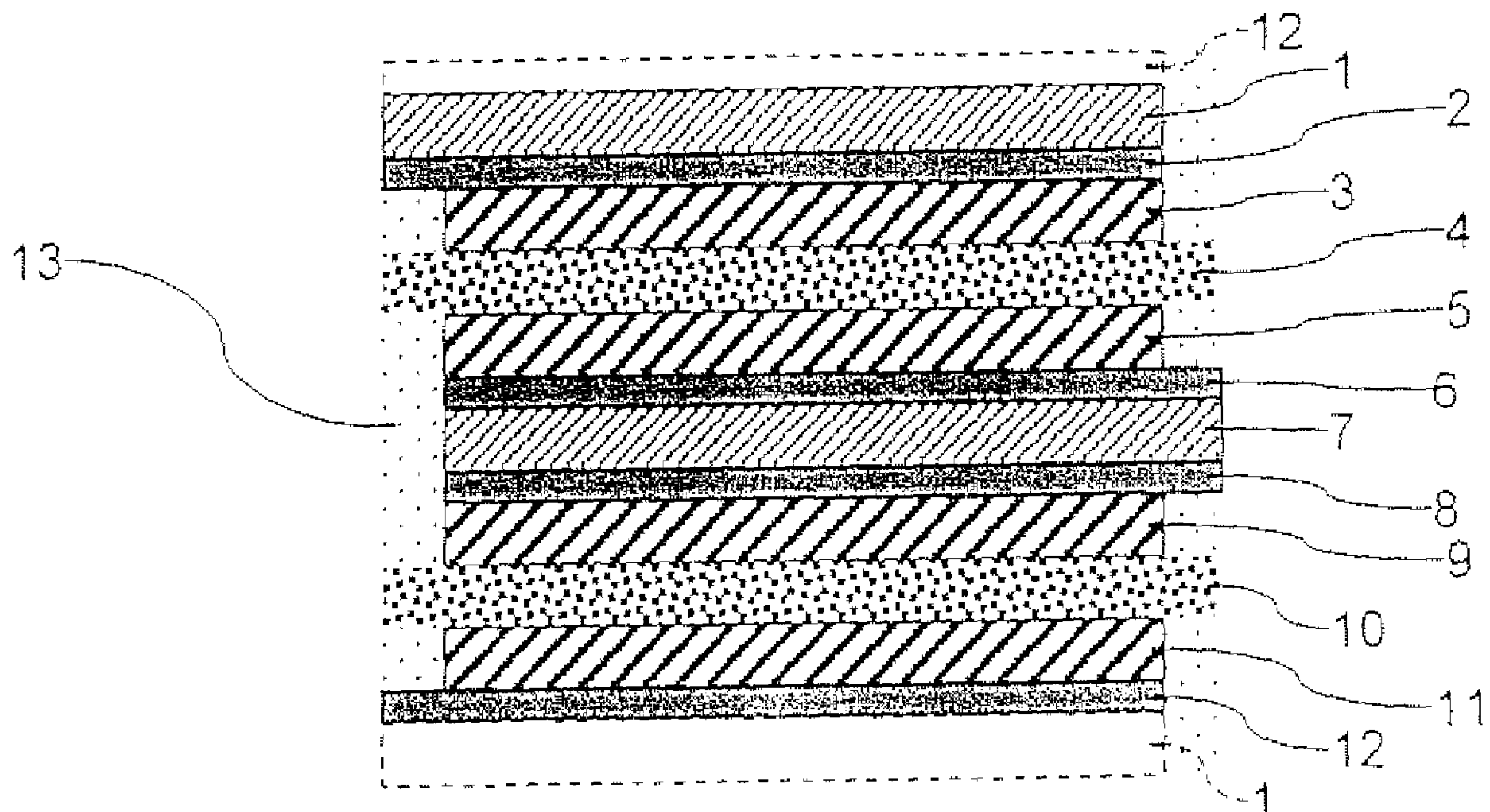




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/09/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/03/22
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/05/20
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/03/13
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2006/066420
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/031577
(30) Priorité/Priority: 2005/09/15 (FR0509421)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01G 9/00* (2006.01),
H01M 4/66 (2006.01)
(72) Inventeur/Inventor:
DEPOND, JEAN-MICHEL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
BLUE SOLUTIONS, FR
(74) Agent: NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE ELECTRIQUE COMPRENANT UNE COUCHE BARRIERE DE PROTECTION DU COLLECTEUR
(54) Title: DEVICE FOR STORING ELECTRIC POWER COMPRISING A PROTECTIVE BARRIER LAYER FOR THE COLLECTOR



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention se rapporte à un dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche (3, 11) d'électrode et une couche (1) de collecteur associé à la couche d'électrode, caractérisé en ce qu'il comprend également une couche barrière (2, 12) formée en nitrure métallique, la couche barrière (2, 12) étant interposée entre la couche (3, 11) d'électrode et la couche (1) de collecteur, la couche barrière (2, 12) étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte (14, 16) jusqu'à la couche (1) de collecteur.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
22 mars 2007 (22.03.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/031577 A1(51) Classification internationale des brevets :
H01G 9/00 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/066420(22) Date de dépôt international :
15 septembre 2006 (15.09.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0509421 15 septembre 2005 (15.09.2005) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BATSCAP [FR/FR]; ODET, F-29500 ERGUE GABERIC (FR).

(72) Inventeur; et

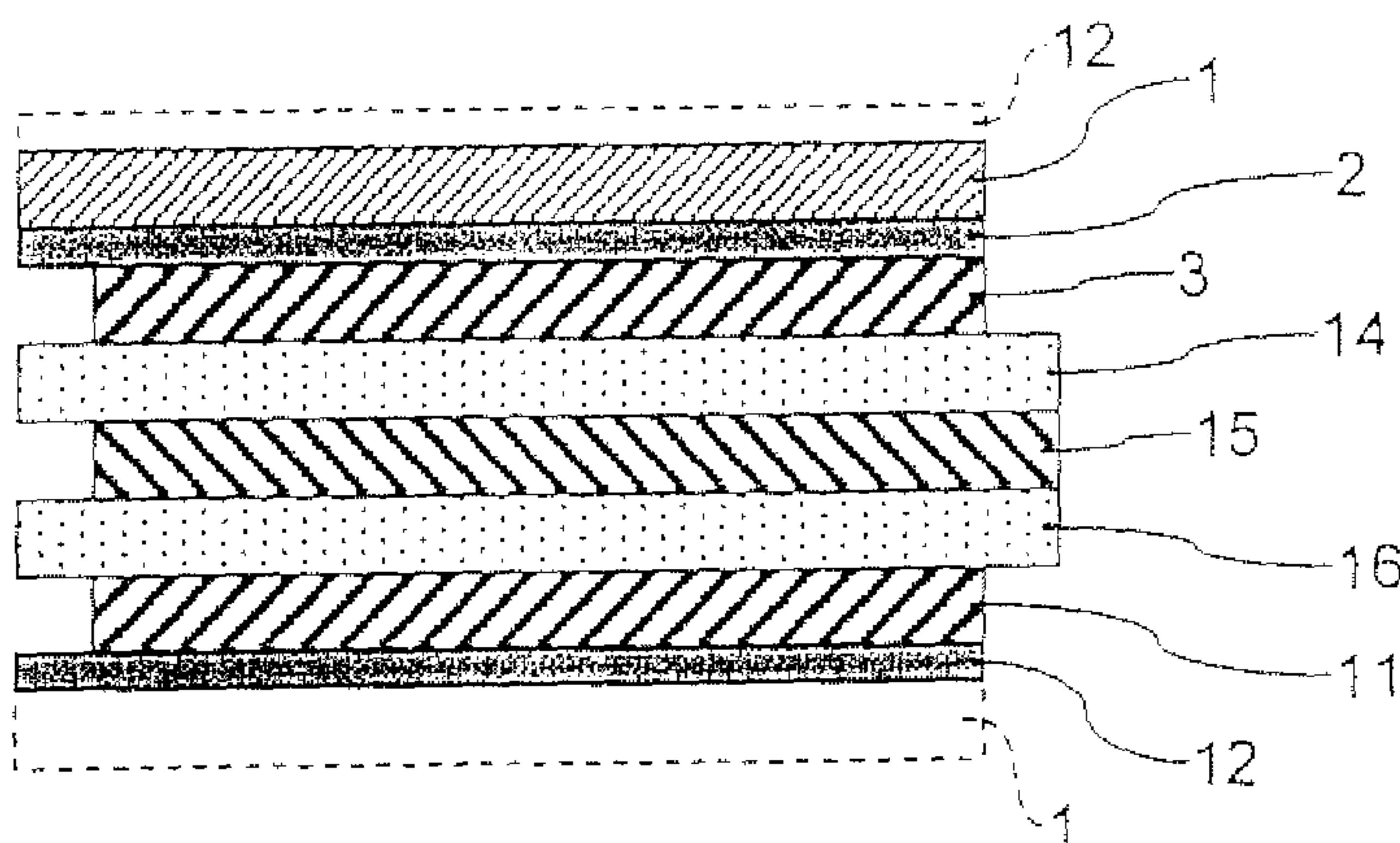
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **DEPOND,**
Jean-Michel [FR/FR]; 30, Bd des Frères Maillet, F-29000
QUIMPER (FR).(74) Mandataires : **TEXIER, C.** etc.; Cabinet Regimbeau, 20,
rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: DEVICE FOR STORING ELECTRIC POWER COMPRISING A PROTECTIVE BARRIER LAYER FOR THE COL-
LECTOR(54) Titre : DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE ELECTRIQUE COMPRENANT UNE COUCHE BARRIERE DE PRO-
TECTION DU COLLECTEUR

