gravure chimique**. On utilise pour cela un plasma **fluoré**. (Laermer et al. 1996) proposent un mélange de SF₆ et d'Ar. L'ionisation de ce mélange gazeux se fait à l'aide d'une excitation par micro-ondes, généralement à 13,56MHz. Des espèces réactives sont ainsi créées dans le réacteur sous vide: des radicaux fluor F· vont réagir chimiquement avec le silicium non protégé. C'est ainsi que ce matériau va être gravé, le silicium sous le masque de gravure n'étant pas en contact avec ce plasma.

Le détail de ces réactions, donné par (Summanwar 2009), est synthétisé en figure 2.4. Le procédé est le suivant :

1. **Génération d'espèces actives** : les décharges au sein du plasma permettent la création d'ions et de radicaux. Le couplage inductif va permettre de jouer sur la densité d'espèces réactives tandis que le couplage capacitif haute fréquence va permettre de jouer sur l'énergie du bombardement ionique.
2. **Diffusion** : les espèces transitent du plasma vers l'échantillon.
3. **Adsorption d'espèces réactives** : les radicaux F· vont être adsorbés par la surface, attaquant les liaisons entre les atomes de silicium dans le substrat.
4. **Réaction chimique** : une couche de SiF_x se forme en surface.
5. **Désorption** : Les ions du plasma vont ensuite bombarder cette couche, libérant les produits de la réaction et renouvelant les sites actifs de la gravure du silicium.
6. **Purge** : les produits de la réaction chimique sont évacués, ce qui en empêche l'accumulation et l'éventuel dépôt sur l'échantillon.

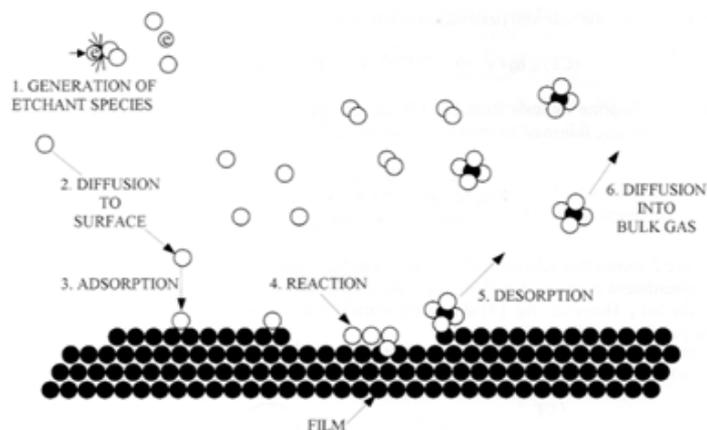
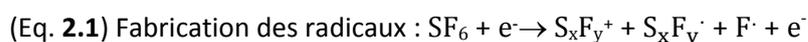


Figure 2.4 – Interactions entre le plasma et le silicium d'après (Summanwar 2009)

Les mécanismes de gravure sont décrits à l'aide des équations suivantes (Hynes et al. 1999) :



(Eq. 2.2) Diffusion dans le substrat : $\text{Si} + \text{F}\cdot \rightarrow \text{Si} - \text{nF}$

(Eq. 2.3) Réaction chimique : $\text{Si} - \text{nF} \rightarrow \text{SiF}_{\text{x(adsorbé)}}$

(Eq. 2.4) Désorption des produits de la réaction : $\text{SiF}_{\text{x(adsorbé)}} \rightarrow \text{SiF}_{\text{x(gaz)}}$

La cinétique des réactions (2.3) et (2.4) va dépendre de la concentration des espèces réactives dans le plasma. Le générateur ICP va permettre de jouer sur ce paramètre. Le champ magnétique radiofréquence va densifier le plasma.

L'échantillon de silicium étant posé sur une électrode à polarité négative, les ions positifs (par exemple Ar^+) du plasma vont être attirés dessus grâce au champ électrique présent dans l'enceinte (générateur CCP). Ces ions vont bombarder la surface de l'échantillon, libérant ainsi le silicium de cette couche de passivation fluorée.

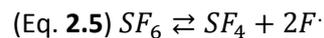
Les auteurs recommandent d'ajuster la durée cette l'étape pour graver une cavité d'environ 2-3 μm de profondeur. La gravure étant un phénomène **isotrope**, un temps de gravure trop long peut aboutir à de la sous-gravure (figure 2.5) : les motifs du masque ne seront pas alors correctement transposés sur le silicium. C'est l'étape suivante qui va empêcher ce phénomène de se produire.



Figure 2.5 – Vue schématique d'un échantillon en coupe : profil de sous-gravure de la cavité en fonction du temps de gravure

Dans un brevet déposé quelques années plus tard, (Laermer et al. 2003) apportent une solution pour réduire les pollutions au soufre.

En effet, lors de l'ionisation du plasma, on voit la formation de molécules de SF_4 :



Aux pressions et températures de travail dans le réacteur, ces produits sulfurés ne peuvent pas se déposer sur les parois ou sur l'échantillon. Mais ils peuvent obstruer les lignes d'évacuation ou empêcher le bon fonctionnement de la pompe turbo.

L'ajout d'une faible quantité de dioxygène va permettre la formation de composés volatils d'oxyde de soufre SO ou SO_2 tout en ayant un impact quasi-nul sur la gravure. La quantité doit rester faible afin de :

- ne pas attaquer le masque de gravure et ainsi maintenir une bonne sélectivité.
- ne pas oxyder les monomères ce qui empêcherait la formation du polymère lors de la passivation.
- ne pas former de SiO_2 en surface de l'échantillon, très stable chimiquement.

Les auteurs recommandent d'ajouter donc une faible quantité de dioxygène durant une partie de l'étape de gravure (mais surtout pas durant la passivation).

2. 1. 3/ Procédé Bosch en deux étapes : phase de passivation

La deuxième étape est celle de la **passivation** ou de **polymérisation**. On utilise pour cela un plasma libérant des monomères CF_2 , qui assemblés, formeront une couche de passivation similaire au **PTFE**. (Laermer et al. 1996) proposent un mélange de CHF_3 et d'Ar.

Les auteurs recommandent une durée pour l'étape de passivation permettant le dépôt d'une couche de 50nm de polymère.

Comme l'expliquent (Coburn et al. 1979), de nombreux paramètres sont à prendre en compte pour comprendre la formation de cette couche. Deux types de mécanismes sont en **compétition** durant cette phase : les mécanismes de gravure, liés à la pulvérisation ionique et aux radicaux fluorés, et les mécanismes de polymérisation, liés à l'agglutinement des monomères CF_2 .

La séparation entre ces deux domaines est assez floue, elle est modélisée par une ligne en pointillée sur la figure 2.6. Deux paramètres sont désignés comme étant des facteurs clés pour ajuster la frontière entre ces 2 domaines : le rapport F/C et l'application d'une tension de polarisation ou tension bias (générateur CCP).

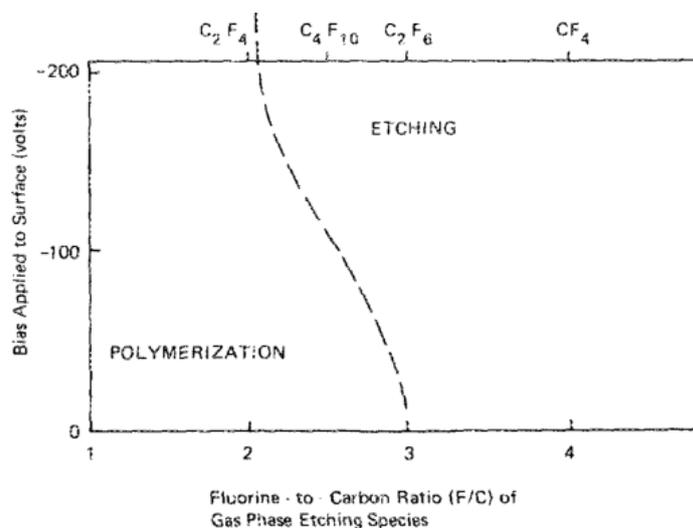


Figure 2.6 – Prévalence des mécanismes de gravure ou de polymérisation en fonction du ratio F/C des espèces actives dans le plasma et de la tension bias appliquée d'après (Coburn et al. 1979)

Plus le rapport F/C sera important, plus la chance d'avoir des radicaux libres fluor va être élevée. Or ces radicaux vont contribuer à la gravure chimique du silicium.

De même, l'application d'une tension bias sur le porte échantillon va amplifier la pulvérisation ionique et peut empêcher le dépôt. Le réglage de ce paramètre peut permettre de déposer le polymère principalement sur les flancs comme montré en figure 2.7.

Le bombardement ionique va en effet rentrer en compétition avec le mécanisme de dépôt sur les surfaces horizontales. Les monomères ayant de plus tendance à s'agglomérer les uns aux autres, le dépôt se fera préférentiellement sur les flancs et moins sur le fond de la cavité.

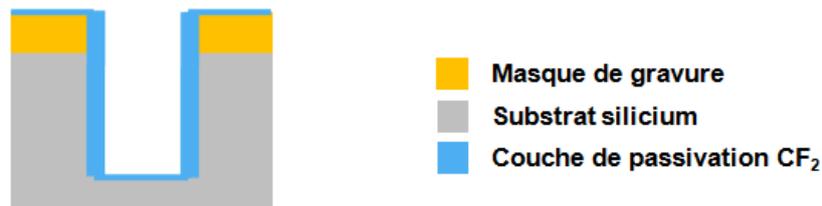


Figure 2.7 – Effet du bias sur la polymérisation de la couche de passivation

Pourquoi ce type de profil est-il intéressant ? La couche de polymère va devoir être attaquée partiellement durant l'étape de gravure qui suit par la pulvérisation ionique. En effet, pour pouvoir continuer la gravure chimique, le silicium situé au fond de la cavité doit être à nouveau apparent afin de permettre la réaction avec le plasma.

Comme montré en figure 2.8, la couche de passivation (en bleu) en bas de la tranchée doit être gravée mais celle sur les flancs préservée.

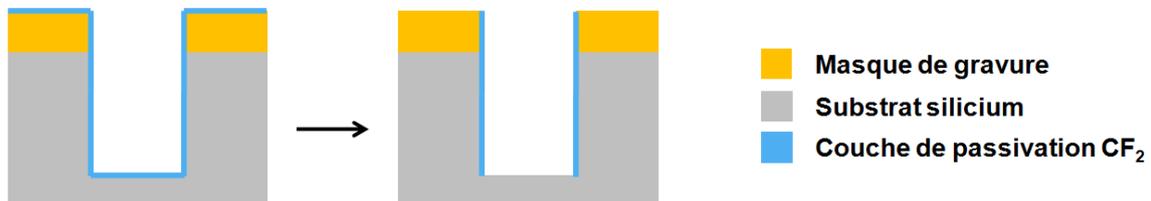


Figure 2.8 – Attaque préférentielle de la couche de passivation sur les surfaces horizontales par bombardement ionique

Là encore, le bombardement ionique va faire son œuvre. Etant directif, les surfaces horizontales vont être bombardées plus intensément que les surfaces verticales. Avec un profil de couche de passivation tel que présenté en figure 2.7, l'énergie de bombardement nécessaire est moindre puisque la quantité de polymère à retirer est plus faible. Cela permet de maintenir une bonne sélectivité de gravure, l'attaque sur le masque étant d'une intensité réduite.

La mise en place de cette couche de passivation a pour principal effet de pouvoir canaliser la gravure chimique du silicium. Elle devient alors directive : la gravure se fera en profondeur et non en largeur.

On réitère alors cette alternance de gravure et de passivation jusqu'à obtenir la profondeur de motif souhaitée. Avec un générateur de plasma micro-ondes, les auteurs annoncent des vitesses de gravure comprises entre 2 et 20 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

2. 1. 4/ Fabrication de microstructures à l'aide du procédé Bosch

Il serait long, fastidieux et peu utile de référencer toutes les applications du procédé Bosch dans la littérature tant il est utilisé. L'examen de (Summanwar 2009) va apporter des informations importantes pour comprendre l'influence des différents paramètres sur le profil de gravure. L'objet de cette thèse a été d'obtenir des structures avec le rapport d'aspect le plus grand possible.

Comme présenté en figure 2.9, des cavités dont la profondeur fait 99 μm et la largeur 0,8 μm ont pu être obtenues. Cela correspond à un rapport d'aspect d'environ 123.

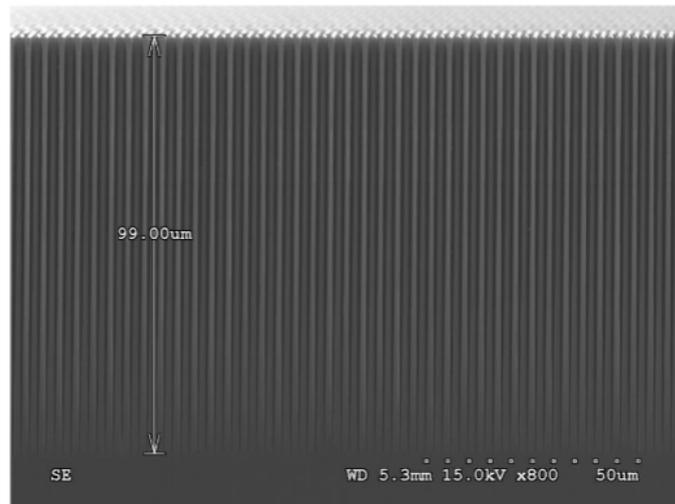


Figure 2.9 – Image MEB des structures avec le rapport d’aspect maximal parmi les recettes développés par (Summanwar 2009), vue en coupe transversale

Les principaux paramètres étudiés sont :

- Le **débit** de gaz et la **pression** du réacteur : cela va jouer sur la densité d’espèces réactives et le temps libre de parcours des espèces.
- La tension **bias** : cela va avoir un impact sur l’énergie du bombardement ionique.
- La **température** : comme on a pu le voir, ce paramètre est notamment crucial pour la sélectivité de gravure.

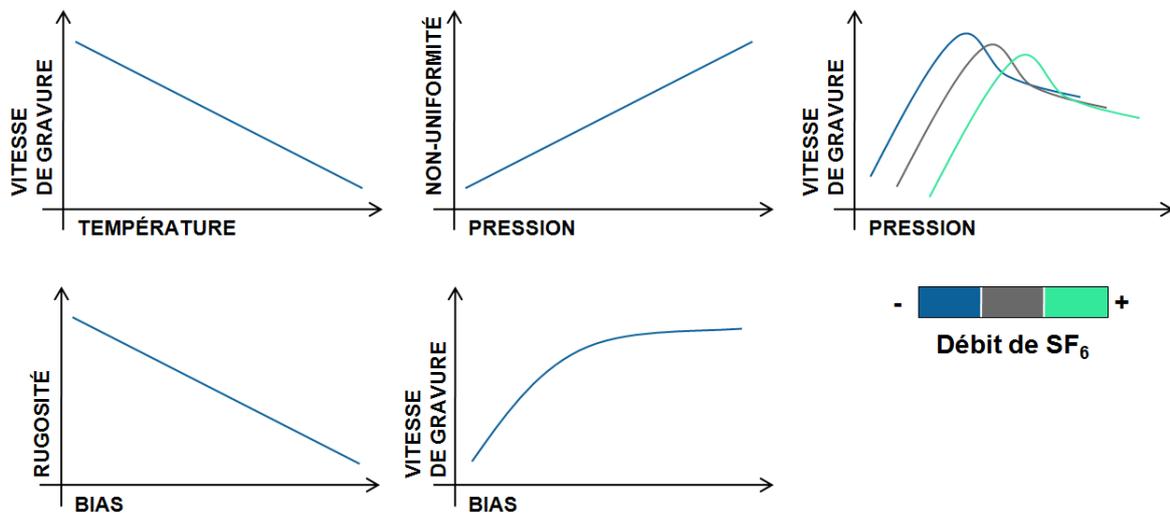


Figure 2.10 – Tendances observées lors de la phase de gravure d’après (Summanwar 2009)

Les tendances concernant la phase de **gravure chimique** représentées en figure 2.10 ont été expérimentalement vérifiées par (Summanwar 2009).

Comme dit précédemment au paragraphe 2.1.2, la gravure chimique est un phénomène qui va débiter par la diffusion des radicaux fluor jusqu’à l’échantillon de silicium. En augmentant la pression, comme on peut le voir sur la courbe en figure 2.10, on augmente la probabilité de réaction chimique, et donc la vitesse de gravure. On observe ensuite un pic, puis une diminution de la vitesse de gravure. En gardant la même puissance de plasma, on observe un décalage de ce pic pour des

valeurs croissantes de débit. Pour en expliquer l'origine, on définit le « temps de résidence » T comme étant la durée moyenne durant laquelle une espèce reste dans l'enceinte sans participer à une réaction chimique. Ce temps T s'exprime par :

$$(Eq. 2.6) T = \frac{P.V}{D}$$

avec P , la pression au sein du réacteur, V , le volume du réacteur et D , le débit de gaz.

Le pic observé correspond à un temps de résidence optimal. Quand le débit D augmente, il faut appliquer une pression P plus haute afin d'arriver à ce temps optimal. Le temps étant proportionnel à la pression P , une fois le pic dépassé, le temps de résidence est plus long que le temps optimal. Les espèces restent donc plus longtemps dans l'enceinte sans participer à une réaction chimique, ce qui va diminuer la vitesse de gravure.

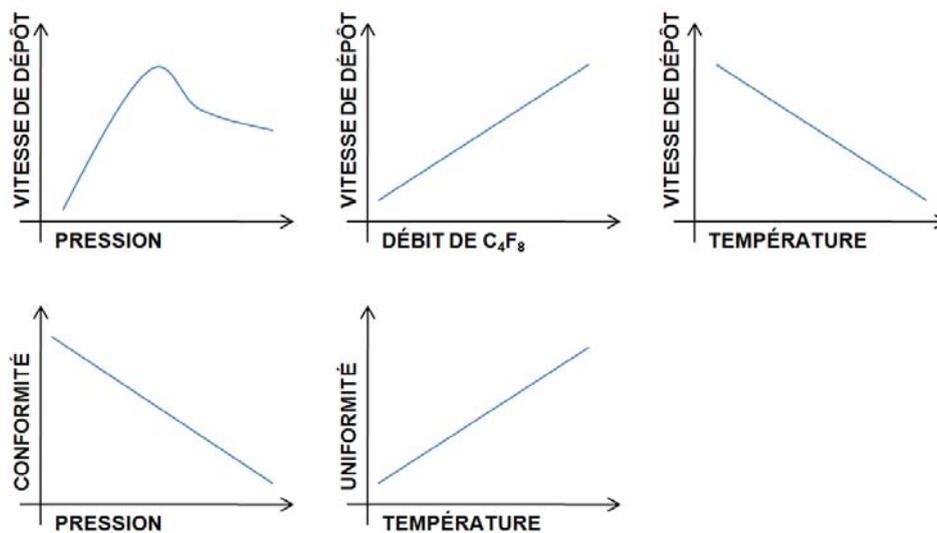


Figure 2.11 – Tendances observées lors de la phase de polymérisation d'après (Summanwar 2009)

Des tendances similaires ont été dégagées pour la phase de **polymérisation**. Elles sont détaillées en figure 2.11. Ici encore une fois, la relation entre la vitesse de dépôt et la pression peut être expliquée par ce temps de résidence. L'augmentation de la pression va permettre dans un premier temps de dissocier plus de molécules de C_4F_8 , et d'ainsi libérer plus de monomères. Cependant, une fois le temps optimal passé, la pression va continuer à générer plus de chocs et donc rentrer en compétition avec les mécanismes de polymérisation. D'où une diminution de la vitesse de dépôt dès lors que la pression continue à augmenter.

Enfin, ces mêmes expérimentations ont été menées concernant la phase de **dépassivation** : elles donnent les tendances de la figure 2.12. Pour rappel, il s'agit ici de gravure physique. On voit que principalement deux paramètres rentrent en jeu. La pression, qui encore fois, réduit le temps de parcours libre dès lors qu'elle augmente et donc réduit la vitesse de gravure. Et la tension bias, qui dès lors qu'elle augmente, donne un bombardement ionique plus énergétique.

L'auteur remarque que l'utilisation d'un plasma composé de SF_6 ou de O_2 donnent des résultats comparables pour cette phase. Il choisit donc d'utiliser un plasma de SF_6 afin d'éviter l'introduction d'un gaz supplémentaire dans le procédé, et ainsi gagner en simplicité de mise en œuvre.

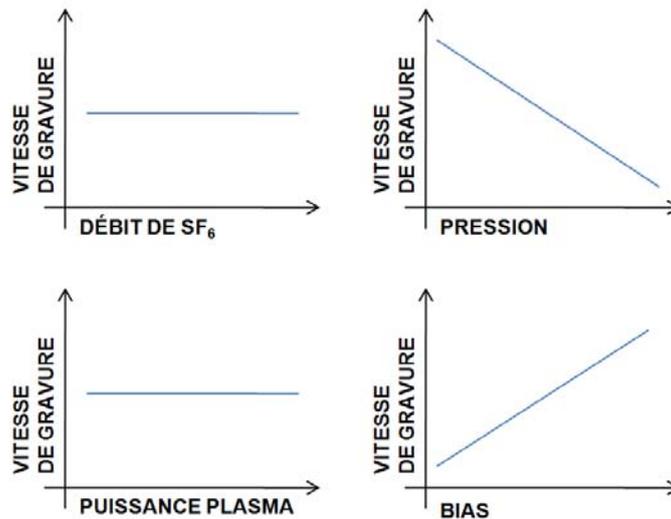


Figure 2.12 – Tendances observées lors de la phase de dépassivation d’après (Summanwar 2009)

Les différentes tendances que nous avons pu noter jusqu’à présent concernent chacune des phases séparément. Il faut garder à l’esprit que c’est la globalité du procédé qui va donner son profil à la tranchée gravée. Le développement d’un protocole de gravure va donc consister à commencer avec un certain mode opératoire, souvent celui donné par le constructeur du bâti, pour ensuite affiner les différents paramètres de chacune des étapes du procédé afin d’aboutir au profil désiré.

La recette développée par (Summanwar 2009) est un procédé Bosch en deux étapes : la gravure chimique et la dépassivation sont combinées.

Une chose importante est à noter : les paramètres de gravure sont **ajustés** au fur et à mesure que l’on progresse dans la recette. Ainsi, pour les X premiers cycles permettant la gravure des Y premiers micromètres de silicium, un certain jeu de valeurs est défini pour les différents paramètres listés précédemment. Ces valeurs évoluent avec la profondeur de la tranchée gravée afin de prendre en compte la géométrie, celle-ci ayant une influence sur le parcours que les espèces actives vont avoir à faire pour atteindre la surface de l’échantillon et réagir avec.

Certains phénomènes vont justement avoir un lien avec l’avancée dans la recette. C’est le cas par exemple du *festonnage*, illustré en figure 2.13.



Figure 2.13 – Vue en coupe du profil de gravure d’un échantillon : phénomène de festonnage

La gravure chimique étant anisotropique, chaque étape d’attaque du silicium se fait dans toutes les directions. La cavité émerge d’une suite de « bouchées » réalisées dans les portions de l’échantillon non recouvertes par le masque. Le profil de gravure ne sera alors pas parfaitement vertical. Ces bouchées vont dépendre de la durée d’une étape de gravure chimique et de l’avancement de la recette. Ainsi, pour une étape de gravure chimique de même durée, la première bouchée et la

vingtième bouchée ne donneront pas le même profil. Dans le cas de la vingtième, la surface déployée de l'échantillon sera plus importante, alors que le plasma lui contiendra le même nombre d'espèces actives : la vitesse de gravure sera donc plus faible. L'équilibre est à trouver entre une durée de gravure chimique faible, réduisant ce phénomène de festonnage, et une durée longue afin d'avoir une vitesse de gravure suffisamment importante. (Laermer et al. 2003) proposent aussi l'utilisation d'un plasma à haute fréquence durant la gravure chimique pour dévier la trajectoire des ions vers les flancs et ainsi lisser les parois.

2. 1. 5/ Fabrication des microstructures sur silicium obtenues à l'aide du procédé cryogénique

La gravure **cryogénique** (ou cryo) permet aussi l'obtention de microstructures sur silicium avec des forts rapports d'aspect mais en limitant le phénomène de festonnage. Le nom du procédé « cryo » vient de la consigne de refroidissement de l'échantillon : la température en question est proche de -110°C . Cette température de consigne va grandement changer la chimie de la gravure. La passivation et la gravure vont alors se faire simultanément.

Un plasma de SF_6 est aussi utilisé comme source de radicaux pour la gravure du silicium. Grâce aux températures cryogéniques et à l'ajout de O_2 , les espèces SF_5^+ vont réagir avec le silicium pour former une couche de SiO_xF_y en surface (10-20 nm) et ainsi préserver le silicium des attaques chimiques. On peut obtenir alors des ouvertures de l'ordre de la dizaine voire centaine de nanomètres de large sur une dizaine de micromètres de profondeur. La vitesse de gravure peut atteindre $2\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette technique permet d'avoir des flancs beaucoup plus lisses exempts de tout phénomène de festonnage. Cela peut être déterminant pour des applications en optique où les moindres aspérités peuvent être des centres de diffraction des photons ou pour la réalisation de moules. De plus, la tension de polarisation (bias) sur le porte échantillon étant bien plus faible que celui appliqué dans le procédé Bosch, la sélectivité est améliorée.

Les températures très basses couplées à l'ajout de dioxygène imposent des contraintes sur la nature des masques utilisés. Des masques en résine ne sont pas, souvent, les plus adaptés dans ces conditions, surtout lorsque l'épaisseur dépasse $1,5\mu\text{m}$. Cette résine peut en effet se craqueler lors du refroidissement initial de l'échantillon, les zones protégées étant susceptibles alors d'être exposées au plasma de gravure. On va lui préférer les oxydes thermiques de silicium, voire des métaux ou des oxydes métalliques. Ces matériaux peuvent néanmoins perturber la chimie (effet de catalyse) et la physique (micromasquage) de la gravure (Sainiemi 2009).

2. 1. 6/ Fabrication de microstructures par gravure électrochimique du silicium

Une dernière technique permet d'obtenir des cavités sur silicium avec un grand rapport d'aspect. A la différence des procédés « plasma » Bosch et Cryo, il s'agit d'une gravure humide. La surface du substrat de silicium est mis en contact avec un électrolyte aqueux contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Afin de rendre la gravure anisotrope, une préparation est nécessaire. Un masque est apposé sur la surface pour définir le motif à graver. (Lehmann et al. 1990) proposent une pré-gravure de la cavité par attaque du silicium dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH (figure 2.14.a). Les zones masquées sont alors protégées de l'effet de ce bain. L'échantillon est ensuite placé dans un

dispositif similaire à celui représenté en figure 2.14.b. La face avant du substrat est en contact avec l'électrolyte tandis que la face arrière est illuminée (par exemple avec une lampe halogène).

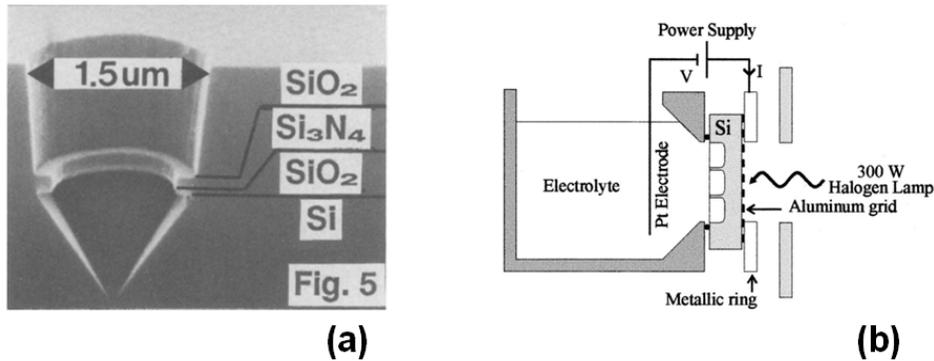
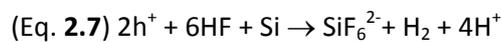


Figure 2.14 – Gravure électrochimique du silicium
 (a) Préparation du substrat avant gravure d'après (Lehmann et al. 1990)
 (b) Dispositif de gravure profonde électrochimique d'après (Kleimann et al. 2001)

Un anneau métallique permet d'assurer l'étanchéité du système en plaquant le substrat contre la cuve. Une différence de tension est appliquée entre l'anneau métallique et une électrode de platine placée dans la cuve électrolytique. Une fois la lampe allumée, la face arrière du substrat de silicium va alors être le lieu de génération de paires électrons-trous. Les électrons vont aller s'accumuler sur l'électrode de platine. Une grille en aluminium déposée par PVD en face arrière du substrat de silicium permet d'assurer un bon contact électrique avec l'anneau métallique. Dans le substrat, les trous vont eux s'accumuler au niveau de la singularité géométrique créée par la pré-gravure (figure 2.15.a). La présence des trous h^+ va attirer les ions F^- en solution pour donner la réaction chimique suivante :



La surface des parois latérales est dépourvue de porteurs de charge, ce qui permet de les protéger. Des motifs avec des rapports d'aspects allant jusqu'à 1:100 (figure 2.15.b) et des cavités avec des profondeurs de 200 μm pour une largeur d'environ 40 μm (figure 2.15.c) ont été obtenues par (Kleimann et al. 2001).

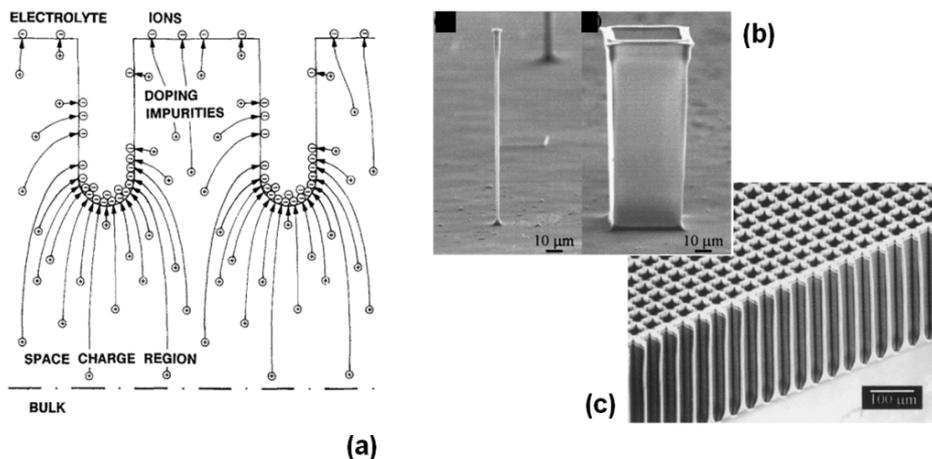


Figure 2.15 – Motifs obtenus par gravure électrochimique du silicium
 (a) Mécanisme de gravure d'après (Lehmann et al. 1990)
 (b) Aiguille et tube d'après (Kleimann et al. 2001)
 (c) Cavité d'après (Kleimann et al. 2000)

2. 2 – Microstructures pour l’anode métallique

Comme expliqué dans le chapitre 1, le développement de microstructures sur le substrat permet d’obtenir un squelette sur lequel les différents matériaux constitutifs de la batterie vont pouvoir être déposés. Plus ces microstructures permettront de déployer une vaste surface spécifique, plus la densité d’énergie surfacique sera importante. Reste à élaborer cette géométrie spécifique.

2. 2. 1/ Point de départ

Ce travail a déjà été initié par Christophe Lethien en 2012 au travers de travaux menés à l’IEMN. Ces travaux ont mené à l’obtention d’un projet ANR MECANANO entre l’IEMN et l’IMN ainsi qu’au dépôt d’un brevet (Lethien et al. 2017) (extension PCT en cours). Ces microstructures ont été utilisées dans le cadre des travaux de thèse d’Etienne Eustache (Eustache 2016). Ce procédé a été le point de départ de ces travaux de thèse. La mise au point des microstructures se fait en deux étapes. La première étape est la définition de la géométrie des motifs par photolithographie, comme présenté en figure 2.16. Dans un second temps, les microstructures sont obtenues par gravure.

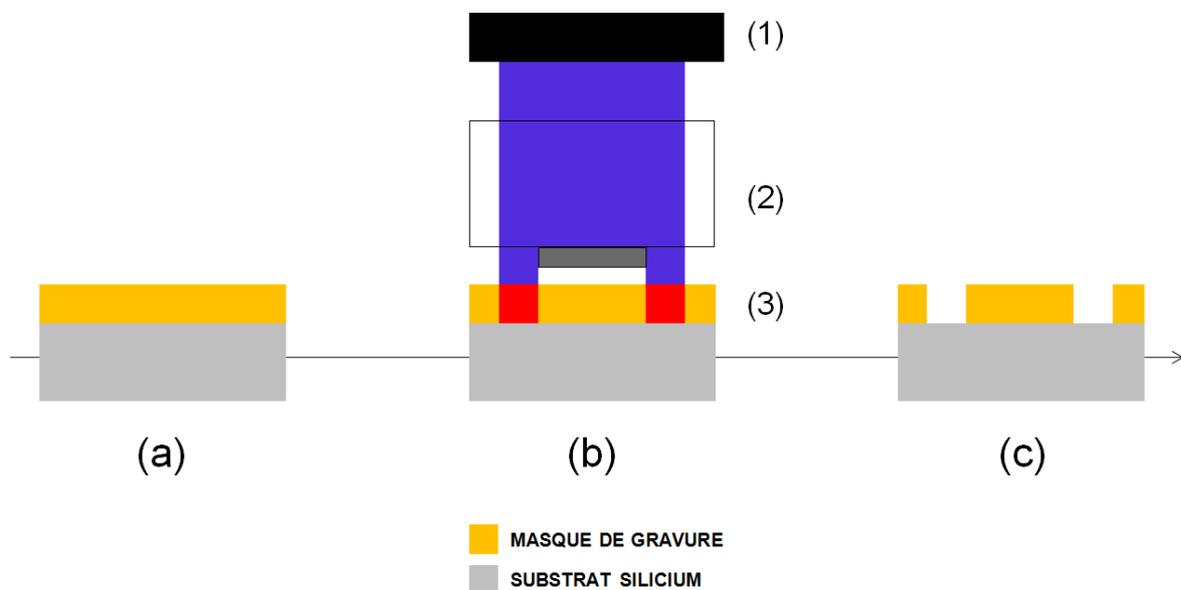


Figure 2.16 – Photolithographie d’une résine positive

(a) Dépôt d’une couche de résine photosensible par enduction centrifuge

(b) Insolation de la résine par le biais d’une lampe UV (1). Certains rayons sont bloqués par les motifs métalliques du masque optique (2). Les liaisons chimiques sont alors modifiées dans les zones de la résine qui n’ont pas été protégées par le masque (3).

(c) Dissolution des zones insolées dans un bain révélateur : le motif apparaît alors

L’utilisation d’une résine **photosensible** impose des contraintes sur la géométrie du motif. En effet, si le masque optique contient des ouvertures dont la dimension est inférieure au micromètre, les rayons UV risquent d’être **diffraqués**, déformant le motif au moment de l’impression sur la résine. En prenant en compte cette limite, on obtient alors les motifs présentés en figure 2.17. Ils ont servi de base aux travaux cités en introduction de ce paragraphe. Une numérotation à 3 chiffres les désigne : le premier correspondant à la période spatiale, le second correspondant à la taille du motif et le troisième correspondant à la taille de la cavité intérieure.

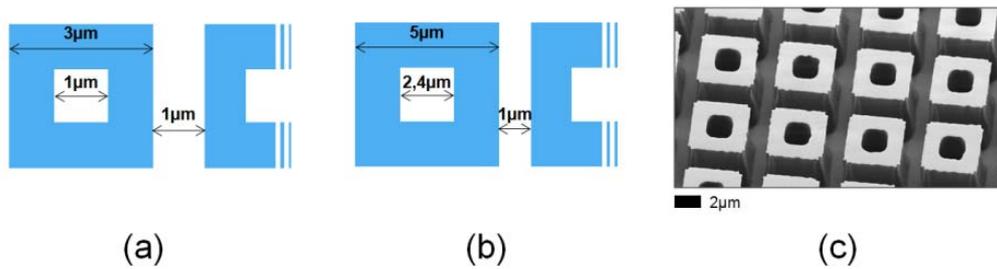


Figure 2.17 – Géométrie du masque de résine photosensible pour la gravure des microstructures
 (a) Vue schématique de haut du motif tube 4-3-1
 (b) Vue schématique de haut du motif tube 6-5-2,4
 (c) Image MEB du masque de résine pour tubes 6-5-2,4

Le procédé développé permet d’avoir des motifs tubulaires dont l’épaisseur varie entre 3µm et 5µm. Plus la couche de résine sera épaisse, et plus le procédé de gravure pourra être long (lié à la sélectivité du procédé de gravure), laissant la possibilité d’obtenir des rapports d’aspect importants.

La dimension caractéristique étant de l’ordre du micromètre, l’insolation de la résine se fait en **contact sous vide**, afin d’avoir la précision requise. Dans ce mode opératoire, le masque optique et le substrat sont mis en contact en faisant le vide. Cela peut être délicat à mettre en place car les surfaces doivent être les plus propres possible. Mais cela réduit au maximum la distance entre le masque et la résine, permettant à l’écriture du motif sur la résine d’être plus fidèle et plus reproductible.

Une fois le masque de résine réalisé, la deuxième étape du procédé peut être réalisée par gravure. La recette a été développée par sur un bâti de la société STS (Surface Technology Systems). La figure 2.18 en donne un exemple. Les valeurs des paramètres évoqués en première partie (temps de gravure, temps de passivation, puissances plasmas et débit de gaz) restent constantes tout au long de la recette.

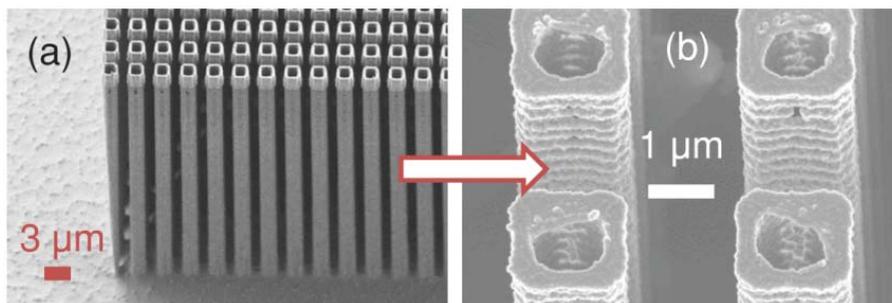
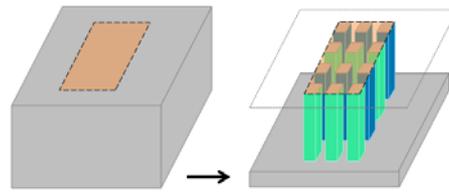


Figure 2.18 – Images MEB de tubes gravés avec la recette développée par Eustache et Lethien d’après (Eustache et al. 2014)
 (a) Tubes 4-3-1 gravés sur silicium dont la tête est encore recouverte du masque de gravure en résine
 (b) Tubes 4-3-1, une fois que le masque de résine a été retiré, recouverts par ALD d’Al₂O₃ et de Pt

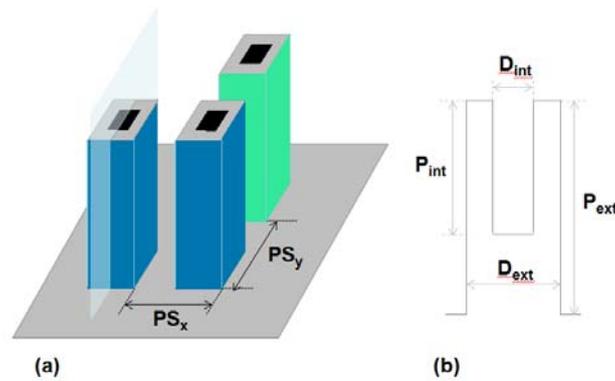
Une fois les microstructures obtenues, il devient possible d’en calculer le gain 3D. Pour rappel, le gain 3D est défini comme le rapport entre la surface spécifique déployée par la structuration du substrat et l’empreinte surfacique du substrat (figure 2.19).



$$G_{3D} = \frac{S_{3D}}{S_{2D}} = \frac{\text{orange} + \text{green}}{\text{orange}} = 1 + \frac{\text{green}}{\text{orange}}$$

Figure 2.19 – Définition du Gain 3D

En connaissant les paramètres géométriques des microstructures, il est possible de calculer le gain 3D (figure 2.20).



PS_x	Période spatiale en x	PS_y	Période spatiale en y
d_{int}	Diamètre intérieur	D_{ext}	Diamètre extérieur
p_{int}	Profondeur intérieure	P_{ext}	Profondeur extérieure

Figure 2.20 – Paramètres géométriques des microstructures
 (a) Vue schématique du substrat microstructuré
 (b) Dimensions géométriques selon le plan de coupe indiqué en (a)

En prenant un motif élémentaire de type microtube de forme rectangulaire, on a :

- La surface 2D qui s'exprime $PS_x \times PS_y$
- La surface 3D qui est la somme de la surface plane des microstructures ($PS_x \times PS_y$) et de la surface latérale des tubes (intérieure et extérieure) donnée par $4 \cdot P_{int} \cdot D_{int} + 4 \cdot P_{ext} \cdot D_{ext}$

Cela donne pour finir (Eq. 2.8):

$$G_{3D} = \frac{4 \cdot P_{int} \cdot D_{int} + 4 \cdot P_{ext} \cdot D_{ext} + PS_x \cdot PS_y}{PS_x \cdot PS_y} = 1 + \frac{4 \cdot P_{int} \cdot D_{int} + 4 \cdot P_{ext} \cdot D_{ext}}{PS_x \cdot PS_y}$$

A l'aide de cette expression, on calcule un gain de 45 pour les microstructures développées par (Eustache et al. 2015).

Un autre motif a été développé cette fois-ci sur une résine, toujours sensible aux photons, mais surtout aux **électrons**. L'écriture sur ce type de résine se fait sans masque optique mais directement avec un faisceau d'électrons. Cela permet de s'affranchir de la limite de la diffraction des UV, au prix d'un temps d'écriture bien plus long. Ce motif est représenté en figure 2.21. Ce motif présente

l'intérêt principal d'avoir un gain comparable à un tube simple tout en ayant une tenue mécanique plus importante, du fait de la présence d'un mur à l'intérieur du tube.

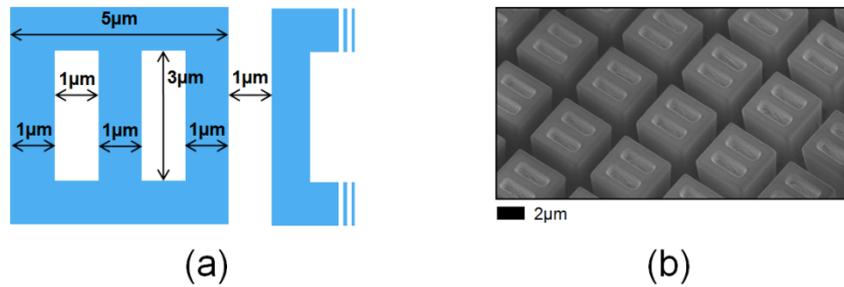


Figure 2.21 – Géométrie du masque de résine pour la gravure des double-tubes
 (a) Vue schématique de haut du motif
 (b) Image MEB du masque de résine pour double-tubes

Comme évoqué en conclusion du chapitre 1, l'un des objectifs de cette thèse est de pousser le plus possible le gain 3D des microstructures. Pour y parvenir, une nouvelle recette de gravure a été développée sur un bâti de gravure PlasmaPro 100 Estrelas (Oxford Instruments). Ce bâti de gravure présente deux améliorations majeures : des valves pour le contrôle de débit des gaz avec un temps de réponse très rapide (inférieur à 50ms, contre 500ms pour le bâti STS) et la possibilité de séparer la phase de gravure chimique et la phase de dépassivation.

2. 2. 2/ Définitions

Dans les pages qui suivent, plusieurs profils de gravure vont être présentés et comparés. Afin de le faire avec efficacité et légèreté, voici quelques définitions :

- Il peut arriver parfois que le **diamètre** des microstructures s'épaississe jusqu'à atteindre une valeur **maximale** notée alors D_{max} (figure 2.22.a).
- A l'inverse, le diamètre peut s'affiner jusqu'à atteindre une valeur **minimale** notée D_{min} (figure 2.22.b).
- Il peut être intéressant parfois de comparer le diamètre en haut de la structure, noté $D_{tête}$ et celui en bas de la structure, noté D_{pied} . La hauteur de la structure donne alors la **profondeur** de silicium gravée (figure 2.22.c).

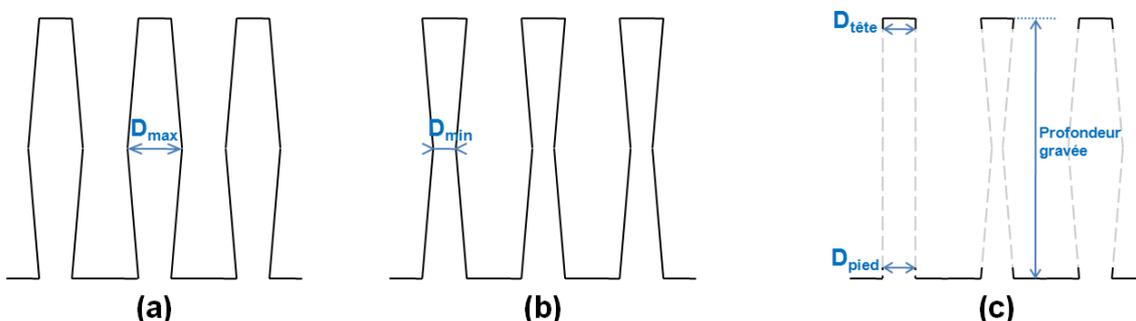


Figure 2.22 – Lexique de description du profil de gravure des microstructures en vue transversale

Un profil idéal sera un profil **vertical**. Le diamètre devra être proche du diamètre théorique : s'il est trop affiné, les performances mécaniques peuvent être dégradées. Le fond des structures devra aussi être dégagé. Il peut en effet y avoir des restes de silicium sous forme d'aiguilles ou, plus

poétiquement, de brin d’herbe comme illustré en figure 2.23. La littérature désigne ce phénomène par *silicon grass*. Dans le cas du procédé Bosch, ce phénomène s’explique par la présence de résidus issus de la couche de passivation. Si cette dernière n’est pas correctement pulvérisée lors de la phase de dépassivation, des particules peuvent rester et empêcher la gravure complète du silicium. Il en résulte un phénomène de masquage parasite (Leopold et al. 2011).

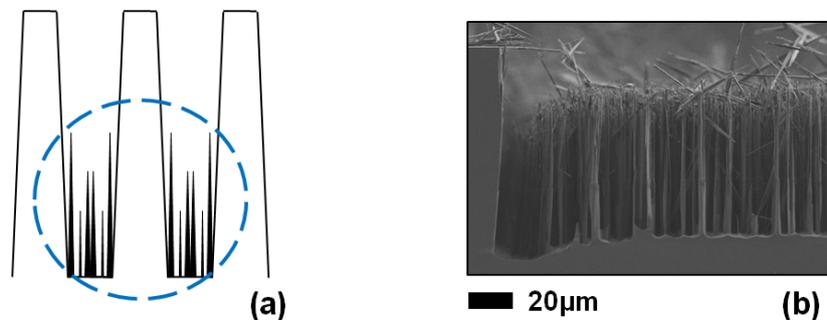


Figure 2.23 – Aiguilles de silicium

- (a) Vue transversale de microstructures dont le fond est encombré d’aiguilles de silicium (entourées en bleu)
 (b) Image MEB d’aiguilles de silicium

2. 2. 3/ Passage d’une recette uniforme à une recette par blocs

L’utilisation d’une recette avec des paramètres fixes peut être limitant dès lors que l’on veut des rapports d’aspect importants. Dans un cas, on peut obtenir des microstructures sous-gravées avec D_{pied} très faible. On le voit sur la figure 2.24.a, $D_{\text{tête}}$ est bien inférieur aux $3\mu\text{m}$ théoriques : le masque n’a donc pas correctement joué son rôle protecteur. De même D_{pied} vaut $1,6\mu\text{m}$: on peut voir sur l’image MEB que certaines structures sont penchées. Dans un autre cas, le fond des structures n’est pas complètement dégagé. C’est qui est illustré en figure 2.24.b : la totalité de la profondeur gravée n’est pas dégagée. Des résidus de silicium sous forme de *grass* sont observables (figure 2.24.c). On peut noter qu’il y a aussi de la sous-gravure sur cet échantillon.

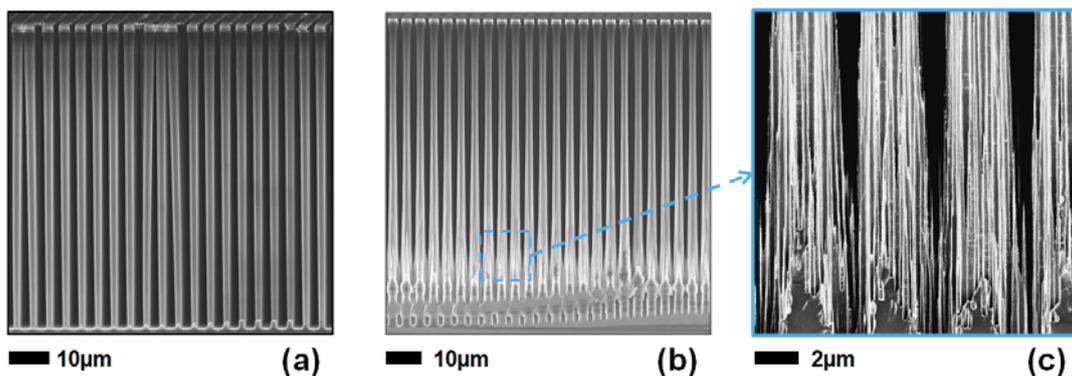


Figure 2.24 – Images MEB d’échantillons vus en coupe transversale. Les structures 4-3-1 ont été obtenues à l’aide de recettes dont les paramètres sont fixes au cours du temps.

(a) Profondeur gravée : $75\mu\text{m}$, $D_{\text{tête}}$: $2\mu\text{m}$, D_{pied} : $1,6\mu\text{m}$

(b) Profondeur gravée : $87\mu\text{m}$, $D_{\text{tête}}$: $2\mu\text{m}$, D_{min} : $1,8\mu\text{m}$

(c) Aiguilles en silicium encombrant le fond des structures présentées en (b)

Comme l’indique (Summanwar 2009), décomposer la recette en plusieurs blocs permet de prendre en compte les conséquences de l’augmentation de la surface d’interface entre le plasma et l’échantillon. Un exemple est donné en figure 2.25.

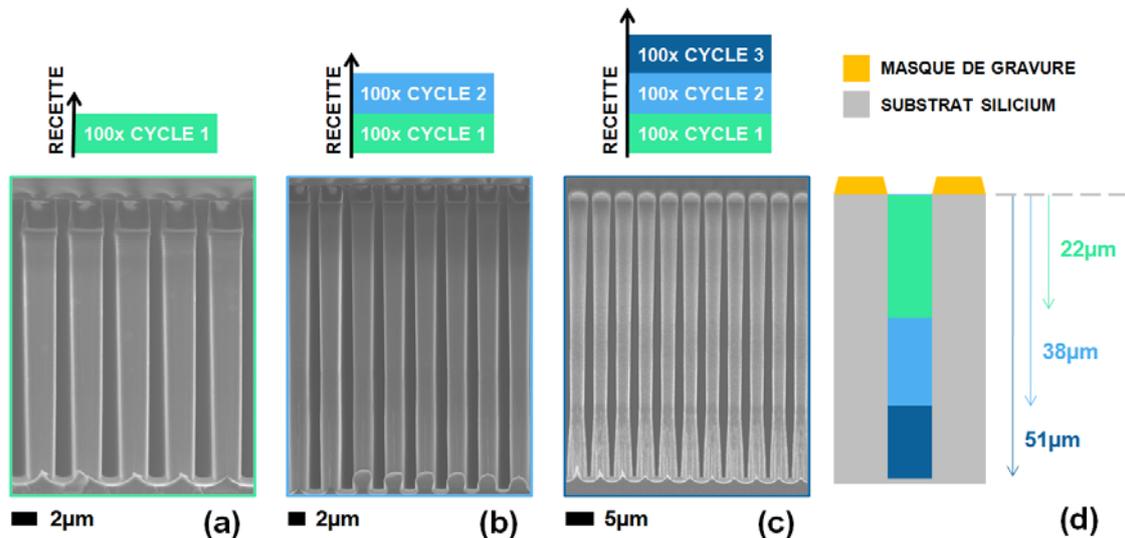


Figure 2.25 – Procédé de gravure en 3 blocs sur un motif 4-3-1

- (a) Image MEB d'un échantillon en vue transversale correspondant aux 100 premiers cycles de gravure
 (b) Image MEB d'un échantillon en vue transversale correspondant aux 200 premiers cycles de gravure
 (c) Image MEB d'un échantillon en vue transversale correspondant à l'intégralité du procédé de gravure
 (d) Vue schématique en coupe transversale des cavités gravées dans le silicium pour chacune des recettes

Ces différentes étapes de gravures correspondent aux paramètres donnés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Paramètres de gravure des échantillons présentés sur la figure 2.25

		Temps /s	Débit C_4F_8 /sccm	Débit SF_6 /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
Cycle 1	Passivation	1	280	10	1500	5
	Dépassivation	0,6	10	160	2000	130
	Gravure chimique	0,8	60	600	2500	20
Cycle 2	Passivation	1,2	280	10	1500	5
	Dépassivation	0,6	10	160	2000	150
	Gravure chimique	0,8	60	600	2200	20
Cycle 3	Passivation	1,5	280	10	1500	5
	Dépassivation	0,6	10	160	2000	170
	Gravure chimique	0,8	60	600	2000	20

Ces quatre paramètres seront identiques pour toutes les autres recettes :

Température refroidisseur : 0°C

Pression dans l'enceinte lors de l'étape de passivation : 100mTorr (13Pa)

Pression dans l'enceinte lors de l'étape de dépassivation : 30mTorr (4Pa)

Pression dans l'enceinte lors de l'étape de gravure chimique : 80mTorr (11Pa)

Ainsi, dans cette recette, il est question :

- **d'augmenter progressivement le temps de passivation** : il s'agit de protéger au mieux la surface déployée, et de laisser plus de temps au polymère de se déposer vu que la cavité devient de plus en plus étroite.

- **d'augmenter progressivement la puissance bias durant la dépassivation** : il s'agit de prendre en compte l'effet d'ombrage des structures sur l'efficacité du bombardement ionique pour retirer la couche de passivation.
- **de réduire la puissance plasma lors de la gravure chimique** : il s'agit ici d'améliorer la verticalité du profil de gravure en jouant sur la composition du plasma.

Tableau 2.3 : Dimensions des structures présentées sur la figure 2.25

	D_{min} / μm	Sous-gravure /Variation par rapport à $D_{tête}$	D_{pied} / μm	Sous-gravure /Variation par rapport à $D_{tête}$
fig. 2.25.a	2,6	-7%	2,6	-7%
fig. 2.25.b	2,4	-14%	2,5	-14%
fig. 2.25.c	2,3	-25%	3,2	+3%

On remarque ici l'équilibre entre les différents paramètres : la modification d'un de ces paramètres nécessite d'en modifier d'autres. D'ailleurs, comme le montre la figure 2.25.c, le profil n'est pas vraiment vertical une fois la recette terminée. La base des microstructures s'élargit un peu ; phénomène qui est peu perceptible sur les figures 2.25.a et 2.25.b. Les dimensions des microstructures renseignées dans le tableau 2.3 permettent d'éclairer la situation. La sous-gravure apparaît dès les premiers cycles de gravure. Cette sous-gravure augmente de façon assez logique avec le temps de gravure. On remarque ici pour le troisième échantillon que la base est plus large que la tête. Les valeurs des paramètres pour l'étape 3 nécessitent donc un léger affinement afin de gagner en verticalité.

2. 2. 4/ Verticalité des structures

En modifiant uniquement les paramètres de l'étape 3, le résultat final ne sera pas parfait : on constate avec le tableau 2.3 que la sous-gravure commence dès l'étape 1. Mais cela va permettre de comprendre comment le profil évolue en modifiant le temps de dépassivation. Le résultat est montré en figure 2.26 : la seule différence entre ces deux échantillons est le temps de dépassivation en cycle 3. Les autres paramètres de gravure restent identiques à ceux listés dans le tableau 2.3.

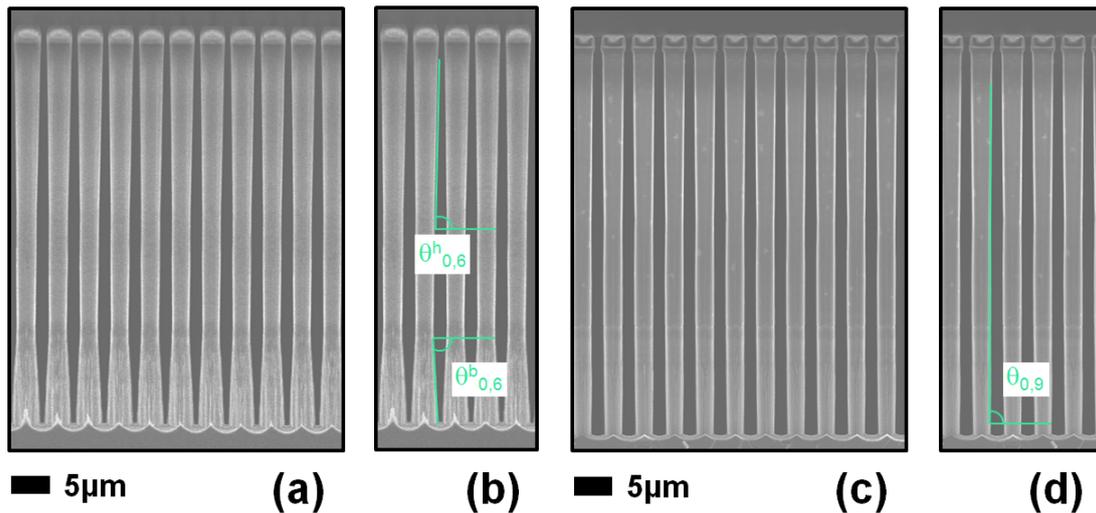


Figure 2.26 – Images MEB en vue transversales de microtubes 4-3-1
 (a) Recette de gravure avec un temps de dépassivation en cycle 3 de 0,6s
 (c) Recette de gravure avec un temps de dépassivation en cycle 3 de 0,9s
 (b)(d) Définition des angles rapportés dans le tableau 2.4

Tableau 2.4 : Mesure de l'inclinaison des microstructures avant et après la rectification du temps de dépassivation

$\theta_{0,6}^h$	$\theta_{0,6}^b$	$\theta_{0,9}$
$89,1 \pm 0,3^\circ$	$87 \pm 1^\circ$	$89,7 \pm 0,2^\circ$

Comme on l'observe en figure 2.26.a et 2.26.c, cette modification de recette permet d'avoir un profil plus linéaire. La sous-gravure persiste, dans le cas de l'échantillon représenté en figure 2.26.c, D_{pied} vaut $2,3\mu\text{m}$. Cependant, comme on peut le lire dans le tableau 2.4, l'inclinaison se rapproche de 90° , ce qui correspond à un profil **quasi-vertical**.

La profondeur est de $51\mu\text{m}$, ce qui donne un rapport d'aspect proche de 34:1. Si l'on calcule le gain 3D de ces structures, on trouve un chiffre légèrement inférieur à 40. On se rapproche donc tout doucement des gains obtenus par (Eustache et al. 2015) avec le procédé Bosch en deux étapes.

Pour aller plus loin, il va falloir gagner en profondeur et réduire la sous-gravure.

2. 2. 5/ Augmenter le rapport d'aspect de la technologie microtube

Un des premiers tests que l'on pourrait mener consisterait à ajouter un quatrième cycle de gravure. Cela permettrait d'agrandir la cavité dans le silicium et donc potentiellement augmenter le **rapport d'aspect**. La figure 2.27 présente l'échantillon qui s'est vu appliquer les conditions de gravures décrites dans le tableau 2.5.

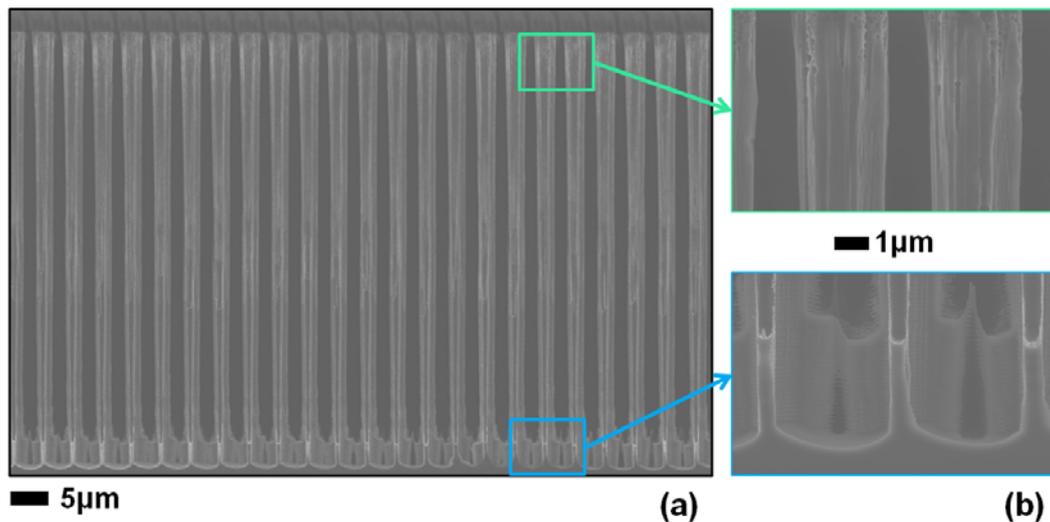


Figure 2.27 – Images MEB d'échantillons vue en coupe transversale
 (a) microtubes 4-3-1 obtenus avec la recette de gravure détaillée en tableau 2.5
 (b) détail sur la tête et le pied des microstructures

Tableau 2.5 : Paramètres de gravure de l'échantillon présenté sur la figure 2.27
 Recette de gravure : 100x cycle1, 100x cycle 2, 100x cycle3 et 100x cycle4

	Temps /s	Débit C_4F_8 /sccm	Débit SF_6 /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
Passivation	1,7	280	10	1500	5
Cycle4 Dépassivation	1,1	10	160	2000	170
Gravure chimique	0,8	60	600	1850	20

Les paramètres de ce cycle ont été fixés avec la logique présentée dans le paragraphe 2.2.3 : augmentation du temps de passivation, augmentation du temps de dépassivation, réduction de la puissance plasma pour la gravure chimique. Comme on le voit en figure 2.27, le résultat n'est pas satisfaisant : le fond des structures n'est pas dégagé et la sous-gravure est importante : $D_{tête}$ vaut $2,7\mu m$ et D_{min} , $2,2\mu m$. Cette stratégie n'est donc pas la bonne : la sous-gravure est déjà trop importante à la fin des 200 premiers cycles.

Sans modification sur ces cycles, il ne sera pas possible d'augmenter le rapport d'aspect des structures.

Comme indiqué dans le tableau 2.6, l'idée principale est d'augmenter le temps de passivation pour chacune des étapes afin de réduire la sous-gravure. Le temps de dépassivation est aussi augmenté en conséquence afin de bien dégager le fond de la cavité.

La figure 2.28 présente un échantillon obtenu après 100 cycles A, 150 cycles B et 100 cycles C.

Tableau 2.6 : Paramètres de gravure permettant de gagner en rapport d'aspect
 Les chiffres en gris correspondent aux paramètres de la recette précédente détaillée au tableau 2.2

		Temps /s	Débit C ₄ F ₈ /sccm	Débit SF ₆ /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
Cycle A	Passivation	[1] 1,3	280	10	1500	5
	Dépassivation	0,6	10	160	2000	130
	Gravure chimique	0,8	60	600	2500	20
CycleB	Passivation	[1,2] 1,6	280	10	1500	5
	Dépassivation	[0,6] 0,8	10	160	2000	150
	Gravure chimique	0,8	60	600	2200	20
CycleC	Passivation	[1,5] 1,9	280	10	1500	5
	Dépassivation	[0,6] 1	10	160	2000	170
	Gravure chimique	0,8	60	600	2000	20

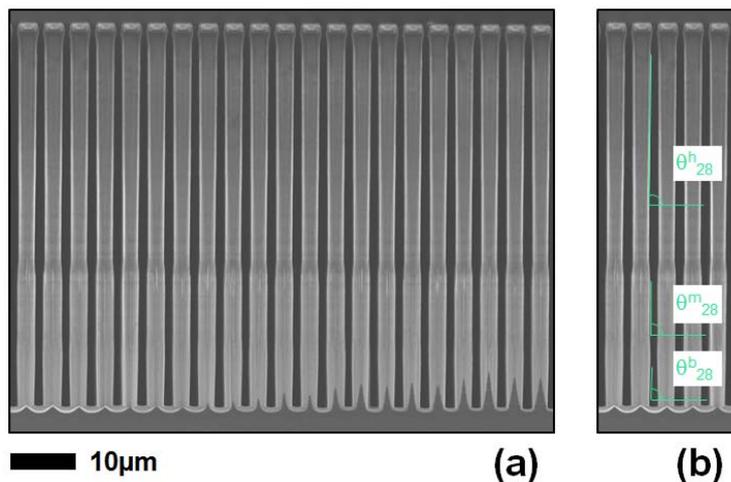


Figure 2.28 – Image MEB en vue transversale de microtubes 4-3-1
 (a) structures obtenues à partir de la recette présentée dans le tableau 2.6
 (b) définitions des angles d'inclinaison détaillés en tableau 2.7

Tableau 2.7 : Caractérisation de l'échantillon en figure 2.28

$D_{tête}$	D_{min}	$D_{piéd}$	Sélectivité	θ_{23}^h	θ_{23}^m	θ_{23}^b
2,9µm	2,6µm	2,8µm	1:30	$89,5 \pm 0,4^\circ$	$90 \pm 1^\circ$	$88 \pm 2^\circ$

On observe alors une verticalité à peu près équivalente à ce qui était obtenu avec rectification du temps de passivation (§2.2.4). La sous-gravure est réduite, ce qui permet de faire plus de cycles (ici 350 au lieu de 300 précédemment) et de graver plus profondément le silicium.

L'échantillon obtenu avec cette recette présente un gain 3D de 50. Le rapport d'aspect est de 45:1.

Des démarches similaires ont été adoptées pour le développement de structures à haut rapport d'aspect avec les motifs 6-5-2,4 et le motif double tube.

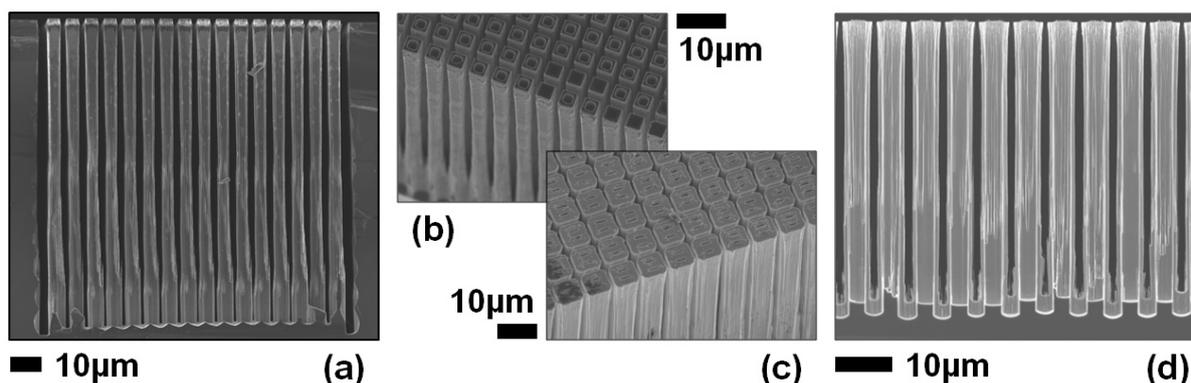


Figure 2.29 – Images MEB des microstructures présentant les rapports d'aspect les plus élevés obtenus pour chacun des motifs

Tubes 6-5-2,4 en vue transversale (a) et vue de haut en biais (b)

Double tubes en vue transversale (c) et vue de haut en biais (d)

Tableau 2.8 : Paramètres de gravure des échantillons présentés sur la figure 2.29

Double tubes : 150x cycle1, 150x cycle 2.1, 150x cycle 3		Temps /s	Débit C₄F₈ /sccm	Débit SF₆ /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
	Passivation	1	280	10	1500	5
Cycle 1	Dépassivation	0,6	10	160	2000	130
	Gravure chimique	0,8	60	600	2500	20
	Passivation	1,2	280	10	1500	5
Cycle 2.1	Dépassivation	0,6	10	160	2000	150
	Gravure chimique	0,8	60	600	2200	20
	Passivation	1,5	280	10	1500	5
Cycle 3	Dépassivation	0,9	10	160	2000	170
	Gravure chimique	0,8	60	600	2000	20
Tube 6-5-2,4 : 100x cycle1, 300x cycle 2.2, 200x cycle 3		Temps /s	Débit C₄F₈ /sccm	Débit SF₆ /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
	Passivation	1	280	10	1500	5
Cycle 1	Dépassivation	0,6	10	160	2000	130
	Gravure chimique	0,8	60	600	2500	20
	Passivation	1,4	280	10	1500	5
Cycle 2.2	Dépassivation	0,8	10	160	2000	150
	Gravure chimique	0,8	60	600	2200	20
	Passivation	1,5	280	10	1500	5
Cycle 3	Dépassivation	0,9	10	160	2000	170
	Gravure chimique	0,8	60	600	2000	20

Tableau 2.9 : Caractérisation des échantillons présentés en figure 2.29

	$D_{tête}$	D_{min}	D_{pied}	Profondeur moyenne	Gain 3D	Rapport d'aspect
Tubes 6-5-2,4 fig 2.29.a	4,2 μ m	3,6 μ m	5,8 μ m	109 μ m	70	Moyenne 60:1
Double tubes fig 2.29.d	5,1 μ m	4,2 μ m	4,8 μ m	57 μ m	45	Entre 20:1 et 30:1

Comme on peut le voir en figure 2.29.d, le fond des double-tubes est encore encombré. Afin d'avoir un rendu plus dégagé, un test a été mené avec un temps de dépassivation de 1,1s au lieu de 0,9 pour le cycle 3. Malheureusement, cette recette ne permet pas de préserver l'intégrité des structures comme le montre la figure 2.30.c. Des fissures apparaissent dans le silicium, ce qui fait perdre une partie de la surface que l'on cherche à développer avec cette structuration 3D.

Cette topologie de microstructures a pu tout de même être utilisée par (Létiche et al. 2016) afin de réaliser un empilement de couches de matériaux actifs constituant la base d'une microbatterie 3D Li-ion tout solide.

Concernant les tubes 6-5-2,4, l'utilisation de cette recette montre les limites du masque de gravure en résine. Comme le montre la figure 2.30.b, la couche de résine résiduelle après gravure démontre une épaisseur d'environ 100nm. Sur une épaisseur initiale de 3,5 μ m, la quantité de résine de masquage est donc très faible à ce stade. Afin de pouvoir continuer la gravure, un procédé avec une couche plus épaisse de résine a été développé. Malheureusement, des problèmes de stabilité du bâti de gravure n'ont pas permis de continuer à investiguer dans cette direction.

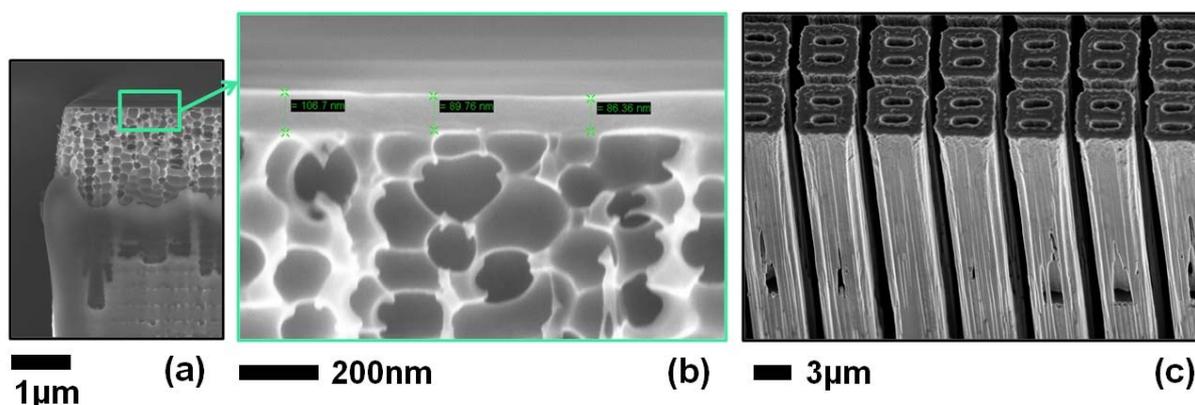


Figure 2.30 – Images MEB de microstructures aux limites du procédé
 (a) Vue transversale de l'échantillon présenté en figure 2.29.a, gros plan sur la tête
 (b) Gros plan sur la couche de résine résiduelle sur la tête de l'échantillon en (a)
 (c) Double-tubes recouverts d'une couche d'alumine ALD présentant des fissures dans leur paroi

Ces problèmes de stabilité ont par ailleurs affecté toutes les recettes sur le bâti Oxford où l'IEMN a malheureusement essuyé les plâtres d'un équipement non éprouvé par l'industrie lors de son achat et installation en 2014. A ce jour, les différents résultats présentés dans ce chapitre n'ont malheureusement pas pu être reproduits à l'aide du procédé Bosch en trois étapes. Les problèmes semblent s'être arrangés en 2018 suite à plusieurs maintenances du fabricant sur cet équipement.

2. 2. 6/ Gravures à l'échelle du substrat complet

Tous les tests présentés ici ont été réalisés sur des échantillons dont la surface est comprise entre 0,04 et 1cm². On est donc très loin de la taille d'un substrat 3 pouces présentant une surface de 58,1cm².

L'homogénéité du profil de gravure est une condition importante à vérifier afin de pouvoir réaliser des dispositifs à l'échelle d'un substrat complet. Des tests ont été menés sur des quarts de substrats puis sur des substrats complets pour les tubes 4-3-1 avec la recette présentée dans le tableau 2.6. Comme le montre la figure 2.31, une plaque complète contient alors 12 zones de microstructures chacune ayant une empreinte surfacique de 0,16cm². Le positionnement et la taille de ces zones a été choisi pour faciliter la phase de caractérisation des matériaux qui les recouvriront. Les variations du profil de gravure sont minimales et le gain est sensiblement uniforme.

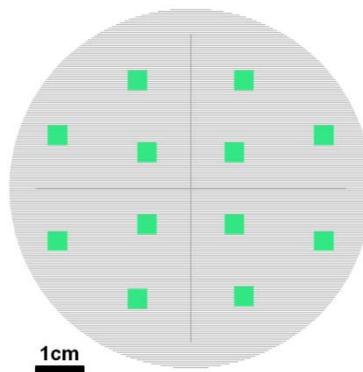


Figure 2.31 – Répartition des zones de microstructures (en vert) sur un substrat 3 pouces (en gris)

Ce résultat est plutôt étonnant.

Faisons l'hypothèse que les paramètres de gravure choisis permettent d'obtenir un gain de 40 sur les zones avec microstructures. Pour chacune des zones, la surface déployée est de $0,16 \times 40 = 6,4\text{cm}^2$.

Le substrat se composant de 12 zones, c'est donc une surface totale de 76,8cm² qui est déployée par ces microstructures.

La surface déployée par le substrat passe donc de 58,1cm² à 133cm² durant la phase de gravure. Cette augmentation de surface s'accompagne donc d'une évolution des interactions avec le plasma durant le procédé Bosch.

La génération d'un plasma uniforme et constant durant toute la recette paraît donc être un paramètre déterminant pour la bonne reproductibilité des résultats.

2.3 – Micro-usinage du silicium pour la fabrication d'une cathode à air

Il s'agit de se lancer dans le deuxième défi présenté en fin du chapitre 1 : le développement d'une cathode à air à partir d'un substrat silicium. Cette électrode devra permettre la diffusion du gaz, la collection des électrons et le contact avec l'électrolyte liquide.

2.3.1/ Motifs et lithographie

Afin de réaliser un tel objet, une gravure double face du substrat de silicium va être nécessaire, comme le représente la figure 2.32. D'un côté, des canaux vont permettre la diffusion de l'air dans la batterie. Ces canaux sont débouchant sur une cavité gravée de l'autre côté du substrat. Cette cavité permet le contact avec l'air et l'électrolyte.

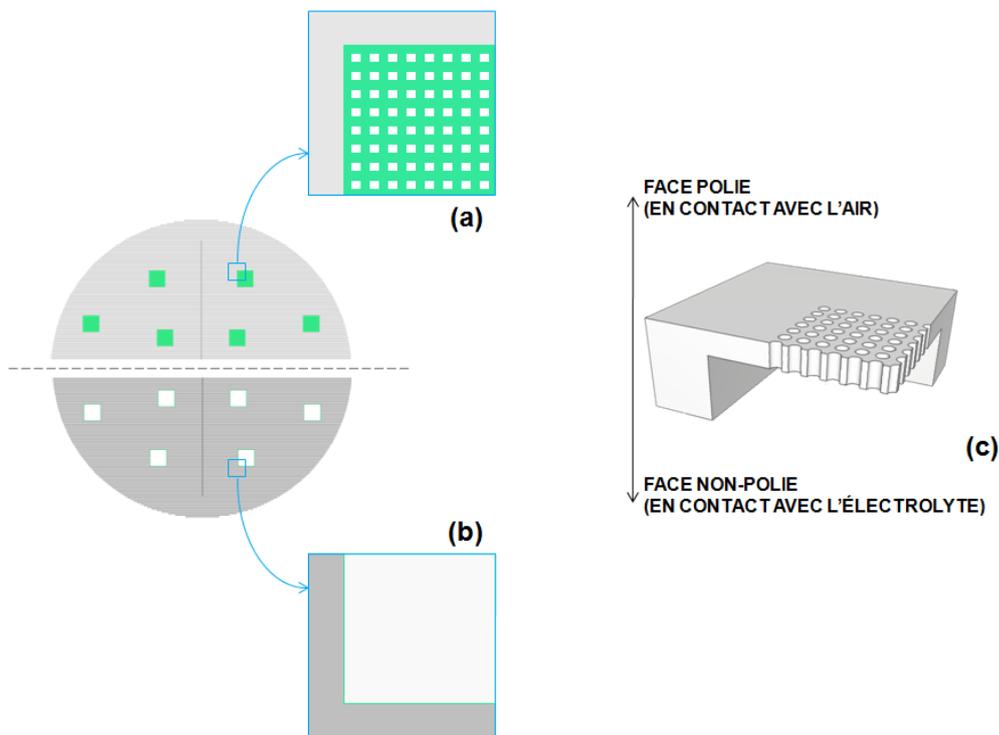


Figure 2.32 – Vue schématique de l'architecture de la cathode à air
(a) Vue de dessus de la face polie du substrat : les zones microstructurées sont composées de canaux
(b) Vue de dessus de la face non polie du substrat : des cavités sont dessinées face aux microcanaux
(c) Vue transversale en 3D du substrat une fois gravé

Les zones composées de canaux mesurent chacune 0,4cm par 0,4cm.

Chaque cavité présente des dimensions de 0,5cm par 0,5cm. Cette différence d'empreinte surfacique face avant/face arrière donne une marge très confortable par rapport aux éventuelles imprécisions d'alignement.

Afin d'étudier l'influence de la géométrie sur le fonctionnement de l'électrode à air, différentes géométries de motifs ont été dessinées sur une même plaque. Elles sont représentées sur la figure 2.33. Ainsi le substrat est divisé en quatre parties :

- Le premier quart est composé de motifs carrés, avec un ratio vide/matière égal à $4/9$. Ainsi si le côté du motif gravé a pour longueur x , l'écart entre deux motifs sera de $x/2$.

- Le deuxième quart est composé de motifs carrés, avec un ratio vide/matière égal à $1/9$. Ainsi si le côté du motif gravé a pour longueur x , l'écart entre deux motifs sera de $2x$.
- Le troisième quart est composé de motifs carrés, avec un ratio vide/matière égal à $1/4$. Ainsi si le côté du motif gravé a pour longueur x , l'écart entre deux motifs sera aussi x .
- Le dernier quart est composé de motifs circulaires, avec un ratio vide/matière égal à $\pi/12$. Ainsi si le motif gravé a pour diamètre x , l'écart entre deux motifs dans une direction sera aussi x alors que sur la direction orthogonale, il sera de $2x$.

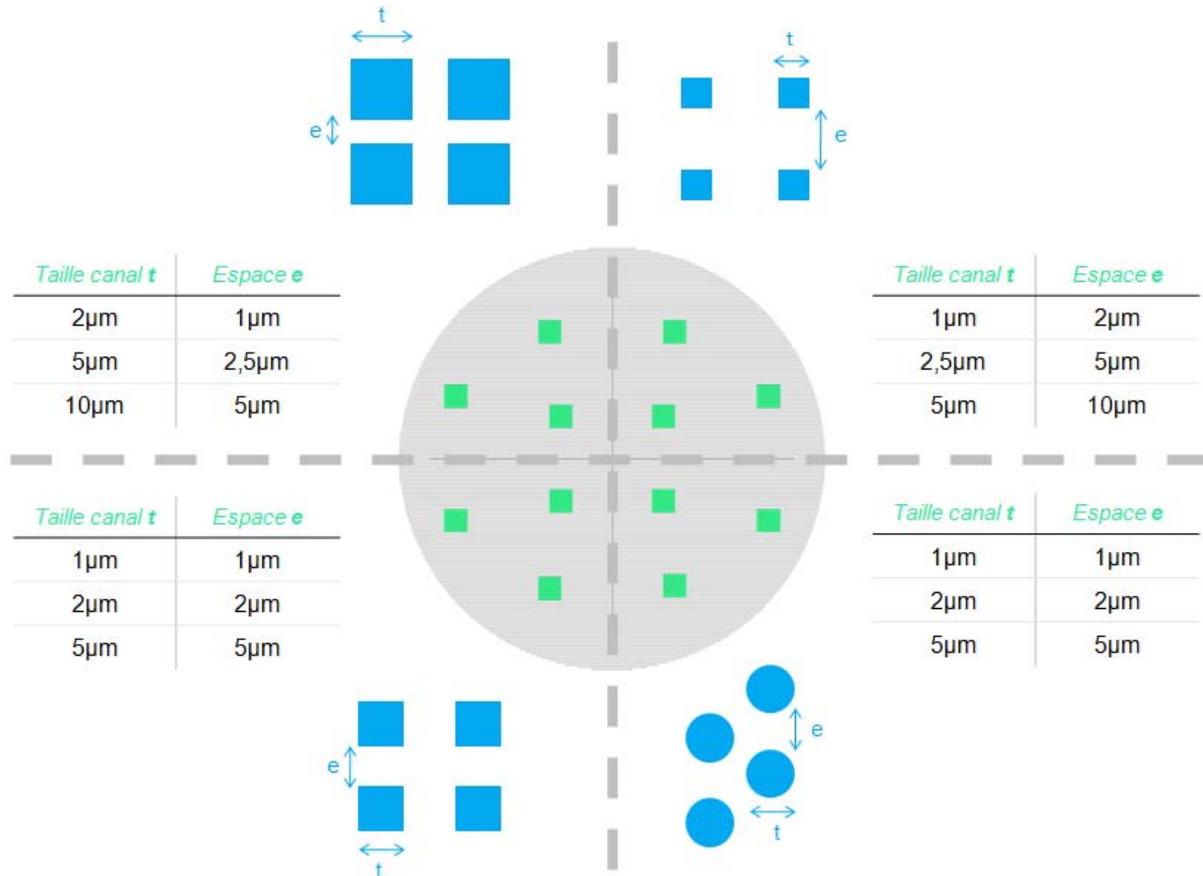
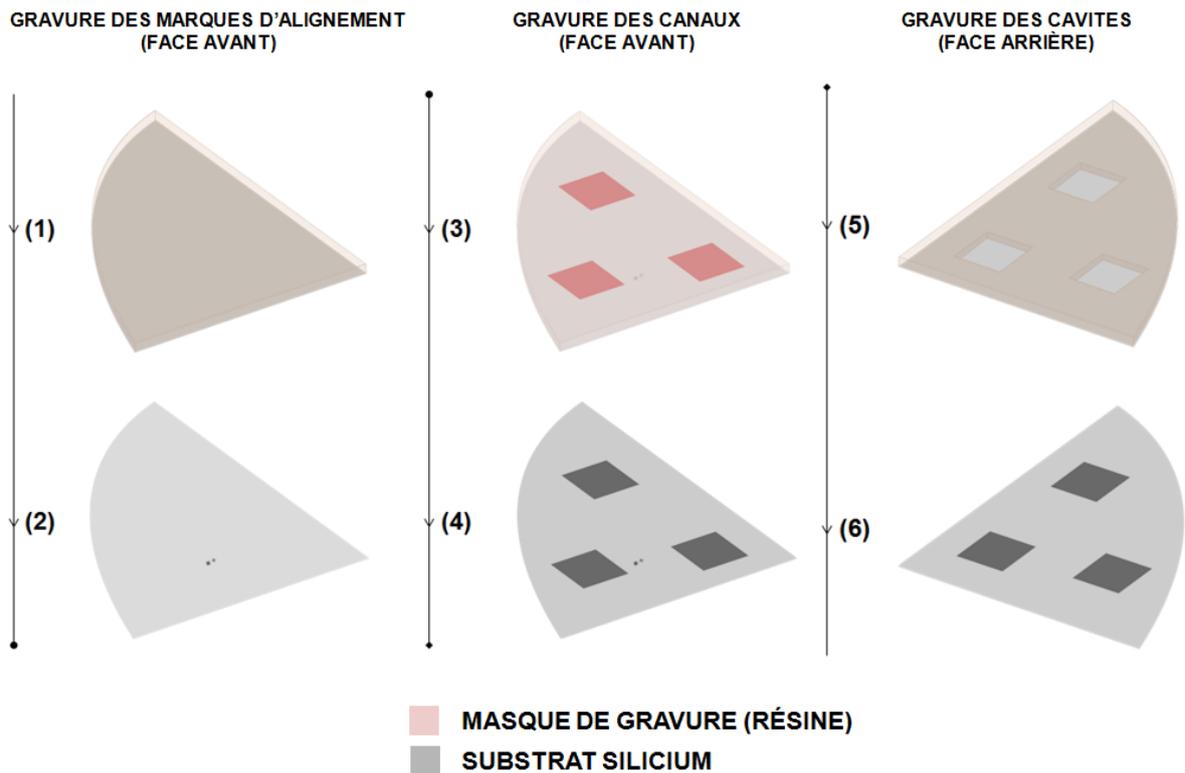


Figure 2.33 – Masque de gravure : présentation des différentes géométries de motifs sur un wafer de silicium (diamètre = 3 pouces)

Maintenant que le motif a bien été défini, il est temps de discuter du procédé de fabrication. Par un souci de simplification de représentation, les étapes ont été dessinées sur un quart de substrat en figure 2.34, mais il faut bien sûr s'imaginer chacune des étapes sur un substrat complet.



*Figure 2.34 – Procédé de fabrication de la cathode à air
Le substrat est représenté en vue transversale avec perspective.
(1) (3) (5) : Masque de résine obtenu par photolithographie
(2) (4) (6) : Gravure du substrat de silicium sur les deux faces
Les chiffres font référence à des passages du texte.*

La première étape consiste à réaliser les marques d'alignement. Comme leur nom l'indique, ces marques vont permettre d'avoir un point de repère pour les deux autres étapes de lithographie. Ainsi, on peut s'assurer que les canaux vont bien déboucher dans la cavité faite en face arrière.

Pour cela, une couche de résine négative est déposée par enduction centrifuge **(1)**. Après révélation, les marques sont réalisées à l'aide du procédé Bosch **(2)**.

Le positionnement des marques d'alignement est déterminé par la fenêtre de réglage laissée sur le masqueur-aligneur. Une profondeur de $5\mu\text{m}$ permet d'obtenir un motif qui sera visible sous la couche de résine positive déposée ensuite pour la lithographie des canaux **(3)**. Ce dépôt se fait aussi par enduction centrifuge. La profondeur de gravure des canaux **(4)** étant inférieure à $100\mu\text{m}$, une couche de résine présentant une épaisseur de $3,5\mu\text{m}$ suffira.

Une couche de résine positive est ensuite déposée face arrière toujours en enduction centrifuge **(5)**. Il est difficile d'avoir une mesure précise de l'épaisseur de résine, la face arrière n'étant pas polie. Des substrats avec les deux faces polies pourraient être utilisés dans de travaux ultérieurs afin de gagner en précision. Les paramètres sont définis pour avoir une couche épaisse de $8\mu\text{m}$ sur un substrat parfaitement plan. Sur une face non polie, l'épaisseur peut localement varier de manière significative.

Comme on peut le voir sur la figure **2.35**, l'épaisseur est comprise dans cette zone entre $4,5\mu\text{m}$ et $7,3\mu\text{m}$. Ce masque va permettre la gravure des cavités en face arrière : les paramètres de gravure

vont devoir donc être choisis pour obtenir une sélectivité compatible avec ce masque. On retiendra une valeur moyenne pour l'épaisseur de masque de $6\mu\text{m}$.

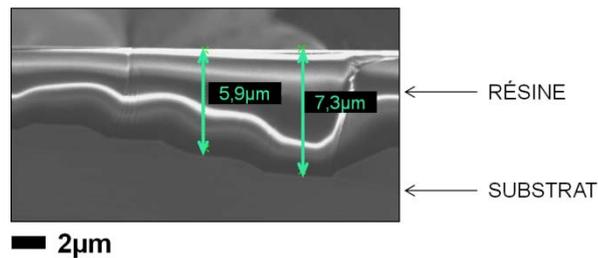


Figure 2.35 – Image MEB (après un test de gravure) d'une couche de résine déposée en face arrière non polie d'un substrat de silicium en vue transversale

Après alignement, la plaque est légèrement décapée par un plasma O_2 . Certains résidus de résine peuvent rester entraînant alors des phénomènes de micromasquage similaires à ceux présentés en figure 2.23.b. Les cavités sont ensuite gravées (6). Cette phase est assez délicate : la profondeur des canaux n'étant pas la même partout à cause de la variabilité des motifs sur la face avant, la profondeur de la cavité doit être variable pour permettre la libération des canaux sur un maximum de zones.

2. 3. 2/ Tests de gravure préliminaires

Avant de se lancer sur la gravure double face du substrat, des tests ont été menés sur chacune des étapes de gravure afin de minimiser les problèmes au moment de la fabrication des cathodes.

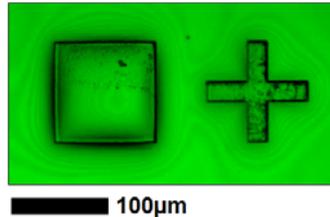


Figure 2.36 – Visibilité des marques d'alignement sous le masque de gravure des canaux, image obtenue au microscope optique

Le premier test concerne les **marques d'alignement**. La recette de gravure utilisée est celle développée par (Eustache et al. 2014) à partir du procédé Bosch en 2 étapes. L'application de 12 cycles passivation/gravure permet d'obtenir une profondeur de gravure d'environ $5\mu\text{m}$. Le carré obtenu présente des dimensions de $100\mu\text{m}$ par $100\mu\text{m}$. La croix d'alignement mesure aussi $100\mu\text{m}$ par $100\mu\text{m}$; ses branches ont chacune une largeur de $20\mu\text{m}$. Comme le montre la figure 2.36, ces marques sont bien visibles même si elles sont enfouies sous une couche de résine de $3,5\mu\text{m}$ d'épaisseur.

La gravure des **cavités** a ensuite été expérimentée.

La première chose à vérifier est l'absence de résidus de résine afin d'éviter tout phénomène de **micromasquage**. C'est chose faite après 30s d'exposition à un plasma O_2 à 100W (bâti Oxford Instruments). Ces réglages permettent d'obtenir un bombardement ionique : il n'est pas question ici de chercher à oxyder la surface.

Le second point concerne la **sélectivité**. Il va en effet falloir graver entre 300 et 350 micromètres de silicium pour libérer les canaux, le substrat ayant une épaisseur de 385 μm . Pour cela, la recette standard proposée par Oxford Instrument sur le bâti Estrelas a été adaptée.

Le tableau **2.10** présente les paramètres pour le procédé en 3 étapes utilisé. Le procédé de gravure est composé de 100 occurrences du cycle I. Le temps de gravure chimique était initialement de 5,8s. On obtient alors une sélectivité de 1:73. En supposant une vitesse de gravure de la résine constante tout au long du procédé, graver 350 μm de silicium requerrait théoriquement une couche de résine épaisse de 5 μm , ce qui laisse une faible marge de sécurité au vu des variations de l'épaisseur de résine. En passant à un temps de gravure chimique de 8,3s, on obtient une sélectivité de 1:90. Graver 350 μm de silicium requiert alors théoriquement une couche de résine épaisse de 3,9 μm , ce qui est acceptable. La vitesse de gravure est alors de 4,1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau 2.10 : Paramètres de gravure pour les cavités

	Temps /s	Débit C_4F_8 /sccm	Débit SF_6 /sccm	Puissance ICP /W	Puissance LF /W
Cycle I Passivation	3,5	150	10	1500	0
Dépassivation	1,5	10	150	1500	30
Gravure chimique	8,2	10	150	1500	10

Le rapport d'aspect étant ici faible et la verticalité n'étant pas un critère crucial, un seul jeu de paramètres sera utilisé : il n'est pas question comme dans le paragraphe §2.2.3 d'ajustements en fonction de la profondeur de gravure.

Tableau 2.11 : Paramètres de gravure pour les canaux

	Temps /s	Débit C_4F_8 /sccm	Débit SF_6 /sccm	Puissance ICP /W	Puissance HF /W
Cycle II Passivation	1,5	280	10	1500	5
Dépassivation	0,6	10	160	2000	130
Gravure chimique	0,8	60	600	2500	20

Enfin, le dernier aspect à étudier concerne la **gravure des canaux**. Pour cela, la recette composée de 300 occurrences du cycle II a été utilisée. Les paramètres sont listés en tableau **2.11**.

Comme on pouvait s'y attendre, le profil de gravure va dépendre de la géométrie du motif. Les observations sont consignées dans le tableau **2.12**.

La présence de fissures dans les parois de silicium a été le seul critère pris en compte pour cette étape de la gravure. Seuls deux des motifs sur les douze n'y répondent pas, ce qui est plutôt acceptable pour une plaque de développement. A priori, la verticalité imparfaite ne paraissait pas être un obstacle mais plutôt un avantage afin de ralentir l'évaporation de l'électrolyte.

Tableau 2.12 : Observations sur le profil de gravure des canaux

Forme	Dimension/ Période spatiale	Profondeur / μm	$D_{\text{tête}}$ / μm	D_{pied} / μm	Observations
□	1 μm / 1 μm	30	1,9	0,9	Fissuration des parois, rétrécissement à partir de la mi-hauteur
□	2 μm / 2 μm	43	3,1	1,7	Rétrécissement à partir de la mi-hauteur
□	5 μm / 5 μm	59	5	4,7	D_{max} compris entre 5,5 et 5,6 μm
□	2 μm / 1 μm	41	2,7	1,3	Rétrécissement à partir de la mi-hauteur
□	5 μm / 2,5 μm	58	5,6	4,4	D_{max} compris entre 5,9 et 6,0 μm
□	10 μm / 5 μm	72	9,8	10,5	/
○	1 μm / 1 μm	30	1,9	0,8	Fissuration très légère, rétrécissement à partir de la mi-hauteur
○	2 μm / 2 μm	40	2,8	1,7	Rétrécissement à partir de la mi-hauteur
○	5 μm / 5 μm	57	3-2,5	4-4,2	Sorte de goulot en tête de canal
□	1 μm / 2 μm	30	2,3	1	Rétrécissement à partir de la mi-hauteur
□	2,5 μm / 5 μm	48	2,1	1,7	/
□	5 μm / 10 μm	60	4,5	4,2	/

Ces premiers tests étant positifs, le procédé complet a été lancé sur un substrat.

2. 3. 3/ Gravure double face

La gravure double face est réalisée en suivant les étapes décrites en figure 2.34.

La dernière étape de gravure est délicate à ce stade du développement : les canaux n'ont pas tous la même profondeur. Le temps de gravure associé à une profondeur de cavité permettant de les libérer ne sera donc pas le même pour toutes les zones.

Malgré tout, ces différentes profondeurs de cavités sont obtenues pour une même plaque. L'inhomogénéité du plasma est exclue : comment expliquer ce phénomène ?

La gravure étant traversante, le substrat de silicium est collé sur un autre substrat de silicium préalablement recouvert par une couche d'oxyde thermique. Ce collage est réalisé à l'aide d'une graisse en perfluoropolyéther (lubrifiant Fomblin de Solvay). Cette graisse résiste bien à l'environnement chimique comme aux températures de travail typiques du procédé Bosch. Elle permet aussi une bonne conduction thermique, ce qui est nécessaire pour la préservation du masque.

Afin de libérer les canaux, il faudra environ 400 occurrences du cycle I décrit dans le tableau 2.10. Après 300 cycles, des observations au microscope optique sont faites tous les 20 voire 10 cycles. L'idée est de contrôler à l'œil la libération des canaux et de trouver un bon équilibre entre protection des canaux les plus profonds et libération des canaux les moins profonds. Les plus profonds étant libérés en premier, la gravure pour libérer les moins profonds peut les attaquer.

L'hypothèse permettant d'expliquer la bonne tenue des canaux les plus profonds face à la gravure est la suivante : la graisse utilisée pour le collage va remonter par capillarité et protéger les canaux du plasma fluoré. Cet effet est cependant difficile à contrôler, rendant le résultat de la gravure peu reproductible. Sur certaines plaques, l'intégralité des échantillons seront fonctionnels, tandis que sur d'autres, ce chiffre ne dépassera pas la moitié. Cet effet sera minimisé dès lors que les motifs des canaux seront figés. Ces développements technologiques avec une grande variation des motifs sont nécessaires afin de chiffrer les performances des cathodes à air en fonction de la géométrie des canaux/cavités.

Une fois le procédé terminé, et les plaques nettoyées des restes de résine et de graisse, on obtient le profil de gravure présenté en figure 2.37.