(57) Abstract: The invention concerns a device for storing electric power comprising an electrode layer (3, 11) and a collector layer (1) associated with the electrode layer, characterized in that it also comprises a barrier layer (2, 12) made of metal nitride, the barrier layer (2, 12) being interposed between the electrode layer (3, 11) and the collector layer (1), the barrier layer (2, 12) being adapted to prevent diffusion of ions contained in an electrolyte (14, 16) up to the collector layer (1).

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche (3, 11) d'électrode et une couche (1) de collecteur associé à la couche d'électrode,

caractérisé en ce qu'il comprend également une couche barrière (2, 12) formée en nitrure métallique, la couche barrière (2, 12) étant interposée entre la couche (3, 11) d'électrode et la couche (1) de collecteur, la couche barrière (2, 12) étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte (14, 16) jusqu'à la couche (1) de collecteur.

WO 2007/031577 A1

DISPOSITIF DE STOCKAGE D'ENERGIE ELECTRIQUE COMPRENANT UNE COUCHE BARRIERE DE PROTECTION DU COLLECTEUR

L'invention concerne le domaine des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie électrique.

5 Elle concerne notamment les batteries et les supercondensateurs.

Ces dispositifs sont formés par l'assemblage d'une pluralité de couches électrochimiques.

Ces dispositifs comprennent généralement un ensemble unitaire multicouche comprenant des couches d'électrodes (cathode et anode) et
10 des couches de séparation interposées entre les électrodes. Le dispositif peut également comprendre une ou des couche(s) de collecteur, chaque couche de collecteur étant en contact avec certaines couches d'électrode.

Dans le cas d'un dispositif à électrolyte liquide, la couche de séparation (séparateur) est formée d'un matériau poreux et les différentes
15 couches sont imprégnées d'une solution d'électrolyte liquide.

Dans le cas d'un dispositif à électrolyte solide, la couche de séparation est constituée d'une couche d'électrolyte solide.

La couche de séparation a pour fonction de maintenir les couches d'électrode à distance l'une de l'autre de manière à éviter un court-circuit du
20 dispositif électrochimique tout en permettant l'établissement d'un courant ionique entre les couches d'électrodes, à travers l'électrolyte.

Chaque couche de collecteur a pour fonction de collecter et de conduire le courant issu d'une électrode qui lui est associée.

Dans un dispositif de stockage de type batterie lithium-polymère par
25 exemple, la ou les couche(s) de cathode est (sont) formée(s) d'une composition comprenant un mélange de polymères et de charges actives. Le mélange de polymère contient typiquement un polymère fluoré, tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les charges actives sont par exemple constituées de charbons actifs ou de
30 composés d'intercalation du lithium.

Le dispositif comprend une ou des couche(s) de collecteur associée(s) à une ou plusieurs couche(s) de cathode. La ou les couche(s) de collecteur est (sont) formée(s) en métal, tel que l'aluminium ou le cuivre.

Dans un dispositif de stockage de type supercondensateur, la ou les couche(s) d'électrode est (sont) formée(s) d'une composition comprenant un mélange de polymères et de charges actives. Le mélange de polymère contient typiquement un polymère fluoré, tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou du polytétrafluoroéthylène (PTFE).
5 Les charges actives sont par exemple constituées de charbons actifs.

Le dispositif comprend une ou des couche(s) de collecteur associée(s) à une ou plusieurs couche(s) d'électrode. La ou les couche(s) de collecteur est (sont) formée(s) en métal, tel que l'aluminium ou le cuivre.

10 La ou les couche(s) de collecteur en métal a (ont) naturellement tendance à former à leur surface une pellicule superficielle d'oxyde. Ainsi une couche de collecteur en aluminium forme une pellicule d'alumine (Al_2O_3) en surface.

Lors de l'assemblage mécanique d'une couche de collecteur sur une couche de cathode, la pellicule d'oxyde se trouvant à l'interface entre la
15 couche de collecteur et la couche de cathode est brisée.

Au cours du fonctionnement du dispositif électrochimique, les ions de l'électrolyte diffusent à travers la cathode jusqu'au collecteur. Les ions de l'électrolyte réagissent avec le métal du collecteur pour former une couche
20 de passivation. Ainsi, la pellicule d'oxyde est progressivement remplacée ou complétée par la couche de passivation issue de réactions entre des ions contenus dans l'électrolyte et le métal du collecteur.

Dans le cas d'un collecteur en aluminium, en présence d'ions fluorure (F^-), la couche de passivation contient typiquement du fluorure d'aluminium (AlF_3) ou de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).
25

En présence d'ions lithium (Li^+), on observe la formation d'une couche d'oxyde de lithium (Li_2O) ou d'hydroxyde de lithium (LiOH) en remplacement de la pellicule d'oxyde initiale.

Une fois formée, la couche de passivation constitue une couche
30 barrière qui empêche la diffusion de certains ions de l'électrolyte jusqu'à la couche de collecteur et protège ainsi le collecteur.

Cependant, la formation de la couche de passivation entraîne une consommation des ions contenus dans l'électrolyte et une attaque de la couche de collecteur.

En outre, dans le cas d'une électrode chargée, en cas de rupture locale de la couche de passivation (par exemple à cause d'un choc, d'une rayure ou d'une dissolution chimique), la présence de charges graphitiques au sein de l'électrode induit des réactions électrochimiques qui dissolvent le métal à nu de la couche de collecteur. Ces réactions peuvent en outre produire des gaz potentiellement dangereux (notamment du dihydrogène) par effet de pile électrochimique.

Enfin, dans le cas d'une couche de collecteur en aluminium et d'une couche d'électrode polymérique, la présence d'alumine à la surface de la couche de collecteur entraîne une mauvaise adhérence de la couche d'électrode sur la couche de collecteur.

L'ensemble de ces phénomènes peut entraîner une consommation complète de la couche de collecteur au cours de la vie du dispositif de stockage d'énergie et dégrader fortement les caractéristiques en fonctionnement du dispositif.

Un but de l'invention est de préserver la couche de collecteur au cours de la durée de vie du dispositif électrochimique de stockage d'énergie.

Ce problème est résolu dans le cadre de la présente invention grâce à un dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche d'électrode et une couche de collecteur associé à la couche d'électrode, comprenant également une couche barrière formée en nitrure métallique MeN_x , dans laquelle Me est un métal ou plusieurs métaux,, la couche barrière étant interposée entre la couche d'électrode et la couche de collecteur, la couche barrière étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte jusqu'à la couche de collecteur, la couche barrière présentant une stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres.

La couche barrière protège le collecteur contre les espèces réactives présentes dans l'électrolyte.