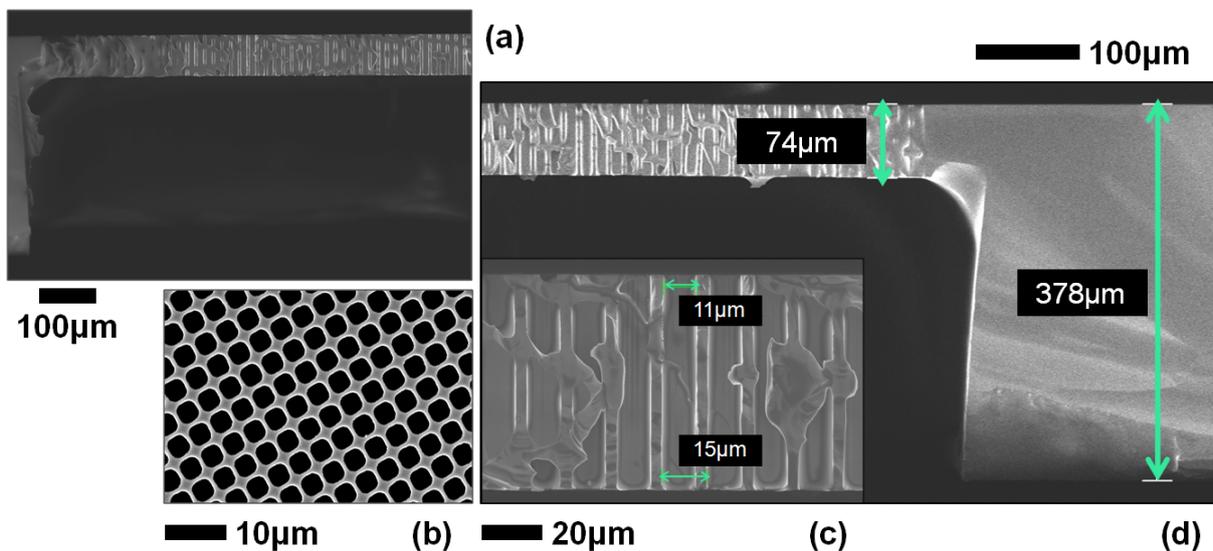


Figure 2.37 – Images MEB de microstructures pour cathode à air obtenue par gravure double face d'un substrat silicium

- (a) Vue transversale, extrémité gauche
- (b) Vue de haut, face polie
- (c) Vue transversale, gros plan sur les canaux
- (d) Vue transversale, extrémité droite

Le profil ne paraît pas net sur les images MEB, le clivage étant très compliqué tant l'épaisseur de la cathode est faible et le réseau de microstructures dense. Néanmoins, la structure obtenue semble tout à fait convenable pour l'objectif visé.

2.4 – Conclusion

Ainsi, les réflexions et expérimentations présentées dans ce chapitre ont permis de mener à la conception du système présenté en figure 2.38. On commence d’ores et déjà à entrevoir le rôle qu’auront ces structures dans la microbatterie, les dépôts et caractérisations des matériaux et des structures étant la prochaine étape.

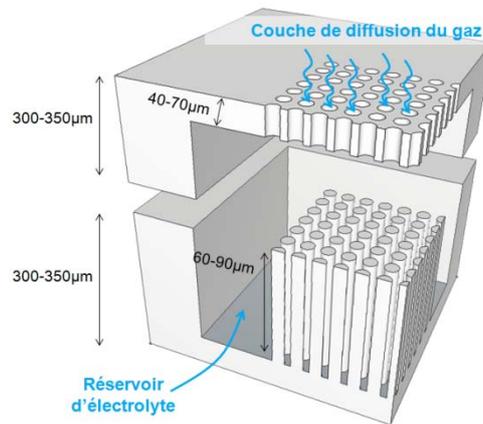


Figure 2.38 – Vue schématique du squelette 3D de la microbatterie métal-air

En ce qui concerne les microstructures pour **l’anode**, ces travaux de thèse ont permis d’étudier la gravure de nouveaux motifs. Des améliorations du gain 3D et du rapport d’aspect notables ont pu être obtenues : des progrès sont toutefois toujours possibles en jouant avec les tendances dégagées constatées lors de la recherche des paramètres de gravure idéaux. L’instabilité du bâti de gravure n’a cependant pas permis de reproduire ces résultats.

En ce qui concerne les microstructures pour **la cathode**, ces travaux de thèse apportent la conception et la réalisation d’un nouvel objet. D’apparence, l’architecture est comparable à celle d’une cathode à base de carbone classique, ce qui laisse penser un fonctionnement similaire. Un motif identique sur toute la plaque pour les canaux permettrait une gravure uniforme, et surtout la définition d’un procédé standard et reproductible.

Bibliographie

- Bean, 1978, Anisotropic etching of silicon, IEEE Transactions on Electron Devices** 25 (10): 1185-93
- Coburn et Winters, 1979, Plasma etching—A discussion of mechanisms, Journal of Vacuum Science and Technology** 16 (2): 391-403
- Eustache, 2016, Microsystèmes de stockage de l'énergie sur substrat 3D, Université de Nantes**
- Eustache, Douard, Retoux, Lethien et Brousse, 2015, MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes, Advanced Energy Materials** 5 (18): 1500680
- Eustache, Tilmant, Morgenroth, Roussel, Patriarche, Troadec, Rolland, Brousse et Lethien, 2014, Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase TiO₂ as a Negative Electrode for a 3D Litium-Ion Microbattery, Advanced Energy Materials** 4 (8): 1301612
- Hynes, Ashraf, Bhardwaj, Hopkins, Johnston et Shepherd, 1999, Recent Advances in Silicon Etching for MEMS Using the ASETM Process, Sensors and Actuators A: Physical** 74 (1-3): 13-17
- Kleimann, Linnros et Juhasz, 2001, Formation of three-dimensional microstructures by electrochemical etching of silicon, Applied Physics Letters** 79 (11): 1727-29
- Kleimann, Linnros et Petersson, 2000, Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching, Materials Science and Engineering: B** 69-70 (jan.): 29-33
- Laermer et Schilp, 1996, Method of anisotropically etching silicon, US5501893**
- Laermer et Schilp, 2003, Method of anisotropic etching of silicon, US6531068**
- Lehmann et Föll, 1990, Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in N-Type Silicon, Journal of The Electrochemical Society** 137 (2): 653-59
- Leopold, Kremin, Ulbrich, Krischok et Hoffmann, 2011, Formation of silicon grass: nanomasking by carbon clusters in cyclic deep reactive ion etching, Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena** 29 (1): 011002
- Lethien, Tilmant, Eustache, Rolland et Brousse, 2017, Substrat microstructure, EP3055249B1**
- Létiche, Eustache, Freixas, Demortière, De Andrade, Morgenroth, Tilmant, Vaurette, Troadec, Roussel, Brousse et Lethien, 2016, Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery, Advanced Energy Materials** 7 (2): 1601402
- Sainiemi, 2009, Cryogenic deep reactive ion etching of silicon micro and nanostructures, Aalto University**
- Summanwar, 2009, Gravure profonde du silicium par procédés plasma de haute densité, ESIEE**

Chapitre 3 : Matériaux pour l'anode

Le procédé de gravure des microstructures étant maintenant maîtrisé, il est temps de s'intéresser aux diverses techniques permettant un dépôt de matériaux compatible avec une microstructuration de la surface. Ce troisième chapitre va se consacrer aux matériaux constitutifs de l'anode.

3.1 – Méthodes de dépôt conforme des matériaux

Comme évoqué dans le premier chapitre, afin de pouvoir réaliser des microbatteries à l'échelle du substrat, deux critères importants sont à considérer : l'uniformité et la conformité. On qualifie un dépôt d'**uniforme** dans le cas où il sera identique à lui-même sur toute la surface de l'échantillon. On qualifie un dépôt de **conforme** dans le cas où il épousera la géométrie du substrat (figure 3.1).



*Figure 3.1 – Morphologie de dépôts sur des échantillons en vue transversale
(a) dépôt non uniforme
(b) dépôt uniforme mais non conforme
(c) dépôt uniforme et conforme*

La mesure de l'épaisseur de la couche en différents points répartis sur toute la surface va donner une évaluation de l'uniformité. La comparaison de l'épaisseur de couche entre les creux et les pics du profil de l'échantillon permettra d'évaluer la conformité. L'objectif ici n'est pas purement esthétique : il s'agit d'accéder à l'intégralité de la surface déployée par les microstructures pour mettre en forme l'anode métallique.

Les technologies de dépôt physique en phase vapeur (PVD), comme leur nom l'indique, vont reposer sur des mécanismes physiques. Afin de réaliser ces dépôts, deux techniques ont été principalement utilisées : la pulvérisation cathodique et l'évaporation.

La **pulvérisation cathodique** est un procédé réalisé sous vide dans un réacteur plasma. Le substrat est mis en face d'une cible qui sera pulvérisée par ce plasma. Les éléments éjectés de la cible vont alors se déposer sur le substrat pour former la couche mince. Si le matériau déposé est le produit d'une réaction entre le gaz et le matériau de la cible, on parle alors de pulvérisation réactive.

L'**évaporation** est aussi un procédé sous vide. Le substrat est cette fois-ci mis en face d'un creuset contenant le matériau que l'on souhaite déposer. La matière va être alors vaporisée par un apport de chaleur : le creuset peut être chauffé par une résistance, la matière elle-même peut être exposée à un faisceau d'électrons. Cette vapeur va ensuite se condenser notamment sur l'échantillon pour former la couche mince. Là encore, des réactions peuvent se produire avec les gaz présents dans l'enceinte.

Dans les deux cas, le dépôt ne sera pas conforme sur des substrats présentant des cavités à fort rapport d'aspect. En effet, ces procédés étant directs, le dépôt n'arrivera pas à épouser

correctement le relief. Ces méthodes sont donc utilisées pour la préparation d'échantillons ayant une topologie plane. Ce type d'échantillon est utilisé pour faire des tests lors du développement de procédés, les échantillons avec une topologie 3D demandant plus d'effort lors de leur fabrication.

Ces techniques sous vide sont complétées par les technologies de **dépôt chimique en phase vapeur** (CVD). Dans ce cas, les réactifs, sous forme gazeuse, vont réagir à la surface de l'échantillon pour y former un dépôt. On distingue le dépôt assisté par plasma (PECVD), où la présence d'espèces réactives permet de réduire la température du procédé, et le dépôt en basse pression (LPCVD), où l'uniformité est améliorée par la limitation de la cinétique de réaction. En règle générale, ces procédés permettent d'obtenir des dépôts conformes dès lors que le substrat présente de faibles rapports d'aspect. Un autre procédé sous vide est plus adapté pour les géométries d'échantillons complexes : le **dépôt par couche atomique** (ALD). Ici, l'échantillon est exposé de façon cyclique à différents précurseurs gazeux. Ces précurseurs gazeux vont être adsorbés à la surface de l'échantillon et vont ensuite réagir entre eux pour donner le matériau constituant de la couche mince. Les autres produits de réaction vont être purgés.

Un dernier procédé sera évoqué ici : le **dépôt électrolytique** ou électrochimique. Au contraire de toutes les techniques mentionnées jusqu'à présent, ce procédé ne se fait pas sous vide mais à pression ambiante. Le substrat où l'on souhaite faire le dépôt est alors immergé dans une solution électrolytique. Les ions vont être réduits ou oxydés pour former le matériau constitutif du dépôt. Il est possible d'obtenir des couches minces conformes par ce biais.

Certains siliciums sont suffisamment conducteurs du fait de leur dopage pour jouer le rôle de couche d'accroche lors d'un dépôt électrolytique. Ce n'est pas le cas du silicium utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse. L'ALD va donc dans un premier temps permettre de déposer une couche conductrice, qui pourra ensuite être utilisée couche d'accroche pour l'ajout d'autres matériaux par dépôt électrolytique.

3. 1. 1/ Dépôt par couche atomique

De façon assez similaire au procédé Bosch, le dépôt par couche atomique est une méthode cyclique. Un cycle est composé d'une séquence de quatre étapes. Le protocole du dépôt d'une couche d'alumine va être prise en exemple (figure 3.2).

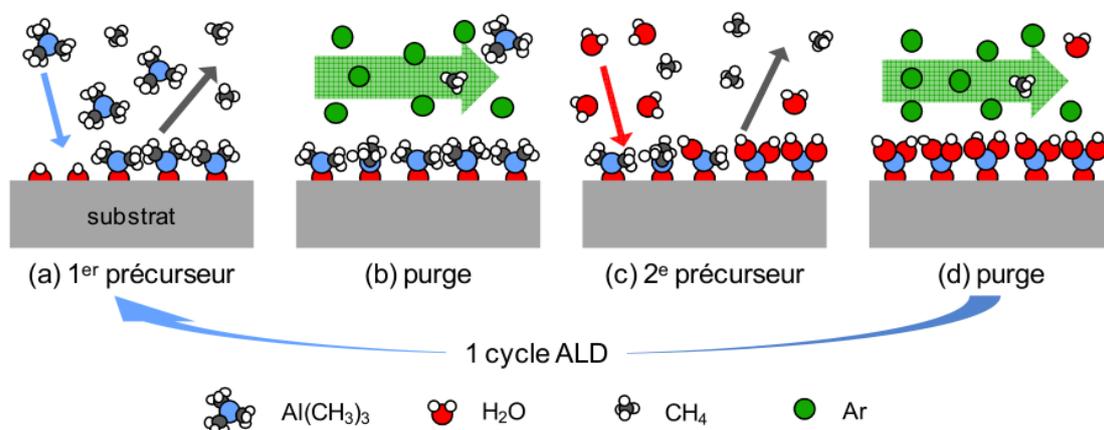


Figure 3.2 – Représentation d'un cycle ALD sur un substrat en vue transversale d'après (Eustache 2016)

Comme le montre la figure **3.2.a**, l'échantillon est tout d'abord soumis à une atmosphère saturée par un premier précurseur gazeux : ici le triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ abrégé TMA). Une monocouche de molécules va recouvrir la surface du substrat par chimisorption. Cet effet est rendu possible par la présence d'une couche d'oxyde natif sur le silicium : des liaisons hydrogène pendantes vont jouer le rôle de site actif pour l'accroche du précurseur. Une fois que tous ces sites actifs sont occupés, la réaction s'arrête. Un gaz inerte va alors permettre la purge des précurseurs restants et des produits volatils de la réaction (**3.2.b**). Le deuxième précurseur est ensuite introduit dans l'enceinte : il s'agit ici de vapeur d'eau. Il va réagir avec la monocouche du précédent précurseur pour donner une couche mince d'alumine (**3.2.c**). Cette réaction, tout comme la précédente, est **autolimitante** : une fois que toutes les molécules adsorbées à la surface de l'échantillon ont réagi, il n'y a plus de transformation possible. C'est ce qui permet, à la différence de la CVD conventionnelle d'avoir une couche mince conforme. La vitesse de dépôt étant théoriquement constante sur toute la surface, l'épaisseur sera la même partout. Cela demande toutefois de prendre le temps de trouver les bons temps d'exposition au précurseur afin de s'assurer de la saturation de l'ensemble des sites actifs de la surface de l'échantillon. Enfin, la purge permet à nouveau de se débarrasser des espèces chimiques restantes (**3.2.d**). La surface apparente de l'échantillon est à nouveau recouverte de liaisons OH pendantes, le cycle ALD peut donc se refaire sans problème.

Dans la microbatterie, cette couche d'alumine servira d'isolant entre le substrat silicium et le collecteur de courant. Un collecteur de courant en platine sera déposé de la même façon. La réaction fait alors intervenir les deux précurseurs suivants : le (triméthyl)méthylcyclopentadiényle de platine $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$ et l'eau. Le réservoir du premier précurseur est chauffé à 54°C afin de maximiser l'arrivée de gaz dans le réacteur. Le réservoir d'eau lui n'a pas besoin d'être monté en température, la pression de vapeur saturante étant suffisamment élevée dans les conditions choisies pour le procédé. C'est le cas aussi du réservoir de TMA utilisé pour le dépôt d'alumine.

Ces deux procédés ont été mis au point à l'IEMN sur un bâti Beneq TFS220. Le platine est à ce jour le seul dépôt métallique maîtrisé. Cette thèse n'a pas pour objet d'en développer d'autres, c'est la raison pour laquelle ce matériau a été utilisé pour constituer le collecteur de courant. Dans l'optique d'un développement à plus grande échelle, d'autres matériaux pourront bien sûr être envisagés s'ils présentent une conductivité adéquate et une formulation ALD adaptée. Par adaptée, il faut entendre :

- Une température de procédé compatible : certains dépôts nécessitent le chauffage du réacteur. Cela peut parfois être impossible sans détériorer les matériaux déjà présents sur le substrat.
- Un temps de procédé acceptable : le mode opératoire utilisé pour le dépôt d'alumine présente une vitesse de dépôt de $0,11\text{nm/cycle}$, celui utilisé pour le dépôt de platine $0,05\text{nm/cycle}$. Cela peut paraître très lent, mais vu que l'épaisseur que l'on cherche à obtenir est elle-même faible (à savoir environ 70nm pour la couche d'alumine et 30nm pour la couche de platine), la durée du dépôt est de l'ordre de l'heure.

3. 1. 2/ Dépôt électrolytique

Comme expliqué dans la littérature ([Schlesinger 2004](#)), cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques (notamment l'or, l'argent, le chrome, le cuivre, le nickel, l'étain et le zinc) sur un autre métal et ainsi modifier les propriétés de surface ou changer son aspect visuel. Pour

cela, on met en place alors une cellule électrochimique où le substrat va prendre la place de la **cathode**. La figure 3.3 illustre ce concept.

Le dépôt se fait dans un **bain de dépôt** (ou solution électrolytique) contenant des cations métalliques. Un générateur électrique est placé à l'extérieur de la cellule, permettant d'imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes. Le substrat joue ici le rôle de cathode, attirant à lui les électrons. Les cations en solution vont alors migrer pour y subir une réduction (dans le cas d'un dépôt de métal). Le dépôt métallique va donc être la résultante de l'accumulation de ces ions métalliques à la surface de l'échantillon à recouvrir. Des additifs peuvent être ajoutés au bain, souvent dans une optique de jouer sur l'état de surface du dépôt final.

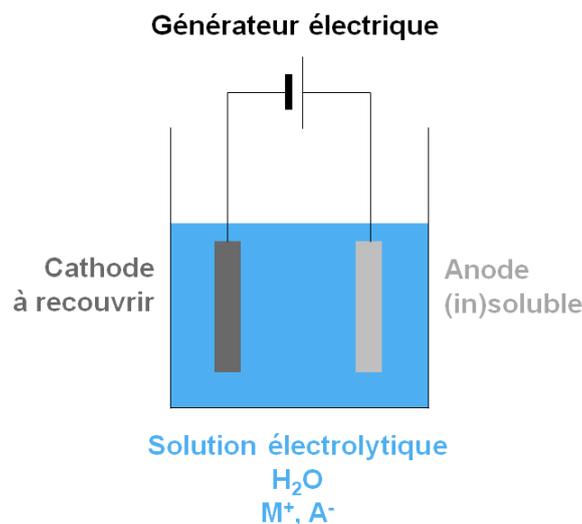


Figure 3.3 – Représentation schématique d'un dispositif pour dépôt électrolytique, d'après (Schlesinger 2004)

En ce qui concerne l'**anode**, une question se pose : l'utilisation (ou non) d'une **électrode soluble**.

Par soluble, il faut comprendre une anode composée du métal que l'on cherche à déposer. Ainsi, la réaction inverse de celle qui se produit à la cathode se produit à l'anode : le métal est oxydé sous forme d'ions métalliques permettant ainsi de régénérer la solution en ions. Cette régénération n'est effective que si l'**efficacité coulombique** de la réaction à l'anode est comparable à celle de la cathode. L'efficacité coulombique désigne la proportion de courant débité par le générateur électrique permettant effectivement de réaliser le dépôt. A priori, on va chercher à obtenir une efficacité coulombique à la cathode la plus grande possible, réduisant le plus possible la quantité de charges perdues dans des réactions parasites. Si l'efficacité coulombique des deux électrodes est comparable, les ions consommés par la réaction se tenant à la cathode seront globalement compensés par les ions libérés par la réaction à l'anode. Dans le cas contraire, la concentration ionique et le pH du milieu électrolytique peuvent varier durant la réaction.

L'utilisation d'une électrode soluble n'est pas toujours possible : certains bains électrolytiques sont corrosifs pour le métal que l'on cherche à déposer. L'anode va alors se dissoudre, qu'un courant soit appliqué ou non. Dans ce cas, on va préférer utiliser une électrode composée d'un matériau inerte pour la réaction choisie. La composition du bain doit alors être ajustée régulièrement.

D'autres paramètres sont à considérer :

- **L'homogénéité** de la composition chimique de la solution : elle va notamment être améliorée par agitation mécanique du milieu électrolytique. Des solutions de filtrage des particules en suspension peuvent aussi être mises en place.
- La nature des matériaux composant la cuve recevant la cellule électrochimique : les matériaux se doivent d'être inertes afin d'éviter toute interférence avec la réaction de dépôt.
- La composition du matériau d'anode : des alliages facilitent parfois la réaction.
- Le contrôle de la **température** du bain.

L'**épaisseur du dépôt** va être corrélée à la quantité de charges électriques qui arrivent au niveau de la cathode. Très concrètement, cela va donc être lié à l'intensité du courant débitée par le générateur électrique et au temps de dépôt.

Dans l'idéal, l'intensité à appliquer devrait être la plus grande possible, dans la limite de ce que l'installation électrique peut supporter. La situation n'est malheureusement pas si simple : il existe un effet dit de *throwing power*, que l'on pourrait traduire par pouvoir de pénétration. Cet effet quantifie le seuil d'intensité au-delà duquel l'ion métallique qui est « déposé » lors de la réaction de réduction à la cathode n'est pas remplacé suffisamment rapidement. Cela peut perturber localement la répartition de la densité de courant dans le bain électrolytique, et par conséquent, l'homogénéité du dépôt.

Un autre paramètre va jouer sur la densité de courant : la **géométrie du substrat**. En effet, en courant continu, le dépôt sera souvent plus épais sur les parties en relief alors qu'il sera plus fin dans les creux du substrat. Cela est dû à la répartition des lignes du champ électrique qui va avoir un impact direct sur la densité de courant.

Cet effet de concentration des lignes de champ avec la géométrie peut aussi expliquer la morphologie de certains dépôts. La croissance d'un dépôt par électrochimie se fait le plus souvent par nucléation : des îlots de matière vont commencer à se former sur le substrat, îlots qui vont peu à peu se rejoindre pour former un film continu. Les lignes de champ ayant tendance à être plus nombreuses sur les aspérités du substrat, un fort courant va favoriser la croissance du matériau sur ces îlots de matière, et donc aboutir à un dépôt inhomogène.

La combinaison de ces deux effets limites (pouvoir de pénétration et aspérités géométriques) peut donner lieu à ce que l'on appelle des « dépôts brûlés ». La concentration de lignes de champ électrique peut donner lieu à un pic local de consommation d'ions métalliques. Le « seuil de remplacement » des ions va alors être dépassé : la réaction de génération de dihydrogène va alors rentrer en compétition avec la réaction de réduction des ions métalliques. Cela va engendrer une forte hausse de pH. En milieu basique, des hydroxydes métalliques peuvent précipiter et donner une morphologie particulière au dépôt : couleur foncée et surface irrégulière.

La méthode des **courants pulsés** est une technique permettant, entre autre, de lisser les dépôts obtenus par électrochimie ou de s'adapter à la géométrie du substrat. Cette technique permet de disposer de paramètres supplémentaires afin d'avoir un contrôle plus fin de la morphologie du dépôt. Comme son nom l'indique, ce mode repose non pas sur l'application d'un courant continu (ou d'une tension continue) mais l'utilisation de pulses de courant (ou de tension) comme le présente la figure 3.4.

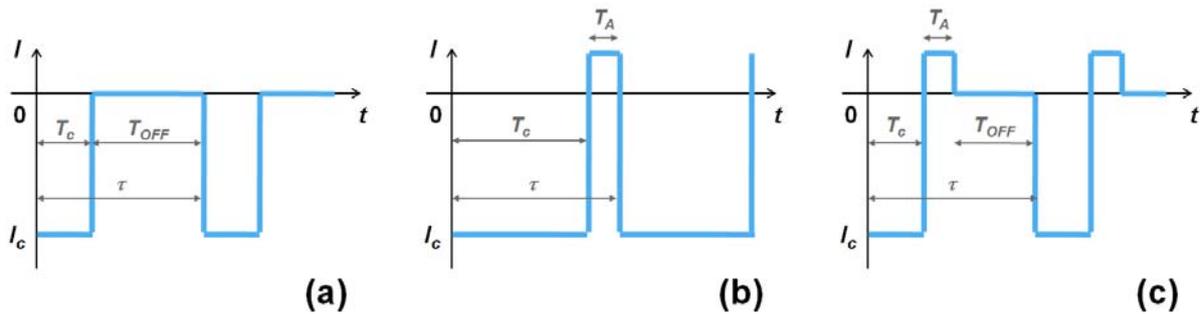


Figure 3.4 – Régimes usuels pour un dépôt par courants pulsés d'après (Nguyen 1998)

Le premier cas (3.4.a) correspond à des pulses de courant cathodique de durée T_C : il s'agit d'introduire un temps de pause T_{OFF} entre les différents pulses. Dans le deuxième cas (3.4.b), les pulses de courant cathodique alternent avec des pulses de courant anodique de durée T_A : la polarisation de la cellule électrochimique est inversée durant ce temps T_A . Enfin, le dernier cas (3.4.c) présente un intermédiaire entre les deux cas précédents : le pulse de courant cathodique est suivi par un pulse de courant anodique puis par un temps de relaxation.

D'autres formes de pulses peuvent tout à fait être appliquées, (Pearson et al. 1991) expliquent qu'il devient alors vite compliqué de comprendre le lien de causalité entre la forme choisie et les propriétés du dépôt. Il faut aussi garder à l'esprit que plus la forme du pulse de courant sera complexe, plus il sera difficile de le transférer à échelle industrielle. L'intérêt d'un pulse de courant de forme carrée réside dans la facilité de mise en place avec une installation électronique. Les paramètres principaux vont être la fréquence (τ^{-1}), le rapport cyclique (le rapport entre la durée du pulse de courant et la période) et la valeur de la densité moyenne de courant.

Comment régler le profil de courant ? Comme l'explique (Nguyen 1998), le temps de pause T_{OFF} permet la relaxation de phénomènes se produisant lorsque l'on ne se trouve pas à l'équilibre chimique. C'est notamment le cas des transferts de matière : en instaurant ce temps de pause, on peut empêcher l'appauvrissement de certaines zones en espèces actives et réduire les variations locales du pH. Le temps d'inversion de courant T_A permet la désorption d'impuretés (principalement organiques) et l'attaque des irrégularités de morphologie lissant ainsi le dépôt. En effet, durant la phase d'oxydation, une partie de dépôt va se dissoudre, libérant dans la solution des ions métalliques, permettant le réapprovisionnement de l'interface solide/électrolyte.

Comme dit précédemment, les zones avec une grande densité de lignes de champ vont être plus affectées que les autres par le dépôt électrolytique. L'explication se cache derrière la notion de *pouvoir de pénétration* déjà évoquée rapidement : l'application d'une tension entre les deux électrodes va créer une double couche électrochimique à la manière d'un condensateur (Chandrasekar et al. 2008). Le temps de relaxation T_{OFF} permet de décharger l'électrode et faciliter ainsi l'homogénéisation des charges. Cela n'est vrai que si ce temps de relaxation est suffisamment long. Sans quoi, un régime pulsé permanent s'installe, se rapprochant de la situation que l'on peut avoir pour un dépôt en courant continu.

Cette méthode présente toutefois des limites d'après (Pearson et al. 1991). La vitesse de dépôt est plus faible : elle va correspondre à celle d'un dépôt en courant continu en appliquant la densité de courant moyenne équivalente. Les effets des pulses de courants vont induire d'autres phénomènes

qui vont dépendre de la chimie du milieu électrolytique, il est donc difficile de donner plus de généralités que celles énoncées ici.

Un dernier point essentiel consiste à **préparer le substrat** pour le dépôt, quel que soit le régime de courant utilisé. La qualité de la couche d'accroche est une condition nécessaire pour la réussite du procédé. Cette étape de **nettoyage** permet notamment d'y retirer les espèces organiques adsorbées, voire les oxydes formés en surface. Sans ce nettoyage préliminaire, divers problèmes peuvent être constatés par la suite : manque d'adhésion du dépôt, faible résistance à la corrosion, irrégularités dans le dépôt (rugosité, trous, tâches, etc).

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- Un nettoyage **mécanique** comme le polissage.
- Un nettoyage à l'aide de **solvants** ou de **solutions aqueuses** : pour les métaux, des solutions acides ou basiques sont couramment utilisées afin de retirer les oxydes de surface.
- Un nettoyage **électrochimique** : une cellule électrochimique est assemblée avec le substrat comme électrode dans une solution dédiée au nettoyage.

3. 2 – Dépôt électrolytique de zinc sur collecteur de courant en platine en milieu aqueux

3. 2. 1/ Choix des matériaux

La figure 3.5 permet de rappeler la nature de l'empilement des matériaux composant l'anode métallique de la microbatterie métal-air.

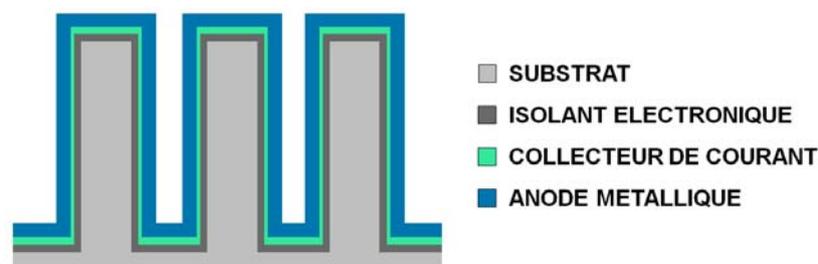


Figure 3.5 – Assemblage des matériaux constituant l'anode métallique 3D, vue transversale

Une fois les structures en silicium réalisées, une première couche mince d'alumine Al_2O_3 est déposée par ALD. L'épaisseur déposée est de l'ordre de 75nm. Cette couche est recouverte par un second film mince de platine, lui aussi déposé par ALD. L'épaisseur est cette fois-ci d'environ 30nm. Les modes opératoires ont été repris de [\(Eustache et al. 2014\)](#).

L'alumine sert avant tout d'isolant électronique, laissant la possibilité de faire plusieurs composants sur un même substrat. Pour les dissocier, il suffirait alors de graver le film de platine. En cas d'éventuel recuit des matériaux, l'alumine permet aussi de prévenir la diffusion du platine dans le silicium.

Le dépôt par couche atomique aurait pu aussi être envisagé pour déposer l'anode métallique. Quelques métaux couramment utilisés dans les batteries métal-air ont fait l'objet d'études dans la littérature comme le montre la figure 3.6.

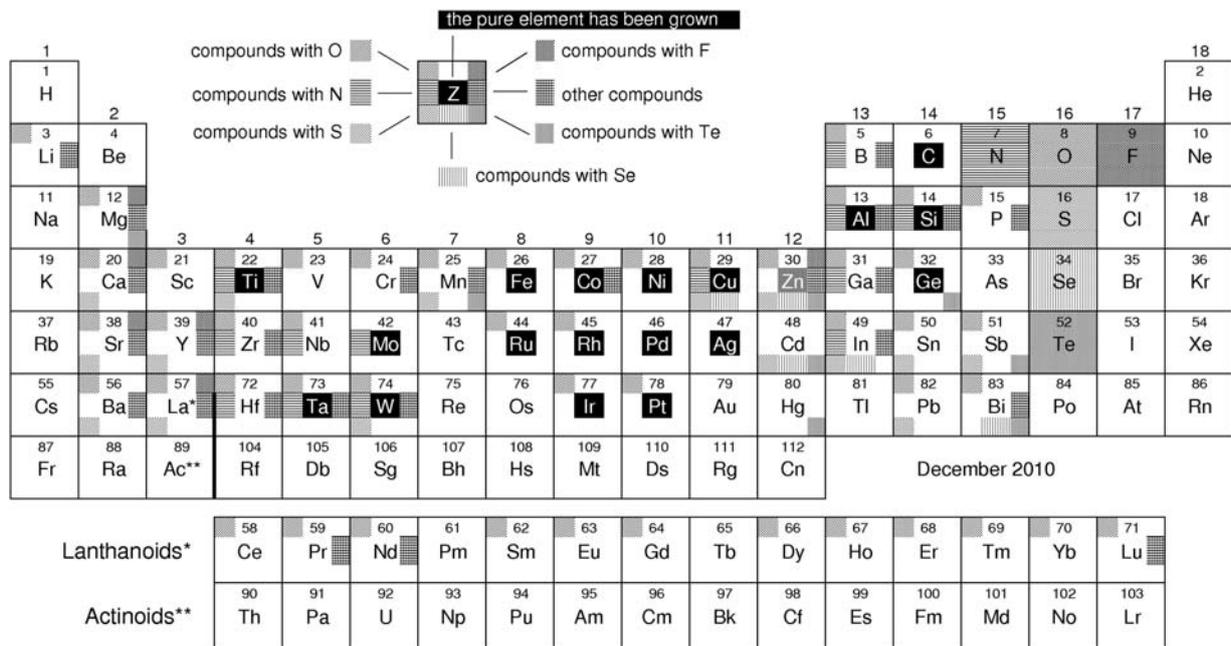


Figure 3.6 – Synthèse sur les différents matériaux obtenus par ALD d'après (Miikkulainen et al. 2013)

Le zinc est un cas particulier : il n'est mentionné que dans une étude réalisée par (Libera et al. 2008). L'objectif initial des auteurs est de recouvrir des billes de silice par une couche d'oxyde de zinc ZnO.

Afin de trouver le mode opératoire optimal, deux paramètres sont testés : le temps d'exposition de l'échantillon aux deux précurseurs, le diéthylzinc $Zn(C_2H_5)_2$ et la vapeur d'eau, et la température de procédé. Dans certains cas, du zinc est déposé : sa présence est confirmée par DRX. Cela n'était pas prévu par les auteurs, la présence de zinc n'étant reportée dans aucune autre publication. Il n'y a d'ailleurs pas d'explication vraiment convaincante à ce sujet, surtout des hypothèses quant aux temps d'exposition. Cette piste est donc intéressante, mais malheureusement trop peu avancée pour être réutilisable.

Un procédé de dépôt d'aluminium a été testé sur le bâti Beneq TFS220. Au vu de l'épaisseur de matériaux que l'on cherche à avoir (autour de 500nm), les résultats n'ont pas été probants : la vitesse de dépôt obtenue a été de l'ordre de 1nm par heure. Aucun test complémentaire n'a été mené.

Comme annoncé précédemment, la couche de platine va alors jouer un rôle de couche d'accroche pour le dépôt électrolytique. La conductivité du matériau obtenu est proche de $10^6 S.m^{-1}$, d'un ordre de grandeur inférieur à la conductivité du matériau massif. Avant de procéder au dépôt, un nettoyage est nécessaire.

Comme on peut le constater (Formaro et al. 1967), de nombreuses impuretés peuvent en effet être adsorbées à la surface du platine. Dans le cas présent, le nettoyage électrochimique semble le plus adéquat. Les paramètres expérimentaux sont adaptés de (Eustache et al. 2015) : le nettoyage est réalisé à l'aide d'un montage 3 électrodes. Le protocole de nettoyage consiste à faire 20 cycles entre -0,25V et 1,55V vs Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de $50mV.s^{-1}$. Le milieu électrolytique utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 0,1M. La contre-électrode est une grille composée d'un matériau inerte comme le platine ou l'acier inoxydable. On obtient alors le voltammogramme présenté en figure 3.7.

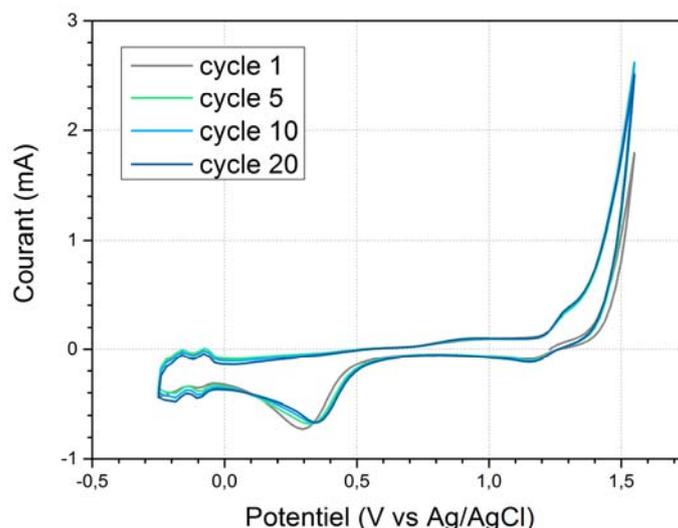


Figure 3.7 – Voltammogramme obtenu après le nettoyage électrochimique de la couche mince en platine

On observe sur ce voltammogramme différents pics entre -0,25V et 0V correspondant à l'adsorption et la désorption du dihydrogène. Le pic à 0,95 V dans la phase d'oxydation correspond lui à la formation d'un oxyde de platine. Celui-ci est ensuite réduit dans la phase de réduction à 0,37V. L'augmentation du courant anodique après 1,2V est associée à la génération de dioxygène avec la décomposition de l'eau.

Après 20 cycles, le profil obtenu ne change que très peu : l'échantillon est alors propre. Il est transféré directement dans le bain pour le dépôt électrolytique, sans rinçage ni séchage.

Il ne reste donc plus qu'à choisir le métal qui va ensuite être déposé pour compléter l'anode. Sans surprise, le zinc sera le principal métal étudié pour ces travaux de thèse. Comme évoqué précédemment, il est, avec l'aluminium, l'un des matériaux d'anode de piles métal-air les plus utilisés dans les dispositifs commerciaux. A la différence de l'aluminium, il est possible de réaliser un dépôt électrolytique de zinc en milieu aqueux. Le potentiel de réduction de l'ion zinc (II), -0,76V vs ESH, est en effet compatible avec la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau.

3. 2. 2/ Dépôt électrolytique du zinc : littérature

Il existe de multiples façons de réaliser un dépôt électrolytique du zinc : (Winand 2010) propose une vue générale des procédés utilisés dans l'industrie. Il distingue trois familles de bains :

- **Les bains au cyanure**, où la source de zinc est le cyanure de zinc $Zn(CN)_2$. Ce type de bain est aujourd'hui de moins en moins utilisé pour des raisons environnementales, le cyanure étant toxique pour les êtres vivants.
- **Les bains au pH basique**, où un sel de zinc est dissout dans une solution plus ou moins concentrée de soude. Pour ce type de bain, la concentration de zinc est un paramètre fondamental : en dehors d'une certaine fenêtre, l'efficacité coulombique est vite dégradée. Ce milieu électrolytique a longtemps été réservé pour la fabrication de revêtements poreux. Aujourd'hui de nouvelles techniques permettent de mieux contrôler la morphologie des dépôts. On peut pour cela ajouter des additifs, modifier le profil du courant ou faciliter la mobilité des charges avec des éléments pneumatiques. La passivation de l'anode au contact du milieu électrolytique reste aussi un paramètre à surveiller. Cette technique peut donc être

relativement complexe à mettre en place. Enfin, ce procédé présente tout de même un inconvénient majeur : le dépôt contient des impuretés à base de carbone en plus grande quantité que dans les bains à base de cyanure.

- **Les bains au pH acide**, dont les mécanismes réactionnels vont grandement dépendre du cation présent dans la solution. L'auteur liste : bain chloré, bain sulfaté, bain à l'acétate, bain au fluoroborate, etc. Du fait de sa simplicité de mise en œuvre et de son utilisation privilégiée dans le milieu industriel, le bain **chloré** a été choisi pour la suite de ces travaux.

Ce procédé est couramment mis en œuvre sur une plage de températures comprises entre 15°C et 55°C, avec un électrolyte dont le pH est compris entre 5 et 6. Les bains de dépôts principalement décrits dans la littérature sont reportés dans le tableau **3.1**.

Tableau 3.1 : Composition de bains acides d'après (Winand 2010)

	<i>Sans Potassium</i>	<i>Ammonium + Potassium</i>	<i>Ammonium + Sodium</i>	<i>Sans Ammonium</i>
Zn	15-30 g.L ⁻¹	15-30 g.L ⁻¹	15-30 g.L ⁻¹	15-30 g.L ⁻¹
NH₄Cl	120-180 g.L ⁻¹	30-45 g.L ⁻¹	30-45 g.L ⁻¹	
KCl		120-150 g.L ⁻¹		185-225 g.L ⁻¹
NaCl			120 g.L ⁻¹	
H₃BO₃				22-38 g.L ⁻¹
Support brillanteur	4% vol	4% vol	4% vol	4% vol
Agent brillanteur	0,25% wt	0,25% wt	0,25% wt	0,25% wt

Les brillanteurs sont des additifs, le plus souvent organiques, utilisés pour influencer les mécanismes de dépôt : ils vont principalement avoir un rôle de surfactant. Leur présence permet de rendre les dépôts plus lisses et d'éviter une croissance dendritique, notamment lorsque l'on veut gagner en épaisseur.

Cette famille de bains présente de nombreux avantages :

- **Une neutralisation assez facile des effluents**, le pH étant déjà proche de 7.
- **Une bonne efficacité coulombique** ainsi qu'une **forte conductivité électrolytique** permettant d'éviter les pertes d'énergie par effet Joule.

Cependant, les matériaux composant la cuve d'électrolyse doivent être choisis avec précaution, la solution pouvant être très corrosive.

La première formulation référencée dans le tableau **3.1** a été utilisée pour ces travaux de thèse. Le support brillanteur choisi est le propane-1,2-diol (C₃H₈O₂). La **coumarine** ou 2H-1-benzopyrane-2-one (C₉H₆O₂) est utilisée comme agent brillanteur, comme dans les travaux de (Mouanga et al. 2006). Les auteurs y comparent les propriétés d'échantillons en acier inoxydable recouverts de zinc à l'aide de deux modes opératoires différents. Le premier utilise un bain sans ammonium (l'acide borique permet d'atteindre un pH de 5), le second utilise un bain de même composition avec l'ajout d'un 1g.L⁻¹ de coumarine.

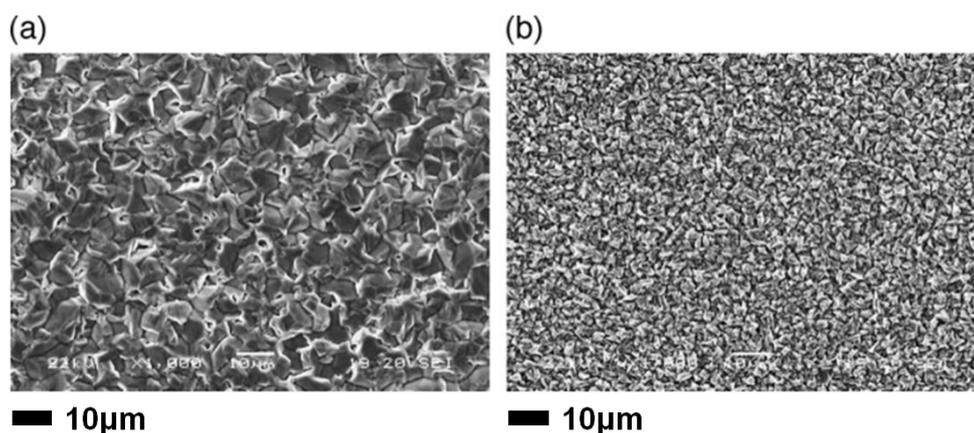


Figure 3.8 – Images MEB d'échantillons obtenus après un dépôt électrolytique de zinc dans un bain (a) ne contenant pas de coumarine (b) contenant de la coumarine d'après (Mouanga et al. 2006)

Différentes densités de courant de dépôt vont être imposées dans les deux bains afin d'étudier ensuite la formation de la couche de zinc. Les effets suivants sont observés :

- Le revêtement obtenu après un dépôt dans un bain contenant de la coumarine paraît être plus compact, plus uniforme et avec un grain plus fin. Les images MEB sont présentées sur la figure 3.8.
- Pour une même densité de courant, le potentiel mesuré à la cathode dans un bain contenant de la coumarine est toujours plus faible que celui mesuré dans un bain n'en contenant pas. Les auteurs y trouvent là une raison d'expliquer la finesse du grain dans le cas d'un dépôt avec agent brillanteur.
- L'efficacité coulombique est meilleure pour le bain contenant de la coumarine (97% contre 92%). Les auteurs l'expliquent par l'effet catalytique qu'aurait la coumarine sur le dépôt de zinc. Cela pourrait influencer la compétition qui s'organise avec la réaction de formation du dihydrogène. Des effets similaires ont déjà été évalués en présence d'autres brillanters.
- Un échantillon obtenu par un dépôt avec coumarine est plus résistant à la corrosion. Immérgé dans une solution de NaCl à 3,5%wt, la perte de masse du dépôt se fait plus lentement. De plus, la valeur de la résistance de polarisation reste stable sur plusieurs jours et reste plus élevée que celle d'un échantillon obtenu par un dépôt sans coumarine.

3. 2. 3/ Dépôt électrolytique du zinc : procédé

La composition retenue finalement pour le bain de dépôt est décrite dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Composition du bain de dépôt

	Concentration
ZnCl ₂	47,4 g.L ⁻¹
NH ₄ Cl	160 g.L ⁻¹
Propane-1,2-diol (C ₃ H ₈ O ₂)	4% vol
Coumarine (C ₉ H ₆ O ₂)	2,35 g.L ⁻¹

Pour rappel, toute cellule est montée après un nettoyage électrochimique préalable de l'échantillon dans une solution d'acide sulfurique comme détaillé dans la partie §3.2.1.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il a été choisi de faire un montage trois électrodes potentiostatique et non galvanostatique. La réaction de réduction des ions zinc (II) se produisant à partir d'un certain potentiel, le mode potentiostatique permet d'avoir un meilleur contrôle sur les réactions parasites. De plus, les échantillons n'ayant pas tous la même surface, l'intensité du courant va automatiquement s'adapter. La première étape va donc être de trouver ce potentiel permettant le dépôt. Pour cela, une mesure par **voltammétrie à balayage linéaire** (LSV) à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est réalisée dans le bain électrolytique.

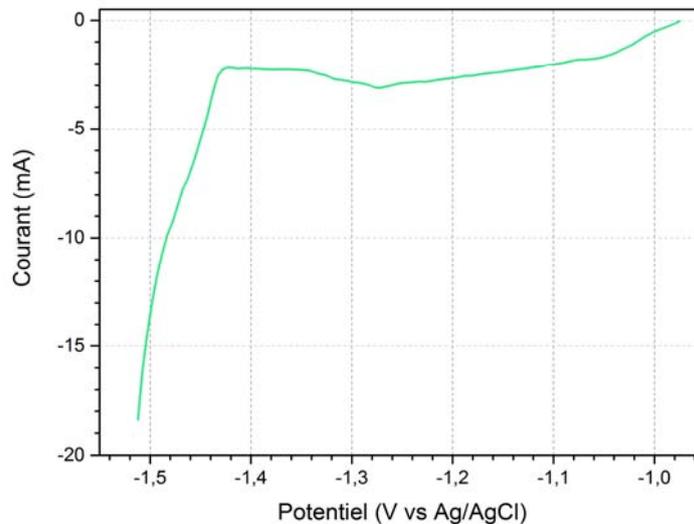


Figure 3.9 – LSV d'une électrode recouverte d'une couche mince de platine dans le bain de dépôt de zinc

Comme on peut le voir en figure **3.9**, le courant augmente dès le début de l'expérience. La valeur théorique du potentiel de réduction de l'ion zinc est de $-0,76\text{V}$ vs ESH. L'électrode de référence utilisée pour tous les travaux présentés ici étant Ag/AgCl dans une solution de NaCl saturée, le potentiel théorique de réduction devrait donc être $-0,56\text{V}$. Il n'est donc pas étonnant de voir le courant augmenter progressivement entre -1V et $-1,3\text{V}$. La variation est encore plus forte après $-1,43\text{V}$: cela est très probablement dû au dégagement de dihydrogène.

Pour les dépôts électrolytiques, un régime de courant pulsé tel que décrit dans la figure **3.4.a** a été choisi. Il s'agit d'un pulse rectangulaire de courant cathodique suivi d'un temps de relaxation. Il n'y a pas de courant anodique. Une contre-électrode en zinc joue le rôle d'anode soluble dans le montage 3 électrodes. Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser le bain électrolytique. Le bain est chauffé pour solubiliser la coumarine dans la solution électrolytique.

Une première expérience est menée pour évaluer l'influence du **potentiel de dépôt** sur le profil de la couche mince. La figure **3.10** montre deux cas de figure : le dépôt réalisé à $-1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl paraît plus conforme que celui à $-1,25\text{V}$ vs Ag/AgCl. Le haut des microstructures est obstrué dans le second cas, ce qui empêche l'utilisation de toute la surface déployée par la gravure.

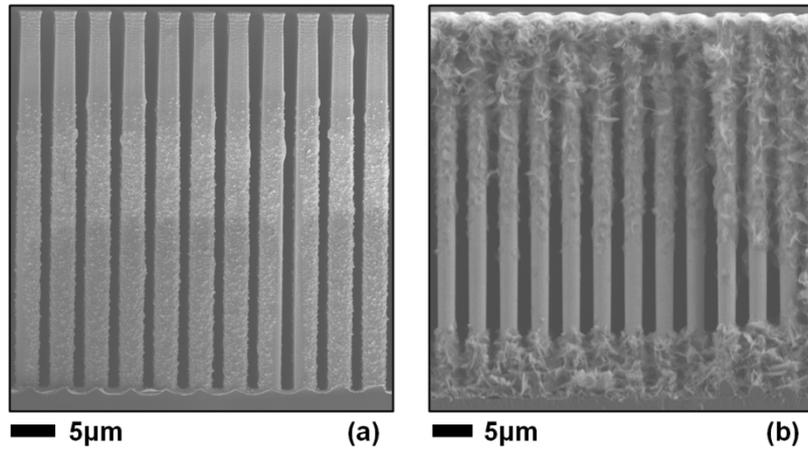


Figure 3.10 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du potentiel de réaction (images MEB)
 Pour tous les échantillons, la quantité de charges par unité de surface est fixe, $T_C = 0,2s$, $T_{OFF} = 1s$
 (a) la consigne de potentiel d'électrode est $E = -1,5V$ vs Ag/AgCl
 (b) la consigne de potentiel d'électrode est $E = -1,25V$ vs Ag/AgCl

Le potentiel de dépôt à $-1,5V$ sera donc conservé pour l'ensemble des dépôts qui suivra. Une deuxième expérimentation porte sur le **temps de relaxation**. Les résultats sont représentés en figure 3.11. Comme attendu, plus le temps de relaxation est long, plus le dépôt semble suivre les contraintes géométriques du substrat. Seul le dernier cas ($T_C = 0,2s$, $T_{OFF} = 1s$) permet d'avoir un dépôt qui n'obstrue pas les microstructures.

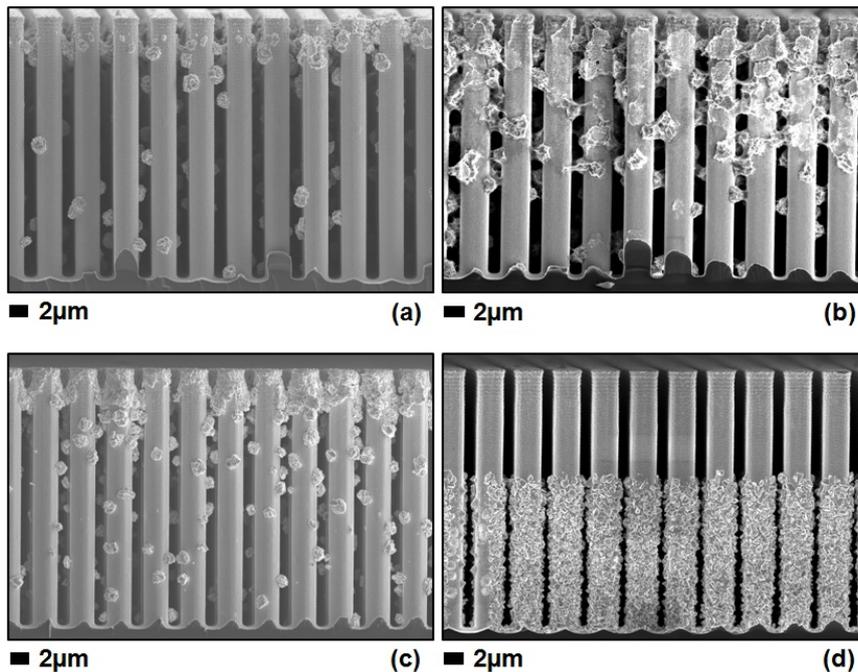


Figure 3.11 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du temps de relaxation (images MEB)
 Pour tous les échantillons, la quantité de charges par unité de surface est fixe, $T_C = 0,2s$, $E = -1,5V$ vs Ag/AgCl
 (a) $T_{OFF} = 0,1s$ (b) $T_{OFF} = 0,2s$ (c) $T_{OFF} = 0,5s$ (d) $T_{OFF} = 1s$

Si l'on regarde les images obtenues à plus fort grandissement de la figure 3.12, on voit que la structure reste la même, la seule différence provient de la taille des agrégats.

Le résultat n'est pas encore idéal : comme le montre la figure **3.11.d**, environ 50% de la hauteur des microstructures est recouverte par le dépôt de zinc. Afin d'améliorer cela, un travail a été mené sur le **rapport cyclique**. Les différents résultats sont reportés en figure **3.13**.

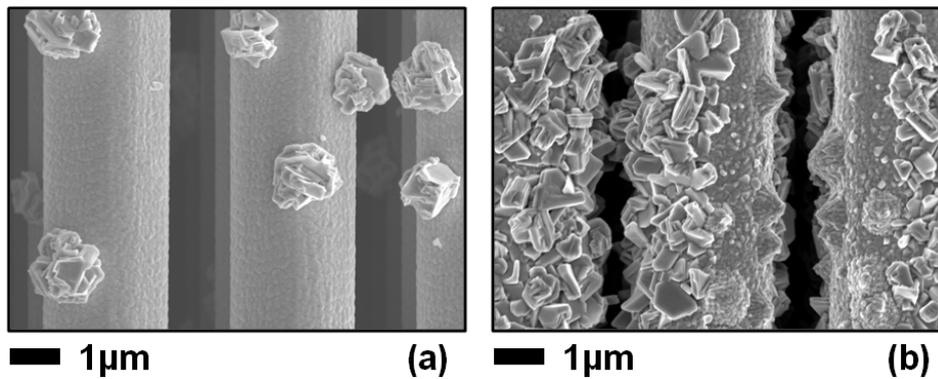


Figure 3.12 – Détails des échantillons présentés en figure 3.11 (images MEB)
 (a) Echantillon 3.11.c, $T_{OFF} = 0,5s$, $T_C = 0,2s$, $E = -1,5V$
 (a) Echantillon 3.11.d, $T_{OFF} = 1s$, $T_C = 0,2s$, $E = -1,5V$

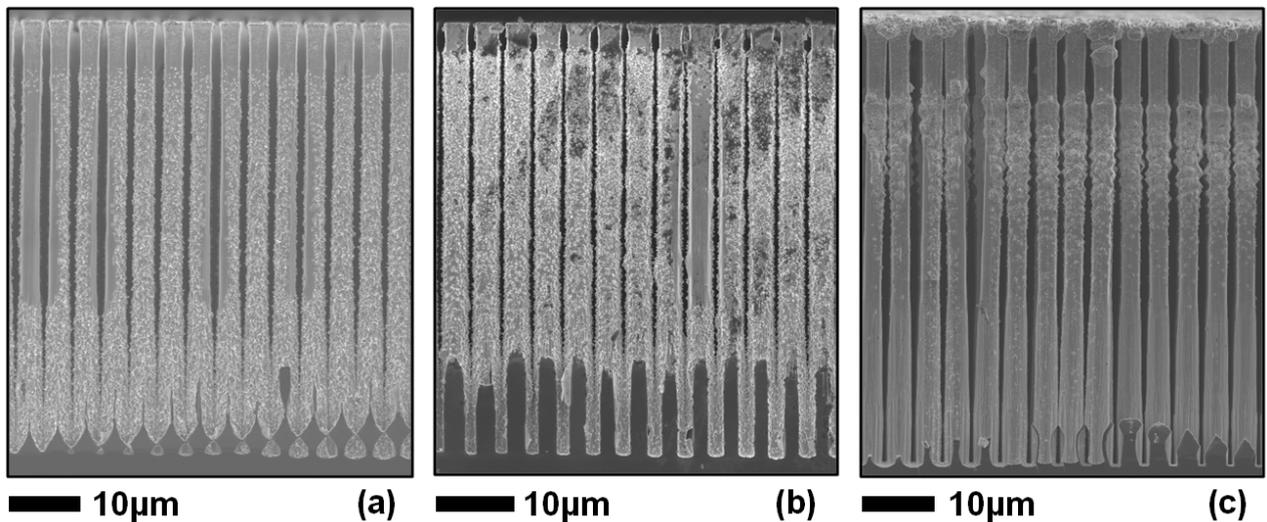


Figure 3.13 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction du rapport cyclique (images MEB)
 Pour tous les échantillons, $Q = 0,14C.cm^{-2}$, $T_{OFF} = 100ms$, $E = -1,5V$ vs Ag/AgCl
 (a) $T_C = 5ms$ (b) $T_C = 10ms$ (c) $T_C = 100ms$

Les microstructures sont obstruées dans le cas où la durée du pulse de courant cathodique est trop longue par rapport au temps de relaxation, comme sur **3.13.c** (rapport cyclique de 50%). Pour des rapports cycliques plus faibles, le dépôt est présent sur quasiment toute la surface des microstructures : au moins 90% de la hauteur est recouverte par le zinc.

Un test complémentaire a été mené sur la **densité de charges** reçues par l'échantillon durant le dépôt : en **3.14.a** elle est de $0,14C.cm^{-2}$; en **3.14.b**, elle est de $0,28C.cm^{-2}$. Même avec une quantité de charges plus importante, le dépôt n'obstrue l'espace entre les microstructures et gagne en densité.

Qu'en déduire ? Pour les trois échantillons imagés en **3.13.b**, **3.14.a** et **3.14.b**, le rapport cyclique est le même : il vaut 1/11. Environ 90% de la hauteur des microstructures est recouverte par du zinc sur les échantillons imagés en **3.14**. C'est bien ce rapport cyclique qui paraît donner les meilleurs

résultats. Un rapport plus faible (**3.13.a**) donne un dépôt inhomogène, tandis qu'un rapport plus important (**3.13.c**) tend à obstruer les microstructures. Le temps de dépôt est augmenté de 21% entre les échantillons présentés en figure **3.14**, et l'échantillon **3.13.b**. L'augmentation de la durée des pulses permet toutefois une estimation plus fine de la quantité de charges impliquées dans la réaction.

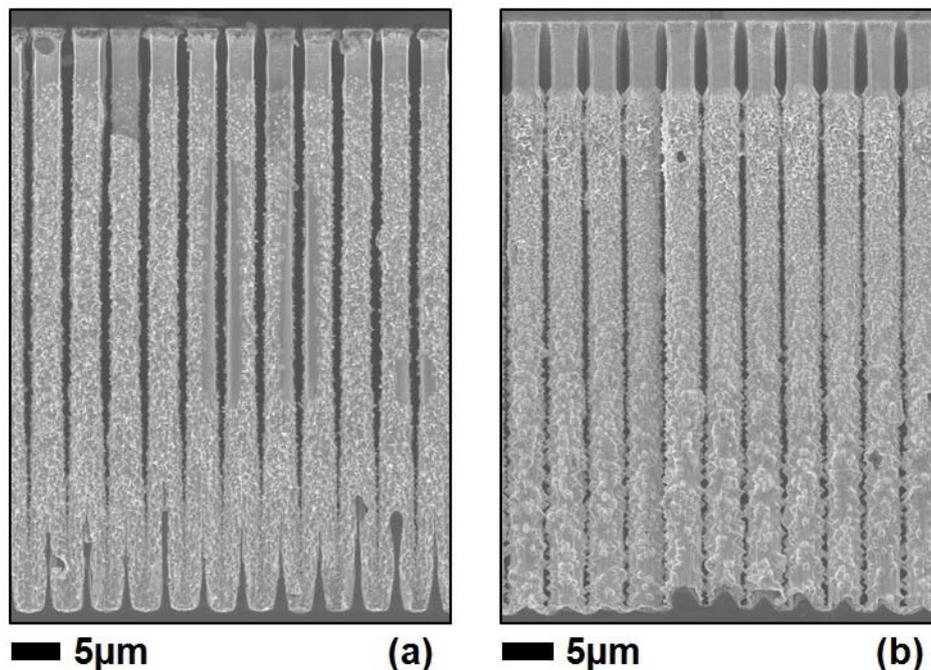


Figure 3.14 – Variation du profil du dépôt électrolytique de zinc sur une électrode 3D recouverte de platine en fonction de la quantité de charge (images MEB)

Pour tous les échantillons, $T_C = 0,1s$, $T_{OFF} = 1s$, $E = -1,5V$ vs Ag/AgCl

(a) $Q = 0,14C.cm^{-2}$ (b) $Q = 0,28C.cm^{-2}$

Les paramètres de dépôt finalement retenus sont décrits dans le tableau **3.3**.

Tableau 3.3 : Paramètres de dépôt

T_C	0,1s
T_{OFF}	1s
Densité de charges	0,28C.cm⁻²
Potentiel	-1,5V vs Ag/AgCl

3. 2. 4/ Dépôt électrolytique du zinc : caractérisations

Il est question dans un premier temps de s'intéresser à la composition chimique du matériau déposé. Une première analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été menée sur une électrode 3D recouverte du dépôt décrit précédemment (Rigaku SMARTLAB, configuration Bragg-Brentano). Le diffractogramme est présenté en figure **3.15**.

Les pics de diffraction les plus intenses sont ceux du matériau composant le collecteur de courant, le platine. Les pics du zinc sont aussi présents, mais on note la présence de nombreux autres sans attribution dont l'amplitude n'est pas négligeable. Ils ne sont notamment attribués ni à l'oxyde de zinc ZnO, ni à l'une des espèces dissoutes en solution pour constituer le bain de dépôt.

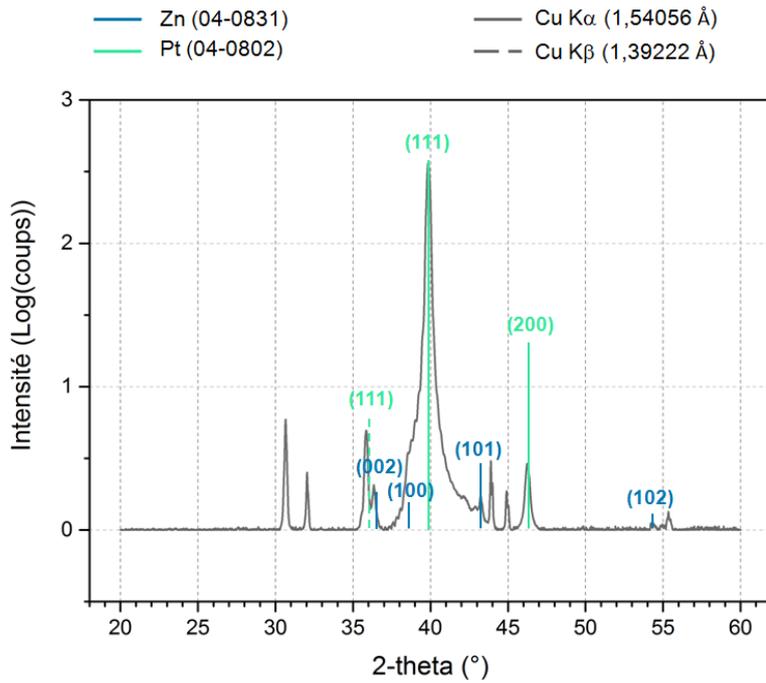


Figure 3.15 – Analyse DRX sur une électrode 3D recouverte d'un dépôt avant décharge

Une analyse dispersive en énergie (EDX) a été faite en complément afin de voir si d'autres éléments étaient présents dans cette couche. Le spectre est présenté en figure 3.16.

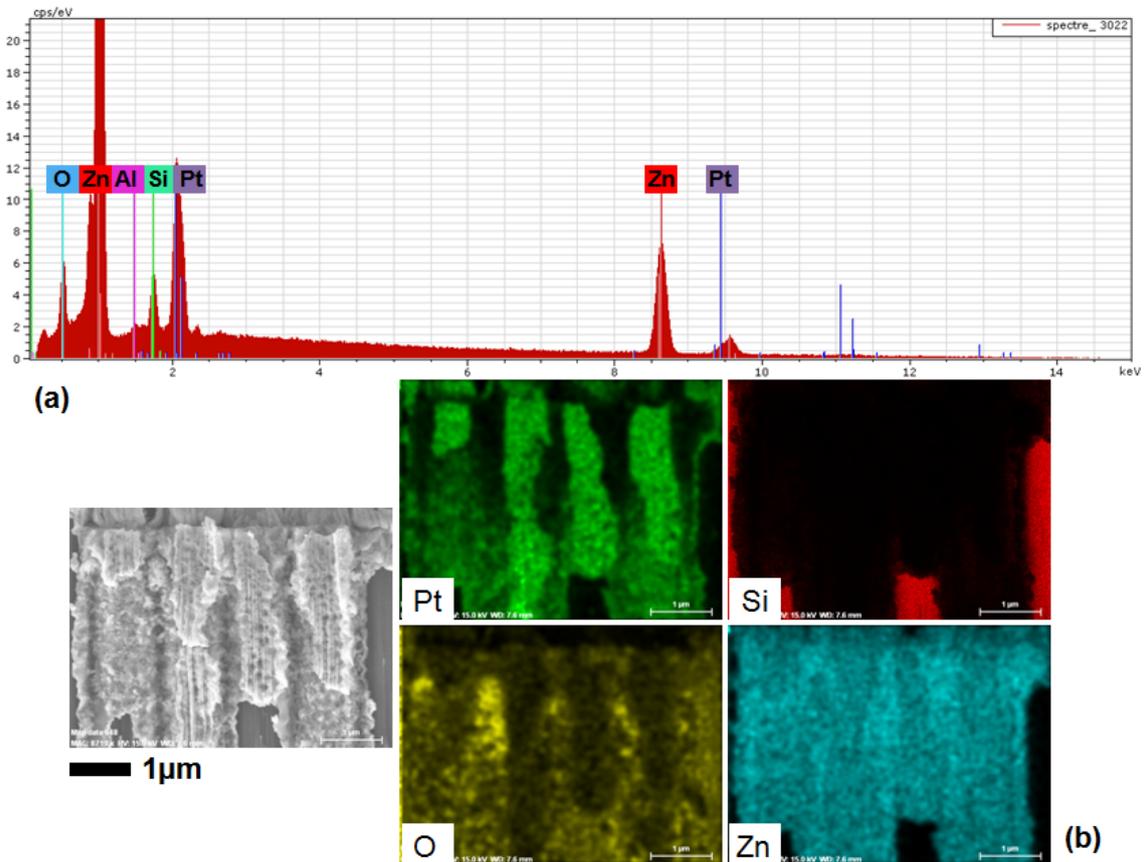


Figure 3.16 – Analyse EDX sur une électrode 3D recouverte d'un dépôt avant décharge

(a) Spectre EDX

(b) Image MEB du bas des microstructures recouvertes par le dépôt électrolytique associée aux cartographies EDX des éléments Pt, Si, O, Zn

On y retrouve le silicium du substrat, l'aluminium de la couche isolante et le platine du collecteur de courant. La cartographie permet de bien voir la répartition de ces éléments. Le silicium est visible là où la couche a été retirée par le clivage lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation au MEB. Le zinc est lui très présent sur l'ensemble de l'échantillon : le dépôt paraît donc contenir principalement cet élément.

L'oxygène n'est jamais correctement dosé par cette méthode, aucune information quantitative ne peut donc être déduite. Il est en partie contenu dans la couche d'alumine, mais ici, on l'observe plus clairement dans le dépôt : soit dans des pollutions organiques sur le dépôt, soit dans l'oxyde de surface.

Malheureusement, cette analyse ne permet pas d'en savoir plus identifier les pics inconnus du diffractogramme de la figure 3.15.

Une pile métal-air a été ensuite montée à l'aide d'une flat cell, dispositif composé de 3 pièces de PTFE représenté en figure 3.17. La pièce A, à la base du système, est une pièce pleine, avec deux trous taraudés. La pièce B est traversée de part en part par une cavité cylindrique. Chaque des extrémités de la cavité se termine avec une gorge permettant d'y loger un joint torique. L'échantillon jouant le rôle de contre-électrode est placé entre ces deux pièces. La cavité de la pièce B peut alors contenir de façon étanche l'électrolyte utilisée pour la décharge de la pile. La pièce C est aussi traversée de part en part par une cavité, permettant notamment le passage du dioxygène. La cathode à air est placée entre la pièce B et la pièce C. L'étanchéité est maintenue grâce à un autre joint torique, comprimé par le vissage de la pièce C sur la pièce B. Les deux électrodes dépassent légèrement de la largeur du dispositif afin de prendre les contacts électriques.

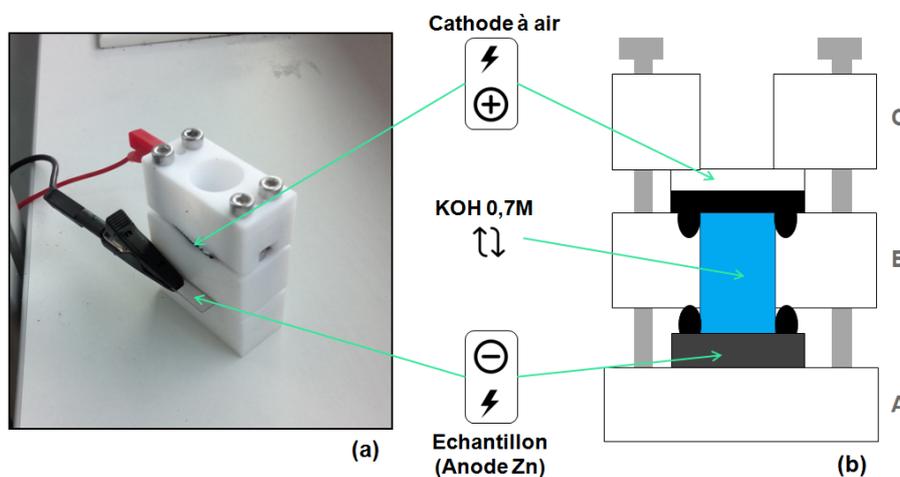


Figure 3.17 – Dispositif d'assemblage (flat cell) d'une pile métal-air
 (a) Photographie du dispositif
 (b) Vue transversale du dispositif

Pour cette pile zinc-air, l'anode métallique est une électrode 3D recouverte du dépôt dont le profil correspond à l'image MEB de la figure 3.14.b. La cathode à air est un dispositif commercial composé d'une grille de nickel enrobée dans du carbone et recouverte d'une couche poreuse de PTFE. L'électrolyte utilisé est une solution d'hydroxyde de potassium concentrée à 0,7M. Un potentiostat-galvanostat VMP (Bio-Logic) est utilisé pour réaliser les caractérisations électrochimiques. Aucun

séparateur n'est inclus dans la cellule de test. Un premier assemblage permet d'obtenir la courbe de décharge présentée en figure 3.18.

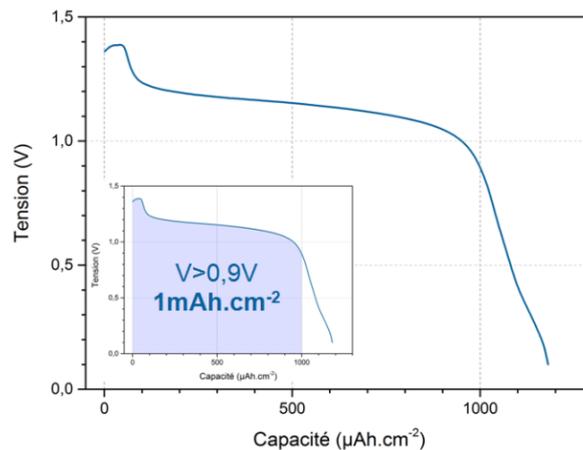


Figure 3.18 – Décharge d'une pile métal-air avec un courant imposé de $-50\mu\text{A}$ (soit une densité de courant anodique de $3,1.10^2\mu\text{A.cm}^{-2}$)

Pile composée d'une anode 3D (électrode A), d'une électrode à air commerciale et d'un électrolyte KOH 0,7M
En insert, la plage de tension utilisée pour le calcul de la capacité de l'électrode

Le profil de décharge est comparable à celui d'une pile Zn-air commerciale, avec une surtension toutefois : on observe un plateau autour de 1,2V. L'électrode A présente une **capacité surfacique** de 1mAh.cm^{-2} . On rappelle ici que la capacité est divisée par l'empreinte surfacique de l'électrode. Afin d'avoir un peu de recul sur cette valeur, il est intéressant de regarder quelle serait la capacité « théorique » C_{th} d'une telle électrode. Une telle donnée s'exprime avec les paramètres du problème de la façon suivante :

$$(Eq. 3. 1) C_{th} = \frac{1}{3,6} \mathcal{F} \frac{n(e^-) \rho(Zn) e S G_{3D}}{M(Zn)} [mAh]$$

Avec :

- \mathcal{F} la constante de Faraday
- $n(e^-)$ le nombre d'électrons échangés par atome de zinc lors de la réaction de décharge
- $\rho(Zn)$ la densité du zinc
- e l'épaisseur de la couche
- S l'empreinte surfacique de l'électrode
- G_{3D} le gain 3D de l'électrode
- $M(Zn)$ la masse molaire du zinc

On calcule ici la quantité d'électrons qui vont être libérés lors de la demi-réaction d'oxydation à l'anode pendant la décharge. Ici, il y a $n(e^-) = 2$ électrons échangés par atome de zinc dans la réaction de décharge de la pile. En calculant la quantité de zinc présent dans l'anode et en multipliant par la constante de Faraday \mathcal{F} , on obtiendra la charge théorique de l'électrode.

Ici, l'électrode a pour empreinte surfacique $S = 0,16\text{cm}^2$. Comme on l'a vu en figure 3.14.b, 90% de la hauteur des structures est recouverte par le dépôt. Afin d'avoir une estimation basse, on va aussi faire l'hypothèse que la cavité intérieure du microtubule n'est pas recouverte par du dépôt. La valeur

du gain 3D G_{3D} vaut alors 40. L'épaisseur de la couche est assez irrégulière, là encore, une valeur moyenne est choisie pour avoir une estimation basse : 300nm. Ces données géométriques donnent une estimation du volume occupé par la couche mince. En multipliant par la densité du zinc, on obtient donc la masse. La division par la masse molaire permet enfin d'obtenir la quantité de matière de zinc. Par ce calcul, on obtient $C_{th} = 7,02mAh.cm^{-2}$.

Cette valeur est assez éloignée de celle reportée en figure 3.18.

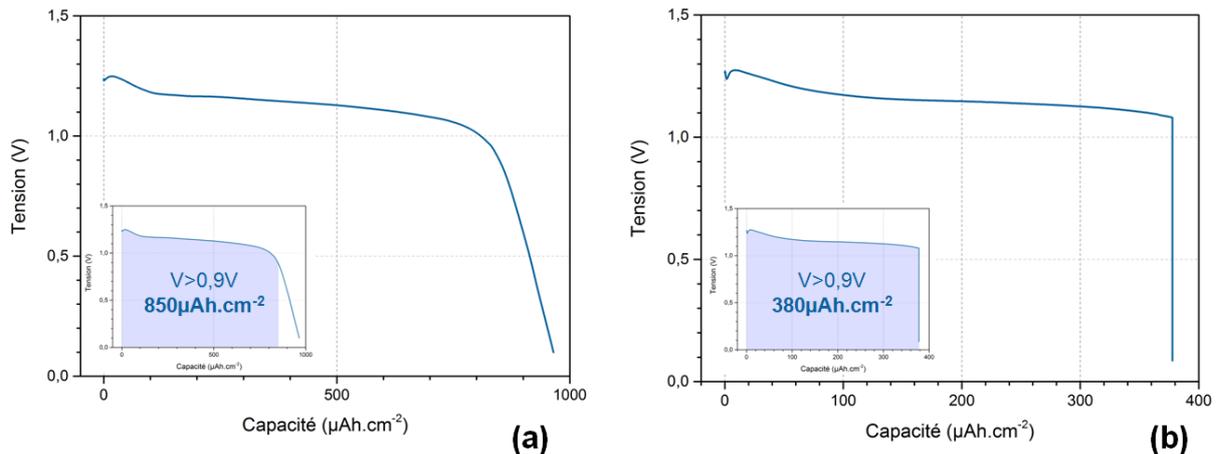


Figure 3.19 – Décharges de piles métal-air composées d'une anode 3D, d'une électrode à air commerciale et d'un électrolyte $KOH 3.10^{-4}M$

En insert, la plage de tension utilisée pour le calcul de la capacité de l'électrode

(a) Electrode B, courant imposé : $50\mu A$

(b) Electrode C, courant imposé : $12\mu A$

Deux montages supplémentaires ont été réalisés, donnant les profils de décharge reportés en figure 3.19. Dans le premier cas, la concentration de l'électrolyte est réduite : la différence entre capacité théorique et capacité mesurée pourrait s'expliquer par l'**autodécharge** de la pile. Cela n'a pas l'air d'être l'explication principale, car le profil de décharge de l'électrode B, testée en 3.19.a est assez proche de celui obtenu auparavant. Un deuxième test est mené sur l'électrode C en 3.19.b : l'idée est de réduire l'intensité du courant de décharge afin de voir si le temps de décharge s'allonge tout autant. On voit ici une rupture très nette dans le profil, la tension passe en 3 secondes de 1,08V à 0,1V après près de 5h de décharge. Assez logiquement, la capacité de l'électrode est alors assez faible.

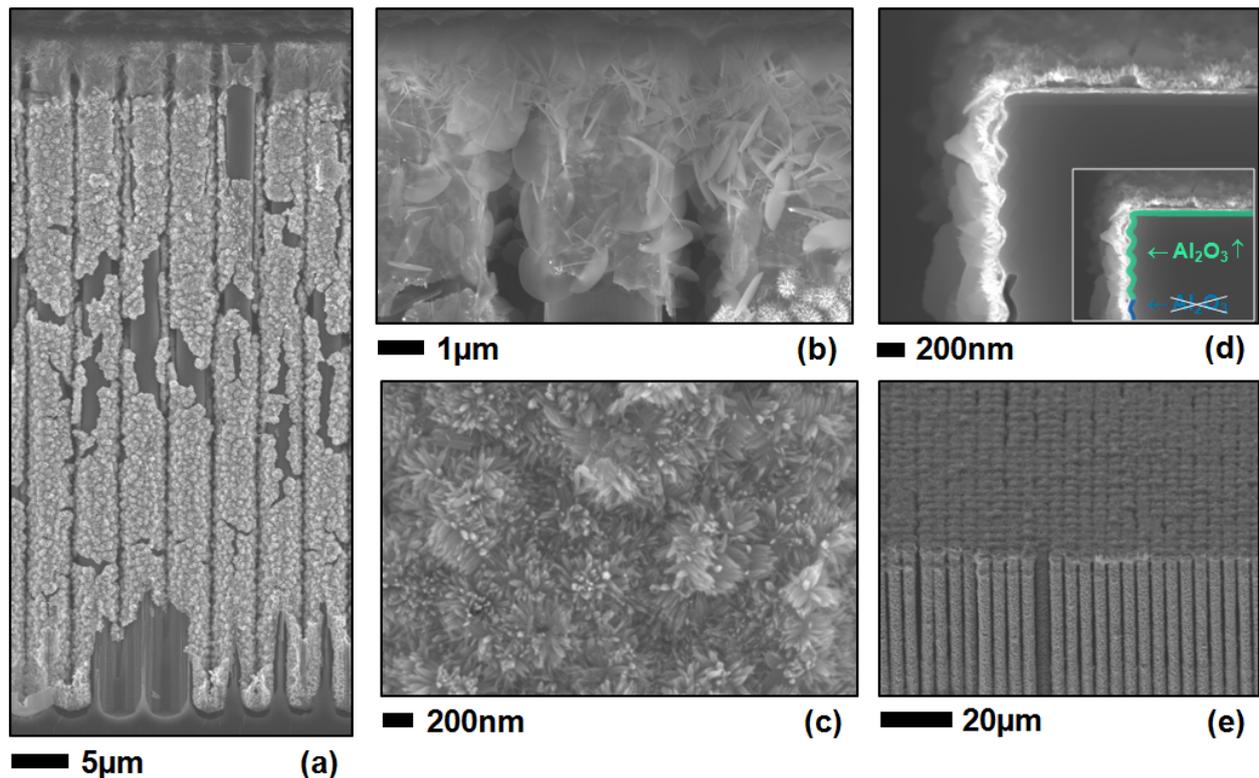
L'observation au MEB de l'électrode C après décharge donne les images présentées en figure 3.20.

La première chose qui apparaît est l'état dégradé du collecteur de courant : certaines parties des microstructures semblent nues, sans aucun dépôt. Si l'on regarde le bas des structures, il existe un espace entre le substrat en silicium et la couche de dessus. En faisant un gros plan sur le bord de la cavité, on peut voir que la couche d'alumine a disparu 3.20.d. La gravure de la couche d'alumine est l'explication la plus probable pour expliquer cette disparition. (Williams et al. 2003) ont mesuré la vitesse de gravure de l'alumine au contact de différents réactifs : l'attaque par une solution d'hydroxyde de potassium concentrée chauffée à 80°C semble être efficace. La vitesse de gravure obtenue est supérieure à $2,5\mu m.min^{-1}$. On peut raisonnablement envisager dans le cas présent que la cinétique de réaction soit beaucoup plus lente, la solution étant beaucoup moins concentrée et à

température ambiante. Comment expliquer cependant que l'électrolyte soit au contact de la couche d'alumine ?

La différence de structure entre la tête de tube et le reste de la hauteur est aussi intrigante. Comme on peut le voir en **3.20.b**, la tête de structure est recouverte par des sortes de feuillets tandis que le reste de la hauteur des structures est recouverte de dendrites (**3.20.c**).

Des nanoparticules d'oxyde de zinc de cette forme ont été synthétisées par exemple par (**Shang et al. 2007**). Cette comparaison a ses limites : il s'agissait d'une synthèse hydrothermale en milieu basique à partir d'une solution contenant des ions Zn^{2+} .



*Figure 3.20 – Images MEB de l'électrode C après décharge
 (a) Vue transversale des microstructures
 (b) Gros plan sur la tête des microstructures
 (c) Gros plan sur le reste de la hauteur des microstructures
 (d) Gros plan sur le bord de la cavité où sont gravées les microstructures
 (En insert, la mise en avant de la couche isolante en alumine)
 (e) Vue de biais des microstructures*

Une analyse EDX a permis de confirmer l'hypothèse de l'alumine gravée sous le platine. Les cartographies sont synthétisées dans les figures **3.21** et **3.22**.

Comme on peut le lire sur les spectres EDX, l'aluminium est présent dans la tête des structures tandis qu'il n'est pas détecté dans le corps des structures. Les cartographies sont cohérentes avec la répartition des différents matériaux que l'on devine sur l'image MEB.

Une analyse DRX a été réalisée sur une autre électrode après décharge, le diffractogramme est présenté en figure **3.23**.

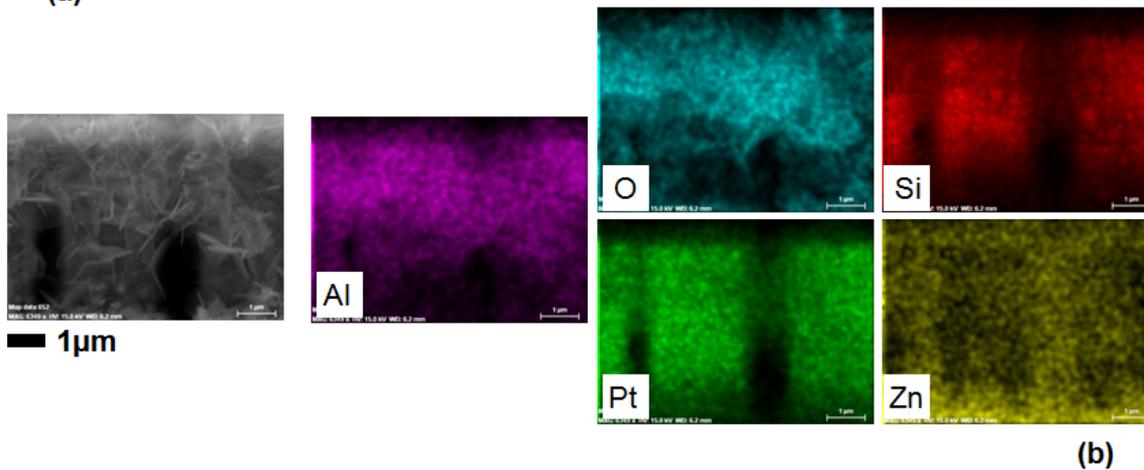
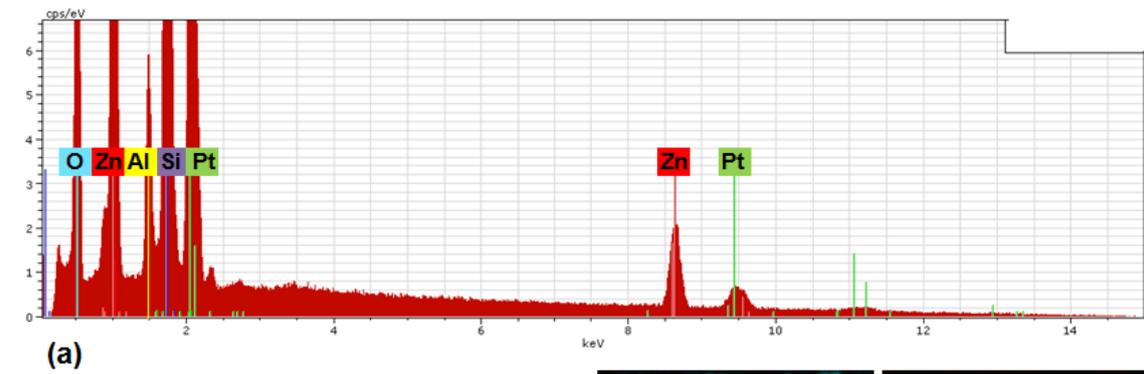


Figure 3.21 – Analyse EDX de l'électrode C après décharge, gros plan sur les feuillets (tête des structures)
 (a) Spectre EDX (b) Image MEB associée aux cartographies EDX des éléments Pt, Si, O, Zn, Al

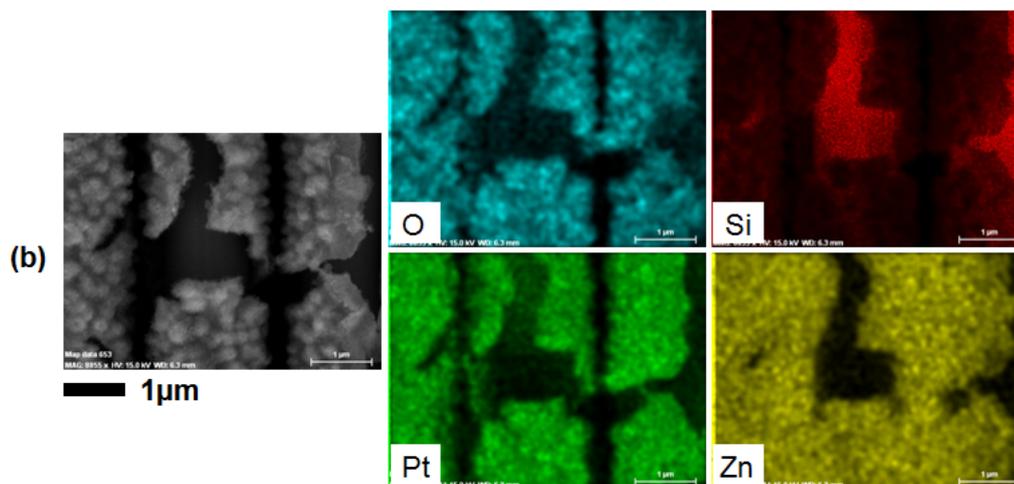
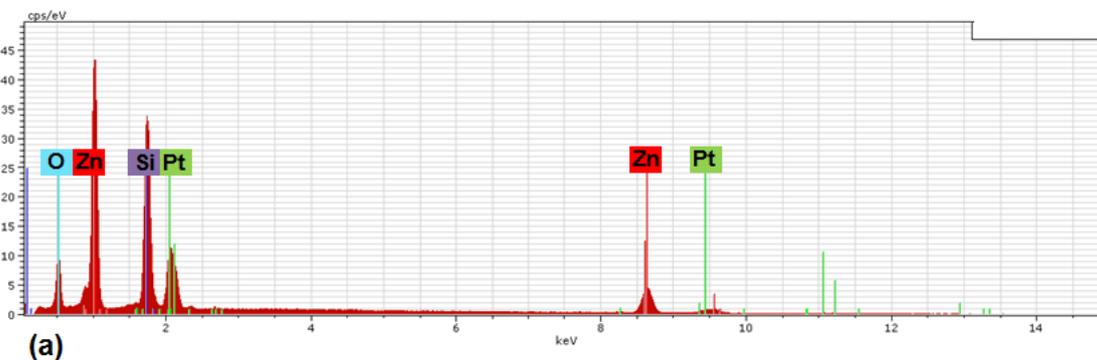


Figure 3.22 – Analyse EDX de l'électrode C après décharge, gros plan sur les fleurs (corps des structures)
 (a) Spectre EDX (b) Image MEB associée aux cartographies EDX des éléments Pt, Si, O, Zn

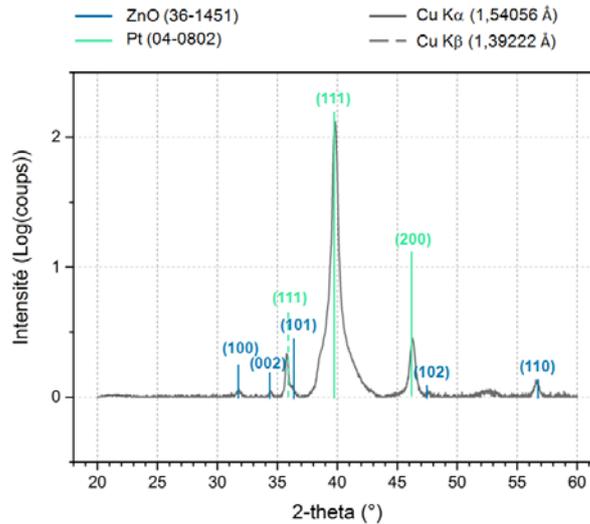


Figure 3.23 – Analyse DRX d’une anode 3D après décharge

Encore une fois, on voit très nettement les pics du platine. D’autres pics, plus faibles, sont associés à l’oxyde de zinc ZnO. Leur faible amplitude ne nous permet pas de tirer d’autres conclusions.

On peut donc retenir qu’il y a bien une couche d’oxyde de zinc sur les microstructures après le dépôt. Mais sa morphologie change que l’on se situe en tête de tube (où il n’y a pas à priori de dépôt électrolytique de zinc) ou sur le reste de la hauteur de la structure. Les structures n’ont pas l’air obstruées comme le montre l’image MEB 3.20.e.

Au niveau de la tête des microstructures, le collecteur de courant est intact et la présence d’aluminium est détectée par EDX. Sur le reste des microstructures, le collecteur de courant est comme déchiré par endroits. La couche isolante d’alumine est gravée par l’électrolyte. Les analyses EDX confirment l’absence d’aluminium dans cette zone.

Voici l’hypothèse qui peut être formulée pour expliquer cette situation : lors du dépôt électrolytique, une certaine quantité de zinc va **diffuser** dans la couche de platine. Une fois la pile métal-air assemblée et la décharge commencée, le zinc va s’oxyder progressivement. Cela va désorganiser l’assemblage platine/zinc et éventuellement créer de la porosité dans le collecteur de courant. Par cette porosité, la couche isolante va se trouver en contact avec l’électrolyte. La gravure de l’alumine va être néfaste pour l’adhérence de la couche de platine sur le substrat. Le collecteur de courant n’ayant plus de support, il va se délaminer par endroits. Le contact étant dégradé, la tension pourrait être nulle avant que la décharge ne soit réellement complète. On peut donc imaginer que le décalage entre les capacités mesurées des électrodes A, B et C et la capacité théorique soit dû à la dégradation de ce collecteur de courant.

3. 2. 5/ Diffusion du zinc dans le collecteur de courant

La question suivante se pose : un alliage entre le platine et le zinc est-il possible ? La formation de cet alliage a été étudiée dans la littérature pour la réalisation de catalyseurs utilisés pour la réaction de réduction de l’oxygène (ORR), notamment pour les électrodes à air de piles à combustible. L’ajout de zinc permet en effet d’augmenter l’effet catalytique du platine. Ainsi, (Sode et al. 2006) forment cet alliage par un dépôt électrolytique de zinc sur une électrode de platine. De la même façon que sont fabriquées les électrodes 3D évoquées jusqu’à présent, l’électrode de platine est au préalable

nettoyée électrochimiquement dans une solution de H_2SO_4 0,1M. Elle est ensuite mise en montage 3 électrodes dans un bain électrolytique de sulfate de zinc ZnSO_4 0,1M, où elle est soumise à un potentiel inférieur au potentiel de réduction théorique des ions zinc (II). Le dépôt dure 300s, après quoi l'électrode est polarisée en inverse pour permettre l'oxydation du zinc qui n'aurait pas formé d'alliage avec le platine. Un dernier bain dans une solution diluée de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ permet de retirer les dernières traces de zinc et d'oxyde de zinc.

En plus des caractérisations électrochimiques qui mettent effectivement en avant une meilleure performance pour l'ORR de l'alliage Pt/Zn, une analyse par spectroscopie Auger a été menée. Les résultats sont reproduits en figure 3.24.

Les auteurs ont différencié par observation au MEB trois types de microstructures. Ces trois zones correspondent bien à des signaux différents : zinc, platine puis zinc et platine superposés. Cela permet donc bien de valider la formation d'un alliage Pt/Zn. Afin de s'affranchir des pollutions dues à l'oxygène, l'échantillon a été au préalable recouvert d'une couche mince de zinc par dépôt électrolytique, ensuite pulvérisée à l'aide d'un plasma d'argon dans une chambre sous vide avant l'analyse Auger. Les auteurs décident de laisser les échantillons sous vide pour reproduire l'analyse Auger 2h plus tard puis 10h plus tard (spectre 3.24.b). Un pic de faible intensité correspondant au zinc apparaît alors dans le spectre associé à la zone I. Les auteurs expliquent cela par une migration en surface des atomes de zinc dans les zones riches en platine. Pour information, le coefficient de diffusion du zinc dans le platine est en effet très élevé, de l'ordre de $10^{-15}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ (mesuré à 100°C), alors que celui du zinc dans le cuivre est de l'ordre de $10^{-22}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ (mesuré à 100°C) (Uhlig et al. 1955).

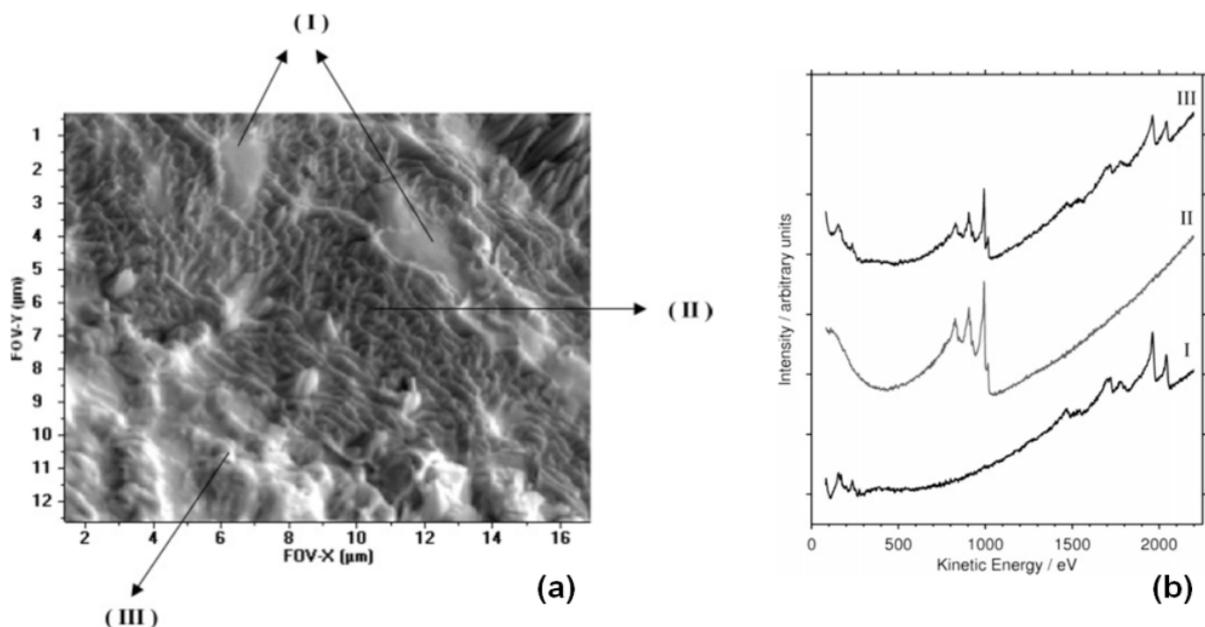


Figure 3.24 – Caractérisation du dépôt électrolytique pour la réalisation d'un alliage Pt/Zn
 (a) Image MEB : 3 types de microstructures sont mises en avant
 (b) Spectroscopie Auger : analyse des 3 zones
 (I) Pt (II) Zn (III) superposition des deux signaux : Pt/Zn

Cette expérience a été complétée par l'étude de (Drnec et al. 2015). Cette publication se focalise sur le procédé de dépôt électrolytique de zinc sur un cristal de platine dont l'orientation cristalline

préférentielle est (111). Il s'agit donc de la même orientation cristalline que le platine qui compose le collecteur de courant des électrodes 3D testées en partie **3.2.4**. A l'aide d'analyses de surfaces, les auteurs montrent de la même façon que le zinc diffuse dans le platine après un dépôt électrolytique.

Peut-on donc comparer la situation décrite dans la partie **3.2.4** et celles rapportées dans la littérature ? Plusieurs tests ont été menés afin de mieux comprendre d'où pouvait provenir ce problème de collecteur de courant. Les montages suivants ont été réalisés avec différents échantillons n'ayant pas fait l'objet d'un dépôt électrolytique :

- Une flat cell a été assemblée (sans application d'un courant électrique) mettant en contact des microstructures avec une solution de KOH 7M pendant 24h. Après observation au MEB, la couche platine est intègre, et l'alumine n'a pas été gravée.
- Une flat cell a été assemblée (sans application d'un courant électrique) mettant en contact des microstructures avec une solution de KOH 7M pendant 24h. Ces microstructures ont subi préalablement un nettoyage électrochimique dans une solution de H₂SO₄ 0,1M pendant 1h. Après observation au MEB, la couche platine est intègre, et l'alumine n'a pas été gravée.
- Une pile platine-air a été assemblée grâce une flat-cell. Cette pile est composée d'une anode 3D sans dépôt électrolytique, d'une cathode à air du commerce et d'un électrolyte KOH 0,7M. Un courant de décharge de 50μA a été imposé au système. Après observation au MEB, la couche platine est intègre, et l'alumine n'a pas été gravée.

On peut déduire de ces expérimentations que la couche de platine n'est attaquée ni lors du contact avec KOH, ni lors du nettoyage électrochimique, ni lors de la mise en place d'une batterie métal-air.