En outre, la couche barrière joue un rôle d'inhibiteur des réactions électrochimiques induites par la présence de charges graphitiques dans la couche d'électrode.

La couche barrière peut avantageusement présenter les caractéristiques suivantes :

- la couche barrière est formée en nitrure de titane (TiN), en nitrure de chrome (CrN) ou en nitrure de titane-aluminium ($TiAlN$),
- la couche barrière est formée en nitrure métallique MeN_x , où Me représente un métal ou plusieurs métaux, et présente une stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres, la stoechiométrie x étant définie comme le rapport du nombre d'atomes d'azote (N) sur le nombre d'atomes métalliques (Me) contenus dans la couche barrière,
- la couche barrière présente une structure colonnaire,
- la couche barrière est formée par pulvérisation magnétron réactive ou par évaporation réactive par canon à électrons activée par plasma,
- la couche barrière présente une structure granulaire,
- la couche barrière est formée par évaporation réactive par arcs ou par évaporation réactive par canon à électrons sans activation plasma.

L'invention se rapporte également à un procédé d'assemblage d'un dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche d'électrode et une couche de collecteur associé à la couche d'électrode, comprenant une étape consistant à interposer entre la couche d'électrode et la couche de collecteur, une couche barrière formée en nitrure métallique MeN_x , dans laquelle Me est un métal ou plusieurs métaux, la couche barrière étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte jusqu'à la couche de collecteur, la couche barrière présentant une stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres.

Le procédé d'assemblage peut avantageusement comprendre une étape préalable consistant à sélectionner des paramètres de taille de grain, 30 d'épaisseur et de stoechiométrie de la couche barrière en fonction d'une durée de vie recherchée du dispositif de stockage d'énergie.

Par ailleurs, le procédé peut avantageusement présenter les caractéristiques suivantes :

- la couche barrière est formée en nitrure métallique MeN_x , où Me est un métal ou plusieurs métaux, et présente une stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres, la stoechiométrie x étant définie comme le rapport entre le nombre d'atomes d'azote (N) sur le nombre d'atomes métalliques (Me) contenus dans la couche barrière,
- 10 - le procédé comprend une étape consistant à former la couche barrière par dépôt sur une surface de la couche de collecteur,
- le procédé comprend une étape consistant à former la couche barrière par dépôt sur une surface de la couche d'électrode,
- le procédé comprend une étape préliminaire consistant à décaper
15 une surface de la couche de collecteur destinée à être en contact avec la couche barrière,
- le procédé comprend une étape consistant à former la couche barrière par pulvérisation magnétron réactive, par évaporation réactive par canon à électrons activée par plasma, par évaporation réactive par arcs ou
20 par évaporation réactive par canon à électrons sans activation plasma ou encore par tout autre procédé permettant d'obtenir une couche barrière présentant les paramètres sélectionnés.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative et doit
25 être lue en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 représente de manière schématique un ensemble unitaire multicouche dans un dispositif électrochimique de stockage d'énergie électrique conforme à un premier mode de réalisation de l'invention,
- 30 - la figure 2 représente de manière schématique un ensemble unitaire multicouche dans un dispositif électrochimique de stockage

d'énergie électrique conforme à un deuxième mode de réalisation de l'invention,

- les figures 3 et 4 représentent de manière schématique des structures de couches barrière,

5 - la figure 5 représente de manière schématique un profil de surface de la couche de collecteur,

- les figures 6 à 14 sont des diagrammes représentant les paramètres d'une couche de collecteur (stoechiométrie, densité, épaisseur) pour différentes durées de vie du dispositif électrochimique de stockage

10 d'énergie à électrolyte liquide,

- la figure 15 est un diagramme représentant les paramètres d'une couche de collecteur (stoechiométrie, densité, épaisseur) pour différentes durées de vie du dispositif électrochimique de stockage d'énergie à électrolyte solide,

15 - la figure 16 représente de manière schématique des étapes d'un procédé d'assemblage d'un dispositif électrochimique conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention,

- la figure 17 est un diagramme représentant de manière schématique des techniques de dépôt de la couche barrière en fonction de

20 paramètre de stoechiométrie et de taille de grains de la couche barrière,

- la figure 18 est un diagramme représentant de manière schématique une structure de couche de collecteur en fonction des conditions de dépôt.

25 Selon un premier mode de réalisation, un dispositif électrochimique de stockage d'énergie est formé par superposition d'une pluralité d'ensembles unitaires multicouches conformes à celui qui est représenté sur la figure 1. Ce premier mode de réalisation correspond typiquement à une structure de supercondensateur.

30 Le dispositif peut être obtenu par enroulement de l'ensemble unitaire multicouche ou par empilement d'une pluralité d'ensembles unitaires multicouches. L'assemblage présente ainsi un motif répétitif défini par l'ensemble unitaire représenté sur la figure 1.

L'ensemble unitaire multicouche comprend une première couche de collecteur 1, une première couche barrière 2, une première couche d'électrode 3, une première couche de séparation 4, une deuxième couche d'électrode 5, une deuxième couche barrière 6, une deuxième couche de collecteur 7, une troisième couche barrière 8, une troisième couche d'électrode 9, une deuxième couche de séparation 10, une quatrième couche d'électrode 11 et une quatrième couche barrière 12. Le dispositif électrochimique comprend également un électrolyte liquide 13.

La première couche de collecteur 1 est associée à la première couche d'électrode 3 et à une quatrième couche d'électrode 11 d'un ensemble unitaire adjacent. Autrement dit, la première couche de collecteur 1 est en contact électrique avec la première couche d'électrode 3 et la quatrième couche d'électrode 11 de l'ensemble adjacent afin de collecter le courant issu de la première couche d'électrode 3 et de la quatrième couche d'électrode 11 de l'ensemble adjacent.

La première couche barrière 2 est interposée entre la première couche de collecteur 1 et la première couche d'électrode 3. La première couche barrière 2 est électriquement conductrice (i.e. la couche barrière 2 est apte à conduire les électrons), de sorte que la première couche de collecteur 1 et la première couche d'électrode 3 sont en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 2.

La première couche de séparation 4 est une couche poreuse qui s'étend entre les deux couches d'électrode 3 et 5. La couche de séparation 4 et les couches d'électrodes 3 et 5 sont imprégnées de l'électrolyte liquide 13. La couche de séparation permet de maintenir la première couche d'électrode 3 et la deuxième couche d'électrode 5 à distance l'une de l'autre tout en permettant une circulation des ions de l'électrolyte 13 entre les deux électrodes.

La deuxième couche de collecteur 7 est associée d'une part à la deuxième couche d'électrode 5 et d'autre part à la troisième couche d'électrode. Autrement dit, la deuxième couche de collecteur 7 est en contact électrique avec les deuxième et troisième couches d'électrode 5 et

9 afin de collecter le courant issu des deuxième et troisième couches d'électrode 5 et 9.

La deuxième couche barrière 6 est interposée entre la deuxième couche de collecteur 7 et la deuxième couche d'électrode 5. La deuxième
5 couche barrière 6 est électriquement conductrice, de sorte que la deuxième couche de collecteur 7 et la deuxième couche d'électrode 5 sont en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 6.

La troisième couche barrière 8 est interposée entre la deuxième couche de collecteur 7 et la troisième couche d'électrode 9. La troisième
10 couche barrière 8 est électriquement conductrice, de sorte que la deuxième couche de collecteur 7 et la troisième couche d'électrode 9 sont en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 8.

La deuxième couche de séparation 10 s'étend entre les deux couches d'électrode 9 et 11. La couche de séparation 10 et les couches
15 d'électrodes 9 et 11 sont imprégnées de l'électrolyte liquide 13. La couche de séparation permet de maintenir la troisième couche d'électrode 9 et la quatrième couche d'électrode 11 à distance l'une de l'autre tout en permettant une circulation des ions de l'électrolyte 13 entre les deux électrodes.

20 La quatrième couche barrière 12 est interposée entre la quatrième couche d'électrode 11 et une première couche de collecteur 1 d'un ensemble unitaire adjacent (représentée en traits pointillés). La quatrième couche barrière 12 est électriquement conductrice, de sorte que la quatrième couche d'électrode 11 et la première couche de collecteur 1 sont
25 en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 12.