L'interaction entre la couche mince de zinc et la couche d'accroche de platine pourrait finalement expliquer ce phénomène.

Des pistes peuvent toutefois être envisagées afin de s'affranchir de cet effet non désiré.

Dans un premier temps, des ajustements ont été tentés : doubler l'épaisseur du collecteur de courant ou remplacer la couche d'alumine par du dioxyde de titane. Cela n'a pas fonctionné : la couche de platine se délamine tout de même. L'adhérence du platine sur la couche de TiO₂ semble elle, plutôt mauvaise.

Un autre candidat s'est profilé pour potentiellement remplacer le platine comme matériau de collecteur de courant : le **nitride de vanadium**.

Les travaux de thèse de Kévin Robert portent notamment sur le développement d'électrodes de supercondensateur à double couche électrochimique à base de nitrures de métaux de transition dont le nitride de vanadium. Des premiers tests ont été réalisés sur un dépôt de nitride de vanadium développé par PVD. La principale interrogation porte sur la possibilité de faire un dépôt électrolytique de zinc sur une telle électrode.

Première difficulté : l'échantillon ne peut pas être nettoyé par électrochimie comme le platine. En effet, après quelques cycles dans H₂SO₄ 0,1M, on observe une dissolution du nitride de vanadium dans la solution. Une voltammétrie à balayage linéaire à 5mV.s⁻¹ est réalisée dans le bain électrolytique pour le dépôt de zinc. Pour rappel, le potentiel théorique de réduction des ions zinc (II) est de -0.56V vs Ag/AgCl. On croit deviner un tel pic de courant sur la courbe présentée en figure

3.25.a. Le courant reste tout de même relativement faible, ce qui peut être éventuellement expliqué par la conductivité limitée de la couche mince.

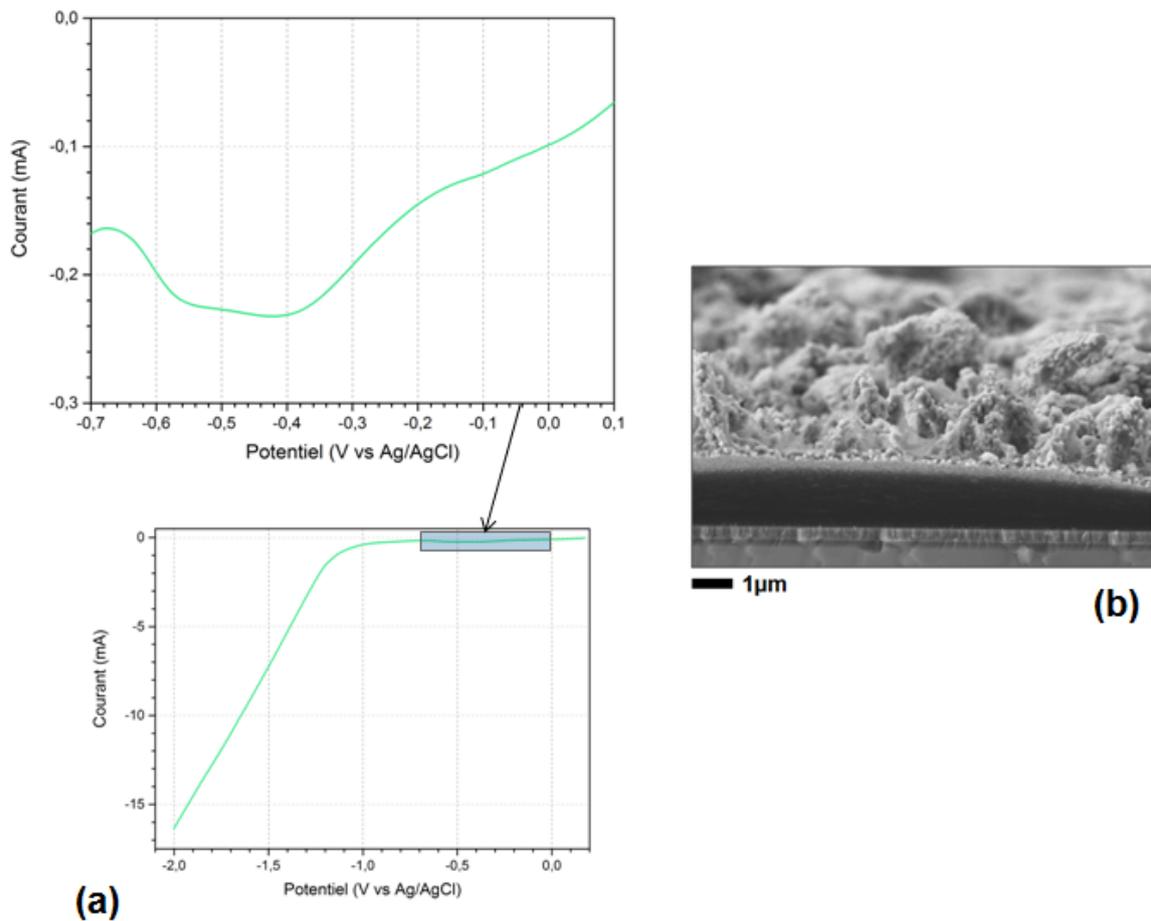


Figure 3.25 – Dépôt électrolytique de zinc sur nitrure de vanadium

(a) LSV à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le bain de dépôt de zinc

(b) Image MEB d'un dépôt de zinc sur une couche mince de VN déposée par PVD sur substrat silicium, vue transversale

Un dépôt électrolytique a été tenté avec un montage 3 électrodes similaire à ceux réalisés en partie §3.2.4. L'anode 3D en platine a été remplacée par un morceau de substrat silicium recouvert d'une couche de nitrure de vanadium par PVD. Il s'agit donc d'une topologie 2D. Le dépôt a été réalisé à $-1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl. La figure 3.25.b présente une image MEB du dépôt. Comme on peut le voir, celui-ci s'est décollé lors du clivage pour la préparation de l'observation de l'échantillon. Cela a été aussi noté lors de dépôt de zinc sur une couche plane de platine : la couche a tendance à ne pas bien y adhérer et à se délaminer facilement.

Une pile métal-air a été assemblée, composée de cette anode 2D de zinc sur collecteur de courant en nitrure de vanadium, d'une cathode à air du commerce et d'un électrolyte KOH 7M. La tension de circuit ouvert est de $1,44\text{V}$, ce qui est la valeur attendue pour un dispositif zinc-air. La courbe de décharge présente divers plateaux de tension autour de $1,4\text{V}$ puis de $1,1\text{V}$, ce qui n'a pas été expliqué. Malheureusement, cet essai n'a pas pu être reproduit, le dépôt électrolytique de zinc n'ayant pas une bonne adhérence sur la couche de nitrure de vanadium. Un mode opératoire pour le dépôt de nitrure de vanadium par ALD a été publiée par (Arico et al. 2017). Des tests plus poussés devront donc être menés sur une topologie 3D afin d'investiguer la viabilité d'une telle solution.

3.3 – Conclusion

Les différents travaux présentés dans ce chapitre ont permis l'obtention d'un procédé de dépôt électrolytique du zinc sur un substrat 3D à fort rapport d'aspect (supérieur à 50) recouvert d'une couche de platine ALD. Ce procédé est composé d'une étape de nettoyage électrochimique puis d'un dépôt électrolytique dans un bain acide chloré. Les principaux paramètres expérimentaux sont précisés en figure 3.26.

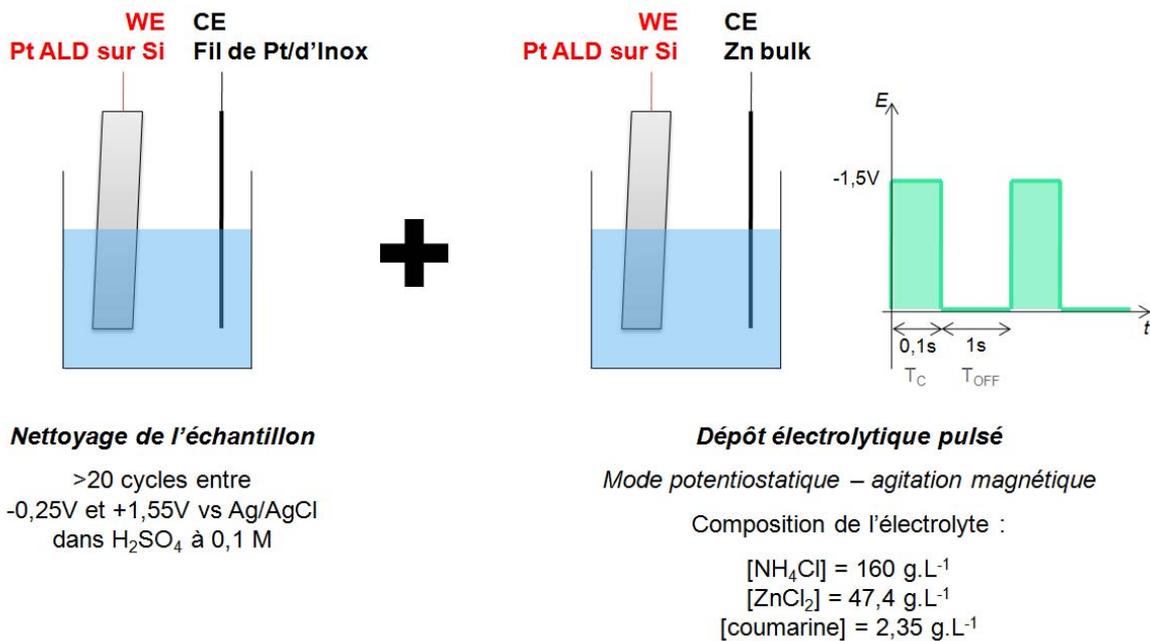


Figure 3.26 – Protocole de dépôt électrolytique du zinc
 WE : Working Electrode (Electrode de travail)
 CE : Counter Electrode (Contre-électrode)

Des caractérisations ont été menées, permettant d'affirmer que le dépôt est principalement composé de zinc. Un phénomène inattendu s'est déclaré lors de la caractérisation électrochimique de ces dépôts. Le zinc semble avoir diffusé dans la couche de platine. Cela a déjà été observé et expliqué dans la littérature. Les résultats expérimentaux semblent converger vers cette conclusion. Un remplaçant potentiel au platine pourrait être le nitrure de vanadium, dont un mode opératoire de dépôt conforme par ALD vient d'être mise au point à l'IEMN. Un travail plus approfondi sur le sujet se doit d'être fait afin de pouvoir confirmer la possibilité de changer de collecteur de courant.

Malgré cela, une capacité spécifique de 1mAh.cm⁻² a pu être mesurée (avec un courant de décharge de C/4) pour une anode 3D de zinc. Cette capacité reste éloignée de la valeur théorique, très certainement du fait de la dégradation du collecteur de courant. Ce résultat est toutefois intéressant si l'on reprend les caractéristiques de microbatteries 2D déjà commercialisées données dans le tableau 1.3. Cette anode permet d'avoir une densité d'énergie spécifique près de 10 fois supérieure à celle des dispositifs les plus miniaturisés (Cymbet : 0,14mAh.cm⁻² pour une empreinte surfacique de 0,35cm², STMicroelectronics : 0,11mAh.cm⁻² pour une empreinte surfacique de 6,6cm²). Elle permet aussi d'égaliser la densité d'énergie des dispositifs les moins compacts (Bright Volt : 3,4mAh.cm⁻² pour une empreinte surfacique de 10cm², Enfucell : 2mAh.cm⁻² pour une empreinte surfacique de 44cm²).

De plus, les électrodes développées dans la littérature présentent des capacités surfaciques au plus 2,5 fois supérieures à la notre, pour une épaisseur de zinc sur l'anode bien plus importante (tableau 3.4), et un collecteur de courant tout à fait fonctionnel. Cela montre la pertinence de la démarche initiée dans ces travaux de thèse.

Tableau 3.4 : Anodes 3D de microbatteries zinc-air dans la littérature

	Concept	Capacité surfacique	Densité d'énergie surfacique
(Fu et al. 2006)	Croissance de piliers de zinc à travers un masque de résine (épaisseur = 18 μ m, porosité = 8,9%)	1,94mAh.cm ⁻²	0,139mWh.cm ⁻²
(Chamran et al. 2007)	Croissance de piliers de zinc à travers un masque de silice (épaisseur = 200 μ m, G _{3D} = 21)	0,75mAh.cm ⁻²	0,94mWh.cm ⁻²
(Armutlulu et al. 2011)	Dépôt d'une couche mince de zinc sur un squelette métallique (épaisseur = 1,5 μ m, G _{3D} = 7)	2,6mAh.cm ⁻²	3,1mWh.cm ⁻²
Ce travail de thèse	Dépôt d'une couche mince de zinc sur un squelette de silicium (épaisseur = 300nm, G _{3D} = 40)	1mAh.cm ⁻²	Approx. 1,2mWh.cm ⁻²

Bien qu'imparfaits, ces travaux ont permis de poser les bases d'un protocole de fabrication d'une anode métallique microstructurée. Afin d'obtenir un dispositif complet, il va être nécessaire de concevoir une électrode à air adéquate, c'est-à-dire usinée à partir d'un substrat de silicium et fonctionnalisée à l'aide de matériaux déposés de manière conforme. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- Arico**, Robert, Brousse, Ouendi, Douard, Daffos, Taberna, Roussel, Le Bideau, Simon, Brousse et Lethien, **2017**, **Thin Film Electrodes for Fast Electrochemical Micro-Supercapacitors**, *Meeting Abstracts MA2017-02* (7): 614-614.
- Chandrasekar** et Pushpavanam, **2008**, **Pulse and Pulse Reverse Plating—Conceptual, Advantages and Applications**, *Electrochimica Acta* 53 (8): 3313-22
- Drnec**, Bizzotto, Carlà, Fiala, Sode, Balmes, Detlefs, Dufrane et Felici, **2015**, **An In-Situ X-Ray Diffraction Study on the Electrochemical Formation of PtZn Alloys on Pt(111) Single Crystal Electrode**, *Applied Surface Science* 354, 443-49
- Eustache**, **2016**, **Microsystèmes de stockage de l'énergie sur substrat 3D**, Université de Nantes
- Eustache**, Douard, Retoux, Lethien et Brousse, **2015**, **MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes**, *Advanced Energy Materials* 5 (18): 1500680
- Eustache**, Tilmant, Morgenroth, Roussel, Patriarche, Troadec, Rolland, Brousse et Lethien, **2014**, **Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase TiO₂ as a Negative Electrode for a 3D Litium-Ion Microbattery**, *Advanced Energy Materials* 4 (8), 1301612
- Formaro** et Trasatti, **1967**, **On some debated aspects of the capacitance/potential curves for platinum**, *Electrochimica Acta* 12 (10), 1457-69
- Libera**, Elam et Pellin, **2008**, **Conformal ZnO coatings on high surface area silica gel using atomic layer deposition**, *Thin Solid Films* 516 (18), 6158-66
- Miikkulainen**, Leskelä, Ritala et Puurunen, **2013**, **Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends**, *Journal of Applied Physics* 113 (2), 021301
- Mouanga**, Ricq, Douglade, Douglade et Berçot, **2006**, **Influence of coumarin on zinc electrodeposition**, *Surface and Coatings Technology* 201 (3): 762-67
- Nguyen**, **1998**, **Électrodéposition par courants pulsés**, Techniques de l'ingénieur
- Pearson** et Dennis, **1991**, **Facts and Fiction about Pulse Plating**, *Transactions of the IMF* 69 (3): 75-79
- Schlesinger**, Mordechay, **2004**, *Electroplating*, Editions John Wiley & Sons
- Shang**, Sun, Zhou, et Guan, **2007**, **Controlled synthesis of various morphologies of nanostructured zinc oxide: flower, nanoplate, and urchin**, *Crystal Research and Technology* 42 (10): 1002-1006.
- Sode**, Li, Yang, Wong, Gyenge, Mitchell et Bizzotto, **2006**, **Electrochemical Formation of a Pt/Zn Alloy and Its Use as a Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells**, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (17): 8715-22
- Uhlig**, MacNairn et Vaughn, **1955**, **Formation of the intermetallic compound PtZn at room temperature**, *Acta Metallurgica* 3 (3): 302-4
- Williams**, Gupta et Wasilik, **2003**, **Etch Rates for Micromachining Processing-Part II**, *Journal of Microelectromechanical Systems* 12 (6): 761-78

Winand, 2010, Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys, In *Modern Electroplating*, 285–307, Editions
John Wiley & Sons

Chapitre 4 : Matériaux pour la cathode

Pour rappel, la cathode à air doit remplir plusieurs rôles : permettre la mise en contact du dioxygène et de l'électrolyte, et assurer la collection des électrons. Comme pour l'anode, il a été choisi de partir d'un squelette en silicium dont la conception et la réalisation ont été présentées au chapitre 2.

4.1 – Choix des matériaux

La démarche de conception d'une cathode **sans carbone** pour pile ou batterie métal-air n'est pas nouvelle même si elle reste très marginale. Le carbone reste en effet un matériau très utile notamment pour développer une surface spécifique importante, ce qui est décisif pour faciliter la réaction à la cathode. De façon générale, l'électrode à air de laboratoire est fabriquée en enrobant une grille métallique (principalement de l'acier inoxydable ou du nickel) d'un mélange de noir de carbone et d'un liant polymère (principalement du PTFE). Certains travaux suggèrent aussi que le carbone pourrait participer aux propriétés catalytiques de la cathode (Song et al. 2008). Néanmoins, ce matériau peut aussi être rapidement dégradé dans certaines conditions : c'est le cas par exemple pour les électrodes de batteries lithium-air et sodium-air, où durant la réaction de recharge, des réactions parasites sont à l'origine de la corrosion du carbone (Zhang et al. 2016).

Trois exemples peuvent être examinés pour comprendre les problématiques rencontrées lors de la conception d'une alternative au carbone. (Ottakam Thotiyl et al. 2013) et (Kundu et al. 2015) propose de le remplacer par un **carbure de métal de transition**. Les premiers ont utilisé du carbure de titane TiC et les seconds du carbure de molybdène Mo₂C. Ces études portent exclusivement sur les propriétés des matériaux constituant la cathode et non sur le design d'une électrode complète. Le tableau 4.1 synthétise les résultats principaux.

Tableau 4.1 : Cathodes à air à base de carbures de métaux de transition

	(Kundu et al. 2015)	(Ottakam Thotiyl et al. 2013)
<i>Cathode</i>	Fibres Mo ₂ C + PTFE + grille inox (sous O ₂ 1atm)	TiC + PTFE + grille inox (sous O ₂ 1atm)
<i>Electrolyte</i>	0,5M LiTFSI dans TEGMDE	0,5M LiClO ₄ dans DMSO
<i>Anode</i>	Li-métal	Li _{1-x} FePO ₄
<i>Tension de recharge</i>	<4V	<4V
<i>Efficacité coulombique</i>	2,05 électrons/O ₂ à la décharge 11 électrons/O ₂ à la recharge (au cycle 1)	2,00 électrons/O ₂ à la décharge 2,01 électrons/O ₂ à la recharge (au cycle 1)
<i>Tenue de la capacité</i>	Arrêt de l'étude après 10 cycles	Rétention de 98% de la capacité après 100 cycles (C/20)

Dans ces deux situations, un même phénomène semble expliquer l'absence de réactions parasites et la faible décomposition de l'électrolyte : une couche nanométrique d'oxyde MoO_{2+δ} ou TiO₂ va permettre une recharge de la batterie à tension réduite.

Dans le cas de l'électrode à base de Mo₂C, la composition des produits de la décharge n'a pas été étudiée. L'efficacité coulombique laisse supposer toutefois que les réactions parasites lors de la décharge sont peu nombreuses. Par contre, à la recharge, les résultats sont beaucoup moins bons. Après 10 cycles de charge/décharge, la cellule électrochimique est démontée : un composé bleu est détecté, obstruant le séparateur et augmentant la viscosité de l'électrolyte. Les auteurs ont identifié

Li_xMoO_3 , composé qui se forme à un potentiel proche de celui du couple $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{O}_2$. La quantité mesurée de ce composant augmente avec les cycles de charge/décharge, ce qui explique la longévité limitée de cette cellule.

Pour l'électrode à base de TiC, des analyses DRX ont permis de montrer que même après 100 cycles, Li_2O_2 était le seul produit formé lors de la décharge de la batterie. Cette donnée est corroborée avec l'étude de l'efficacité coulombique (même après 100 cycles, elle reste de 2,00 électrons/ O_2 à la charge et la décharge). Les auteurs expliquent cette surprenante stabilité par que le fait que la liaison Ti – O est apolaire, ce qui la rendrait moins réactive face aux espèces O^{2-} et O_2^- . Ces résultats n'ont toutefois pas pu être reproduits dans le cadre d'une étude similaire menée par (Luntz et al. 2014).

Un autre procédé publié par (Xu et al. 2015) est détaillé en figure 4.1.a. L'électrode est cette fois-ci fabriquée à partir d'une matrice octaédrique en polymère. Cette dernière est recouverte d'une couche mince d'or par pulvérisation, épaissie par dépôt électrolytique jusqu'à environ $5\mu\text{m}$ afin de garantir la tenue mécanique de l'ensemble. Le polymère est en dernier lieu dissout pour donner un treillis en or métallique creux (4.1.b).

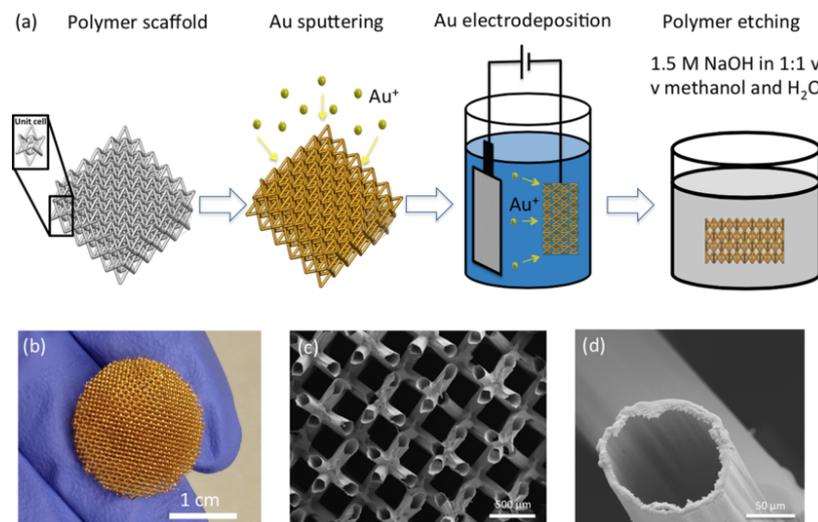


Figure 4.1 – Electrode à air réalisée à partir d'une matrice polymère d'après (Xu et al. 2015)

(a) Procédé de fabrication

(b) Photographie de la matrice en or d'un diamètre de 17mm et épaisse de 3mm

(c) Image MEB de la matrice en or

(d) Gros plan sur un tube creux composant la matrice (diamètre : environ $100\mu\text{m}$)

Tableau 4.2 : Cathode à air à base d'or d'après (Xu et al. 2015)

Cathode	Treillis Au (sous O_2 1,7atm)
Electrolyte	0.5M LiTFSI in DME
Anode	Li-métal
Tension de recharge	<4,1V

Ici, la composition des produits de la réaction a été étudiée : il y a formation de Li_2O_2 mais aussi de Li_2CO_3 , HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ et de LiOH . Ces espèces sont formées par décomposition avec l'électrolyte. La présence de LiOH indique aussi la présence de réactions parasites avec des pollutions comme H_2O . La surface de l'électrode est nette après la recharge mais les produits de réaction s'accumulent toujours plus après chacune des décharges. Bien que le pari de faire une électrode qui allonge la

durée d'utilisation des batteries Li-air ne semble pas rempli, les auteurs mettent en avant la possibilité d'étudier plus facilement les mécanismes réactionnels qui se produisent durant la charge et la décharge grâce à ce type de structure. La composition chimique des produits de réactions est également plus facilement accessible.

On remarque la proximité de cette démarche avec celle présentée dans ces travaux de thèse : réaliser une structure en 3D ensuite recouverte de matériaux actifs. Ici, deux différences sont à noter par rapport à notre étude :

- La structure 3D n'est pas conservée, mais sert uniquement de gabarit pour la fabrication du collecteur de courant
- Le dispositif est millimétrique, mais possède tout de même un gain 3D d'environ 60

Le défi sera donc ici de réaliser une électrode avec une topologie 3D, sans carbone, mais avec des propriétés électrochimiques comparables à un dispositif commercial. Du fait de la présence d'un relief avec un rapport d'aspect important sur l'échantillon, seules les méthodes **conformes** vont permettre d'exploiter toute la surface spécifique déployée par l'échantillon. La figure 4.2 donne une visualisation de l'empilement des couches de matériau.

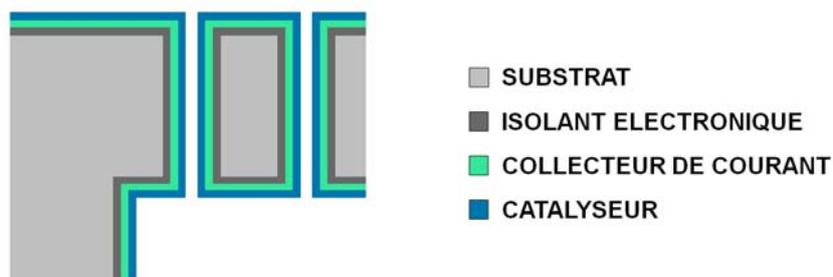
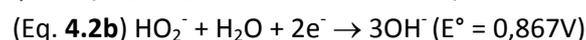
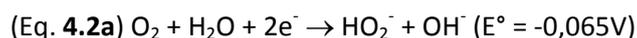


Figure 4.2 – Assemblage des matériaux constituant la cathode 3D, vue transversale

L'isolant électronique est une couche mince d'alumine déposée par ALD, épaisse d'environ 70nm. Le collecteur de courant de courant est une couche mince de platine déposée par ALD, épaisse d'environ 30nm. Jusqu'ici, il s'agit de la même configuration que celle décrite pour l'anode. Le collecteur de courant va aussi jouer le rôle de couche d'accroche pour le dépôt électrolytique de la couche supérieure. Ici, le matériau déposé dans la couche supérieure va jouer le rôle de catalyseur pour la demi-réaction de la batterie faisant intervenir le dioxygène.

Cette réaction peut se faire principalement de deux façons en milieu basique (Yeager 1984) :



La réaction (Eq. 4.1) est souvent désignée dans la littérature comme étant le **chemin direct à 4 électrons**. Cette réaction permet de récupérer directement l'intégralité des charges que l'on s'attend à récupérer par le biais de la demi-réaction redox, au contraire des réactions (Eq. 4.2a) et (Eq. 4.2b) où l'on procède en deux étapes. Ce jeu de réactions est désigné dans la littérature par **chemin à deux électrons** ou **chemin avec peroxydes**. C'est le chemin que cherchent à éviter ceux qui conçoivent un dispositif de conversion de l'énergie : les ions HO_2^- peuvent en effet dégrader les matériaux de la

cathode (notamment le carbone). La difficulté à réduire les peroxydes (Eq. **4.2b**) peut aussi diminuer l'efficacité coulombique de la réaction ([Wang et al. 2014](#)).

La cinétique de toutes ces réactions est lente ([Song et al. 2008](#)), c'est pourquoi des **catalyseurs** sont systématiquement présents dans les dispositifs dont le fonctionnement repose sur la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). La façon dont les molécules de dioxygène vont interagir avec les sites actifs du catalyseur va être déterminante dans la tenue du premier ou du second chemin réactionnel. De nombreux paramètres sont à prendre compte pour en comprendre exactement les raisons, ce sujet est d'ailleurs toujours débattu dans la littérature. La composition chimique du catalyseur ainsi que son état de surface paraissent être les deux critères prépondérants.

Cela va donc rendre le choix d'un catalyseur particulièrement délicat ([Neburchilov et al. 2010](#)). Il s'agit de trouver un équilibre entre :

- Le **coût** du matériau : les matériaux peu chers avec des procédés de synthèse efficaces seront privilégiés. Il faut toutefois garder à l'esprit que le dispositif étudié dans le cadre de cette thèse est composé de couches minces de matériau. Cet argument, s'il est très présent dans la littérature, sera de moindre importance ici.
- Les **propriétés catalytiques** : une bonne efficacité catalytique se caractérisera par un courant de réaction le plus grand possible et une surtension (terme qui désigne la différence entre le potentiel standard et le potentiel effectif de la réaction) la plus faible possible.
- La **tenue** dans la durée : le catalyseur doit être stable dans le milieu électrolytique, notamment sur la plage de potentiel choisie pour le fonctionnement de la cellule complète.

La conception d'une batterie demande de pouvoir rendre possible à la cathode les réactions de réduction et d'oxydation (OER). Or, tous les catalyseurs ne sont pas capables de catalyser ces deux réactions. La **réversibilité** des réactions d'ORR et d'OER pour un catalyseur donné peut être alors un critère de sélection supplémentaire.

La cathode à air est présentée dans la littérature comme étant l'électrode la plus complexe à concevoir d'un dispositif métal-air. C'est donc sans surprise qu'un nombre conséquent d'études sont consacrées à divers catalyseurs. Sans chercher l'exhaustivité, la prochaine partie va permettre d'avoir en tête les principales démarches proposées jusqu'à présent.

4. 1. 1/ Etude bibliographique sur les matériaux disposants de propriétés catalytiques pour l'ORR et l'OER

Avant d'explorer ce vaste sujet, deux limites vont être choisies :

- La totalité des caractérisations présentées dans le paragraphe §4.2 sont réalisées dans un **électrolyte aqueux** : les travaux concernant les électrolytes organiques ne seront que partiellement abordés ici.
- Ces caractérisations sont aussi menées dans un électrolyte **basique** : les travaux concernant les électrolytes acides ne seront pas présentés.

Deux catalyseurs sont systématiquement présentés comme étant les références en termes de propriétés catalytiques : le platine pour l'ORR et le dioxyde d'iridium pour l'OER ([Li et al. 2013](#)). L'usage de ces deux matériaux est toutefois problématique : le platine et l'iridium font partie du

« groupe de platine » (ou platinoïdes), regroupant des métaux de transition très recherchés pour leurs applications dans des industries stratégiques. Leur prix est donc souvent prohibitif pour des utilisations de grande consommation.

De nombreuses stratégies ont donc été mises en place pour réduire leur utilisation dans les électrodes à air. Cela passe par exemple par la synthèse de particules de petite taille permettant de développer une surface spécifique importante. Une autre étude mise en avant par plusieurs revues de la littérature existante ([Cheng et al. 2012](#)) ([Wang et al. 2014](#)) consiste à recouvrir un matériau conducteur par une couche nanométrique de platine. Ainsi, ([Strasser et al. 2010](#)) étudient les propriétés catalytiques d'un système core-shell cuivre/platine. Du fait de la différence de maille entre les deux matériaux, des **contraintes mécaniques** apparaissent dans la coquille qui vont alors avoir une influence sur l'organisation électronique du platine. Cela semble expliquer les propriétés catalytiques notables de cet assemblage.

La **réorganisation des orbitales atomiques** voire moléculaires au sein de ces différents assemblages est à l'origine de propriétés étudiées dans différents travaux synthétisant des alliages avec du platine et des métaux de transition. Un exemple le plus cité est l'alliage Pt₃Ni (111) étudié par ([Stamenkovic et al. 2007](#)). Les espèces non-réactives présentes dans l'air ou dans l'électrolyte sont moins adsorbées par la surface de ce matériau : les molécules de dioxygène vont donc plus facilement être catalysées par un site actif, ce qui augmente d'autant plus l'activité catalytique. Les auteurs se sont intéressés aux propriétés électroniques afin de comprendre ce phénomène. Un décalage de la moyenne des niveaux d'énergie pour les états d (ce qui est aussi désigné dans la littérature par le « centre de la bande d ») par rapport au niveau de Fermi a été mesuré pour les catalyseurs présentant une activité plus importante, tel Pt₃Ni (111). Un niveau d'énergie plus élevé pour le centre de la bande d aurait pour conséquence des liaisons plus fortes avec l'oxygène adsorbé ([Stamenkovic et al. 2006](#)). L'intensité de cette liaison est cruciale pour l'initialisation de la réaction d'ORR et permettre l'apport du premier électron à l'atome d'oxygène. D'autre part, le changement dans la répartition de ce niveau d'énergie pourrait réduire certaines réactions parasites et ainsi protéger le platine. ([Zhang et al. 2007](#)) montrent que des nanoparticules de platine recouvertes de grains d'or par dépôt électrolytique présentent une meilleure tenue en cyclabilité. La surface du platine peut en effet partiellement s'oxyder lors de l'ORR, ce qui, à terme, réduit l'activité catalytique. Les auteurs envisagent que cet ajout d'or permet d'augmenter le potentiel d'oxydation du platine, et ainsi de limiter la dégradation du matériau.

Un dernier exemple est l'étude faite par ([Kim et al. 2010](#)) à propos de nanoparticules de FePt. La répartition des atomes de platine et de fer se fait dans une maille cubique face centrée dont l'organisation évolue après recuit (figure 4.3).

Des électrodes sont réalisées en mélangeant ces nanoparticules et du noir de carbone. Une électrode témoin contenant des nanoparticules de platine est caractérisée simultanément afin d'avoir une comparaison. Les cathodes contenant les particules de FePt, qu'elles soient recuites ou non, montrent un courant d'ORR en montage trois électrodes plus important que la troisième. Les auteurs l'expliquent avec les arguments présentés précédemment. Cependant, la tenue en cyclage est bien meilleure pour les nanoparticules recuites. Une analyse EDX après 1000 cycles montre que la stœchiométrie des nanoparticules recuites reste stable tandis que la quantité de fer diminue

fortement pour les particules désordonnées. Cela suggère l'importance de l'organisation cristalline dans les propriétés catalytiques du matériau.

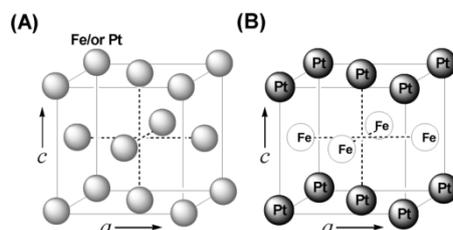


Figure 4.3 – Nanoparticules de FePt d'après (Kim et al. 2010)

(a) Nanoparticules avant recuit : les atomes de Pt et Fe se répartissent aléatoirement dans la maille

(b) Nanoparticules après recuit : les atomes de Pt et Fe s'organisent

Ces différentes études se basent toutefois toujours sur ces métaux rares. Partant du principe que la réaction d'ORR présente une cinétique de réaction bien meilleure en milieu basique qu'en milieu acide (Wang et al. 2014), de nombreuses études portent sur la substitution du platine par un autre métal dit noble comme le palladium, l'or ou l'argent. Ce dernier est notamment connu pour être le métal le plus conducteur (devant le cuivre et l'or) à un prix beaucoup plus abordable que le platine. Il est donc souvent présenté comme étant une alternative équilibrée entre coût et performance. Les mécanismes réactionnels (deux ou quatre électrons) vont dépendre de l'organisation cristalline des particules et du pH de l'électrolyte (Blizanac et al. 2007). Que ce soit pour l'argent ou pour les autres métaux nobles cités précédemment, la stratégie sera la même : réaliser des alliages, jouer sur la forme et la surface spécifique des particules, étudier les propriétés cristallines et électroniques.

Les propriétés des oxydes de métaux de transition sont aussi très étudiées, notamment parce que ces éléments donnent des oxydes avec plusieurs degrés d'oxydation, voire des valences mixtes. On peut alors imaginer s'affranchir complètement de matériaux nobles et se tourner vers des éléments plus abondants et moins polluants pour l'environnement.

Le manganèse, le cobalt, le fer, le nickel ou encore le cuivre sont les plus référencés dans la littérature.

Il serait long et fastidieux d'examiner en détail ces différents travaux qui mettent en œuvre des stratégies similaires à celles présentées pour le platine. On peut toutefois citer (Débart et al. 2007) qui propose de comparer les propriétés catalytiques en vue de la conception d'une électrode pour une batterie lithium-air. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.4.

Table 1
Discharge voltage and discharge capacities of cycles 1, 5, and 10

Catalyst	Discharge voltage (V)	Capacity of cycle 1 (mA h g^{-1})	Capacity of cycle 5 (mA h g^{-1})	Capacity of cycle 10 (mA h g^{-1})	Capacity retention per cycle (%)
Pt	2.55	470	60	60	1.28
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	2.6	750	75	40	0.53
Fe_2O_3	2.6	2700	500	75	0.28
Fe_2O_3 -carbon loaded	2.6	2500	280	75	0.3
NiO	2.6	1600	900	600	3.75
Fe_3O_4	2.6	1200	1200	800	6.67
Co_3O_4	2.6	2000	1900	1300	6.5
CuO	2.6	900	900	600	6.67
CoFe_2O_4	2.6	1200	900	800	6.67

Figure 4.4 – Capacités spécifiques de différentes batteries Li-O₂ par (Débart et al. 2007)

Les dispositifs étudiés sont des batteries Li-O₂ assemblées à partir d'un feuillet de lithium, d'une solution de 1M LiPF₆ dans du carbonate de propylène et d'une électrode à air fabriquée à partir de noir de carbone, d'un liant polymère et de catalyseur (rapport molaire 95:2,5:2,5). Les capacités spécifiques sont mesurées après la première, la cinquième et la dixième décharge. Les différents catalyseurs sont brièvement comparés dans l'étude, mais on y trouve peu d'informations sur la nature des particules utilisées. Il n'est donc pas possible de pouvoir remonter aux mécanismes de réaction évoqués précédemment. On peut toutefois remarquer que dans cette configuration, l'utilisation des différents oxydes mentionnés comme catalyseurs permet d'obtenir une capacité bien plus importante que ne le permet une électrode composée de platine.

La rétention de la capacité est aussi plus importante, ce qui peut s'expliquer par le rôle que tient chacun de ces catalyseurs dans la réaction d'OER. En effet, cette propriété est souvent mise en avant dans la littérature : du fait de la coexistence des multiples degrés d'oxydation pour un élément dans un même composé et de la diversité des arrangements cristallins, ces composants sont souvent étudiés en vue de la conception d'électrodes **réversibles** ou **bifonctionnelles**. Ces électrodes peuvent à la fois catalyser l'ORR et l'OER, et ainsi améliorer la réversibilité des réactions dans la cellule, condition nécessaire pour une bonne rechargeabilité.

L'oxyde de cobalt Co₃O₄ fait partie de ces matériaux régulièrement cités pour son utilisation simultanée en ORR et en OER ([Wang et al. 2014](#)). Co₃O₄ présente en effet une valence mixte Co²⁺ et Co³⁺. Lors de la réaction d'ORR, ce sont les sites actifs avec le degré d'oxydation le plus élevé qui vont être principalement mis à contribution pour l'acceptation des électrons. Lors de la réaction inverse, le degré d'oxydation du cobalt va augmenter à (+IV) par l'adsorption d'ions HO[•]. Les sites Co⁴⁺ seront alors actifs pour la génération de dioxygène ([Palmas et al. 2007](#)).

Plus généralement, des oxydes composés de **divers cations métalliques** (spinelles, perovskites et pyrochlores notamment) ont montré des propriétés intéressantes pour l'ORR et l'OER. Les voies de synthèse de ces matériaux donnent généralement des céramiques bien cristallisées mais avec de gros grains. Cela peut réduire la conductivité et la surface spécifique de ces composées. Mais, en utilisant une voie de synthèse adaptée, ces matériaux présentent de nombreux avantages : leur structure est généralement plus stable dans le temps et la combinaison de différents sites actifs permet de catalyser les réactions d'ORR et d'OER. Ce n'est pas uniquement le cas lorsque les variances des cations sont multiples : ([Liu et al. 2016](#)) proposent par exemple un protocole de synthèse de particules d'un oxyde de cobalt-manganèse Co_xMn_{1-x}O sur des nanotubes de carbone dopés N (NCNT). Les auteurs s'attendent pour ce matériau à ce que Mn et Co aient la même valence. Leur objectif est de montrer la complémentarité des contributions des deux cations pour l'ORR et l'OER.

Pour les deux réactions, l'oxyde de cobalt-manganèse permet d'obtenir une densité de courant plus importante que les deux références choisies par les auteurs : platine et dioxyde d'iridium (figure 4.5). Les particules de CoO semblent plus actives que celles de MnO pour l'OER, tandis que pour l'ORR les deux composés contribuent à la réaction de la même façon. Les auteurs ont donc réussi de cette façon à trouver un composé dont les propriétés catalytiques pouvaient rivaliser avec l'état de l'art.

Les particules de Co_xMn_{1-x}O sur nanotubes ont ensuite été intégrées dans une électrode à air (composée de carbone, d'un collecteur de courant en nickel et de PFTE) afin d'assembler des

dispositifs zinc-air. Chaque cellule est composée d'un feuillet de zinc, de l'électrode à air précédemment décrite et d'une solution de KOH 6M dans laquelle 0,2M de ZnO a été dissout.

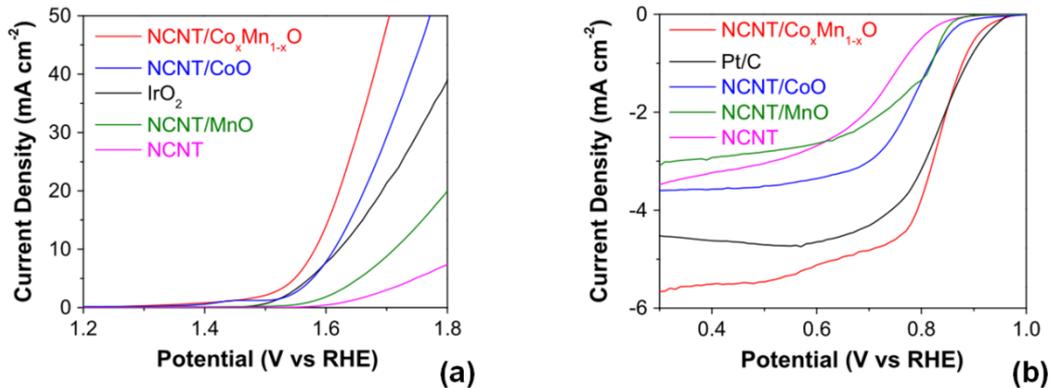


Figure 4.5 – LSV pour différents matériaux préparés par (Liu et al. 2016)
 (a) Réaction d'OER
 (b) Réaction d'ORR

La pile zinc-air équipée d'une électrode à air contenant $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ présente un profil de décharge identique à une électrode à air contenant des nanoparticules de platine (figure 4.6.a). Les courbes de polarisation en charge et en décharge se superposent aussi pour les deux électrodes (figure 4.6.b). Les auteurs arrivent à montrer qu'il est tout à fait possible d'avoir une électrode à air sans platine et sans iridium qui permet d'avoir de bonnes propriétés électrochimiques en charge et en décharge. La tenue en cyclabilité reste un point à éclaircir. Il n'y a pas d'étude de la composition chimique du catalyseur en fonction du nombre de cycles, ni de la rétention de capacité de la batterie.

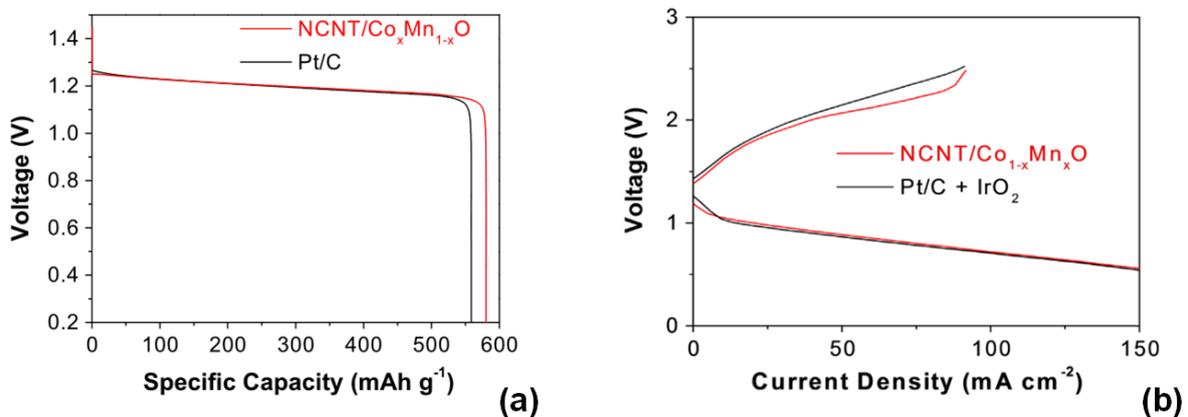


Figure 4.6 – Caractérisation de batteries zinc-air préparées par (Liu et al. 2016)
 (a) Décharges de batterie à C/12 ($7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

(b) Courbes de polarisation pour les réactions de charge et de décharge de piles zinc-air rechargeables

Les propriétés d'autres composés ont aussi été décrites dans de nombreux travaux : les carbures de métaux de transition, les nitrures de matériaux de transition, les matériaux dérivés du carbone (nanotubes, graphène, carbones dopés, etc), les composés dérivant de molécules organiques, voire des combinaisons de plusieurs éléments de cette liste.

En ce qui concerne ces travaux de thèse, l'objectif est d'étudier des matériaux dont les procédés de fabrication sont compatibles avec la microélectronique. Les travaux de (Eustache et al. 2015), précédemment réalisés dans l'équipe, portent sur le recouvrement conforme de microstructures à fort rapport d'aspect par un dépôt électrolytique de **dioxyde de manganèse**, composé

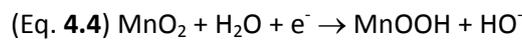
abondamment évoqué dans la littérature pour ses propriétés catalytiques. C'est donc ce matériau qui a été retenu pour la conception de la première version de la cathode microstructurée.

4. 1. 2/ Rôle du dioxyde de manganèse dans la demi-réaction faisant intervenir le dioxygène

La pile Leclanché en 1866 est l'un de premiers dispositifs électrochimique mettant en jeu le dioxyde de manganèse, en face d'une électrode de zinc. Certains remontent encore plus le temps, et font référence au complexe enzymatique dit *photosystème II* présent dans les cyanobactéries, apparues il y a environ 3,5 milliards d'années (Cheng et al. 2012). La présence de Mn_4CaO_5 permet à ces bactéries, tout comme aux plantes, d'oxyder les molécules d'eau en dioxygène en présence de lumière durant la photosynthèse. Des composés dérivés ont depuis été étudiés pour les propriétés catalytiques dans la réaction d'OER comme $CaMn_2O_4$ (Najafpour et al. 2010).

Pour en revenir aux oxydes de manganèse, de nombreuses stœchiométries et de nombreuses phases ont été étudiées. De la même façon que pour le platine ou les autres catalyseurs, ce sont les mêmes critères qui vont déterminer les propriétés de l'oxyde pour la catalyse de l'ORR et l'OER : cristallographie, valence des cations, taille des particules, domaines cristallins apparents, etc. A l'heure actuelle, les mécanismes réactionnels pour chacune de ces phases sont encore en débat : certaines études laissent penser à une réaction à 4 électrons, d'autres un chemin avec peroxydes.

Dans le cas d'une réaction à 4 électrons (Roche et al. 2007), les sites actifs font l'objet dans un premier temps d'une insertion protonique :



Les deux atomes d'une même molécule de dioxygène vont être ensuite adsorbés par deux sites actifs voisins. La liaison covalente entre les deux atomes est rompue, et les deux atomes d'oxygène adsorbés sont réduits électrochimiquement en HO^- :



Pour rappel, le circuit avec les peroxydes amène la création de l'intermédiaire HO_2^- puis à sa réduction électrochimique. Certaines phases de MnO_x permettent de facilement réduire ces peroxydes, ce qui permet de récupérer au final 4 électrons par molécules de dioxygène (Mao et al. 2003). La principale différence entre ces deux mécanismes réactionnels provient de la façon dont la molécule de dioxygène va interagir avec la surface du catalyseur. Dans le premier cas (figure 4.7.a), le pont oxo est pris entre deux sites actifs, dans l'autre cas (figure 4.7.b), l'adsorption se fait par l'une des extrémités de la molécule de dioxygène. Cette situation ne favorise pas la rupture de la liaison covalente entre les deux atomes d'oxygène mais génère les espèces peroxydes HO_2^- .

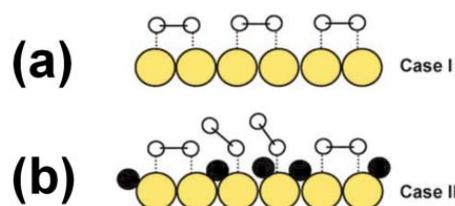


Figure 4.7 – Distinction des chemins 4 électrons et 2x2 électrons en fonction de la façon dont sont adsorbées les molécules de dioxygène, d'après (El-Deab et al. 2006)

Les travaux de (El-Deab et al. 2006) permettent d'illustrer l'utilisation de l'oxyde de manganèse comme catalyseur pour la réaction d'ORR. Les auteurs cherchent à ralentir l'apparition d'un oxyde de surface sur du platine utilisé comme catalyseur en milieu basique. L'oxyde de platine va réduire la quantité de sites actifs, et empêcher de passer par le chemin représenté en figure 4.7.a. Il est ainsi proposé ici de faire un dépôt de nanoparticules de MnO_x sur la surface de platine.

Comme le montre la figure 4.8, l'utilisation du MnO_x permet d'avoir un courant plus important à bas potentiel. Les auteurs proposent un mécanisme réactionnel intermédiaire entre la réaction directe à 4 électrons et le chemin avec peroxydes. Les deux modes d'absorption sont présents contrairement à une réaction réalisée par l'intermédiaire du platine nu, ce qui pourrait accélérer la cinétique de réaction.

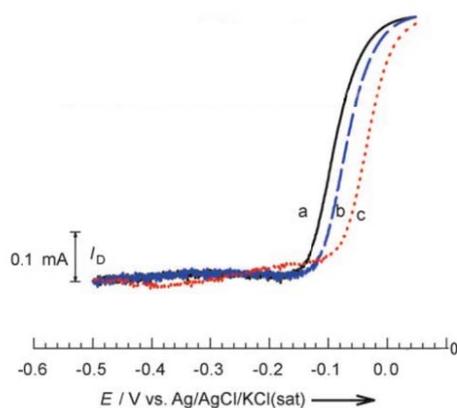


Figure 4.8 – Mesure du courant d'ORR en milieu KOH 0,1M à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ d'après (El-Deab et al. 2006)
 (a) Electrode de platine nue
 (b) Electrode avec 5 cycles de dépôt de MnO_x
 (c) Electrode avec 30 cycles de dépôt de MnO_x

Pour finir, l'oxyde de manganèse a été principalement présenté dans ce paragraphe comme un catalyseur idéal pour l'ORR. Certaines études poussées sur les plans cristallins du matériau permettent d'en savoir plus sur le rôle de certaines phases durant la réaction d'OER (Gorlin et al. 2013).

Comme évoqué précédemment, l'utilisation d'un oxyde faiblement conducteur va dégrader les performances de l'électrode et plus généralement réduire la tension de cellule. (Cheng et al. 2012) énumèrent plusieurs procédés développés dans la littérature pour remédier à ce problème, parmi eux : le fait de combiner intimement l'oxyde avec un substrat conducteur. C'est par exemple de cette façon qu'ont été synthétisées les particules de $Co_xMn_{1-x}O$ sur nanotubes de carbone par (Liu et al. 2016). C'est aussi cette idée qui sera privilégiée dans la suite de la conception de cette électrode.

4. 1. 3/ Dépôt électrolytique de dioxyde de manganèse

L'objectif étant de développer une activité catalytique, on va chercher à avoir un dépôt poreux. Le mode opératoire proposée par (Eustache et al. 2015) a été le point de départ dans la recherche d'un protocole de dépôt électrolytique de MnO_2 . Elle présente en effet l'avantage d'être conforme sur des structures à haut rapport d'aspect. La morphologie attendue de la couche mince est présentée en figure 4.9.

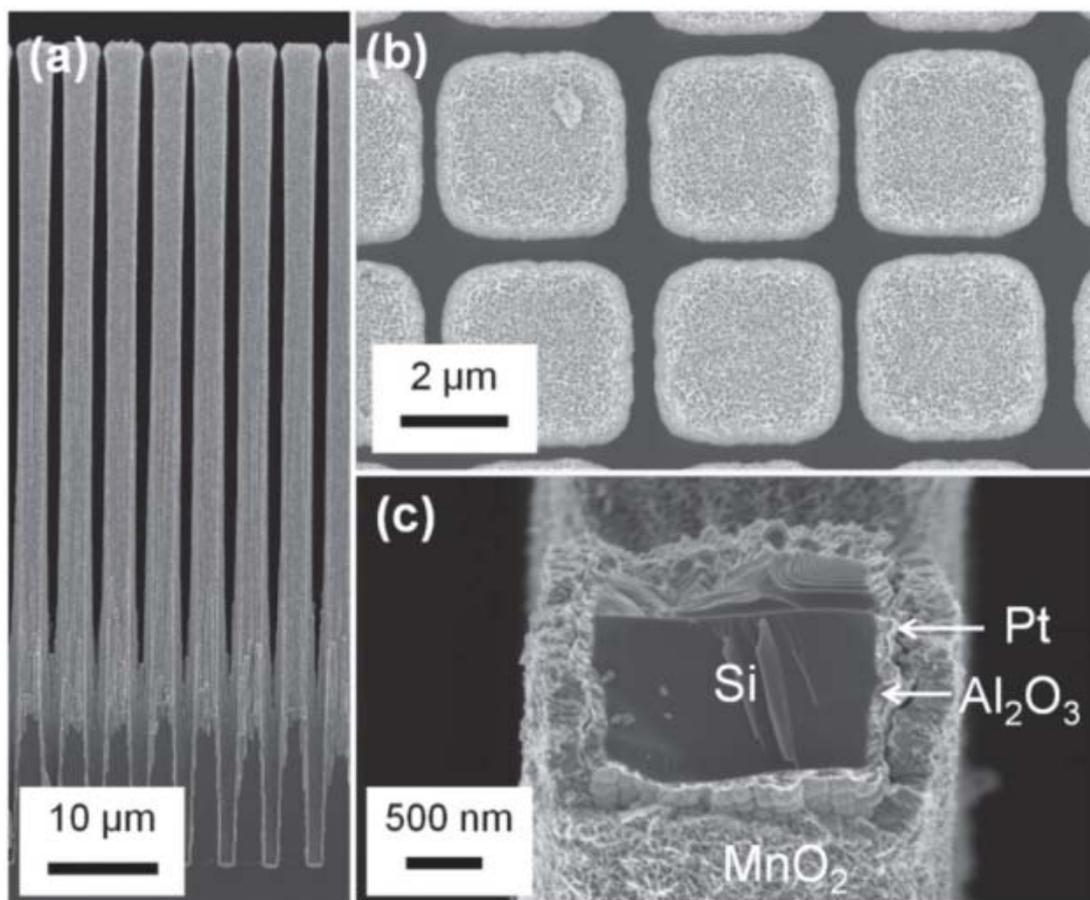
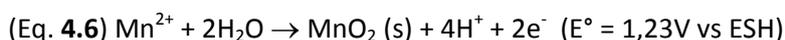


Figure 4.9 – Dépôt d'une couche mince de MnO_2 sur microstructures de silicium d'après (Eustache et al. 2015)

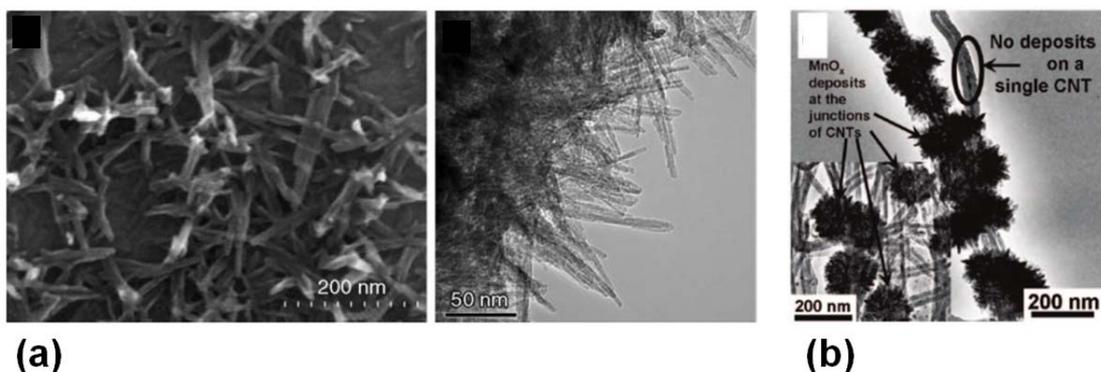
Dans cette étude, le dépôt est réalisé sur une couche d'accroche en platine déposée par ALD préalablement nettoyée électrochimiquement. Un montage trois électrodes est assemblé comprenant l'échantillon à recouvrir d'une couche de MnO_2 , une contre-électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrolyte utilisé est une solution de H_2SO_4 0,1M dans laquelle 0,1M de $MnSO_4$ est dissout. Les auteurs ont choisi un dépôt pulsé, en appliquant un potentiel de 1,25V vs Ag/AgCl durant 0,1s suivi d'un temps de relaxation de 1s.

A l'inverse du dépôt électrolytique de zinc où les ions zinc (II) étaient réduits à l'état métallique, les ions manganèse (II) présents en solution vont être ici oxydés pour donner MnO_2 où le manganèse a pour degré d'oxydation (IV). C'est la raison pour laquelle le courant appliqué ici sera anodique. La réaction suivante se passe à l'électrode de travail :



Ce mode opératoire a été testé : la couche obtenue paraît dense et donc assez éloignée de l'objectif visé.

Il a donc été envisagé de faire évoluer le protocole de dépôt. Les recettes proposées par (El-Deab et al. 2006) et (Zhang et al. 2008) visent à déposer des particules d'oxyde de manganèse. Ces protocoles ont la particularité d'être **potentiodynamiques**. Au lieu d'appliquer un potentiel fixe durant le pulse de courant anodique, une plage de potentiel va être balayée. Cela va avoir pour effet de modifier la façon dont le matériau va croître et aboutir aux morphologies présentées en figure 4.10. Les paramètres des différentes recettes sont résumés dans le tableau 4.3.



(a) Images MEB (gauche) et TEM (droite) d'un dépôt de MnO_2 sur Pt d'après (El-Deab et al. 2006)
 (b) Image TEM d'un dépôt de MnO_2 sur nanotubes de carbone d'après (Zhang et al. 2008)

Tableau 4.3 : Paramètres de dépôt

	(El-Deab et al. 2006)	(Zhang et al. 2008)
Substrat	Electrode de Pt	Nanotubes de carbone sur Ta
Electrolyte	Solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1M) contenant 0,1M de $Mn(CH_3COO)_2$	Solution aqueuse de Na_2SO_4 (1M) contenant 0,5M de $MnSO_4$
Procédé de dépôt	25 cycles de balayage à $20mV.s^{-1}$ entre 0 et 0,4V vs Ag/AgCl/KCl(sat)	100 cycles de balayage à $100mV.s^{-1}$ entre 0 et 1,2V vs SCE
Matériau déposé	Possiblement $MnOOH$	Pas de conclusion claire, MnO_x

Les tests tentant de reproduire la recette de (Zhang et al. 2008) ont été inégaux, c'est pourquoi ne seront présentés ici que les dépôts qui s'inspirent des travaux de (El-Deab et al. 2006).

Avant de tester ce protocole de dépôt, une voltammétrie à balayage linéaire (LSV) a été réalisée afin de valider la plage de potentiel à utiliser. La courbe correspondante est reportée en figure 4.11.

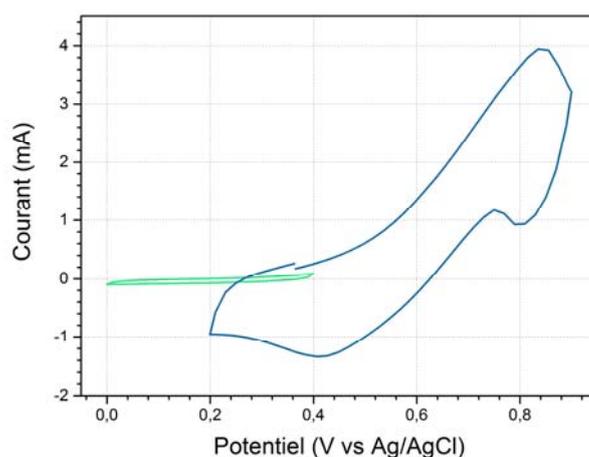


Figure 4.11 – LSV dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1M) contenant 0,1M de $Mn(CH_3COO)_2$ à $10mV.s^{-1}$

On peut y voir que l'activité électrochimique est assez faible sur la plage proposée par les auteurs, alors qu'en décalant la fenêtre vers les potentiels positifs, on observe notamment un pic d'oxydation à 0,83V vs Ag/AgCl que l'on pourrait attribuer à la réaction (Eq. 4.5). Un premier dépôt a été réalisé selon le protocole de (El-Deab et al. 2006) : 25 balayages entre 0 et 0,5V vs Ag/AgCl à $20mV.s^{-1}$, avec

un montage trois électrodes identique à celui mis en place pour la LSV. Le profil du courant et une image du dépôt sont données en figure 4.12.

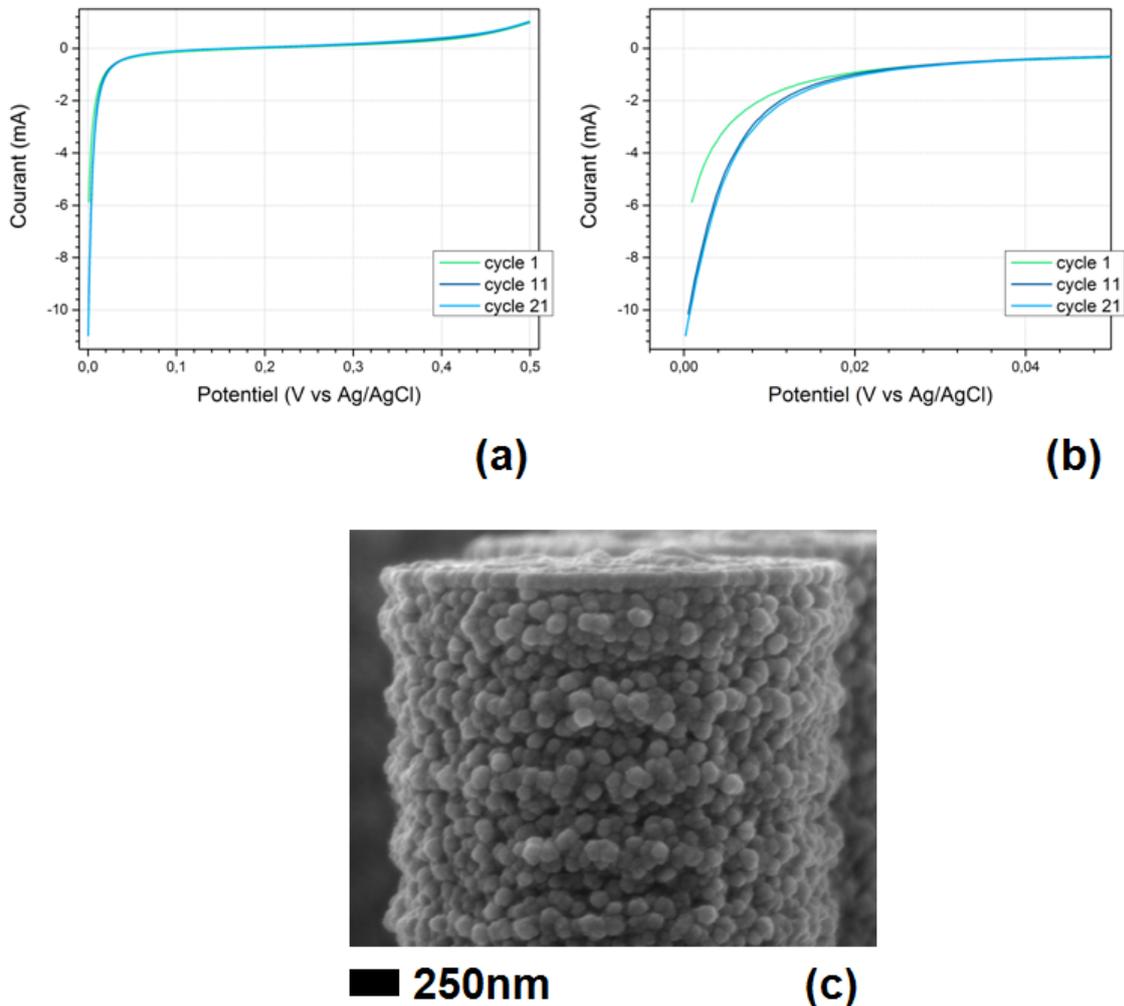


Figure 4.12 – Dépôt de MnO₂ en suivant la recette de (El-Deab et al. 2006)
 (a) Profil de courant en fonction du potentiel d'électrode de travail
 (b) Détail du profil de courant pour le début du balayage
 (c) Image MEB du dépôt de MnO₂ en tête de microstructure

Comme on peut le voir sur l'image MEB 4.12.c, le dépôt est à peine perceptible. La rugosité du platine est cependant exacerbée, on peut donc imaginer qu'un dépôt a bien eu lieu, à priori de manière non conforme (la base des microstructures ne paraissant pas recouverte).

Les profils de courant pour chacun des cycles peuvent expliquer cette situation : le courant cathodique est plus important que le courant anodique. Il devient de plus en plus négatif avec l'accumulation des balayages (fig. 4.12.a et 4.12.b). La présence de ce courant cathodique peut être un frein à l'obtention d'un dépôt poreux. Pour rappel, il s'agit d'une méthode permettant de lisser le dépôt et de réduire préférentiellement les aspérités du matériau.

Vu qu'il est envisagé ici d'obtenir un dépôt poreux, le mode opératoire doit être adapté afin de diminuer voire supprimer ce courant cathodique. Un temps de relaxation de 2s va donc être ajouté pour permettre d'améliorer la conformité du dépôt. Afin de rester dans le domaine d'oxydation, la consigne a été adaptée : la plage de potentiel balayée ne commence pas systématiquement à 0V vs

Ag/AgCl. On choisira de balayer à partir du potentiel en circuit ouvert (OCV) mesuré durant la phase de relaxation. Enfin, différentes plages de potentiel seront testées afin d'obtenir des courants anodiques plus importants. Les profils de courants et images MEB des différents dépôts sont présentés en figure 4.13.

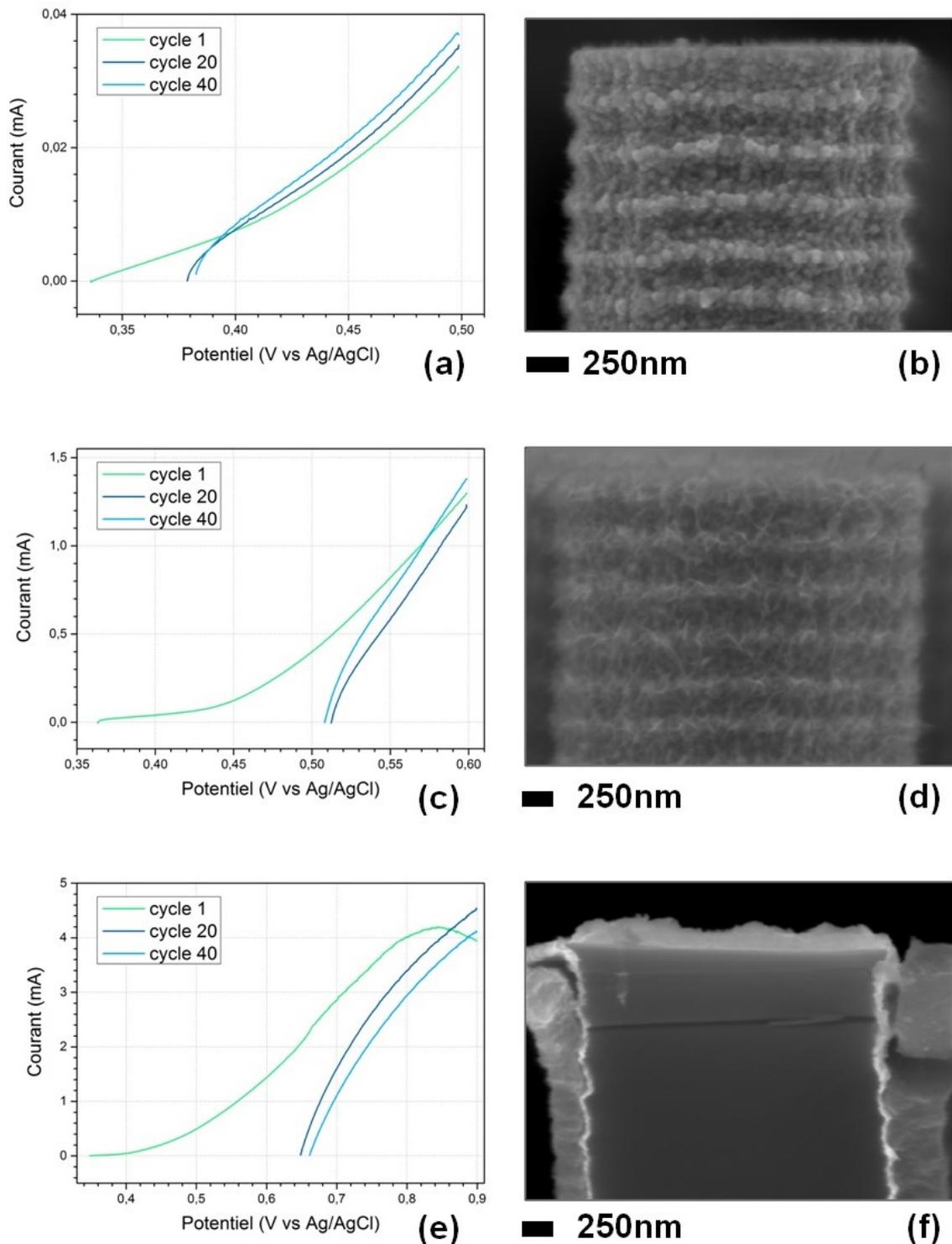


Figure 4.13 – Profils de courant et images MEB de dépôts de MnO_2
 (a) (b) pour 40 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et $0,5V$ à $20mV.s^{-1}$
 (c) (d) pour 40 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et $0,6V$ à $20mV.s^{-1}$
 (e) (f) pour 40 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et $0,9V$ à $20mV.s^{-1}$

Ainsi, si l'on opère 40 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et 0,5V, on voit que le dépôt reste trop fin (figure 4.13.b). A l'inverse, si l'on augmente trop le potentiel et que l'on balaie jusqu'à 0,9V, le dépôt prend la forme d'une couche mince dense et épaisse (figure 4.13.d). Le premier cycle présente d'ailleurs le même pic d'oxydation que celui relevé sur la LSV (figure 4.11). Le dépôt est bien visible avec le procédé par balayage jusqu'à 0,6V.

Pour avoir une telle morphologie avec un balayage jusqu'à 0,5V, il faut réaliser au moins 100 cycles (figure 4.14). On y voit un dépôt poreux et conforme, ce qui convient tout à fait à l'objectif attendu pour l'utilisation en tant que catalyseur pour la cathode à air. En effet, l'idée est de générer de nombreux sites actifs, et cela passe principalement par le déploiement de la surface spécifique de l'électrode. Cette couche doit rester suffisamment fine sinon la conductivité électronique de la cathode diminuerait. Les paramètres pour le protocole de dépôt définitif sont synthétisés en figure 4.15.

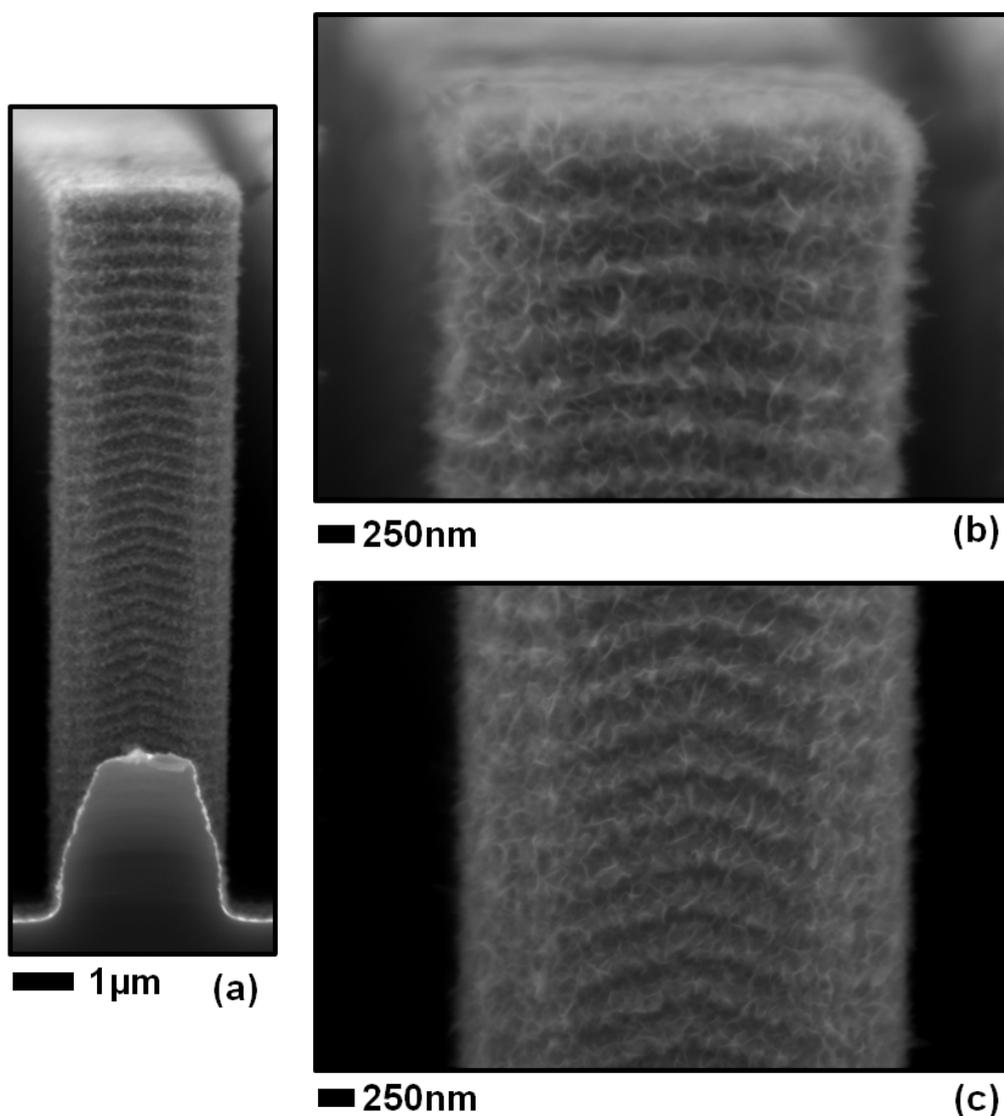
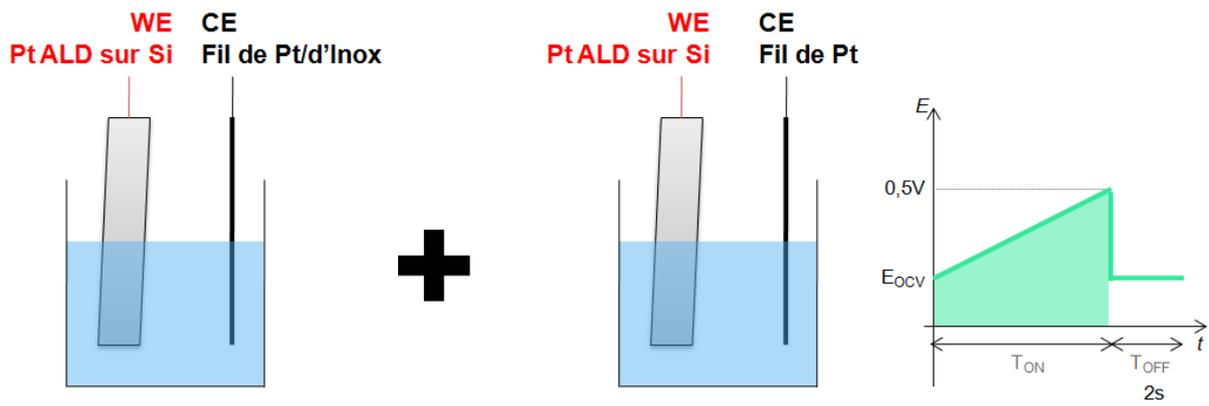


Figure 4.14 – Image MEB du dépôt pour 100 balayages entre le potentiel de circuit ouvert et 0,5V à $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

(a) Microstructure complète en vue transversale

(b) Gros plan sur le haut des microstructures

(c) Gros plan sur le bas des microstructures



Nettoyage de l'échantillon

>20 cycles entre
-0,25V et +1,55V vs Ag/AgCl
dans H_2SO_4 à 0,1 M

Dépôt électrolytique pulsé

Mode potentiodynamique ($20mV.s^{-1}$)
– agitation magnétique

Composition de l'électrolyte :

$[Mn(CH_3COO)_2] = 0,1M$

$[Na_2SO_4] = 0,1M$

Figure 4.15 – Protocole de dépôt du dioxyde de manganèse

4. 2 – Caractérisation de la cathode à air

Comme évoqué dans le paragraphe §2.3.1, des échantillons avec différentes géométries de canaux ont été conçus à l'aide du même masque de gravure. Pour les caractérisations présentées ci-après, deux échantillons ont été étudiés, G1 et G3 représentés en figure 4.16. Le tableau 4.4 donne les dimensions géométriques de la couche de diffusion de gaz de chacun des échantillons.

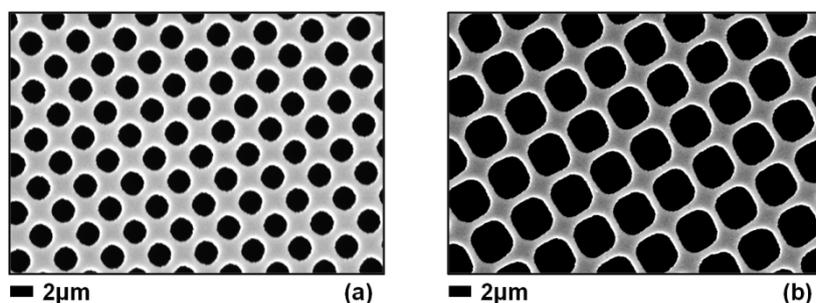


Figure 4.16 – Images MEB des échantillons vus de dessus, côté microcanaux
(a) Cathode G1 (b) Cathode G3

Tableau 4.4 : Dimensions des couches de diffusion de gaz pour les échantillons présentés en figure 4.16

	Cathode G1	Cathode G3
Forme des canaux (sur le masque)	Cercle	Carré
Diamètre	2µm	3,3µm
Période spatiale du motif	3µm	4µm
Profondeur des canaux	40µm	40µm

4. 2. 1/ Caractérisation du catalyseur

Le dépôt imagé en figure 4.17 est obtenu en suivant le protocole de dépôt indiqué en figure 4.15 sur la cathode G3. La présence du MnO_2 est difficilement discernable, on peut cependant remarquer une certaine exacerbation de la rugosité du collecteur de courant. La coloration de l'échantillon à l'œil nu a aussi changé, passant du gris brillant au jaune ocre.

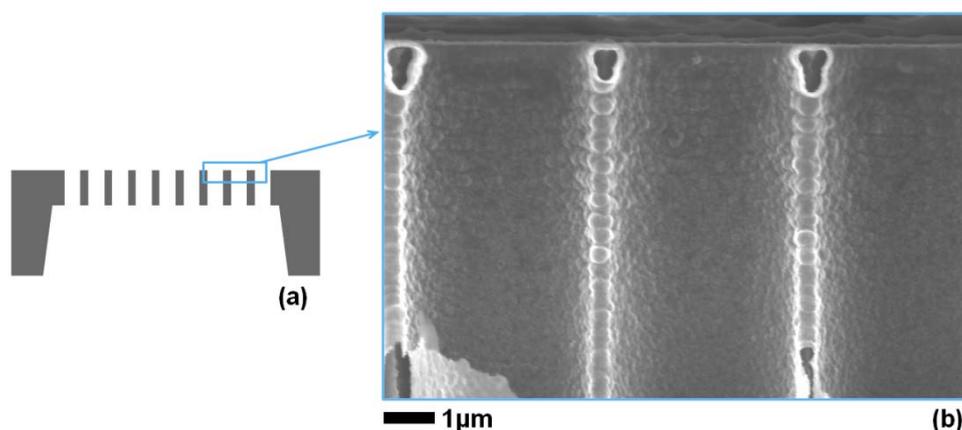


Figure 4.17 – Dépôt de MnO_2 sur la cathode G1
(a) Vue schématique de la cathode
(b) Image MEB du dépôt en vue transversale

Comme il a pu être mentionné dans le paragraphe §4.1.1, les propriétés catalytiques des oxydes de manganèse peuvent varier grandement en fonction de la stœchiométrie. La caractérisation du

matériau en lui-même est donc nécessaire. Ainsi, la figure 4.18 reproduit les données obtenues par spectroscopie Raman (Horiba Jobin Yvon LabRam HR UV, source laser 421nm). Le dépôt a été séché dans une étuve à 60°C pendant 24h après dépôt avant la réalisation de cette mesure. Les pics caractéristiques de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ sont situés dans la plage 500-700 cm^{-1} (Julien et al. 2002). Les pics correspondant aux composés MnOOH , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ne sont pas visibles sur ce spectre (Bernard et al. 1993). L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas été concluante, les seuls pics relevés correspondent au platine, constituant le collecteur de courant. Le matériau semble faiblement cristallisé, ce qui a déjà été décrit pour cette phase (Julien et al. 2002).

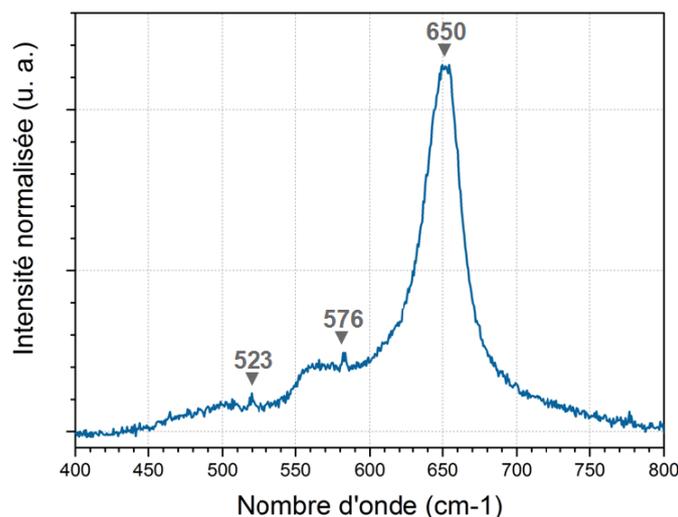


Figure 4.18 – Spectre Raman d'un échantillon microstructuré recouvert d'une couche de platine ALD et d'un dépôt électrolytique de $\gamma\text{-MnO}_2$. Les nombres gris correspondent aux nombres d'onde caractéristiques du MnO_2 d'après (Bernard et al. 1993)

4. 2. 2/ Caractérisations électrochimiques de la cathode

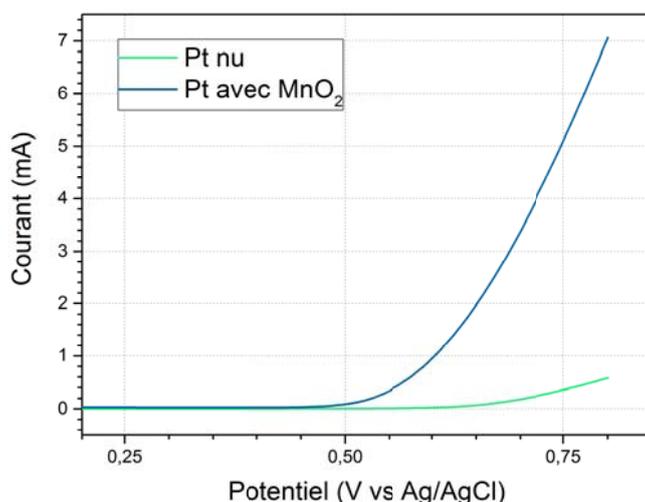


Figure 4.19 – Comparaison du courant d'OER dans un montage trois électrodes avant et après dépôt de MnO_2 sur la cathode G1 (électrolyte : KOH 0,7M, $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Une première caractérisation a été menée sur l'électrode afin de mettre en évidence l'**activité catalytique** du dépôt de MnO_2 . Pour cela, une cellule trois électrodes a été assemblée avec une électrode à air microstructurée, une grille de platine jouant le rôle contre-électrode et une électrode de référence Ag/AgCl (dans NaCl saturé). Le milieu électrolytique est une solution de KOH 0,7M. On

réalise alors une LSV entre le potentiel de circuit ouvert et 0,8V vs Ag/AgCl à 1mV.s⁻¹, l'idée étant de mesurer le courant d'OER au niveau de l'électrode de travail.

Afin d'avoir une surface comparable pour les deux mesures, le montage a été réalisé deux fois avec la même électrode (ici la cathode G1) avant et après le dépôt de MnO₂. Comme on peut le constater en figure 4.19, le courant augmente de façon très significative entre les deux dépôts (environ un facteur x14), ce qui confirme le rôle de catalyseur pour le matériau déposé sur l'électrode. On peut attribuer ce phénomène à l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode du fait du dépôt électrolytique, augmentant de même le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction d'OER. La comparaison avec des données issues de la littérature est délicate (tableau 4.3), tant la morphologie du catalyseur et la composition de l'électrode vont influencer l'évolution du courant. Le choix de la concentration du milieu électrolytique et de la vitesse de balayage de la plage de potentiel vont également avoir leur importance, tout comme la plage de potentiel elle-même.

Tableau 4.5 : Effet de la composition du catalyseur sur le courant d'OER/d'ORR

	Catalyseur testé	Catalyseur de référence	Conditions de mesure	Facteur gain de courant
(Kim et al. 2010)	Nanoparticules de FePt	Nanoparticules de Pt	0V vs Ag/AgCl, dans H ₂ SO ₄ 0,5M, à 50mV.s ⁻¹	4
(Goh et al. 2013)	Nanofils de MnO ₂ + particules d'Ag	Nanoparticules d'Ag	1V vs Ag/AgCl, dans KOH 6M, à 5mV.s ⁻¹	15
(Zhang et al. 2015)	Carbone dopé N et P mésoporeux	Nanoparticules de Pt	2V vs RHE, dans KOH 0,1M, à 5mV.s ⁻¹	4
(Luo et al. 2017)	Nanofils de MnO _x	Nanodendrites de MnO _x	0,8V vs SCE, dans KOH 0,1M, à 1mV.s ⁻¹	3
Ces travaux	Nanoparticules de MnO ₂	Couche mince de Pt	0,8V vs Ag/AgCl dans KOH 0,7M, à 1mV.s ⁻¹	14

Le gain de courant apporté par la présence du catalyseur paraît donc tout à fait significatif au vu des valeurs reportées dans la littérature. Cette tendance pourrait être confirmée en étudiant le gain de courant en fonction du temps de dépôt de dioxyde de manganèse. L'idéal serait de pouvoir déterminer une épaisseur optimale de catalyseur permettant l'amélioration des propriétés catalytiques tout en conservant de bonnes propriétés de conduction électronique.

Une étude en décharge a ensuite été menée. Pour cela, des cellules électrochimiques ont été montées associant une électrode à air et une anode métallique en topologie 2D. Cette anode est constituée d'une feuille d'acier inoxydable recouverte d'une couche mince de zinc. Ce montage est assemblé en flat cell, tout comme pour les caractérisations de l'anode 3D. L'électrolyte est composé d'une solution aqueuse de KOH 0,7M. Les montages suivants ont été caractérisés :

- Zinc sur inox 2D / Cathode issue de commerce composée de carbone, de nickel (collecteur de courant), MnO_x (catalyseur) et de PTFE (liant)
- Zinc sur inox 2D / Cathode G1
- Zinc sur inox 2D / Cathode G3

Le courant de décharge imposé est de 50µA, soit environ C/10. Les profils de décharge obtenus sont représentés en figure 4.20. L'électrolyte utilisé pour l'assemblage de ces cellules est une solution aqueuse de KOH 0,7M.

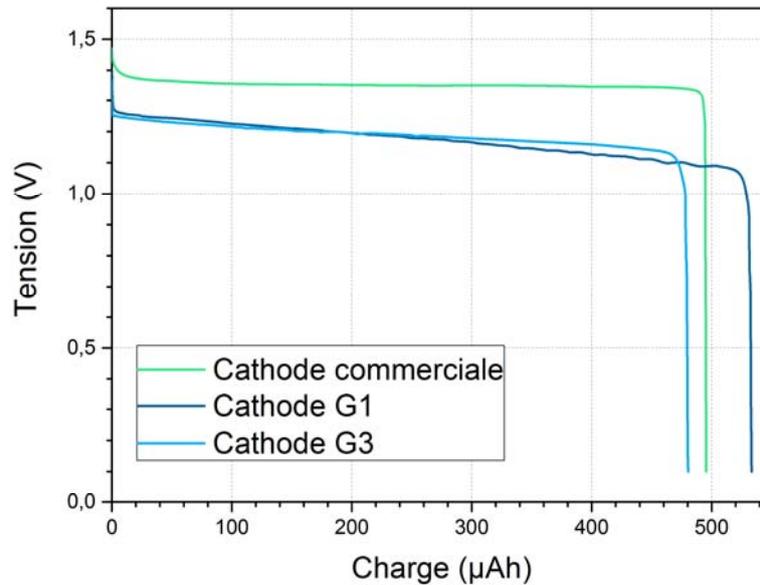


Figure 4.20 – Profil de décharge de piles zinc-air soumises à un courant de $-50\mu\text{A}$, comparaison entre une cathode à air issue du commerce et deux cathodes microstructurées

Cette courbe permet de confirmer que l'électrode à air dérivée du silicium présente bien un comportement semblable à une électrode issue du commerce. Un **plateau** de tension, caractéristique de la réaction de décharge d'une pile zinc-air, est mesurable autour de 1,1-1,3V. Ce plateau est suivi par une brusque chute de tension une fois la pile déchargée, encore caractéristique de la réaction de décharge d'une pile zinc-air.

Pour ces trois dispositifs, la totalité de la couche de zinc a été consommée : c'est bien l'anode qui a joué le rôle d'électrode limitante. On observe que la quantité de charges mises en jeu est sensiblement équivalente pour les trois réactions. La variation de masse de l'anode n'ayant pas été mesurée, la valeur de l'efficacité coulombique n'est malheureusement pas accessible.

Une chose est à noter cependant : la cathode conçue et fabriquée durant ces travaux de thèse présente une polarisation plus importante que celle issue dans le commerce.

On remarque que la valeur de la tension de circuit ouvert varie pour les trois cellules (tableau 4.5).

Tableau 4.6 : Tension de circuit ouvert pour les différentes cellules

Cathode commerciale	Cathode G1	Cathode G3
1,5V	1,4V	1,3V

Vu le nombre limité de mesures, il est difficile d'interpréter ce résultat. La seule différence entre les deux cathodes microstructurées est la géométrie de leurs canaux, et donc la surface d'interface entre l'électrolyte et l'air. La surface déployée par la cathode G3 est d'environ 5cm^2 , alors qu'elle est plutôt de 6cm^2 pour G1. Il existe aussi potentiellement une différence de surface spécifique entre l'électrode commerciale et les électrodes microstructurées. Comme le montre la figure 4.21, l'empreinte surfacique du joint torique est elle de $1,1\text{cm}^2$ (à comparer avec l'empreinte surfacique de la couche de diffusion de gaz de la cathode microstructurée qui est un carré de 4mm par 4mm , soit une aire de 16mm^2). En faisant l'hypothèse raisonnable est que le gain 3D apporté par le carbone poreux est supérieur à 6, la surface d'échange avec l'air est donc bien plus importante dans le cas d'une cathode à air issue du commerce.

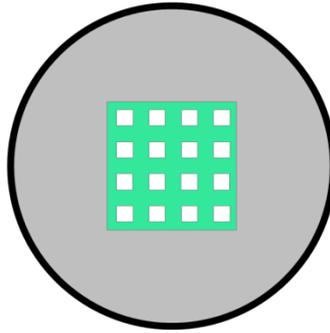


Figure 4.21 – Représentation en vue de haut de l’empreinte surfacique de la couche de diffusion de gaz pour les électrodes caractérisées – en vert, électrode microstructurée, en noir, diamètre du joint torique apposé sur l’électrode commerciale – en gris

La tension du plateau de décharge est aussi différente d’une cellule à l’autre : pour la pile formée avec une cathode issue du commerce, le plateau se situe aux alentours de 1,4V, ce qui est un peu plus élevé que ce que l’on mesure pour les piles avec une cathode microstructurée. Là encore, ce résultat ne pourra être clairement compris qu’avec des analyses complémentaires (notamment des mesures de spectroscopie d’impédance). Trois hypothèses peuvent être toutefois formulées :

- La **résistivité de l’électrode** microstructurée est sûrement plus élevée que la résistivité de l’électrode commerciale. Dans le premier cas, la collection du courant est assurée par une couche mince de platine alors que dans le second cas, c’est une grille métallique connecté à des particules de carbone qui joue de ce rôle. De plus, la géométrie de la cathode, avec un motif régulier peut entraîner des irrégularités dans la répartition des lignes de champ électrique comme il avait été évoqué dans le paragraphe §1.1.8.
- La **géométrie de la cathode**, en canaux, pourrait avoir un effet sur le mouvement des charges. En créant des singularités géométriques et notamment des cavités avec un fort rapport d’aspect, l’homogénéisation de la concentration des différentes espèces chimiques de l’électrolyte peut être affectée. La variation de la surface évoquée pour les différentes cathodes va aussi être un facteur déterminant.
- La **nature du catalyseur** : bien que la présence de manganèse ait été vérifiée par une analyse EDX sur électrode issue du commerce, la phase et l’état cristallin des particules restent inconnus. La comparaison est donc très limitée. Enfin, comme évoqué en introduction du paragraphe §4.1, la présence de carbone peut apporter une contribution à la catalyse des réactions.

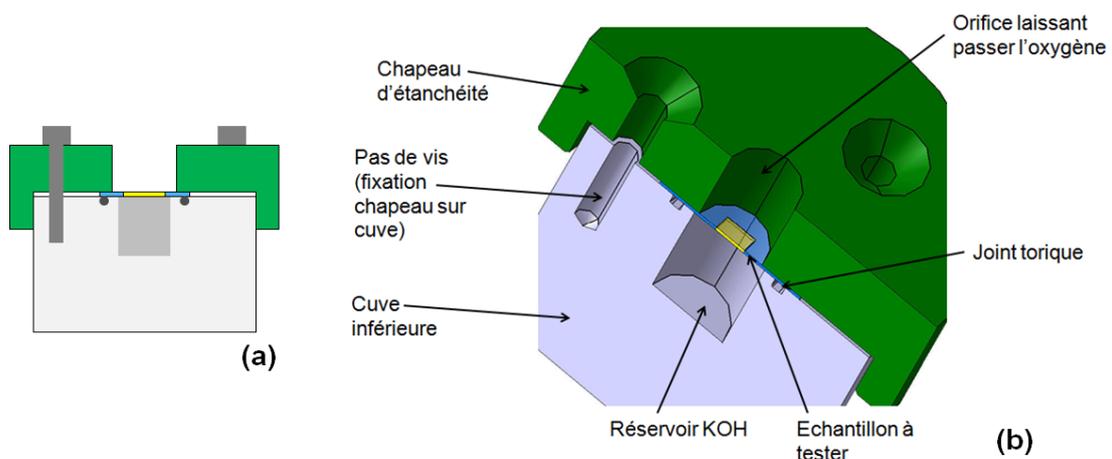
On retiendra que la cathode microstructurée a permis d’obtenir un profil de décharge caractéristique d’une pile zinc-air. De plus, la quantité de charges mises en jeu est identique d’une cellule à l’autre. L’activité catalytique du dioxyde de manganèse, abondamment documentée dans la littérature, a pu être observée à nouveau dans notre étude. Au lieu de fabriquer une électrode composite, la technique du dépôt électrolytique permet de se passer de liant polymère tout en assurant une bonne homogénéité dans la répartition du matériau actif dans l’électrode. La taille des particules peut être finement contrôlée à l’aide du potentiel et du temps de dépôt : on arrive ainsi à augmenter d’un facteur x14 le courant d’OER. Cette première expérience peut être considérée comme plutôt satisfaisante, bien qu’elle soulève de nombreuses questions. En effet, les matériaux choisis pour la cathode microstructurée n’ayant rien de commun avec la cathode issue du commerce, la comparaison apparaît délicate.

La discussion sera prolongée dans la prochaine section dédiée aux perspectives.

4. 2. 3/ Mesure de l'évaporation de l'électrolyte au travers de la cathode

Un dernier point essentiel a été caractérisé sur cette électrode microstructurée. Dans de nombreux dispositifs commerciaux, une couche de PTFE joue le rôle d'interface entre la couche de carbone enrobant le collecteur de courant et l'oxygène gazeux. Le PTFE étant un matériau hydrophobe, l'objectif est d'empêcher l'évaporation de l'eau contenue dans l'électrolyte aqueux.

En ce qui concerne l'électrode dérivée du silicium, aucun traitement de surface n'a été jusqu'à présent réalisé afin de rendre l'interface avec l'air hydrophobe. La cellule expérimentale représentée en figure 4.22 a été conçue afin de quantifier ce phénomène.



Cette cellule est composée de deux pièces amovibles en PTFE. La pièce supérieure, le « chapeau d'étanchéité » se visse dans la cuve inférieure. Une gorge dans la cuve inférieure contient un joint torique qui permet « l'étanchéité » du système. Par étanchéité, il faut comprendre ici que la seule façon de s'évaporer pour l'électrolyte (situé dans le réservoir de la cuve inférieure) est d'être au contact de l'air par effet de capillarité au travers des microcanaux. Un orifice dans la pièce supérieure permet cette mise en contact.

Une balance Fischer (PAS214C) est utilisée pour le suivi de masse. La cellule et la balance sont disposées dans une étuve thermostatée à 25°C. La balance est reliée à un ordinateur par une connexion en port série. L'acquisition des données a été réalisée avec Windmill Logger (Windmill Software Ltd). Les mesures sont réalisées sur une plage d'environ 10h dans la même pièce. Le taux d'humidité n'a pas été contrôlé, néanmoins, il sera considéré comme identique pour chacune des mesures.

La mesure obtenue en figure 4.23 pour la cathode microstructurée est une valeur moyenne obtenue par caractérisation des deux cathodes G1 et G3. La vitesse d'évaporation a été mesurée avant et après le dépôt de MnO_2 : aucun changement n'a été constaté. La valeur obtenue est de $7 \pm 1 \text{ mg.h}^{-1}$. Pour la cathode commerciale, la valeur de vitesse est obtenue en faisant la moyenne sur deux mesures, $24 \pm 6 \text{ mg.h}^{-1}$.