Les couches d'électrode 3, 5, 9 et 11 sont formées d'une composition comprenant un mélange de polymères et de charges actives.

Les couches de collecteur 1 et 7 sont formées en aluminium.

L'électrolyte liquide 13 est un électrolyte présentant une viscosité de
30 l'ordre de 0,5 à 1,5 centistoke (10^{-6} mètre carré par seconde) à 25 degrés Celsius. L'électrolyte liquide 13 comprend une composition formée par exemple d'acétonitrile, de γ -butyrolactone, de carbonate de propylène ou d'un mélange de ces composés, ou encore d'eau, et d'un sel conducteur, tel

que par exemple du tétra-éthyl-ammonium-tétra-fluoroborate $((CH_2H_5)_4NBF_4)$.

Les couches barrières 2, 6, 8 et 12 sont formées en nitrure de titane (TiN_x). Chaque couche barrière 2, 6, 8, 12 présente une stoechiométrie $x \geq 0,97$ et une structure morphologique dense, c'est-à-dire sans porosité intrinsèque. La stoechiométrie des couches barrière 2, 6, 8, 12 permet de garantir une neutralité de chaque couche barrière 2, 6, 8, 12 vis à vis des espèces réactives agressives (telles que par exemple BF_4^- , F^- , OH^- , H^+ , H_2O , HCN) naturellement présentes aux interfaces entre les couches de collecteur 1 ou 7 et les couches d'électrode 3, 5, 9 et 11 associées.

Selon un deuxième mode de réalisation, un dispositif électrochimique de stockage d'énergie est formée par superposition d'une pluralité d'ensembles unitaires multicouche conformes à celui qui est représenté sur la figure 2. Ce deuxième mode de réalisation correspond typiquement à une structure de batterie lithium-polymère.

Le dispositif peut être obtenu par enroulement de l'ensemble unitaire multicouche ou par empilement d'une pluralité d'ensembles unitaires multicouches. L'assemblage présente ainsi un motif répétitif défini par l'ensemble unitaire représenté sur la figure 2.

L'ensemble unitaire multicouche comprend un empilement d'une pluralité de couches. L'empilement comprend une couche de collecteur 1, une première couche barrière 2, une première couche d'électrode 3 (cathode), une première couche d'électrolyte solide 14, une deuxième couche d'électrode 15 (anode), une deuxième couche d'électrolyte solide 16, une troisième couche d'électrode 11 (cathode), une deuxième couche barrière 12 et une deuxième couche barrière 12.

Chacune des couches de cathode 3 et 11 est associée à une couche de collecteur.

La première couche d'électrode 3 est associée à la couche de collecteur 1 et la troisième couche d'électrode 11 est associée à une

couche de collecteur 1 d'un ensemble unitaire adjacent (représentée en traits pointillés).

La première couche barrière 2 est interposée entre la première couche de collecteur 1 et la première couche d'électrode 3. La première
5 couche barrière 2 est électriquement conductrice (i.e. la couche barrière 2 est apte à conduire les électrons), de sorte que la première couche de collecteur 1 et la première couche d'électrode 3 sont en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 2.

La deuxième couche barrière 12 est interposée entre la deuxième
10 couche d'électrode 11 et la couche de collecteur 1 de l'ensemble unitaire adjacent. La deuxième couche barrière 12 est électriquement conductrice, de sorte que la deuxième couche d'électrode 11 et la couche de collecteur 1 sont en contact électrique par l'intermédiaire de la couche barrière 12.

On remarque que la couche d'anode 15 n'est pas associée à une
15 couche de collecteur. La couche d'anode 15 assure elle-même une fonction de collecte du courant.

Les couches d'électrolyte 14 et 16 sont formées d'un électrolyte solide présentant une viscosité de l'ordre de 3 à 4 centistoke (10^{-6} mètre carré par seconde) à 25 degrés Celsius. L'électrolyte solide comprend une
20 composition formée par exemple de polyoxyéthylène (POE) ou de polyéthylène glycol (PEG), et d'un sel conducteur tel que du lithium bis-(tri-fluoro-méthyl-sulfonil)-imide (LiTFSi).

Les figures 3 et 4 représentent de manière schématique des structures de couches de protection déposées sur un substrat.

25 Sur ces figures, une couche de protection 2 a été déposée sur surface d'une couche de substrat 1.

Comme on peut le constater sur la figure 3, la couche 2 est formée de grains présentant des dimensions moyennes sensiblement identiques ou supérieures aux dimensions des grains formant la couche de substrat 1.

30 Sur la figure 4, une couche 2 est formée de grains présentant des dimensions moyennes très inférieures aux dimensions des grains formant la couche de substrat 1.

Le recouvrement total et continu de la surface de substrat impose que la taille moyenne de grains de la couche de protection soit inférieure à la rugosité de la surface de la couche de substrat.

En effet, si la taille des grains de la couche 2 est de l'ordre de la rugosité de la couche de substrat 1 (figure 3), une grande part de la surface du substrat ne sera pas recouverte par la couche 2. De plus, la couche 2 sera mécaniquement fragile et plus facilement poreuse. En milieu électrolyte liquide (typiquement dans le cas d'un supercondensateur), les interstices entre les grains seront remplis d'électrolyte. Dans tous les cas, la couche de protection 2 ne remplira pas une fonction de barrière vis à vis de la couche de substrat.

En revanche, si la taille des grains de la couche 2 est très inférieure à la rugosité de la couche de substrat (figure 4), la surface de la couche de substrat sera entièrement tapissée par la couche de protection 2. La couche de protection 2 sera solidaire mécaniquement de la couche de collecteur 1, naturellement dense, et pourra remplir une fonction de barrière.

La figure 5 représente un profil de surface de la couche de substrat.

La ligne de profil est formée d'une succession de pics et de creux.

La ligne de base est la droite moyenne de la ligne de profil.

L'écart arithmétique moyen R_a est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts entre les sommets des pics ou des creux et la ligne de base.

L'écart type R_q est la moyenne quadratique des écarts entre les sommets des pics ou des creux et la ligne de base.

En dehors des caractéristiques de rugosité classiques R_a et R_q qui informent sur la composante verticale de la rugosité d'une surface, on définit deux grandeurs caractéristiques de la composante horizontale de la rugosité d'une surface :

La distance moyenne entre deux franchissements à la montée consécutifs de la ligne de base, notée S_m , est définie à partir d'un profil de rugosité.

$$S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$$

S_m traduit la largeur moyenne des creux de la surface ou encore une taille moyenne de grains.

La pente quadratique moyenne, notée Δ_q , est la moyenne quadratique de la pente du profil de rugosité.

La longueur d'onde quadratique moyenne, notée λ_q , est définie à partir des grandeurs rugosité quadratique moyenne R_q et pente quadratique moyenne Δ_q .

$$\lambda_q = 2\pi \frac{R_q}{\Delta_q}$$

λ_q traduit la périodicité de la rugosité de surface.

Ainsi, comme illustré sur la figure 4, la couche barrière 2 présente de préférence une taille moyenne de grains de l'ordre de 40 fois inférieure à S_m ou λ_q , paramètres caractérisant la composante horizontale de la rugosité de la surface de la couche substrat.

Cette condition étant remplie, la couche barrière peut être déposée sur toute morphologie de substrat (lisse, rugueux, strié, gravé par attaque chimique ou par bombardement électronique ou ionique, granulaire, etc.).

EXEMPLES 1 A 12

On réalise une pluralité de supercondensateurs à électrolyte liquide (viscosité ≤ 2 centistoke à 25 degrés Celsius).

Chaque supercondensateur comprend une couche barrière formée en nitrure de titane (TiN_x). La couche barrière présente une taille moyenne de grains, une épaisseur et une stoechiométrie donnée.

Une stoechiométrie x est définie comme le rapport du nombre d'atomes d'azote (N) sur le nombre d'atomes de titane (Ti) contenus dans la couche barrière.

On mesure une durée de vie du supercondensateur obtenu.

Pour un supercondensateur, une durée de vie n correspond à une alimentation pendant n heures à 70 degrés Celsius sous une tension comprise entre 2,3 et 2,8 Volt.

- 5 On considère que le supercondensateur a atteint sa fin de vie lorsque le supercondensateur a perdu 20% de sa capacité initiale.