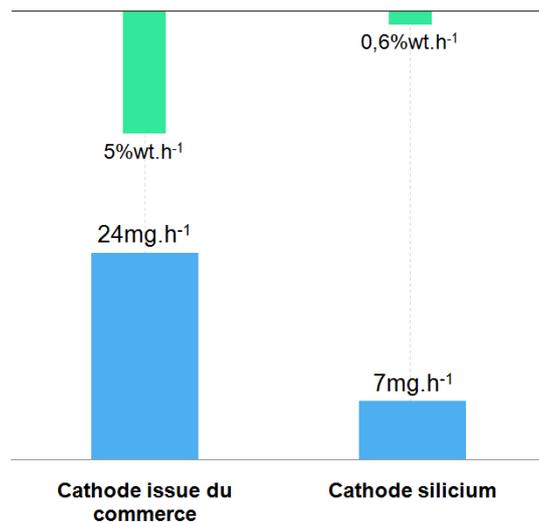


Figure 4.23 – Mesure des vitesses d'évaporation pour différentes cathodes (haut) exprimé en pourcentage massique de la quantité initiale d'électrolyte évaporée chaque heure (bas) exprimé en masse d'électrolyte évaporée chaque heure

On peut donc voir que la vitesse d'évaporation de l'électrolyte pour la cathode microstructurée est dans le même ordre de grandeur, voire plus faible, que la vitesse d'évaporation pour la cathode commerciale.

On peut aussi exprimer ces différentes valeurs par rapport au volume d'électrolyte initialement présent dans la cellule d'étanchéité. On obtient alors $5\% \pm 3\% \text{ wt.h}^{-1}$ pour l'électrode commerciale contre $0,6\% \pm 0,2\% \text{ wt.h}^{-1}$ pour l'électrode microstructurée.

Cette donnée est encore une fois encourageante, car elle permet d'affirmer que l'électrode à air dérivée du silicium présente des performances au moins aussi bonnes que l'électrode à air issue du commerce. De plus, la valeur obtenue est reproductible et indépendante de la géométrie des canaux. Des mesures supplémentaires devront confirmer cette tendance.

L'absence de fonctionnalisation de la surface d'interface entre l'air et la couche de diffusion de gaz ne paraît donc pas être un souci pour l'évaporation de l'électrolyte. On peut toutefois se questionner sur l'effet qu'une telle couche imperméabilisante pourrait avoir sur la cathode microstructurée : la vitesse d'évaporation pourrait être encore réduite, et la longévité de l'électrolyte améliorée. Il faut aussi garder à l'esprit que d'autres réactions parasites peuvent avoir lieu, notamment la précipitation de carbonates en milieu basique du fait de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'électrolyte. Aucun suivi long terme de la cellule n'a été mis en place durant cette thèse, cette donnée n'a donc pas été évaluée.

Là encore, cette discussion sera prolongée dans la prochaine section dédiée aux perspectives.

4.3 – Conclusion

Ces travaux de thèse ont donc permis la réalisation et la caractérisation d'une cathode à air conçue pour être compatible avec les technologies de fabrication de la microélectronique. Différents matériaux ont recouvert de façon conforme les microstructures présentées en chapitre 2. La littérature regorge d'études au sujet du catalyseur, l'un des constituants essentiels de cette microcathode. Les cinétiques de réactions d'OER et d'ORR ont notamment besoin d'être accélérées sans quoi la puissance délivrable par la batterie zinc-air sera limitée.

Un protocole de dépôt conforme de nanoparticules de dioxyde de manganèse sur une couche mince de platine a été développé pour permettre au catalyseur d'être présent sur l'ensemble de la surface développée par la microstructuration du substrat de l'électrode. La nature de ce matériau a été caractérisée par spectroscopie Raman. Un montage en trois électrodes a permis de mettre en avant l'augmentation du courant d'OER sur une électrode après dépôt.

Cette électrode à air dérivée du silicium a été comparée à une électrode issue du commerce, composée de carbone et d'un oxyde de manganèse. Des piles zinc-air ont été assemblées : un profil de décharge similaire est observé pour toutes les cathodes, en présence d'une anode à base de zinc identique. La cathode en silicium n'est pas obstruée par les produits de réaction durant la décharge : c'est bien l'oxydation complète de l'anode de zinc qui est la cause de la chute de tension dans les piles assemblées et testées. La vitesse d'évaporation de l'électrolyte au travers des deux électrodes a été mesurée : l'absence d'une couche hydrophobe n'est pas un problème. L'électrolyte s'évapore à une vitesse légèrement plus faible que celle constatée pour l'électrode de carbone.

On note toutefois une polarisation plus importante de l'électrode microstructurée. L'hypothèse d'une résistivité plus importante peut être formulée, la tension de cellule en circuit ouvert étant plus faible, tout comme la valeur de la tension pour laquelle le plateau de décharge est observé. Des mesures de spectroscopie d'impédance pourront confirmer cette hypothèse.

De nombreuses questions restent en suspens, notamment en ce qui concerne l'utilisation de cette électrode pour la recharge d'un dispositif zinc-air, ainsi que la tenue en cyclage. La stabilité de la stœchiométrie du catalyseur et l'évolution de la composition de l'électrolyte sont deux paramètres à étudier.

Enfin, une dernière étape très intéressante consistera à mettre face à face anode 3D et cathode 3D. A ce moment-là, on pourra étudier plus en détail la conception et le fonctionnement d'une microbatterie zinc-air complète.

Bibliographie

- Bernard**, Hugot-Le Goff, Thi et Cordoba de Torresi, **1993**, **Electrochromic Reactions in Manganese Oxides I. Raman Analysis**, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (11): 3065-70
- Blizanac**, Ross et Markovic, **2007**, **Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect**, *Electrochimica Acta*, Selection of papers from the Third Gerischer Symposium Berlin, Germany, 6-8 July 2005, 52 (6): 2264-71
- Cheng** et Chen, **2012**, **Metal-air Batteries: From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts**, *Chemical Society Reviews* 41 (6): 2172
- Débart**, Bao, Armstrong et Bruce, **2007**, **An O₂ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries: The Effect of a Catalyst**, *Journal of Power Sources* 174 (2): 1177-82
- El-Deab** et Ohsaka, **2006**, **Manganese Oxide Nanoparticles Electrodeposited on Platinum Are Superior to Platinum for Oxygen Reduction**, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (36): 5963-66
- Eustache**, Douard, Retoux, Lethien et Brousse, **2015**, **MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes**, *Advanced Energy Materials* 5 (18): 1500680
- Goh**, Liu, Ge, Zong, Du et Andy Hor, **2013**, **Ag Nanoparticle-Modified MnO₂ Nanorods Catalyst for Use as an Air Electrode in Zinc-air Battery**, *Electrochimica Acta* 114 (dec.): 598-604
- Gorlin**, Lassalle-Kaiser, Benck, Gul, Webb, Yachandra, Yano et Jaramillo, **2013**, **In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction**, *Journal of the American Chemical Society* 135 (23): 8525-34
- Julien**, Massot, Rangan, Lemal et Guyomard, **2002**, **Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman spectroscopy**, *Journal of Raman Spectroscopy* 33 (4): 223-28
- Kim**, Lee et Sun, **2010**, **Structurally Ordered FePt Nanoparticles and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction Reaction**, *Journal of the American Chemical Society* 132 (14): 4996-97
- Kundu**, Black, Adams, Harrison, Zavadil et Nazar, **2015**, **Nanostructured Metal Carbides for Aprotic Li-O₂ Batteries: New Insights into Interfacial Reactions and Cathode Stability**, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (12): 2252-58
- Li**, Gong, Liang, Feng, Kim, Wang, Hong, Zhang et Dai, **2013**, **Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts**, *Nature Communications* 4 (mai): 1805
- Liu**, Park, Kim, Gupta, Wang, Wu et Cho, **2016**, **High-Performance Non-Spinel Cobalt-manganese Mixed Oxide-Based Bifunctional Electrocatalysts for Rechargeable Zinc-air Batteries**, *Nano Energy* 20 (fév.): 315-25
- Luntz** et McCloskey, **2014**, **Nonaqueous Li-Air Batteries: A Status Report**, *Chemical Reviews* 114 (23): 11721-50
- Luo**, Wang, Liang, Chen, Liu et Xu, **2017**, **Manganese Oxide with Different Morphology as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction**, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (10): 7151-57

- Mao**, Zhang, Sotomura, Nakatsu, Koshiba et Ohsaka, **2003**, **Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts**, *Electrochimica Acta* 48 (8): 1015-21
- Najafpour**, Ehrenberg, Wiechen et Kurz, **2010**, **Calcium Manganese(III) Oxides ($\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) as Biomimetic Oxygen-Evolving Catalysts**, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (12): 2233-37
- Neburchilov**, Wang, Martin et Qu, **2010**, **A Review on Air Cathodes for Zinc-air Fuel Cells**, *Journal of Power Sources* 195 (5): 1271-91
- Ottakam Thotiyil**, Freunberger, Peng, Chen, Liu et Bruce, **2013**, **A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery**, *Nature Materials* 12 (11): 1050-56
- Palmas**, Ferrara, Vacca, Mascia et Polcaro, **2007**, **Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium**, *Electrochimica Acta*, Selection of papers from the 5th International Conference (ECS'06) 10-14 September 2006, Kotor, Montenegro, 53 (2): 400-406
- Roche**, Chaînet, Chatenet et Vondrák, **2007**, **Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism**, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (3): 1434-43
- Song** et Zhang, **2008**, **Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction**, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, édité par Jiujun Zhang, 89-134, Springer London
- Stamenkovic**, Mun, Mayrhofer, Ross, Markovic, Rossmeisl, Greeley et Nørskov, **2006**, **Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure**, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (18): 2897-2901
- Stamenkovic**, Vojislav, Fowler, Mun, Wang, Ross, Lucas et Marković, **2007**, **Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni (111) via Increased Surface Site Availability**, *Science* 315 (5811): 493
- Strasser**, Koh, Anniyev, Greeley, More, Yu, Liu, Kaya, Nordlund, Ogasawara, Toney et Nilsson, **2010**, **Lattice-Strain Control of the Activity in Dealloyed Core-shell Fuel Cell Catalysts**, *Nature Chemistry* 2 (6): 454-60
- Wang**, Xu, Xu et Zhang, **2014**, **Oxygen Electrocatalysts in Metal-air Batteries: From Aqueous to Nonaqueous Electrolytes**, *Chem. Soc. Rev.* 43 (22): 7746-86
- Xu**, Gallant, Wunderlich, Lohmann et Greer, **2015**, **Three-Dimensional Au Microlattices as Positive Electrodes for Li-O₂ Batteries**, *ACS Nano* 9 (6): 5876-83
- Yeager**, **1984**, **Electrocatalysts for O₂ reduction**, *Electrochimica Acta* 29 (11): 1527-37
- Zhang**, Cao, Wang, Yang, Shi et Gu, **2008**, **Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage**, *Nano Letters* 8 (9): 2664-68
- Zhang**, Sasaki, Sutter et Adzic, **2007**, **Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters**, *Science* 315 (5809): 220-22
- Zhang**, Zhao, Xia et Dai, **2015**, **A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions**, *Nature Nanotechnology* 10 (5): 444-52

Zhang, Wang, Xie et Zhou, **2016**, **Recent Progress in Rechargeable Alkali Metal–air Batteries**, *Green Energy & Environment* 1 (1): 4-17

Conclusion générale et perspectives

5.1 – Résultats principaux

La philosophie générale de cette thèse a été la suivante : mêler les sciences de matériaux, les technologies de la microélectronique et les savoir-faire de l'électrochimie afin de miniaturiser une batterie zinc-air. Cette démarche a porté exclusivement sur la miniaturisation des électrodes, avec l'arrière pensée de proposer un protocole qui puisse être facilement industrialisé. Elle est originale par rapport à la littérature pour de multiples raisons :

- La grande majorité des travaux publiés jusqu'à présent portent sur la miniaturisation de batteries lithium-ion. Il a été choisi ici de s'intéresser aux batteries **métal-air** qui présentent l'avantage d'une densité d'énergie volumique et massique plus importante (figure 5.1).

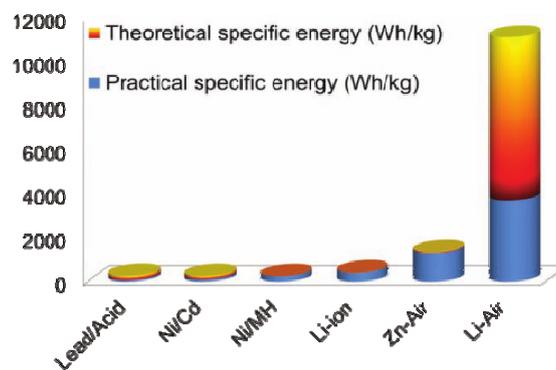
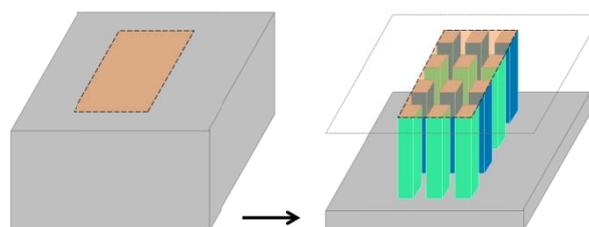


Figure 5.1 – Energie spécifique de différentes batteries d'après (Lee et al. 2011)

- Ces travaux mettent en œuvre diverses stratégies en vue d'augmenter la densité d'énergie surfacique du composant tout en maintenant une empreinte surfacique restreinte. L'idée proposée ici se pose dans la continuité de celle initiée par (Baggetto et al. 2008) puis développée par (Eustache et al. 2014) : usiner un substrat de silicium afin d'obtenir un **squelette à forte surface spécifique**. Ce squelette est ensuite recouvert avec les matériaux composant les différents constituants de la batterie à l'aide de procédés conformes. L'optimisation va alors porter sur l'augmentation du gain géométrique de ce squelette, ou gain 3D (figure 5.2). (Baggetto et al. 2008) publie un gain de 7, (Eustache et al. 2014) un gain de 30, ces travaux de thèse ont permis d'atteindre un gain de 70.



$$G_{3D} = \frac{S_{3D}}{S_{2D}} = \frac{\text{orange} + \text{green}}{\text{orange}} = 1 + \frac{\text{green}}{\text{orange}}$$

Figure 5.2 – Gain 3D

- Les quelques travaux au sujet de microbatteries métal-air ne proposent pas de concevoir un dispositif partiellement **miniaturisé**. Bien souvent, le travail porte sur l'anode métallique,

dans des cas plus rares sur l'électrode à air. Il a été choisi durant ces travaux de thèse d'appliquer le même procédé à l'anode et à la cathode afin d'obtenir un procédé complètement compatible avec les technologies de fabrication de la microélectronique. Cela a nécessité notamment de proposer la conception d'une électrode à air à partir d'un substrat de silicium, chose qui n'avait jamais été reportée jusqu'à présent dans la littérature. L'architecture 3D appliquée à l'anode et à la cathode donne le résultat présenté en figure 5.3.

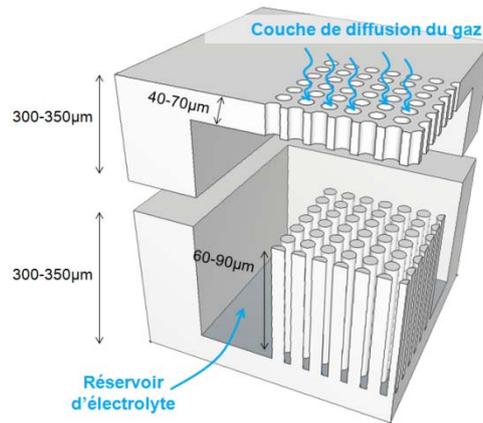


Figure 5.3 – Vue d'ensemble des squelettes 3D pour l'anode et la cathode (coupe transversale)

5. 1. 1/ Anode métallique 3D

Différents types de microstructures ont été étudiées pour cette anode. Les géométries des motifs sont rappelées en figure 5.4. Le **procédé Bosch**, procédé de gravure profonde du silicium, a été utilisé pour obtenir les dimensions et gains associés résumés dans le tableau 5.1.

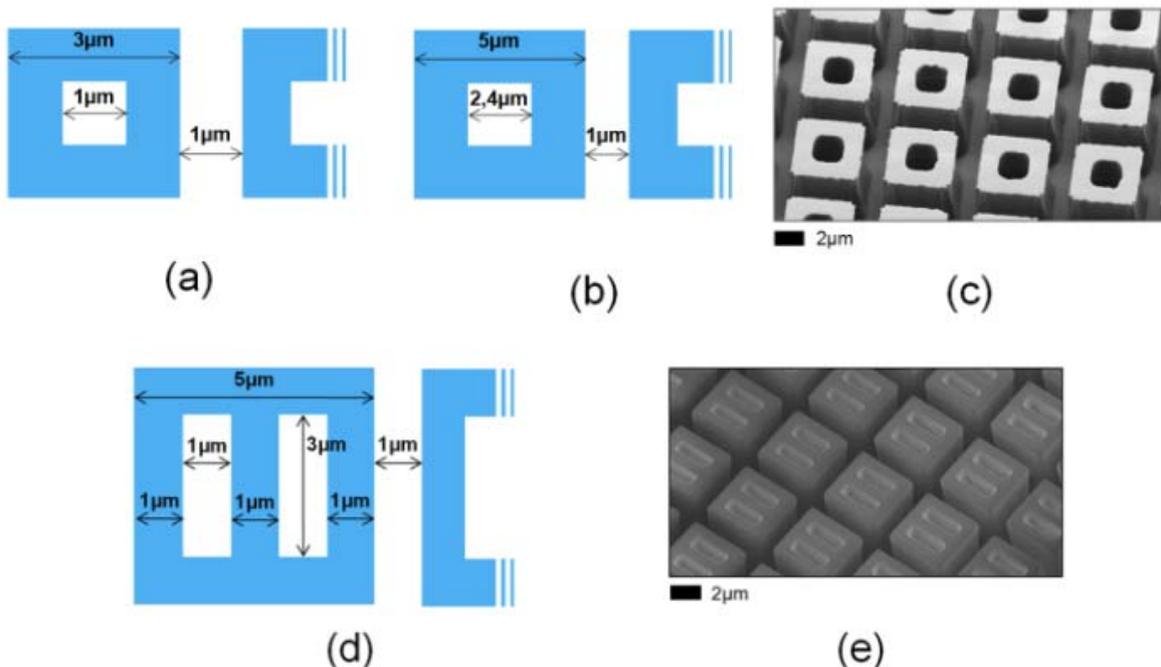


Figure 5.4 – Géométries des microstructures

(a) tubes 4-3-1, vue de haut (b) tubes 6-5-2,4, vue de haut (c) masque de lithographie pour tube simple, image MEB (d) double tubes, vue de haut (e) masque de lithographie pour double tube, image MEB

Tableau 5.1 : Dimensions et gains obtenus après optimisation des recettes de gravure

	$D_{tête}$	D_{min}	D_{pied}	Profondeur moyenne	Gain 3D	Rapport d'aspect
Tubes 4-3-1 Figure 5.4.a	2,9 μ m	2,6 μ m	2,8 μ m	60 μ m	50	45:1
Tubes 6-5-2,4 Figure 5.4.b	4,2 μ m	3,6 μ m	5,8 μ m	109 μ m	70	Moyenne 60:1
Double tubes Figure 5.4.d	5,1 μ m	4,2 μ m	4,8 μ m	57 μ m	45	Entre 20:1 et 30:1

La figure 5.5 permet de quantifier l'apport de ce travail de thèse concernant le **développement de surface spécifique** de l'électrode à l'aide de microstructures sur silicium par rapport aux travaux cités précédemment. Si l'on prend un échantillon dont l'empreinte surfacique est de 1cm² (surface matérialisée par le carré gris au centre de la figure), la surface spécifique de l'électrode est alors de 70cm² en utilisant la recette optimisée pour les tubes 6-5-2,4.

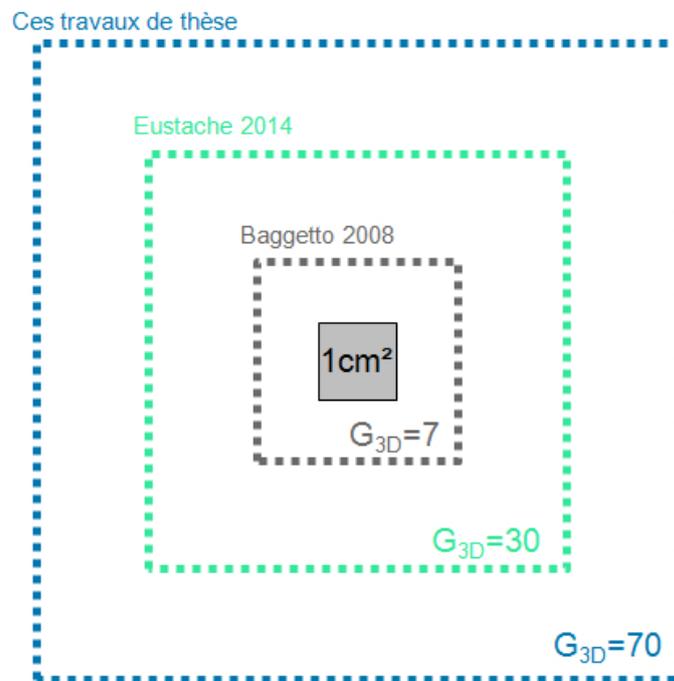


Figure 5.5 – Représentation du gain de surface des microstructures pour différentes électrodes 3D

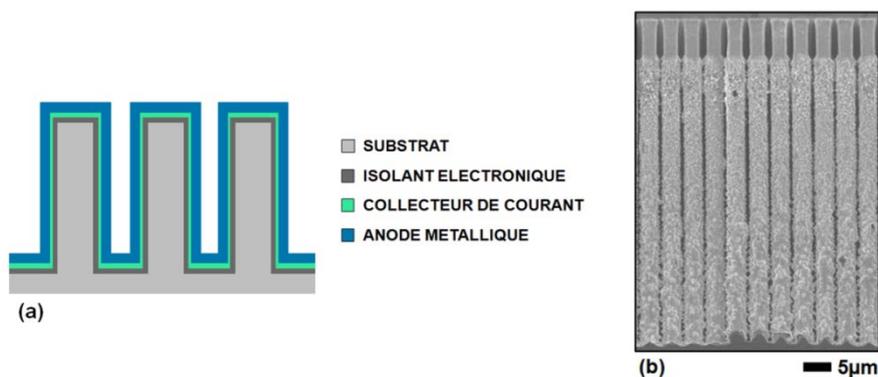


Figure 5.6 – Anode 3D en coupe transversale
(a) vue schématique (b) Image MEB

Ce squelette est ensuite couvert par plusieurs couches minces de matériau : une couche isolante en alumine (75nm, déposée par ALD), un collecteur de courant en platine (30nm, déposé par ALD) et l'anode métallique en zinc (300nm, obtenue par dépôt électrolytique). Cet assemblage est présenté en figure 5.6. Le dépôt 5.6.b a été obtenu après optimisation d'un procédé de **dépôt potentiostatique pulsé**. Environ 90% de la hauteur est recouverte par la couche mince de zinc. Des analyses DRX et EDX ont permis de confirmer que le dépôt était bien constitué du zinc.

Un pile zinc-air a été assemblée, composée de cette anode 3D, d'une électrode à air du commerce et d'une solution d'hydroxyde de potassium 0,7M. La capacité mesurée est de $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $50\mu\text{A}$ (ce qui correspond à une densité de courant anodique de $0,31\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$). Comme le montre la figure 5.7, la courbe obtenue est caractéristique d'une pile zinc-air : plateau de potentiel autour de 1,2V suivi d'une chute brutale. Malheureusement, le collecteur de courant se délamine durant la phase de décharge. Cela empêche de calculer précisément sa capacité, et d'étudier la rechargeabilité. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est la formation d'un alliage entre le platine et le zinc. Des études complémentaires doivent être menées pour tenter de changer le matériau utilisé pour constituer le collecteur de courant.

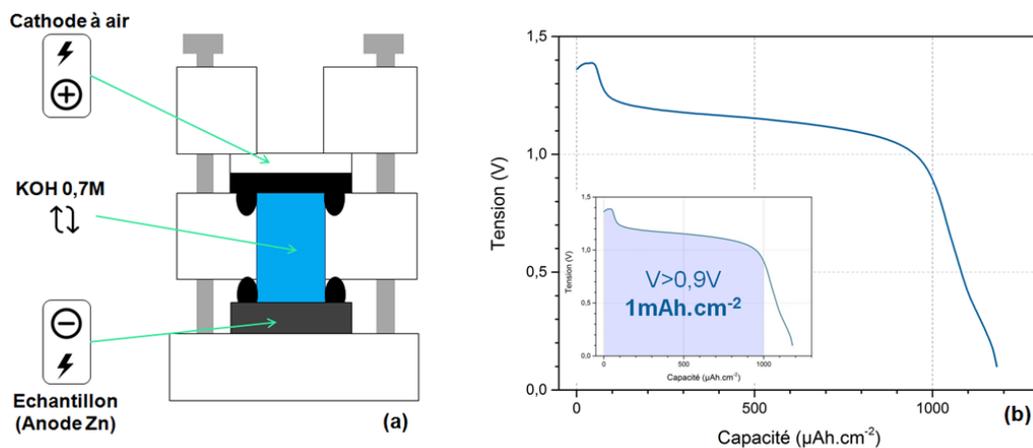


Figure 5.7 – Caractérisation électrochimique de l'anode 3D
 (a) dispositif de caractérisation (Flat cell) en coupe transversale
 (b) courbe de décharge à $50\mu\text{A}$ dans $\text{KOH } 0,7\text{M}$ ($G_{3D} = 40$)

Malgré ces problèmes, les performances obtenues sont intéressantes au vu de la littérature concernant les anodes 3D de microbatteries zinc-air (tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Anodes 3D de microbatteries zinc-air dans la littérature

	Concept	Capacité surfacique	Densité d'énergie surfacique
(Fu et al. 2006)	Croissance de piliers de zinc à travers un masque de résine (épaisseur = $18\mu\text{m}$, porosité = 8,9%)	$1,94\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$	$0,139\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$
(Chamran et al. 2007)	Croissance de piliers de zinc à travers un masque de silice (épaisseur = $200\mu\text{m}$, $G_{3D} = 21$)	$0,75\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$	$0,94\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$
(Armutlulu et al. 2011)	Dépôt d'une couche mince de zinc sur un squelette métallique (épaisseur = $1,5\mu\text{m}$, $G_{3D} = 7$)	$2,6\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$	$3,1\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$

Ce travail de thèse	Dépôt d'une couche mince de zinc sur un squelette de silicium (épaisseur = 300nm, $G_{3D} = 40$)	$1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$	Approx. $1,2\text{mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$
---------------------	---	----------------------------------	--

5. 1. 2/ Cathode à air 3D

La conception de l'électrode à air 3D suit une démarche sensiblement proche. Le motif est cependant ici différent : l'idée est d'usiner le silicium de façon à obtenir un réseau de microcanaux gravé en face avant d'un substrat de silicium. Ce réseau est libéré par la gravure d'une cavité en face arrière du silicium. Une vue schématique est donnée en figure 5.8. La fabrication de ce squelette de silicium demande donc le développement d'une recette de gravure double-face. Cette recette n'est aujourd'hui pas encore définitive et demande à être ajustée pour chaque plaque. En effet, une même plaque va contenir 12 motifs différents, ce qui va aboutir à des profondeurs de gravure de canaux différentes. L'étape de libération de ces canaux par la gravure en face arrière va donc varier d'une plaque à l'autre. Cela pourra être corrigé dès lors qu'un motif unique sera dessiné sur le masque.

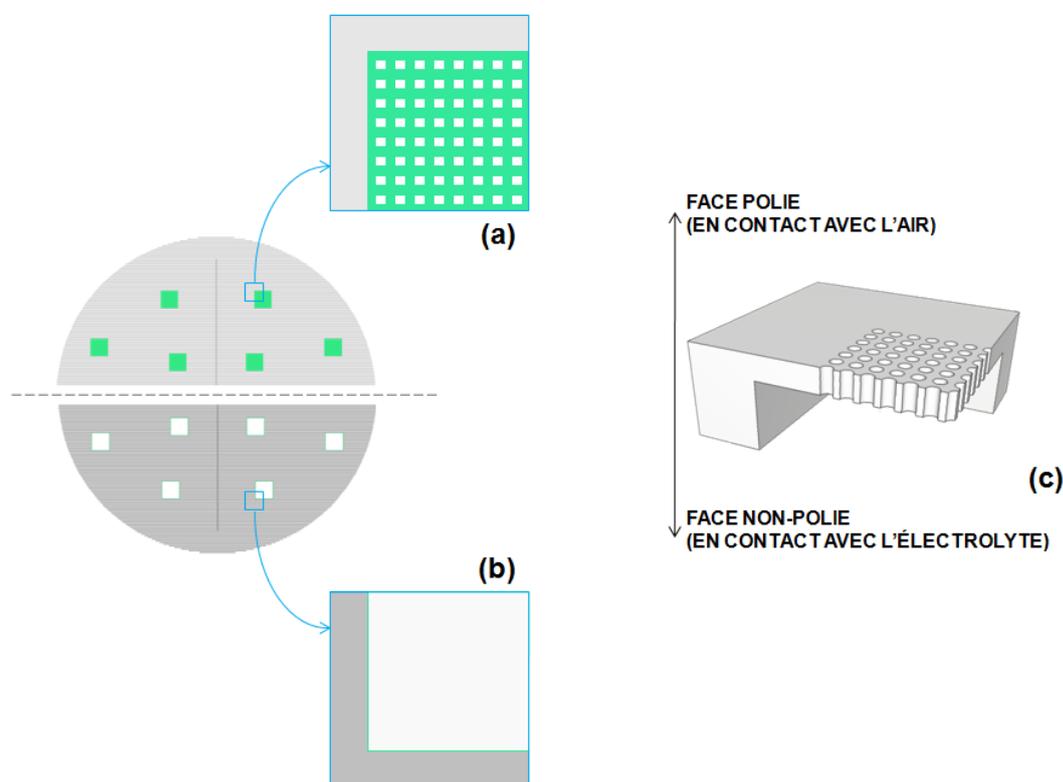


Figure 5.8 – Vue schématique de l'architecture de la cathode à air

- (a) Vue de dessus de la face polie du substrat : les zones microstructurées sont composées de canaux
- (b) Vue de dessus de la face non polie du substrat : des cavités sont dessinées face aux microcanaux
- (c) Vue transversale en 3D du substrat une fois gravé

Comme pour l'anode, une fois le squelette obtenu, les matériaux sont déposés par des méthodes conformes : une couche isolante en alumine (75nm, déposée par ALD), un collecteur de courant en platine (30nm, déposé par ALD) et une couche catalytique composée de dioxyde de manganèse (obtenue par dépôt électrolytique). Cet assemblage est présenté en figure 5.9.

Un procédé de dépôt électrolytique **potentiodynamique pulsé** a été optimisé afin d'obtenir le dépôt présenté en figure 5.9.b. Une analyse Raman a permis de montrer que le matériau en question est bien du dioxyde de manganèse.

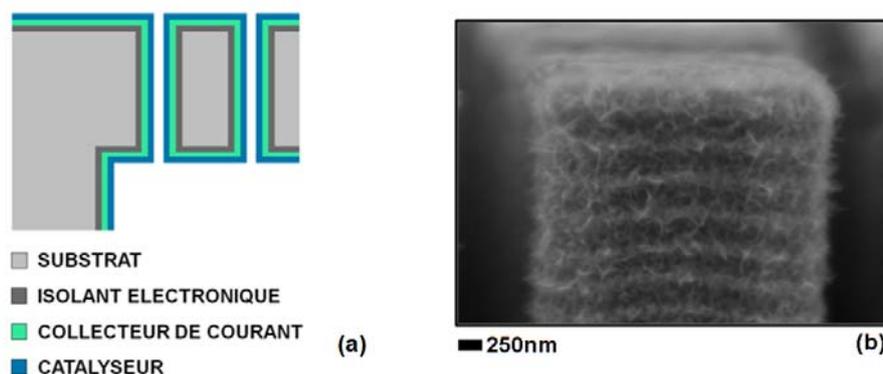


Figure 5.9 – Matériaux pour la cathode 3D

(a) Assemblage des matériaux constituant la cathode 3D, vue transversale
 (b) Image MEB d'un dépôt de dioxyde de manganèse sur une microstructure

La cathode a ensuite été caractérisée. On retrouve ici un résultat commenté plusieurs fois dans la littérature, notamment par (El-Deab et al. 2006) : l'activité catalytique s'améliore lorsque l'on compare les courants avant et après dépôt de dioxyde de manganèse. On observe ainsi une multiplication par 14 du courant d'OER. La mesure de l'évaporation de l'électrolyte à travers l'électrode en silicium a été mesurée et comparée à l'évaporation à travers une électrode de carbone. Pour l'électrode 3D, la quantité d'électrolyte évaporé est de $7\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ tandis que pour l'électrode commerciale, elle atteint à $15\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce résultat est très encourageant, même s'il a besoin d'être confirmé dans des conditions d'humidité contrôlée. Enfin, des piles zinc-air ont été assemblées, composées de cette cathode 3D, d'une plaque d'inox plaquée en zinc, et d'une solution d'hydroxyde de potassium 0,7M. Les courbes de décharge sont présentées en figure 5.10. Une pile témoin est composée d'une électrode à air commerciale à la place de l'électrode 3D.

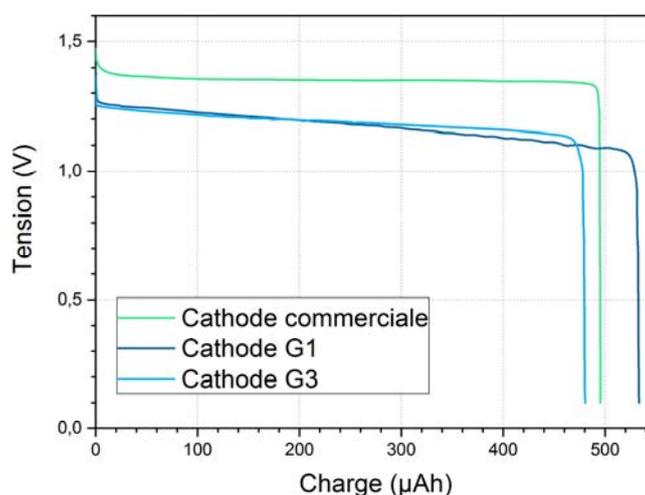


Figure 5.10 – Profil de décharge de piles zinc-air soumises à un courant de $-50\mu\text{A}$, comparaison entre une cathode à air issue du commerce et deux cathodes microstructurées

Les cathodes G1 et G3 ont pour seule différence leur géométrie, mais cela n'a pas l'air d'avoir une conséquence sur leurs propriétés électrochimiques. On voit sur cette courbe que la capacité est sensiblement la même pour les trois piles. Comme pour la caractérisation de l'anode 3D, on observe un plateau de tension puis une chute brusque. Dans les trois cas, c'est bien l'anode qui est limitante : la réaction s'arrête une fois que tout le zinc est oxydé. On remarque toutefois une polarisation plus importante dans le cas d'une électrode microstructurée : une étude de spectroscopie d'impédance pourra peut-être apporter des éléments d'explication.

5.2 – Perspectives

De nombreuses questions restent en suspens suite à ces travaux de thèse. Les prochains paragraphes concentrent quelques réflexions et références bibliographiques qu'il sera utile de prendre en compte afin d'aller plus loin dans la réalisation d'une microbatterie 3D métal-air fonctionnelle.

5.2.1/ Microtechnologies pour le développement de surface spécifique

Par quels moyens augmenter encore plus le gain 3D apporté par la microstructuration du substrat des électrodes ? Il est bien sûr envisageable d'imaginer de nouvelles géométries, bien que les limites imposées par la photolithographie optique puissent freiner la créativité.

Une marge de progression est encore accessible concernant le gain 3D des motifs étudiés durant cette thèse. On peut penser principalement aux tubes 6-5-2,4 dont la paroi est plus épaisse que pour un tube 4-3-1. Ce facteur se révèle important en cas de sous-gravure, la tenue mécanique restant correcte.

Une augmentation du rapport d'aspect de la cavité entre les tubes permettrait de développer une surface plus importante. La largeur étant fixée, c'est sur la profondeur qu'il va falloir jouer. Pour un gain visé de 100, il faudrait, pour un tube 6-5-2,4, graver la cavité sur une profondeur de $160\mu\text{m}$ tout en maintenant un côté moyen pour les microstructures de $4,5\mu\text{m}$. Le rapport d'aspect de la cavité serait alors de 107:1, ce qui est un gain important et très peu mentionné dans la littérature. Pour rappel, le gain maximal de 70 durant cette thèse a été obtenu avec une cavité de $109\mu\text{m}$ de profondeur (rapport d'aspect de 60:1). Le masque de gravure ayant été entièrement consommé dans ces conditions, la quête d'une plus grande profondeur demanderait une couche de résine plus épaisse.

En résumé, pour obtenir un gain de 100 avec ce motif, il faudrait à la fois travailler sur le masque de photolithographie et sur le procédé de gravure. L'étape de lithographie risque de devenir délicate : en augmentant l'épaisseur de résine, il faut augmenter le temps d'insolation aux ultraviolets, au risque de perdre en précision lors de l'impression du motif dans la résine. La gravure elle, va requérir un réglage précis des paramètres de gravures, ce qui n'est actuellement pas possible avec les équipements disponibles à l'IEMN.

Une stratégie envisagée dans le cadre de cette thèse a été de grossir le motif pour passer à un tube de $6\mu\text{m}$ de côté, avec une cavité interne mesurant $3\mu\text{m}$ de côté et dont la période spatiale est de $9\mu\text{m}$ (figure 5.11).

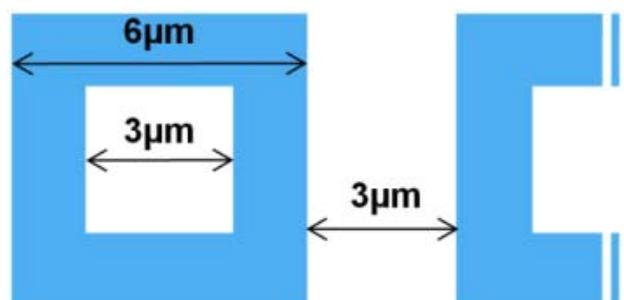


Figure 5.11 – Motif tube 963, masque de lithographie vue de haut

Avec ces structures, on peut atteindre un gain 3D de 100 en faisant les hypothèses suivantes :

- Pas de sous-gravure, le côté des microstructures reste égal à $6\mu\text{m}$.
- La profondeur de la cavité entre deux tubes vaut $240\mu\text{m}$, la profondeur de la cavité interne est égale à la moitié de la profondeur de la cavité entre deux tubes.

Cela requiert encore une fois une grande finesse dans l'affinage des paramètres de gravure pour obtenir au final une cavité dont le rapport d'aspect atteindrait 90:1.

Ce motif présente toutefois un intérêt particulier : en élargissant la cavité entre deux microstructures, on peut travailler au développement d'une **électrode 3D hiérarchisée**. Il s'agit notamment du travail initié en 2016 dans les travaux de thèse de Botayna Bounor, doctorante au sein de l'équipe.

L'étude publiée par (Yang et al. 2013) permet de bien illustrer ce concept. Une électrode 3D hiérarchisée est une électrode pour laquelle différents niveaux de porosité seront mis en jeu afin de maximiser la surface spécifique. Ainsi, pour la conception d'un supercondensateur flexible à base de dioxyde de manganèse, les auteurs proposent de faire croître des nanofils d'oxyde de zinc sur les fibres d'une toile de carbone. Cette toile de carbone développe déjà une certaine porosité, qui est renforcée dans un second temps par la présence de ces nanofils d'oxyde de zinc comme le montre la figure 5.12. Les nanofils mesurent 100 à 200nm de diamètre pour 4,5 à $7\mu\text{m}$ de longueur. Les nanofils subissent un traitement thermique sous une atmosphère contenant de l'hydrogène, ce qui permet d'améliorer les propriétés électriques. L'ensemble joue à la fois le rôle de squelette pour l'électrode et de collecteur de courant. Les auteurs ne donnent pas d'estimation du gain surfacique permis par cette géométrie, on peut toutefois envisager qu'il soit bien supérieur à celui obtenu par les microstructures développées durant ces travaux de thèse.

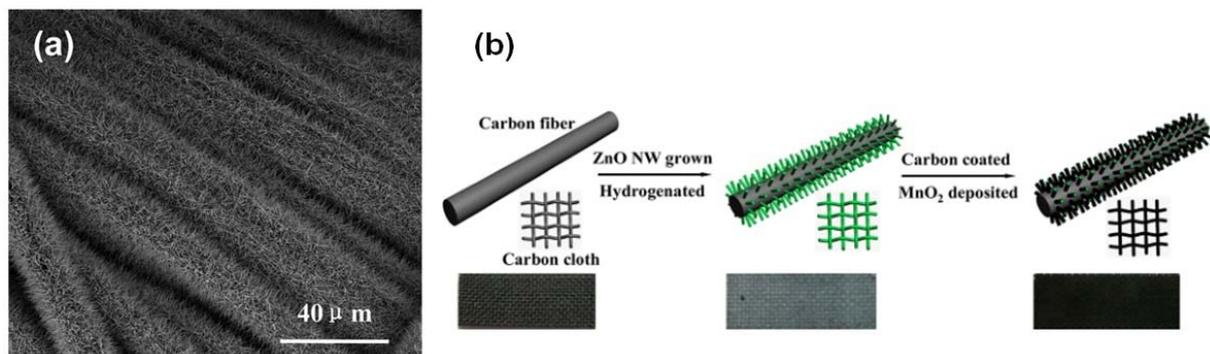


Figure 5.12 – Electrodes 3D hiérarchisées de supercondensateurs d'après (Yang et al. 2013)

(a) Image MEB des nanofils d'oxyde de zinc sur des fibres de carbone

(b) Procédé de fabrication de l'électrode hiérarchisée

Cette stratégie est principalement adoptée dans la littérature pour la conception d'électrodes de supercondensateur, le stockage des charges se faisant en surface des électrodes.

On peut se poser la question de la transposer pour la conception d'électrodes de batterie, où la quantité de charges stockées va être proportionnelle à la quantité de matière active. Ici, le volume réduit de la porosité limite en effet l'épaisseur de la couche mince déposée. Cela peut se révéler

incompatible avec l'empilement de plusieurs couches minces, comme c'est le cas pour une microbatterie lithium-ion.

En ce qui concerne les microbatteries métal-air, le problème se pose moins vu que les deux électrodes sont sur des substrats différents. L'épaisseur de l'empilement de couches minces est donc réduite. De plus, l'augmentation de la surface de l'électrode va de pair avec une meilleure tenue en puissance, ce qui peut être avantageux pour certaines applications. Le concept d'électrode hiérarchisée est aussi très intéressant pour le développement de la cathode à air où la quantité de matière active est limitée, et l'activité catalytique, intrinsèquement liée à la surface spécifique de l'électrode.

5. 2. 2/ Matériaux pour l'anode

Comme évoqué à de multiples reprises, le développement d'un **collecteur de courant** alternatif paraît être la première des tâches à réaliser afin de finaliser cette électrode. Les travaux de thèse de Kévin Robert, doctorant de l'équipe sont porteurs sur ce sujet : son procédé de dépôt conforme par ALD de nitrure de vanadium faiblement résistif pourrait apporter une solution à ce problème. D'autres nitrures de métaux de transitions pourraient être utilisés (par exemple le nitrure de titane) une fois leur procédé de dépôt par ALD maîtrisé à l'IEMN.

L'étude du **vieillessement** de l'électrode est aussi une donnée importante. En effet, l'utilisation d'un électrolyte fortement basique comme celui qui a été choisi dans le cadre de ces travaux de thèse peut engendrer des réactions d'auto-décharge. Le suivi de la perte de masse de l'électrode lors du stockage de la pile permettrait de quantifier ce phénomène.

La conformité du dépôt de zinc pourrait aussi faire l'objet d'améliorations. Pour rappel, environ 90% de la hauteur des microstructures est effectivement recouverte de zinc avec le procédé proposé dans cette thèse. La concentration des lignes de champ électrique sur la tête des piliers lors du procédé de dépôt électrolytique de zinc est l'hypothèse principale avancée pour expliquer ce phénomène. On pourrait imaginer travailler à un potentiel moins faible afin de réduire la compétition entre la réaction de dépôt et la génération de dihydrogène. Cela demanderait d'optimiser à nouveau les temps de pulse.

D'autres méthodes que le dépôt électrolytique sont envisageables à commencer par le **dépôt chimique par déplacement**. Le montage étudié par ([Szczepankiewicz et al. 1995](#)) représenté en figure **5.13** en est un exemple.

Il s'agit de deux tubes reliés par un fritté contenant une solution de chlorure de zinc 1M. Une lame de zinc est plongée dans le premier tube, une lame d'un second métal ou de graphite est plongée dans le second. Les auteurs mesurent une différence de potentiel positive pour la plupart des matériaux testés (même si elle est relativement faible pour le cadmium).

Si l'on permet la conduction des électrons entre les deux électrodes, les demi-réactions suivantes vont avoir lieu :

- (Eq. 5.1) Du côté de la lame de zinc : $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^-$
- (Eq. 5.2) Du côté de l'autre matériau : $\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn (s)}$

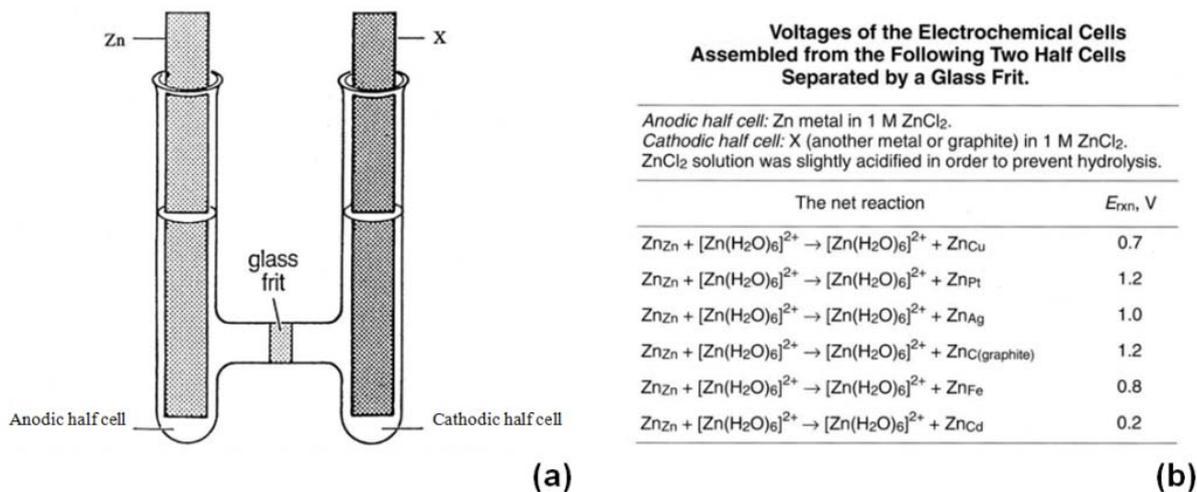


Figure 5.13 – Cellule pour le dépôt par déplacement d’après (Szczepankiewicz et al. 1995)

(a) Montage expérimental

(b) Potentiel de cellule en fonction du matériau constitutif de la lame dans la demi-cellule cathodique

La présence de cette différence de potentiel n’est pas expliquée par les auteurs. Une chose est sûre cependant : dès lors que la couche de zinc devient trop épaisse, la réaction s’arrête. Cette réaction a donc l’intérêt principal d’être auto-limitante. La mise en œuvre est assez simple : la seule mise en contact du substrat que l’on souhaite recouvrir d’un dépôt avec un morceau de zinc permet de réaliser la conduction des électrons. En jouant sur la température et sur la concentration de la solution, on peut ralentir ou accélérer la cinétique de réaction, ce qui devrait être un paramètre déterminant pour la conformité du dépôt. Les auteurs ont testé une cellule composée d’une lame de zinc et d’une lame de platine, avec succès. Il reste à confirmer que ce procédé pourrait être compatible avec le matériau choisi pour remplacer le platine dans pour la collection du courant d’anode.

Ce protocole expérimental a été testé de la façon suivante : un échantillon comprenant des microstructures recouvertes de platine a été immergé dans une solution de chlorure de zinc 1M. Un morceau de zinc a été déposé sur l’échantillon. Le dépôt a été chauffé à environ 60°C pendant une heure. On constate suite à cela un changement de couleur de l’échantillon, laissant supposer un dépôt de zinc. L’observation au MEB ne permet pas de confirmer la présence de ce dépôt (a priori trop peu épais), même si des analyses EDX confirment la présence de zinc par endroit. Des travaux supplémentaires vont être nécessaires pour arriver à un mode opératoire adapté.

Un **dépôt par couche atomique** (ALD) pourrait aussi présenter les caractéristiques recherchées. Comme évoqué dans le chapitre 3, il n’a été reporté aucun procédé de dépôt de zinc reproductible dans la littérature. Une autre approche pourrait être envisagée : réaliser un dépôt d’oxyde de zinc ce qui donnerait alors une anode de batterie « déchargée ». Le matériau serait alors réduit lors de la première recharge pour passer à l’état zinc. Le développement d’un procédé de dépôt conforme sur microstructures 3D d’oxyde de zinc par ALD est au programme de la thèse de Botayna Bounor. Le procédé de recharge de cette électrode demandera toutefois quelques affinements :

- De la même façon que le dépôt de zinc sur les microstructures se fait par pulses de potentiel, on peut imaginer que la recharge se fera de la même façon. Si la recharge se fait en tension

continue, on peut en effet imaginer que la réduction de l'oxyde de zinc ne se fera pas de façon homogène sur toute la surface.