On obtient les résultats présentés dans le tableau 1.

	Taille de grain (nm)	Epaisseur (μm)	Stoechiométrie x	Durée de vie n
Exemple 1	40 ± 5	0,23	0,80	125
Exemple 2	40 ± 5	0,25	0,95	300
Exemple 3	40 ± 5	0,35	0,95	600
Exemple 4	30 ± 5	0,21	0,77	200
Exemple 5	30 ± 5	0,08	0,95	300
Exemple 6	30 ± 5	0,20	0,99	1000
Exemple 7	30 ± 5	0,30	0,85	1000
Exemple 8	30 ± 5	0,39	0,96	3000
Exemple 9	20 ± 5	0,08	0,97	600
Exemple 10	20 ± 5	0,16	0,83	900
Exemple 11	20 ± 5	0,15	0,95	1200
Exemple 12	20 ± 5	0,23	0,99	2100

10 Tableau 1 - Durée de vie d'un supercondensateur à électrolyte liquide en fonction de paramètres de la couche barrière (taille de grains, épaisseur, stoechiométrie)

Les figures 6 à 14 sont des diagrammes représentant les paramètres d'une couche barrière (stoechiométrie, densité, épaisseur) pour différentes durées de vie de supercondensateurs.

- 15 Les diagrammes des figures 6 à 8 ont été établis pour une taille de grain de 40 ± 5 nanomètres. Les exemples 1, 2 et 3 ont été représentés sur ces diagrammes.

Sur le diagramme de la figure 6, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 500.

Sur le diagramme de la figure 7, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 1000.

5 Sur le diagramme de la figure 8, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 2000.

Les figures 9 à 11 ont été établies pour une taille de grains de 30 ± 5 nanomètres. Les exemples 3, 4, 5, 6, 7 et 8 ont été représentés sur ces diagrammes.

10 Sur le diagramme de la figure 9, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 500.

Sur le diagramme de la figure 10, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 1000.

15 Sur le diagramme de la figure 11, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 2000.

Les figures 12 à 14 ont été établies pour une taille de grains de 20 ± 5 nanomètres. Les exemples 9, 10, 11 et 12 ont été représentés sur ces diagrammes.

20 Sur le diagramme de la figure 12, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 500.

Sur le diagramme de la figure 13, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 1000.

Sur le diagramme de la figure 14, la zone grisée correspond à une durée de vie supérieure à 2000.

25

EXEMPLES 13 A 24

On réalise une pluralité de batteries lithium-polymère à électrolyte solide (viscosité > 2 centistoke à 25 degrés Celsius).

30 Chaque batterie comprend une couche barrière formée en nitrure de titane (T_iN_x). La couche barrière présente une taille moyenne de grains, une épaisseur et une stoechiométrie donnée.

Une stoechiométrie x est définie comme le rapport du nombre d'atomes d'azote (N) sur le nombre d'atomes de titane (Ti) contenus dans la couche barrière.

On mesure une durée de vie de la batterie obtenue.

5 Pour une batterie, une durée de vie n correspond à n cycles de charge et décharge entre 2 Volt et 3,3 Volt à 90 degrés Celsius (température de fonctionnement de la batterie), la phase de charge ayant une durée de 4 heures et la phase de décharge ayant une durée de 2 heures.

10 On considère que la batterie a atteint sa fin de vie lorsque la batterie a perdu 20% de sa capacité initiale.

On obtient les résultats présentés dans le tableau 2.

	Taille de grain (nm)	Epaisseur (μm)	Stoechiométrie x	Durée de vie n
Exemple 13	40 ± 5	0,23	0,80	1100
Exemple 14	40 ± 5	0,25	0,95	1200
Exemple 15	40 ± 5	0,35	0,95	1350
Exemple 16	30 ± 5	0,21	0,77	950
Exemple 17	30 ± 5	0,08	0,95	400
Exemple 18	30 ± 5	0,20	0,99	1200
Exemple 19	30 ± 5	0,30	0,85	1100
Exemple 20	30 ± 5	0,39	0,96	1300
Exemple 21	20 ± 5	0,08	0,97	550
Exemple 22	20 ± 5	0,16	0,83	1050
Exemple 23	20 ± 5	0,15	0,95	1100
Exemple 24	20 ± 5	0,23	0,99	1200

Tableau 2 - Durée de vie d'une batterie à électrolyte solide en fonction de paramètres de la couche barrière (taille de grains, épaisseur, stoechiométrie)

La figure 15 est un diagramme représentant les paramètres d'une couche barrière (stoechiométrie, densité, épaisseur) pour différentes durées

de vie de batterie. Ce diagramme a été établi pour des tailles de grains de 20 ± 5 nanomètres, 30 ± 5 nanomètres et 40 ± 5 nanomètres. Les exemples 13 à 24 ont été représentés sur ce diagramme.

Sur ce diagramme, la zone représentée en noir correspond à une
5 durée de vie supérieure ou égale à 1000.

On notera que, dans le cas d'un dispositif de stockage d'énergie à électrolyte solide, la taille moyenne des grains de la couche barrière a peu d'influence sur la durée de vie du dispositif de stockage d'énergie.

La figure 16 représente de manière schématique des étapes d'un
10 procédé d'assemblage d'un dispositif électrochimique conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention.

Selon une première étape 100, on décape une surface de la couche de collecteur 1. Cette étape de décapage consiste à éliminer une pellicule superficielle d'oxydes et de dépôts de surface (graisses, hydrocarbures,
15 etc.) présente sur la surface de la couche de collecteur 1.

Cette première étape de décapage est par exemple réalisée par une technique de traitement ou bombardement ionique par plasma. Le gaz utilisé est de l'argon (et contient éventuellement du dihydrogène H_2 ou de l'ammoniac NH_3). La pression de travail est comprise entre 10^{-1} et 10^{-3}
20 millibar. La puissance du générateur de plasma est comprise entre 1 et 10 kilowatt et la durée du traitement est de l'ordre de 10 à 30 secondes.

Selon une deuxième étape 200, on sélectionne des paramètres (taille de grains, épaisseur, stoechiométrie) d'une couche barrière en fonction d'une durée de vie recherchée.

25 Lors de cette étape, on se réfère aux diagrammes des figures 6 à 14 ou au diagramme de la figure 15.

Selon une troisième étape 300, on dépose sur la surface décapée de la couche de collecteur 1 une couche barrière 2 présentant une taille de grains, une épaisseur et une stoechiométrie contrôlées.

30 Selon une possibilité, cette troisième étape est réalisée par une technique de dépôt par évaporation par canon à électrons assistée par plasma. Le dépôt est réalisé sous une pression de travail comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} millibar, avec une puissance du canon à électron comprise entre

25 et 75 kiloWatt, le substrat (collecteur) étant maintenu à une température inférieure à 100 degrés Celsius, avec un flux de gaz (diazote N_2) compris entre 10 et 10^4 sccm (centimètres cube standard par minute).

Selon une autre possibilité, cette troisième étape est réalisée par
5 une technique de dépôt par évaporation par arc. Le dépôt est réalisé sous une pression de travail comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} millibar, avec une puissance du générateur à arcs comprise entre 25 et 75 kilowatts, le substrat (collecteur) étant maintenu à une température inférieure à 100 degrés Celsius, avec un flux de gaz (diazote N_2) compris entre 10 et 10^4
10 sccm (centimètres cube standard par minute).

Selon une autre possibilité encore, cette troisième étape est réalisée par une technique de dépôt par pulvérisation magnétron réactive. Le dépôt est réalisé sous une pression de travail comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} millibar, avec une puissance du générateur magnétron réactive comprise
15 entre 5 et 30 kilowatt, le substrat (collecteur) étant maintenu à une température inférieure à 100 degrés Celsius, avec un flux de gaz (diazote N_2) compris entre 10 et 10^4 sccm (centimètres cube standard par minute).

Selon une quatrième étape 400, on assemble une couche d'électrode 3 et la couche de collecteur 1 associée de sorte que la couche
20 barrière 2 s'étende entre la couche d'électrode 3 et la couche de collecteur 1.

Dans le procédé d'assemblage qui vient d'être décrit, une couche barrière est déposée sur une surface d'une couche de collecteur.

Dans le cas d'un dispositif de stockage d'énergie à électrolyte
25 solide, la couche barrière pourrait être déposée sur une couche d'électrode.

Dans ce cas, lors de la troisième étape 300, on peut déposer sur une surface de la couche d'électrode 3 la couche barrière 2 présentant une taille de grains, une épaisseur et une stoechiométrie contrôlées.

Selon une possibilité, cette troisième étape est réalisée par une
30 technique de dépôt par pulvérisation magnétron réactive. Le dépôt est réalisé sous une pression de travail comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} millibar, à une puissance comprise entre 0,5 et 5 kilowatt, le substrat (électrode) étant

maintenu à une température inférieure à 25 degrés Celsius, avec un flux de gaz (diazote N_2) compris entre 1 et 10^3 sccm (centimètres cube standard par minute).

La figure 17 est un diagramme représentant de manière schématique des techniques de dépôt de la couche barrière en fonction de paramètre de stoechiométrie et de taille de grains de la couche barrière.

Les techniques de dépôt par évaporation réactive par canon à électron (domaine A) sont adaptées pour obtenir une stoechiométrie x comprise entre 0,7 à 0,8 et une taille de grains comprise entre 40 et 50 nanomètres.

Les techniques de dépôt par évaporation réactives par arcs (domaine B) sont adaptées pour obtenir une stoechiométrie x comprise entre 0,9 et 1 et une taille de grains comprise entre 30 et 40 nanomètres.

Les techniques de dépôt par évaporation réactive par canon à électrons assistées par plasma (domaine C) sont adaptées pour obtenir une stoechiométrie x comprise entre 0,8 et 1 et une taille de grains comprise entre 20 et 30 nanomètres.

Les techniques de dépôt par pulvérisation magnétron réactive (domaine D) sont adaptées pour obtenir une stoechiométrie x comprise entre 0,95 et 1,05 et une taille de grains comprise entre 10 et 20 nanomètres.

Pour une durée de vie d'un dispositif de stockage d'énergie à électrolyte liquide en application standard de type alimentation sans interruption (durée de vie de $n = 1000$), le dispositif de stockage d'énergie comprend une couche barrière dont les paramètres sont définis par le domaine E. Le domaine E correspond à une stoechiométrie comprise entre 0,85 et 1,05 et à une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres.

Pour une durée de vie d'un dispositif de stockage d'énergie à électrolyte solide en application standard de type véhicule électrique (durée de vie de $n = 1000$), le dispositif de stockage d'énergie comprend une couche barrière dont les paramètres sont définis par le domaine F. Le

domaine E correspond à une stoechiométrie comprise entre 0,75 et 1,05 et à une taille de grains comprise entre 10 et 40 nanomètres.

La figure 18 est un diagramme représentant de manière schématique une structure de couche barrière en fonction des conditions de
5 dépôt. T_s désigne la température du substrat (couche de collecteur) et T_m désigne la température de fusion du matériau déposé (couche barrière).

Le diagramme comprend une première zone (Zone 1) dans laquelle la structure du matériau déposé est granulaire poreuse, une deuxième zone (Zone 2) dans laquelle la structure du matériau déposé est colonnaire et
10 une troisième zone (Zone 3) dans laquelle la structure du matériau déposé est cristalline.

La morphologie de dépôt offrant la densité la plus forte est obtenue par croissance cristalline (Zone 3). Cependant une telle croissance n'est pas possible car le substrat (le collecteur ou l'électrode) est polycristallin et
15 rugueux.

A défaut, la morphologie de dépôt la plus apte à répondre à l'exigence de densité est obtenue par croissance colonnaire (Zone 2). Ce type de croissance est observé dans le cas de dépôt par pulvérisation magnétron réactive et dans certaines configurations de dépôt par
20 évaporation réactive par canon à électrons activée par plasma.

Une morphologie de dépôt pouvant également répondre à l'exigence de densité est obtenue par croissance granulaire (Zone 1). Ce type de croissance est observé dans le cas de dépôt par évaporation réactive par arcs ou par évaporation réactive par canon à électrons sans
25 activation plasma. Cependant, les couches obtenues sont naturellement poreuses et l'exigence de densité n'est atteignable que si la taille des grains est très petite (diamètre apparent inférieur à 20 nanomètres mesuré en microscopie à force atomique par exemple), ce qui suppose de travailler à des pressions très faibles (< 10 milli Torr) difficiles à atteindre puisque la
30 réaction de nitruration nécessite la présence d'un flux de diazote (N_2).

Une morphologie dense de dépôt ne peut être obtenue que si les oxydes et hydroxydes en surface du substrat (alumine et hydroxyde

d'aluminium par exemple pour un collecteur à base d'aluminium, oxydes de cuivre CuO_x par exemple pour un collecteur à base de cuivre) sont éliminés avant le dépôt lui-même. L'étape 100 de décapage de la surface du collecteur est alors nécessaire avant la réalisation de la couche barrière à

5 base de nitrure métallique.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche d'électrode et une couche de collecteur associé à la couche d'électrode, comprenant également une couche barrière formée en nitrure métallique MeN_x , dans laquelle Me est un métal ou plusieurs métaux,, la couche barrière étant interposée entre la couche d'électrode et la couche de collecteur, la couche barrière étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte jusqu'à la couche de collecteur, la couche barrière présentant une stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres.

2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel la couche barrière est formée en nitrure de titane (TiN), en nitrure de chrome (CrN) ou en nitrure de titane-aluminium ($TiAlN$).

3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la couche barrière présente une structure colonnaire.

4. Dispositif selon la revendication 3, dans lequel la couche barrière est formée par pulvérisation magnétron réactive ou par évaporation réactive par canon à électrons activée par plasma.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la couche barrière présente une structure granulaire.

6. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel la couche barrière est formée par évaporation réactive par arcs ou par évaporation réactive par canon à électrons sans activation plasma.

7. Procédé d'assemblage d'un dispositif de stockage d'énergie comprenant une couche d'électrode et une couche de collecteur associé à la couche d'électrode, comprenant une étape consistant à interposer entre la couche d'électrode et la couche de collecteur, une couche barrière formée en nitrure métallique MeN_x , dans laquelle Me est un métal ou plusieurs métaux, la couche barrière étant apte à empêcher une diffusion d'ions contenus dans un électrolyte jusqu'à la couche de collecteur, la couche barrière présentant une

stoechiométrie x comprise entre 0,85 et 1,05, une taille de grains comprise entre 10 et 30 nanomètres et une épaisseur comprise entre 0,15 et 0,30 micromètres.

8. Procédé selon la revendication 7, comprenant une étape préalable consistant à sélectionner des paramètres de taille de grain, d'épaisseur et de stoechiométrie de la couche barrière en fonction d'une durée de vie recherchée du dispositif de stockage d'énergie.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, comprenant une étape consistant à former la couche barrière par dépôt sur une surface de la couche de collecteur.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, comprenant une étape consistant à former la couche barrière par dépôt sur une surface de la couche d'électrode.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, comprenant une étape préliminaire consistant à décaper une surface de la couche de collecteur destinée à être en contact avec la couche barrière.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, comprenant une étape consistant à former la couche barrière par pulvérisation magnétron réactive, par évaporation réactive par canon à électrons activée par plasma, par évaporation réactive par arcs ou par évaporation réactive par canon à électrons sans activation plasma.