- Une électrode à air optimisée pour la réaction de recharge devra être développée, ce qui fera l'objet d'une discussion ultérieure.

L'augmentation de la densité surfacique d'énergie pourrait aussi passer par l'utilisation d'un autre métal pour la constitution de l'anode. Le tableau 5.3 rappelle les densités théoriques d'énergie pour les couples métal-air les plus communs.

Tableau 5.3 : Comparatif des différents couples métal-air (Li et Dai 2014)

	Fe-air	Zn-air	Al-air	Mg-air	Na-air	K-air	Li-air
Densité théorique dioxygène inclus / Wh.kg ⁻¹	763	1086	2796	2840	1106	935	3458

L'aluminium a fait l'objet d'une étude préliminaire durant cette thèse. La densité théorique d'une pile **aluminium-air** est près de 3 fois supérieure à celle d'une pile zinc-air. Le dépôt électrolytique de ce métal n'est cependant pas possible en milieu aqueux : le potentiel de réduction de l'ion aluminium (III) se situe en dehors de la plage de stabilité électrochimique de l'eau. C'est pourquoi il a été décidé de réaliser ces dépôts en milieu organique. Le bain de dépôt électrolytique est repris des travaux de (Tang et al. 2011). Il composé d'une solution de chlorure d'aluminium (AlCl₃) dans du chlorure de 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIm]Cl). Le rapport massique entre le liquide ionique et le sel d'aluminium est de 1:2. Un liquide ionique est un solvant uniquement composé de cations et d'anions. Il s'agit d'un sel dont la température de fusion est inférieure à 100°C : certains sont donc liquides à température ambiante ou en étant légèrement chauffés. Leur conductivité est en règle générale inférieure à celle de solutions électrolytiques aqueuses du fait d'une viscosité plus grande. Les liquides ioniques sont tout de même utilisés en électrochimie en particulier pour réaliser des dépôts ou constituer des électrolytes de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie (Ohno 2005).

Après la réalisation d'une LSV, le potentiel de dépôt choisi est de -0,4V (potentiel mesuré par rapport à un fil d'argent). Le procédé de dépôt est résumé en figure 5.14.

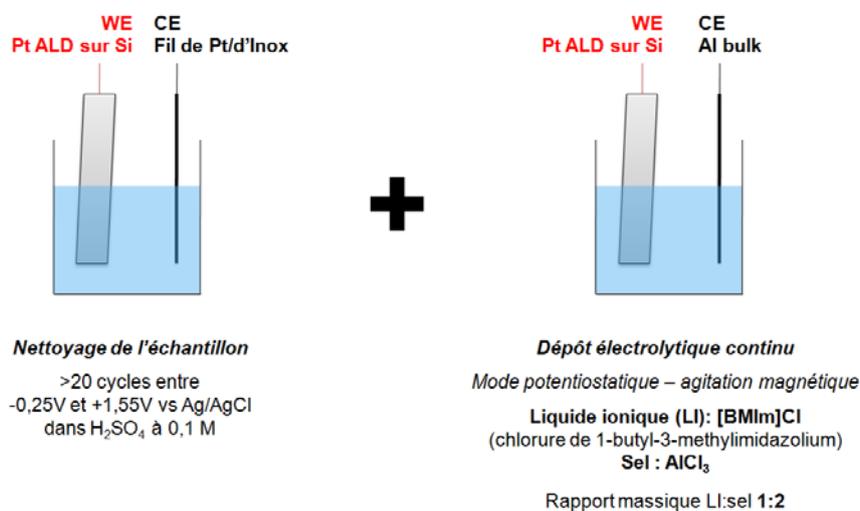


Figure 5.14 – Dépôt électrolytique d'aluminium en milieu organique d'après (Tang et al. 2011)

On obtient alors un dépôt gris foncé. Après des analyses EDX et DRX, la nature du matériau est bien confirmée : il s'agit de l'aluminium (figure 5.15). Des impuretés de surface semblent être présentes comme semblent le suggérer certains pics de diffraction. Le détail de l'analyse EDX est donné dans le tableau 5.4.

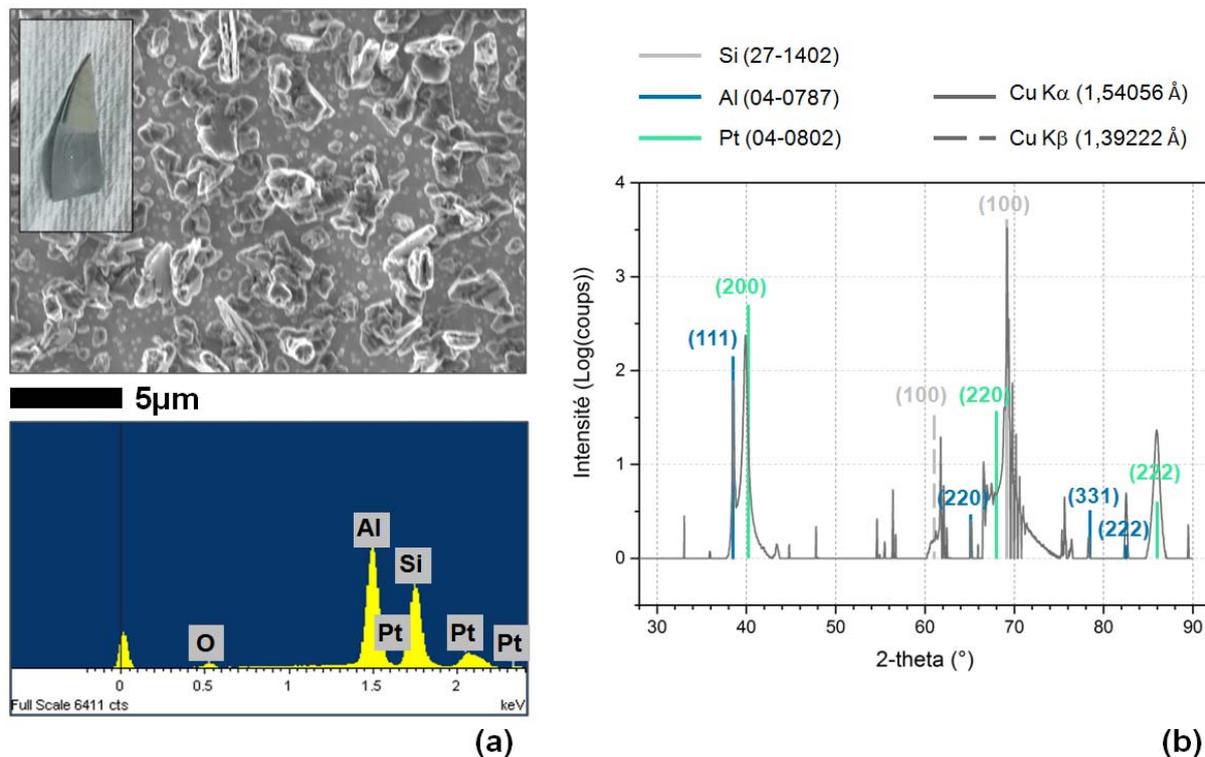


Figure 5.15 – Analyses du dépôt d'aluminium
 (a) Spectre obtenu par analyse EDX du dépôt, avec l'image MEB de la zone analysée (vue de haut) et photographie de l'échantillon en insert
 (b) Diffractogramme obtenu par analyse DRX du dépôt

Tableau 5.4 : Quantification des éléments donnée par analyse EDX du dépôt

	O	Al	Si	Pt
Quantification massique	9%	31%	35%	25%
Quantification molaire	18%	37%	41%	4%

Des essais ont été réalisés pour reproduire ce dépôt sur des microstructures, sans succès : les paramètres permettant d'obtenir un dépôt conforme n'ont pas encore été déterminés. Une fois que cela sera possible, une pile aluminium-air pourrait être étudiée avec un électrolyte adéquat.

5. 2. 3/ Matériaux pour la cathode

Comme pour l'anode, le développement d'un **collecteur de courant alternatif** n'étant pas constitué de métal précieux est une première piste d'amélioration de l'électrode conçue durant ces travaux de thèse.

Des caractérisations complémentaires sont aussi nécessaires pour mieux comprendre le fonctionnement de l'électrode :

- Une mesure de **spectroscopie d'impédance** permettrait d'avoir plus d'informations sur les propriétés électriques du composant. Cela serait probablement utile pour expliquer la différence de tension de cellule entre la pile assemblée avec une électrode commerciale et la pile assemblée avec l'électrode 3D. Cette analyse pourrait aussi permettre de regarder la possible influence de la géométrie des microcanaux sur les propriétés électriques de l'électrode afin de choisir le bon motif.
- Comme il l'a été mentionné dans le chapitre 4, la forme et la nature du catalyseur vont influencer les mécanismes de catalyse. La réalisation d'une étude pour comprendre le lien entre **la morphologie du dépôt** de dioxyde de manganèse et les propriétés catalytiques de l'électrode pourraient être instructives. On a pu voir aussi que divers oxydes de manganèse pouvaient catalyser la réaction à la cathode : une analyse chimique type XPS donnera plus de détails sur la **composition chimique** du dépôt afin de confirmer la présence de MnO_2 .

Des **études de vieillissement** de l'électrode à air ont été réalisées dans la littérature, notamment par [\(Roche et al. 2008\)](#) sur l'évolution de la composition chimique des catalyseurs mis en contact avec un électrolyte basique. Dans cette expérience, des électrodes composites à base de carbone et d'un catalyseur sont immergées dans une solution d'hydroxyde de potassium 1M. Trois compositions d'électrodes ont été étudiées dont MnO_x/C . Les auteurs observent alors que :

- la quantité de matière active diminue.
- la répartition des particules de catalyseur n'est plus homogène dans l'électrode.
- la taille des particules de MnO_x augmente.

Les deux premiers effets sont attribués à une réduction de MnO_x en $MnOOH$, espèce qui est soluble en milieu aqueux. Le dernier effet n'est pas clairement expliqué. L'activité catalytique de l'électrode va être alors réduite. Cela est lié à la perte de matière, à la réduction de la surface mais aussi au fait que le chemin à 2 électrons va être privilégié, ce qui réduit le rendement de la réaction d'ORR.

Le développement d'un **catalyseur bifonctionnel** (permettant à la fois la catalyse de l'OER et de l'ORR) est aussi un élément qui pourrait améliorer l'électrode 3D. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un élément qui a fait l'objet de nombreuses études et qui pourrait être un bon candidat [\(Wang et al. 2014\)](#). Ce matériau présente en plus l'intérêt de pouvoir être mis en forme par un dépôt électrolytique comme le propose [\(Xia et al. 2010\)](#).

Ce dépôt est réalisé sur un substrat d'ITO dans une solution aqueuse de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ 0.9M et de nitrate de sodium $NaNO_3$ 0.075M. Tout comme les dépôts de dioxyde de manganèse, un travail devra être réalisé sur les paramètres de dépôt afin d'avoir le profil idéal. Les auteurs cherchent ici à obtenir une électrode poreuse afin d'utiliser le matériau ensuite comme électrode de batterie lithium-ion. Il s'agit d'un autre concept d'électrode hiérarchique : la croissance dendritique du matériau autour de sphère de polystyrènes ensuite dissoutes permet de créer différents niveaux de porosité (figure 5.16).

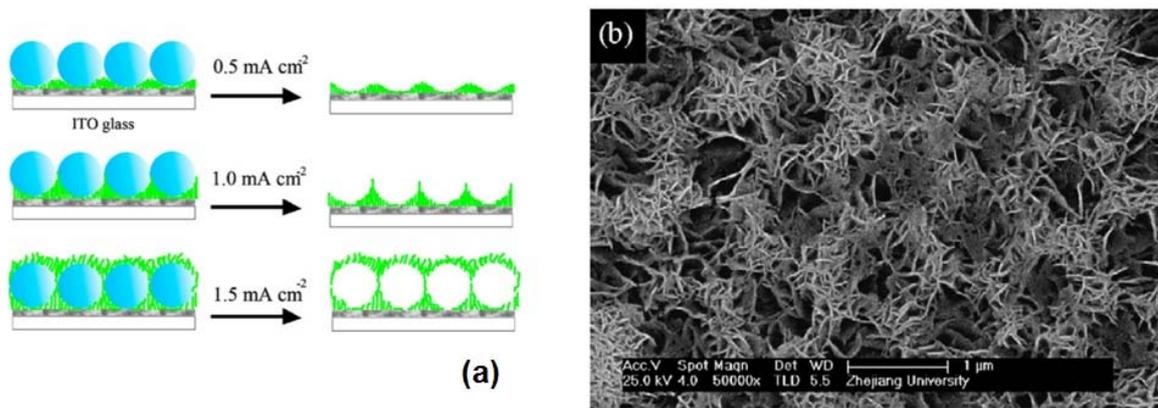


Figure 5.16 – Electrode hiérarchique de Co_3O_4 d'après (Xia et al. 2010)

(a) Schéma du procédé

(b) Image MEB du dépôt après dissolution des sphères de polystyrène, vue de haut ($1,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Enfin, un travail complémentaire peut être mené sur le **caractère hydrophobe** de la couche de diffusion de gaz. Comme on a pu le voir dans le chapitre 4, la vitesse d'évaporation de l'électrolyte aqueux est plus faible au travers de la cathode 3D qu'au travers de la cathode issue du commerce. En rajoutant une couche hydrophobe, on pourrait imaginer réduire ce phénomène d'évaporation. Le PTFE est un matériau couramment utilisé dans les dispositifs commerciaux. On peut citer les travaux de (Daoud et al. 2006) parmi les quelques études qui s'intéressent au dépôt de PTFE. Des nanoparticules du polymère sont déposées par ablation laser, technique qui présente l'intérêt d'être très directive (figure 5.17.a). Cela permettrait dans le cas d'une électrode 3D de ne recouvrir que partiellement les microcanaux et de laisser la majorité de la surface en contact avec l'électrolyte. Des fibres hydrophobes sont obtenues : l'angle de contact mesuré est de 151° (figure 5.17.b).

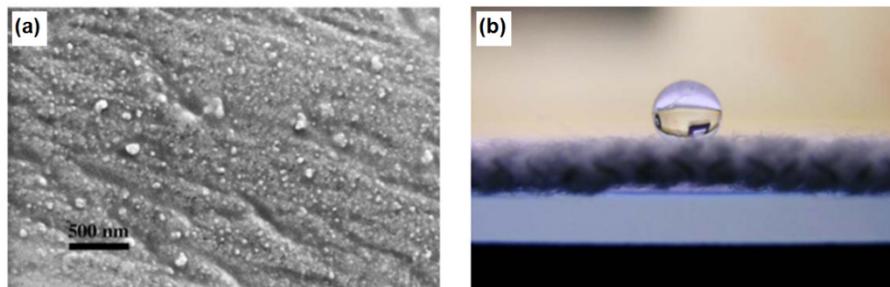


Figure 5.17 – Dépôt de nanoparticules de PTFE par ablation laser d'après (Daoud et al. 2006)

(a) Image MEB d'une fibre de coton recouverte de nanoparticules de PTFE

(b) Photographie d'une goutte d'eau sur une fibre de coton traitée

De nombreux matériaux aux propriétés hydrophobes peuvent être déposés par des techniques diverses (Roach et al. 2008) : le choix optimal se fera en fonction de la nature de l'électrolyte.

5.2.4/ Milieu électrolytique

Le milieu électrolytique va changer en fonction du métal utilisé à l'anode. Cette partie n'évoquera que les travaux concernant les dispositifs zinc-air pour lesquels des électrolytes aqueux basiques sont principalement utilisés. La cinétique de réaction de l'ORR est en effet favorisée dans ces conditions (Neburchilov et al. 2017). Deux phénomènes liés au vieillissement de ces électrolytes peuvent alors nuire au bon fonctionnement de la batterie :

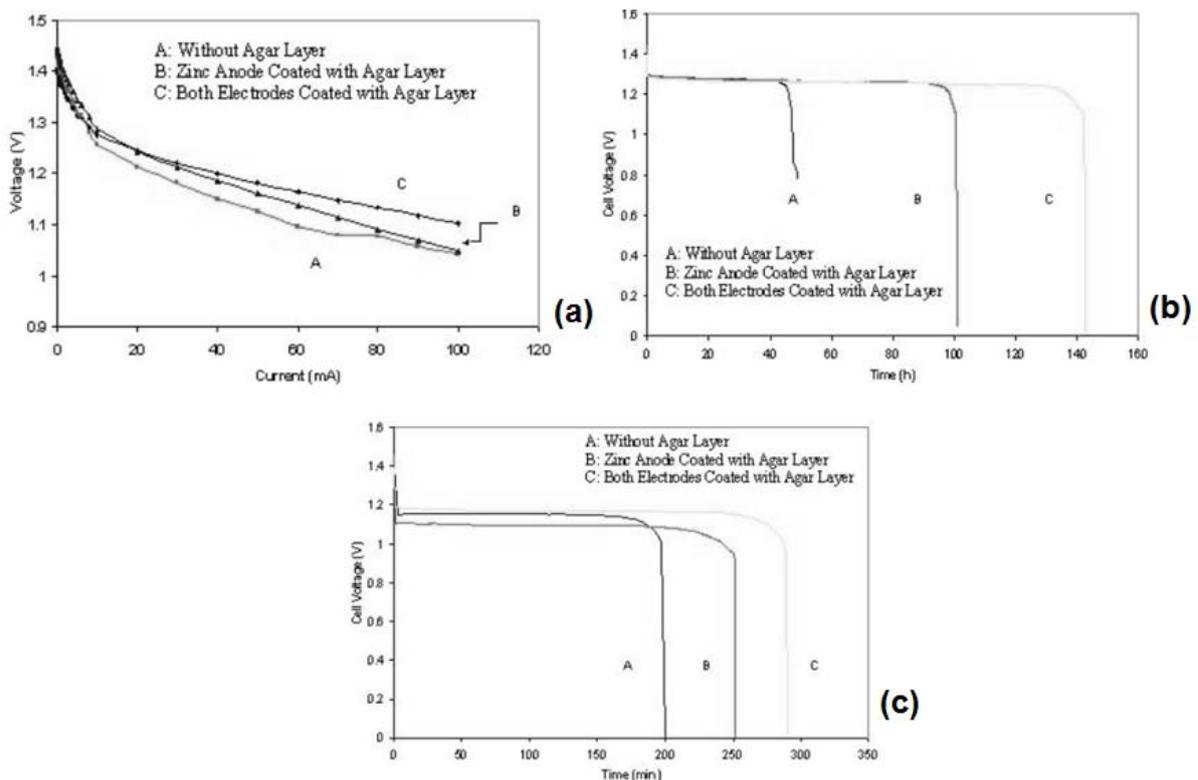
- l'assèchement de l'électrolyte, du fait de l'évaporation de l'eau.

- la précipitation de carbonates, produits de la réaction avec le dioxyde de carbone.

(Goh et al. 2014) proposent d'utiliser un **électrolyte légèrement acide** (pH = 6) composé de 0,51M de chlorure de zinc $ZnCl_2$ et de 2,34M de chlorure d'ammonium NH_4Cl afin de supprimer la précipitation de carbonates. La tension de cellule en circuit ouvert est de 1,42V ce qui est plutôt proche de la tension de cellule théorique. La tension de cellule en fonctionnement est comprise entre 1,1V et 1,2V.

Dans l'optique du développement d'un composant électronique, les **architectures tout solide** sont privilégiées. Cette configuration élimine les risques de fuite et permet de faciliter l'encapsulation du dispositif. Une technique utilisée dans certains composants commerciaux consiste à gélifier l'électrolyte. (Othman et al. 2002) relèvent cependant que la gélification de l'électrolyte va dégrader le contact entre les électrodes et l'électrolyte. Ils proposent alors un assemblage à partir :

- d'une électrode à air issue du commerce recouverte par une couche d'agar,
- d'une plaque de zinc épaisse de 0,4mm recouverte par une couche d'agar,
- de granulés hydroponiques (matériau très hydrophile utilisé pour l'agriculture hors sol) permettant de gélifier une solution d'hydroxyde de potassium 2,8M.



*Figure 5.18 – Piles zinc-air avec un électrolyte gélifié d'après (Othman et al. 2002)
Comparatif de dispositifs assemblés à partir d'électrodes non traitées (A), de deux électrodes recouvertes d'une couche d'agar (C), de l'anode seulement recouverte d'une couche d'agar (B)
(a) Tension de cellule en fonction du courant débité par la pile
(b) Profil de décharge pour un courant de 5mA
(c) Profil de décharge pour un courant de 100mA*

Les deux couches d'agar (mélange de polysaccharides hydrophiles extraits d'algues marines) sont imbibées d'une solution de KOH 2,8M avant assemblage de la pile. Les auteurs souhaitent montrer

que cette couche d'agar va permettre d'obtenir des meilleures performances pour la batterie : la tension de cellule est en effet plus importante sur la plage de courant mesurée (figure 5.18.a) et les capacités de piles sont elles aussi plus grandes (figures 5.18.b et 5.18.c). L'hypothèse apportée pour expliquer ces résultats est la suivante : la couche d'agar permet d'avoir un contact plus uniforme entre l'électrolyte gélifié et les électrodes. La capacité de la pile est encore augmentée en remplaçant l'anode par une électrode composite poreuse (zinc, graphite et liant agar). Reste à voir si ce mode opératoire sera compatible avec la microstructuration des électrodes 3D : les résultats obtenus dans cette publication sont plutôt encourageants.

Une autre démarche pourrait permettre la fabrication d'un composant tout solide : l'utilisation de **ionogels**. (Brachet et al. 2016) les étudient dans l'objectif d'en faire un milieu électrolytique pour microsupercondensateur. Les ionogels sont des gels chimiques confinant un liquide ionique dans une matrice. Le procédé proposé donne un ionogel conservant les propriétés de conduction du liquide ionique, tout en ayant de bonnes propriétés mécaniques. Il est obtenu en mélangeant un liquide ionique contenant l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (EMImTFSI), le cation N-éthyl-méthyl-imidazolium et différents précurseurs, qui une fois polymérisés, vont former une matrice à base d'oxyde de silicium.

L'électrode est ici composée de nano-arbres de silicium : la polymérisation se fait directement sur cette électrode, ce qui assure un contact intime avec l'électrolyte (figure 5.19.b). Les auteurs montrent en réalisant différentes caractérisations électrochimiques (figure 5.19.c) que les propriétés électrochimiques du ionogel sont comparables à celles du liquide ionique non confiné.

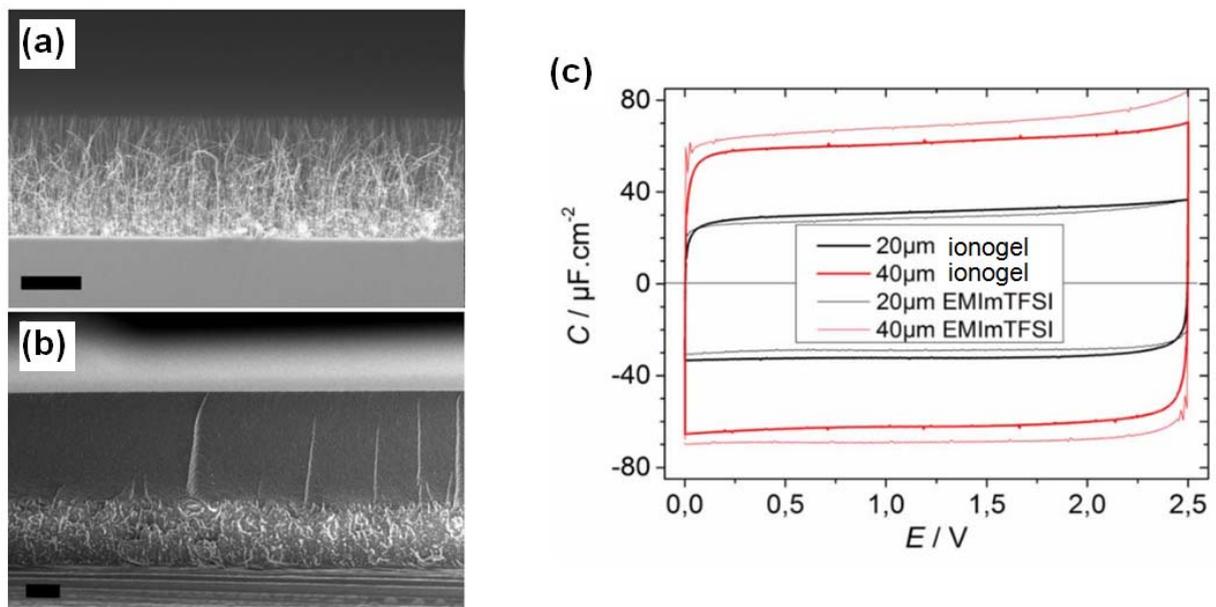


Figure 5.19 – Electrode de microsupercondensateur recouverte d'un ionogel d'après (Brachet et al. 2016)
 (a) Image MEB de l'électrode avant dépôt, coupe transversale
 (b) Image MEB de l'électrode après dépôt du ionogel, coupe transversale
 (c) Caractérisation par voltammétrie cyclique ($1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) d'électrodes (recouvertes de nanoarbres de silicium de 20 μm et de 40 μm de hauteur) dans EMImTFSI non confiné et dans le ionogel confinant ce liquide ionique
 La barre d'échelle représente 10 μm

(MacFarlane et al. 2014) et (Harting et al. 2012) rapportent différentes études au sujet de l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte de piles ou batteries zinc-air. Ces premiers

travaux cherchent à optimiser la demi-réaction du côté de l'anode. La mouillabilité de l'électrolyte est améliorée par un ajout d'eau, ce qui rend pour l'instant inenvisageable la fabrication d'un ionogel. Si jamais l'intérêt pour ce type d'électrolyte se confirme, un procédé opératoire similaire à celui proposé par (Brachet et al. 2016) pourrait alors être développé pour un ionogel compatible avec un dispositif zinc-air. Il faut tout de même garder à l'esprit que dans le cas où le porteur de charge est un ion ou un complexe contenant l'élément zinc, la demi-réaction de cathode se fera aux points de contacts entre l'air, le catalyseur et l'électrolyte. On se retrouverait alors dans une situation comparable à une batterie lithium-air avec l'inconvénient suivant : la porosité de l'électrode à air pourrait s'obstruer avec l'accumulation des produits de la réaction de décharge.

5. 2. 5/ Assemblage

De très nombreuses techniques ont été développées pour l'assemblage de pièces de silicium entre elles (Schmidt 1998). Il est encore un peu tôt pour proposer un procédé compatible avec les deux électrodes 3D développées durant cette thèse. Avant de se lancer dans une opération d'assemblage, deux études semblent indispensables :

- Mettre face à face une anode 3D et une cathode 3D dans un dispositif électrochimique. Il serait intéressant d'étudier par exemple l'influence que peut avoir l'écart entre les deux électrodes sur les performances de la pile, notamment dans le cas où l'électrolyte retenu est à l'état solide.
- Définir l'électrolyte idéal pour le microdispositif, les techniques de scellement d'un électrolyte liquide étant bien sûr différentes que les techniques d'encapsulation utilisée dans le cas d'un composant tout solide.

5.3 – Portée de ces travaux

La dernière partie de ce mémoire est un peu particulière, c'est pourquoi je vais l'écrire à la première personne.

Depuis que j'ai commencé à préparer ce doctorat, j'ai essayé d'insérer des bouts de démarche scientifique dans la plupart de mes activités extra-thèse en vue de comprendre le fonctionnement de ce lien si spécial entre la science et une société qui se repose de plus en plus sur le progrès technologique. Il me semblait donc être un juste retour d'insérer quelques réflexions dans ce mémoire pour tenter de répondre à la question suivante : les travaux réalisés durant cette thèse sont-ils bénéfiques pour la société ?

Je le fais avec d'autant moins de scrupules que la Déclaration de Singapour sur l'Intégrité Scientifique (déclaration qui a inspiré la charte de déontologie éditée par le Centre National de la Recherche Scientifique en 2015) se termine comme ceci (Marušić 2010) : « **Article 14 – Recherche et Société : Les institutions de recherche et les chercheurs doivent reconnaître qu'ils ont une obligation éthique de prendre en compte le rapport bénéfices/risques liés à leurs travaux.** »

Quel est donc le rapport bénéfices/risques de mes travaux ? J'ai évoqué jusqu'à présent les aspects positifs de ce travail, je vais tenter de m'intéresser à l'autre côté de la balance.

Un argument revient sans cesse dès lors que l'on commence à lire la littérature au sujet des batteries métal-air, qu'elles soient miniaturisées ou non : cette technologie est compatible avec le développement durable et respecte l'environnement. Aucune citation n'est jamais associée à cette déclaration, mais elle est suivie de faits tels que les matériaux contenus à l'intérieur sont présents abondamment dans la croûte terrestre, etc.

Si l'on compare une batterie lithium-ion à une batterie métal-air, le bilan paraît en effet en faveur de la seconde. Mais pour s'en convaincre, il faudrait pouvoir calculer leur **énergie grise** (*embodied energy* en anglais). Cette donnée permet d'avoir une vision globale de l'énergie utilisée sur un cycle de vie d'un produit ou d'un service. Il prend en compte l'énergie dépensée pour la conception, l'extraction et la transformation des matières premières, l'entretien et l'utilisation du produit, le recyclage ainsi que les éventuelles étapes de commercialisation et de transport.

Ces données ne sont que partiellement disponibles pour une batterie lithium-ion. Elles n'ont pas été calculées pour une batterie métal-air. Et elles sont simplement inexistantes pour les microbatteries. La plupart des données trouvées sont exprimées en g eq-CO₂ : pour convertir en énergie, il faut auparavant définir la façon dont elle est produite. A titre de comparaison, une Twingo (modèle « Energy » 2017) émet en moyenne 95g eq-CO₂ par kilomètre.

Si l'on regarde les trois étapes principalement énergivores du cycle de vie d'une batterie lithium-ion (l'extraction et la transformation des métaux, l'utilisation et le recyclage), on obtient les données suivantes :

- (Hao et al. 2017) ont estimé le coût énergétique de l'extraction des matériaux, leur transformation et la fabrication de la batterie. Le calcul a été réalisé en prenant en compte le mix énergétique et la consommation moyenne d'une usine en Chine : il pourrait donc être

affiné en prenant en compte les économies d'échelle et le coût de l'installation. La figure 5.20 détaille la provenance des émissions de CO₂ pour les tous les constituants de trois types de batteries (différenciées en fonction de leur matériau d'électrode : LFP pour LiFePO₄, NCM pour LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LMO pour LiMn₂O₄) produites en Chine et aux Etats-Unis. Deux constituants pèsent lourd dans le bilan : le matériau d'anode et le collecteur de courant en aluminium. Ainsi, pour une batterie lithium-ion produite en Chine, environ 100kg eq-CO₂ sont émis par kilowattheure de capacité.

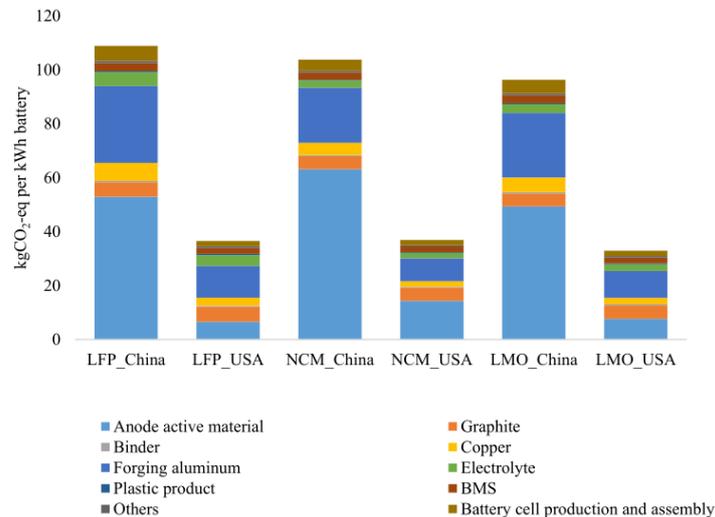


Figure 5.20 – Comparaison des émissions de gaz à effet de serre entre des batteries produites en Chine et aux Etats Unis d'après (Hao et al. 2017)

- Il est très compliqué de s'intéresser à la phase d'utilisation de la batterie : tout va dépendre de l'application visée. Si l'on regarde les données fournies par Apple au sujet de l'iPhone6 (*Environmental Report*), smartphone doté d'une batterie lithium-ion, l'usage du téléphone est responsable de 11% des émissions de gaz à effet de serre tandis que 85% provient de la phase de production. Malheureusement, aucune hypothèse ou méthode de calcul n'expliquent ce chiffre. En imaginant que ces émissions soient directement liées à l'énergie utilisée, on peut en déduire que l'énergie utilisée lors de l'utilisation d'un objet connecté est bien moindre que celle utilisée pour le fabriquer. Ce qui n'est pas si surprenant vu la durée de vie et la puissance nécessaire au fonctionnement d'un tel objet.
- En ce qui concerne le recyclage, un procédé efficace de traitement des batteries lithium-ion usagées se doit encore d'être trouvé. (Gaines 2014) évoque les difficultés à surmonter : manque de standardisation des batteries, quantité importante de matériaux différents à récupérer dans la batterie, procédés de fabrication de la batterie qui ne prennent pas en compte la séparation des matériaux. C'est donc dès la conception de la batterie que la fin de vie doit être prise en considération, afin de faciliter la réutilisation des matériaux.

Pour mettre en avant le caractère *plus écologique* des batteries métal-air, une analyse du même genre devrait être menée. Ce n'était bien sûr pas l'objectif de ce travail de thèse, il ne sera donc pas possible de conclure sur ce sujet. Il y a tout de même quelques éléments pertinents à avoir en tête pour se faire un avis sur la question :

- En France, Screlec est la filière de collecte et de traitement des piles alcalines (Zn-MnO₂) et des piles zinc-air. Le zinc et le manganèse sont récupérés pour être ensuite recyclés.

- Les batteries zinc-air utilisent des métaux que l'on trouve de façon abondante dans la croûte terrestre, mais leur extraction représente tout de même un certain coût. Le tableau 5.5 renseigne la quantité d'énergie nécessaire pour produire différents métaux.

Tableau 5.5 : Energie nécessaire à la production de métal vierge (d'après GDS EcoInfo – CNRS)

Zn	Hg	Ni	Al	Li	Si
52MJ/kg	135MJ/kg	190MJ/kg	210MJ/kg	615MJ/kg	1250MJ/kg

- Le cobalt n'est pas un élément cité dans ce tableau. Près de 60% de la production mondiale provient de la république démocratique du Congo, où il a été dénoncé, notamment par *The Washington Post*, un désastre écologique (nombreuses pollutions) et humain (conditions de travail indignes, présence d'enfants) lié à son extraction. Son utilisation en tant que catalyseur dans l'électrode à air peut remettre en question la durabilité d'un dispositif métal-air.

A toutes ces considérations doivent s'ajouter des spécificités du fait du contexte particulier de ces travaux de thèse : l'utilisation de technologies de la microélectronique. (Gutowski et al. 2009) proposent une étude de la thermodynamique de différents procédés de fabrication de la mécanique et de la microélectronique. La figure 5.21 permet de se constater les grandes disparités qui peuvent exister. Ces données ne prennent pas en compte les dépenses énergétiques d'une salle blanche (filtrage de l'air, robots, contrôle de température, etc).

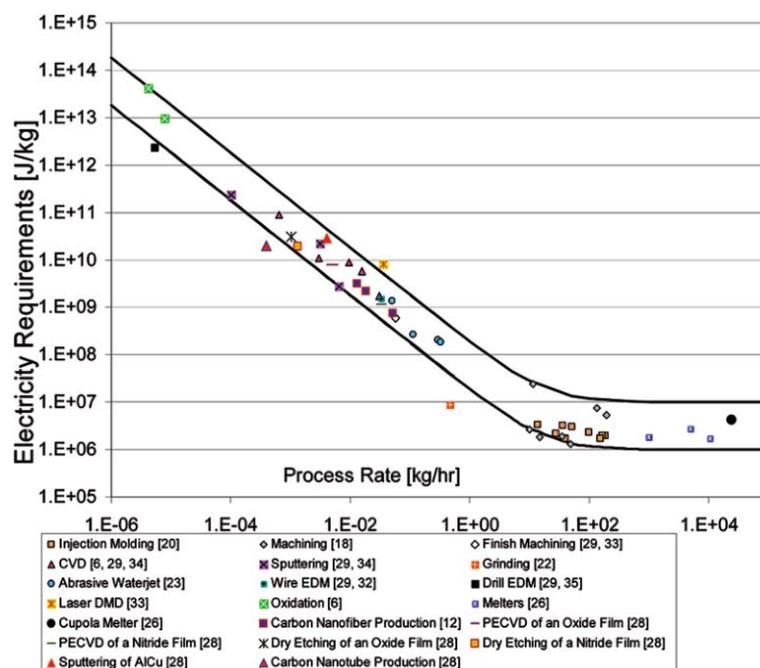


Figure 5.21 – Comparatif de différentes techniques de fabrication : énergie nécessaire en fonction de la quantité de matière mise en forme d'après (Gutowski et al. 2009)

C'est là la principale différence entre les procédés d'usinage « classique » et ceux issus de la microélectronique. Pour les objets créés avec ces techniques, la majeure partie de l'énergie grise associée ne provient pas tant des ressources, et encore moins de l'utilisation mais bien de la façon dont ils ont été fabriqués. C'est la raison pour laquelle les promesses de gain d'énergie et

d'optimisations accompagnant le développement et l'utilisation d'objets communicants équipés de batteries doivent prendre en compte ce concept d'énergie grise, sans quoi l'estimation de la balance sera faussée. Certains calculs estiment que les économies d'énergie pourraient être totalement effacées par celle utilisée pour la fabrication de ces objets (De Decker 2009).

Cette brève exploration d'une partie des aspects éthiques de mes travaux de thèse m'amène à prendre du recul sur cette affirmation présentant le développement de batteries métal-air comme une solution compatible avec des enjeux de développement durable. Même si cette affirmation ne paraît pas incohérente si l'on compare cette technologie au lithium-ion, il n'existe à ce jour aucune analyse de cycle de vie qui permet de l'affirmer clairement.

La miniaturisation de ces batteries va de pair avec le développement d'objets communicants. Ces objets, tout comme les microbatteries, sont fabriqués à l'aide des technologies de fabrication de la microélectronique. En comparaison de technologies de fabrication « classiques », leur contribution à l'énergie grise du produit finale est immense. Ainsi, si l'on fait un bilan d'énergie sur le cycle de vie de l'objet, la quantité d'énergie dépensée pour la fabrication dépasse de loin celle utilisée lors de son usage. Utilisés dans des objets d'électronique de grande consommation, ces composants ont une durée de vie limitée. La gestion des données générées posent d'ailleurs aujourd'hui de nombreux problèmes (et consomme aussi une quantité d'énergie incroyable). Utilisés dans des dispositifs industriels, ces composants risquent de dégrader le bilan énergétique des installations déjà très énergivores. Le développement de ces composants paraît s'inscrire dans une démarche court-terme de gestion de nos ressources, et paraît motivé par des raisons essentiellement économiques.

Le manque de données sur les dépenses énergétiques liées à la fabrication de ces batteries, et l'aspect préoccupant de certaines pratiques derrière l'extraction de minerais appelle à plus de transparence. Certaines entreprises se sont lancées dans l'électronique « équitable » comme Fairphone, qui partage avec ses clients l'identité de ses fournisseurs afin de leur permettre de remonter la chaîne de traçabilité des smartphones qu'elle commercialise. Comme le disait (Swartz et al. 2017), la transparence ne fera pas tout : *« Lorsque l'on crée une agence de réglementation, on rassemble des individus dont le travail consiste à régler un problème. On leur confère le pouvoir d'enquêter sur quiconque enfreignant la loi, et l'autorité permettant de les punir. La transparence se contente de transférer les prérogatives du gouvernement au citoyen ordinaire, qui n'a ni le temps ni la capacité d'explorer de tels problèmes en profondeur, et encore moins d'y remédier »*. La régulation doit donc faire son œuvre. Si cette motivation du développement durable est sincère, notre rapport avec ces technologies doit évoluer afin d'en réduire l'empreinte carbone.

La solution passe peut-être dans le développement de **biens communs**. A ce sujet, (Huguet 2017) a étudié l'appropriation par les habitants de Denver des réseaux de télécommunication après la faillite de la municipalité. Le développement d'une médiation infrastructurelle, à savoir, la transmission d'un savoir technologique, incite la communauté à développer une certaine culture de la maintenance. Elle permet aussi de transformer la position de consommateur à une relation de pair à pair. Cet état d'esprit permet à tout à chacun de prendre conscience de la place qu'occupe une technologie dans nos sociétés et de contribuer à la réflexion autour de son usage. Comme il l'était évoqué en introduction, l'énergie étant la base de toute activité humaine, une telle prise de conscience me paraît indispensable.

Bibliographie

- Armutlulu**, Fang, Kim, Ji, Bidstrup et Allen, **2011**, **A MEMS-enabled 3D zinc-air microbattery with improved discharge characteristics based on a multilayer metallic substructure**, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21 (10): 104011.
- Baggetto**, Niessen, Roozeboom et Notten, **2008**, **High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration**, *Advanced Functional Materials* 18 (7): 1057-66.
- Brachet**, Gaboriau, Gentile, Fantini, Bidan, Sadki, Brousse et Le Bideau, **2016**, **Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitors Based on Ionogels**, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (30): 11835-43.
- Chamran**, Min, Dunn et Kim, **2007**, **Zinc-air microbattery with electrode array of zinc microposts**, MEMS 2007, 871-74, IEEE
- Daoud**, Xin, Zhang et Mak, **2006**, **Pulsed laser deposition of superhydrophobic thin Teflon films on cellulosic fibers**, *Thin Solid Films*, Proceedings of the Eighth International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and the Thirteenth International Congress on Thin Films, 515 (2): 835-37.
- De Decker**, **2009**, **The monster footprint of digital technology**, Low-tech Magazine
- El-Deab** et Ohsaka, **2006**, **Manganese Oxide Nanoparticles Electrodeposited on Platinum Are Superior to Platinum for Oxygen Reduction**, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (36): 5963-66
- Eustache**, Tilmant, Morgenroth, Roussel, Patriarche, Troadec, Rolland, Brousse et Lethien, **2014**, **Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase TiO₂ as a Negative Electrode for a 3D Litium-Ion Microbattery**, *Advanced Energy Materials* 4 (8): 1301612
- Fu**, Luo, Huber et Lu, **2006**, **Design and Fabrication of a Micro Zinc/Air Battery**, *Journal of Physics: Conference Series* 34 (1): 800
- Gaines**, **2014**, **The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course**, *Sustainable Materials and Technologies* 1-2 (dec.): 2-7
- Goh**, Liu, Hor, Zhang, Ge, Zong, Yu et Khoo, **2014**, **A Near-Neutral Chloride Electrolyte for Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries**, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (14): A2080-86
- Gutowski**, Branham, Dahmus, Jones, Thiriez et Sekulic, **2009**, **Thermodynamic Analysis of Resources Used in Manufacturing Processes**, *Environmental Science & Technology* 43 (5): 1584-90
- Hao**, Mu, Jiang, Liu et Zhao, **2017**, **GHG Emissions from the Production of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles in China**, *Sustainability* 9 (4): 504
- Harting**, Kunz et Turek, **2012**, **Zinc-Air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement**, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 226 (2): 151-66
- Huguet**, **2017**, **Le déploiement des réseaux communautaires sans fil (MESH). De la nécessité de former à la médiation infrastructurelle**, *Netcom. Réseaux, communication et territoires*, n° 31-1/2 (avr.): 33-52
- Lee**, Kim, Cao, Choi, Liu, Lee et Cho, **2011**, **Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air**, *Advanced Energy Materials* 1 (1): 34-50

- Li et Dai, **2014**, **Recent Advances in Zinc–air Batteries**, *Chem. Soc. Rev.* 43 (15): 5257-75
- MacFarlane, Tachikawa, Forsyth, Pringle, Howlett, Elliott, Davis, Watanabe, Simon et Austen Angell, **2014**, **Energy Applications of Ionic Liquids**, *Energy Environ. Sci.* 7 (1): 232-50
- Marušić, **2010**, **The Singapore Statement on Research Integrity**, *Croatian Medical Journal* 51 (5): 381-82
- Neburchilov et Zhang, **2017**. *Metal-air and metal-sulfur batteries: fundamentals and applications*, Electrochemical energy storage and conversion, CRC Press, Taylor & Francis Group
- Ohno, **2005**, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons
- Othman, Yahaya et Arof, **2002**, **Zinc-air cell with KOH-treated agar layer between electrode and electrolyte containing hydroponics gel**, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5 (3): 177-82.
- Roach, Shirtcliffe et Newton, **2008**, **Progress in superhydrophobic surface development**, *Soft Matter* 4 (2): 224-40
- Roche, Chaînet, Chatenet et Vondrák, **2008**, **Durability of Carbon-Supported Manganese Oxide Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium**, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (9): 1195-1201
- Schmidt, **1998**, **Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation**, *Proceedings of the IEEE* 86 (8): 1575-85
- Swartz, Lessig, Bortolotti et Szidon, **2017**, *Celui qui pourrait changer le monde: Aaron Swartz, écrits*, Éditions B42.
- Szczepankiewicz, Bieron et Kozik, **1995**, **The “Golden Penny” Demonstration: An Explanation of the Old Experiment and the Rational Design of the New and Simpler Demonstration**, *Journal of Chemical Education* 72 (5): 386
- Tang et Azumi, **2011**, **Optimization of Pulsed Electrodeposition of Aluminum from AlCl₃-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid**, *Electrochimica Acta* 56 (3): 1130-37
- Wang, Xu, Xu et Zhang, **2014**, **Oxygen Electrocatalysts in Metal–air Batteries: From Aqueous to Nonaqueous Electrolytes**, *Chem. Soc. Rev.* 43 (22): 7746-86
- Xia, Tu, Xiang, Huang, Wang et Zhao, **2010**, **Hierarchical Porous Cobalt Oxide Array Films Prepared by Electrodeposition through Polystyrene Sphere Template and Their Applications for Lithium Ion Batteries**, *Journal of Power Sources* 195 (7): 2014-22
- Yang, Xiao, Li, Ding, Qiang, Tan, Mai, Lin, Wu, Li, Jin, Liu, Zhou, Wong et Wang, **2013**, **Hydrogenated ZnO Core–Shell Nanocables for Flexible Supercapacitors and Self-Powered Systems**, *ACS Nano* 7 (3): 2617-26

Titre : Microbatteries zinc-air 3D ou comment repousser les limites des technologies lithium-ion

Mots clés : Microbatterie, Zinc-air, Dépôt électrolytique, Electrode 3D, Procédé Bosch

Résumé : Ces travaux de thèse se sont focalisés sur la miniaturisation d'une batterie zinc-air, dispositif qui présente l'avantage d'avoir une densité d'énergie massique et volumique théorique supérieure à celle de la technologie lithium-ion, majoritairement étudiée dans la littérature. Le micro-usinage d'un substrat de silicium permet de définir le squelette d'électrodes à forte surface spécifique : le gain géométrique des structures 3D se répercute alors sur les performances de stockage des charges des électrodes de la microbatterie. Différentes géométries de microstructures 3D ont été étudiées : à titre d'exemple, des tubes de taille micrométrique (4,2 μ m de diamètre), profonds de 109 μ m (rapport d'aspect de 60:1) permettent d'obtenir un rapport entre la surface spécifique et l'empreinte surfacique de 70. Ce squelette est ensuite recouvert de matériaux actifs à

l'aide de procédés de dépôts conformes. Cette démarche a permis la mise au point d'une électrode métallique 3D en zinc (couche mince de 300nm) présentant une capacité spécifique de 1mAh.cm⁻² en milieu aqueux (hydroxyde de potassium 0,7M). La tension de la cellule est de 1,2V. Pour la première fois, une électrode à air miniaturisée a été fabriquée, basée sur la création d'un réseau de micro-canaux poreux sur la face avant du substrat silicium, et la gravure d'une cavité sur la face arrière. Dès lors que le silicium est usiné, un dépôt de platine permet d'assurer le caractère conducteur de l'électrode tandis qu'un dépôt de dioxyde de manganèse lui apporte des propriétés catalytiques. Ce concept original d'électrode à air 3D présente un fonctionnement similaire à une électrode commerciale, malgré une taille bien plus réduite.

Title: 3D zinc-air microbatteries, a way of pushing limits of lithium-ion technologies

Keywords: Zinc-air, Electrolytic deposits, 3D electrode, Bosch process

Abstract: The studies presented in the frame of this thesis are focused on zinc-air battery miniaturization, an electrochemical energy storage system that shows a higher volumetric and gravimetric energy density than the lithium-ion technology, mostly investigated in literature. The micromachining of a silicon substrate allows designing a high specific surface scaffold: 3D geometrical gain enhances the properties of charge storage for the electrodes of the microbattery. 3D microstructures exhibiting various geometrical designs have been studied: for instance, silicon micro-tubes (4,2 μ m outer diameter) 109 μ m-depth (60:1 aspect ratio) provide a specific surface to the footprint ratio close to 70. Then, this scaffold is coated by the active materials using conformal

depositions methods. This process leads to a 3D zinc metallic anode (300nm-thick) exhibiting a surface capacity of 1mAh.cm⁻² in aqueous electrolyte (potassium hydroxide 0,7M). Cell voltage is 1,2V. For the first time in literature, a miniaturized air electrode has been manufactured, based on a porous microchannel network on the front side of silicon substrate, and the etching of a cavity on the back side. Once silicon wafer is micromachined, a platinum conformal thin film provides the conductive properties to the electrode while a manganese dioxide layer enhances the catalytic activity. This original concept of 3D air electrode presents a behavior similarly to a commercial one, but with a significant reduced size.