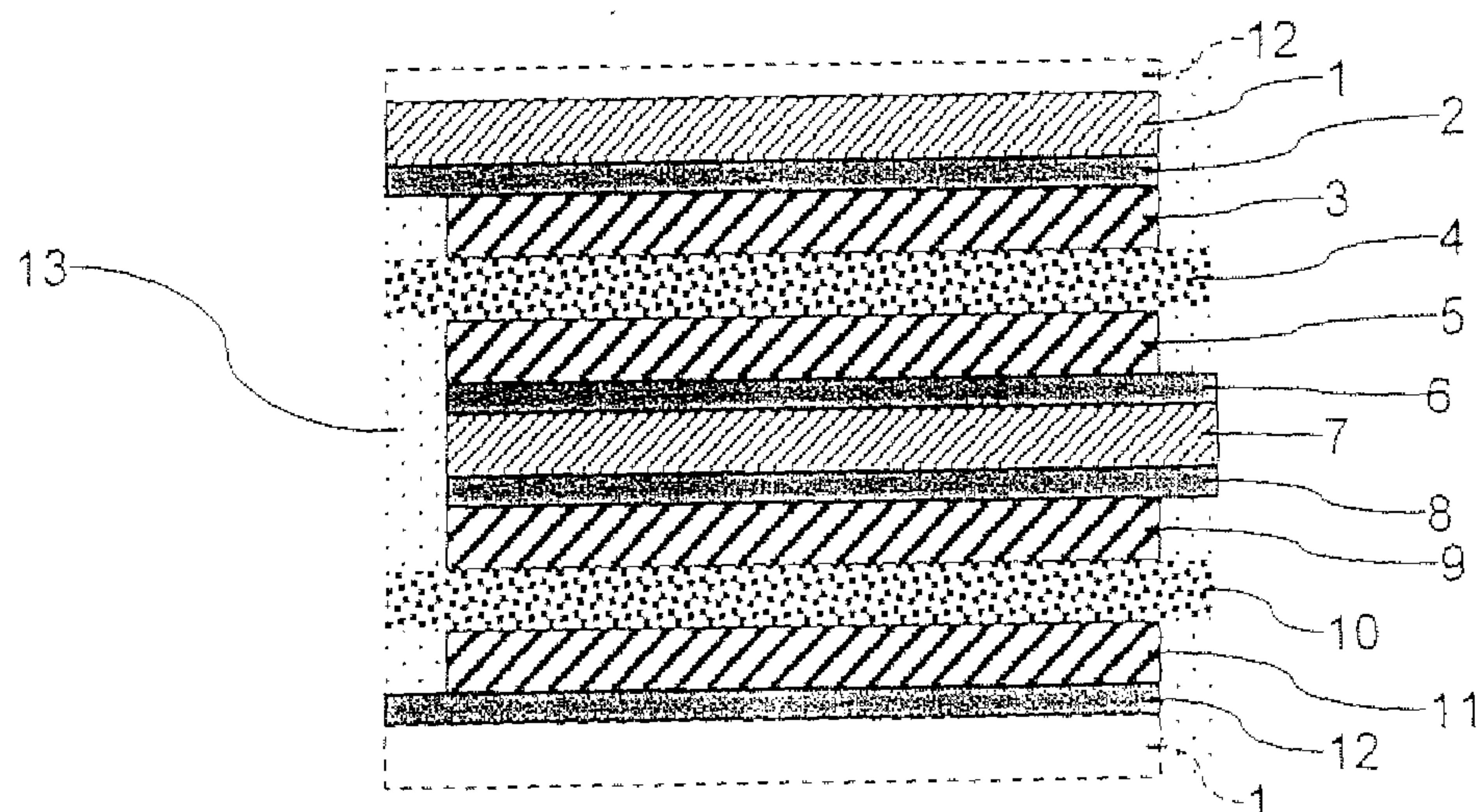


FIG. 1

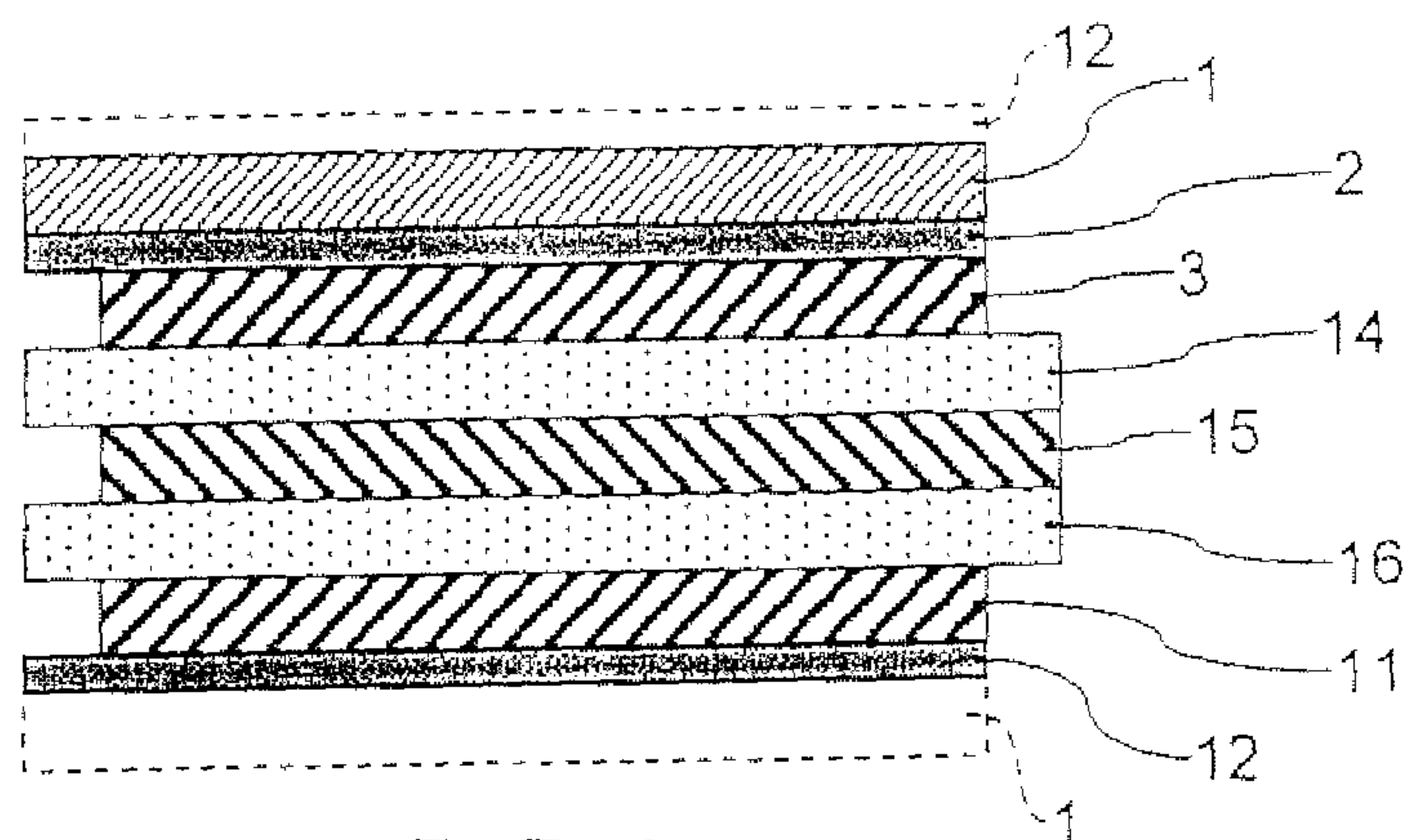


FIG. 2

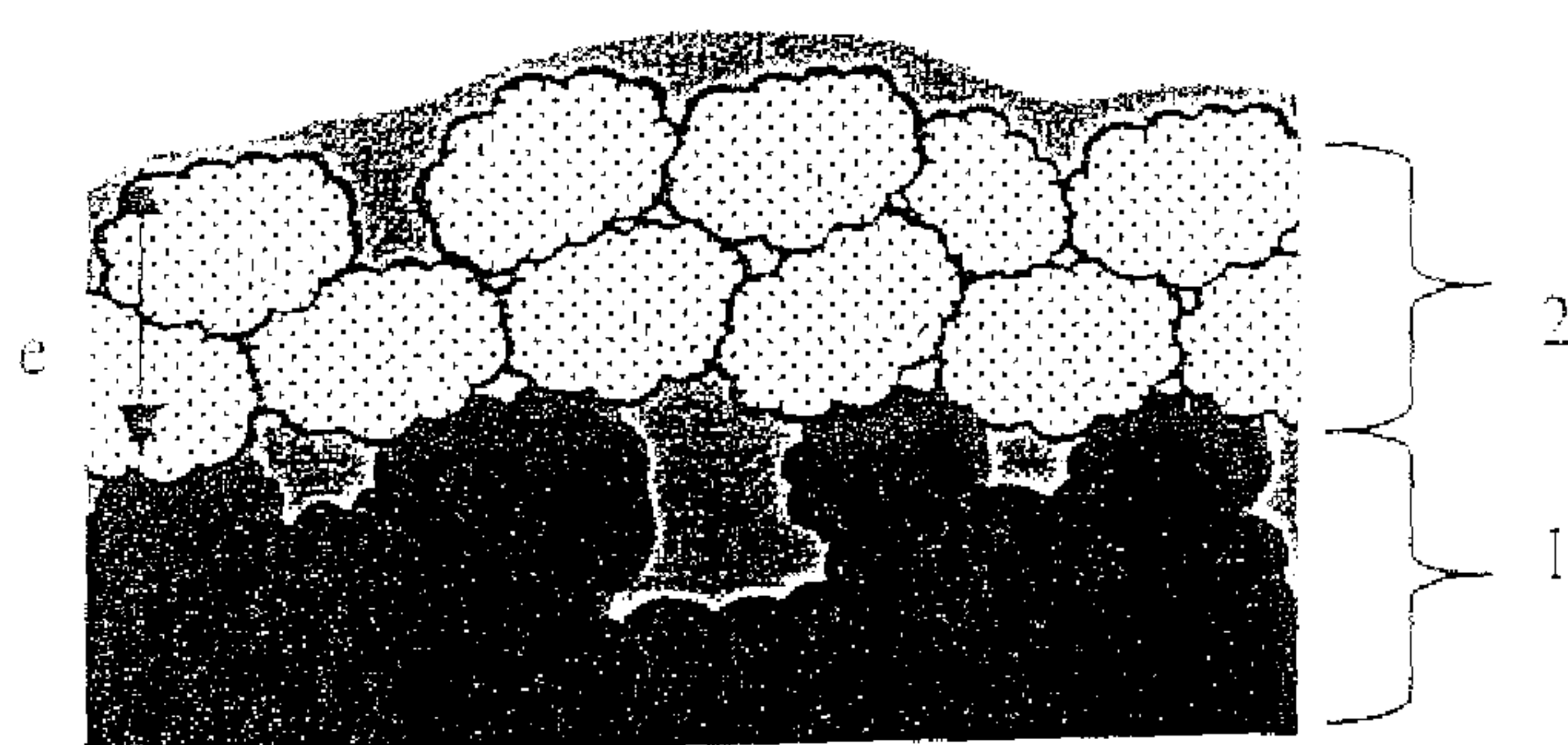


FIG. 3

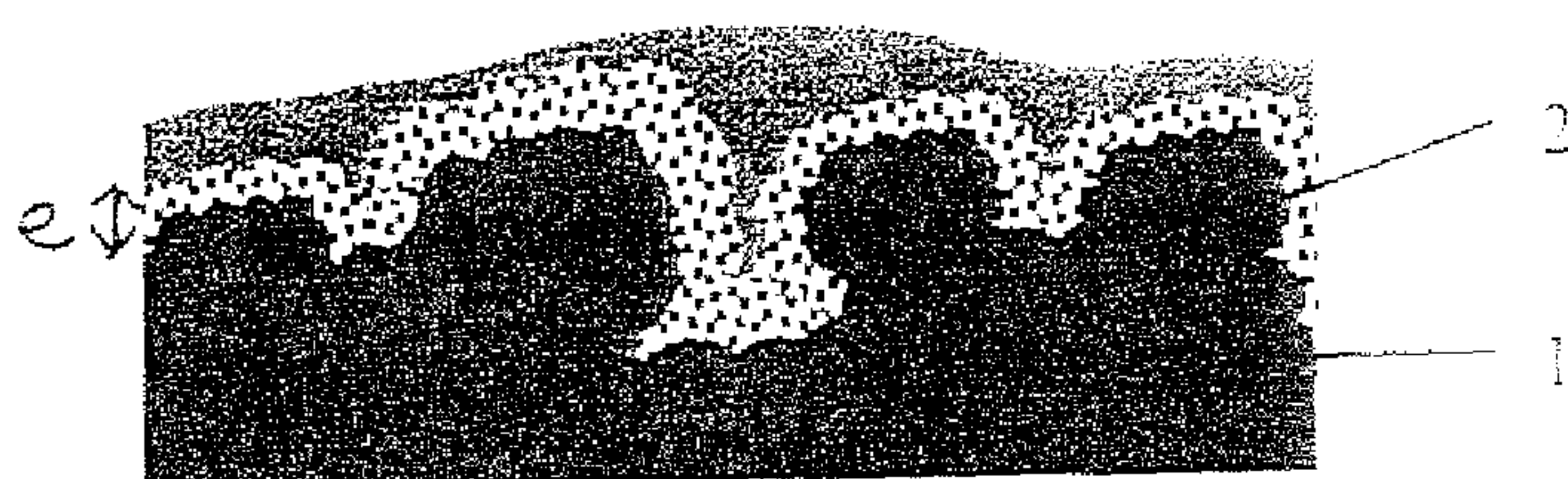
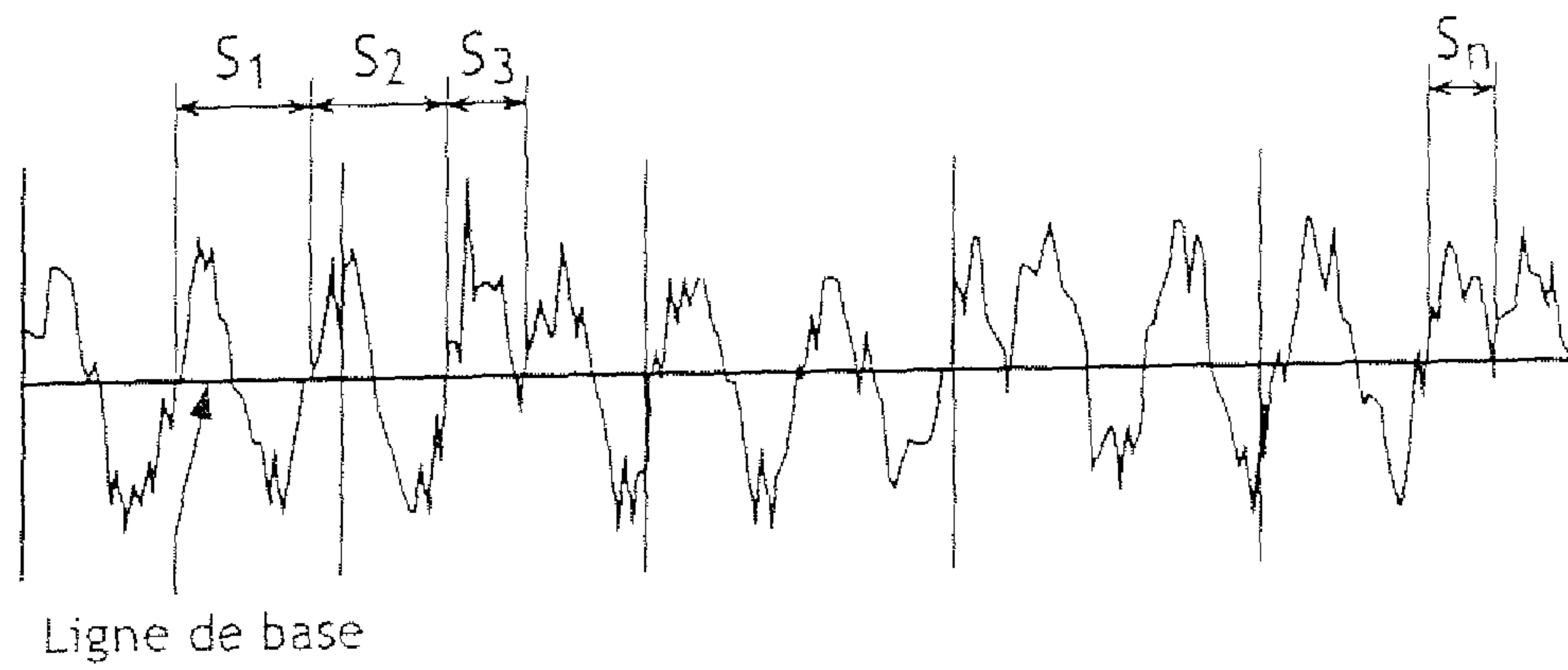
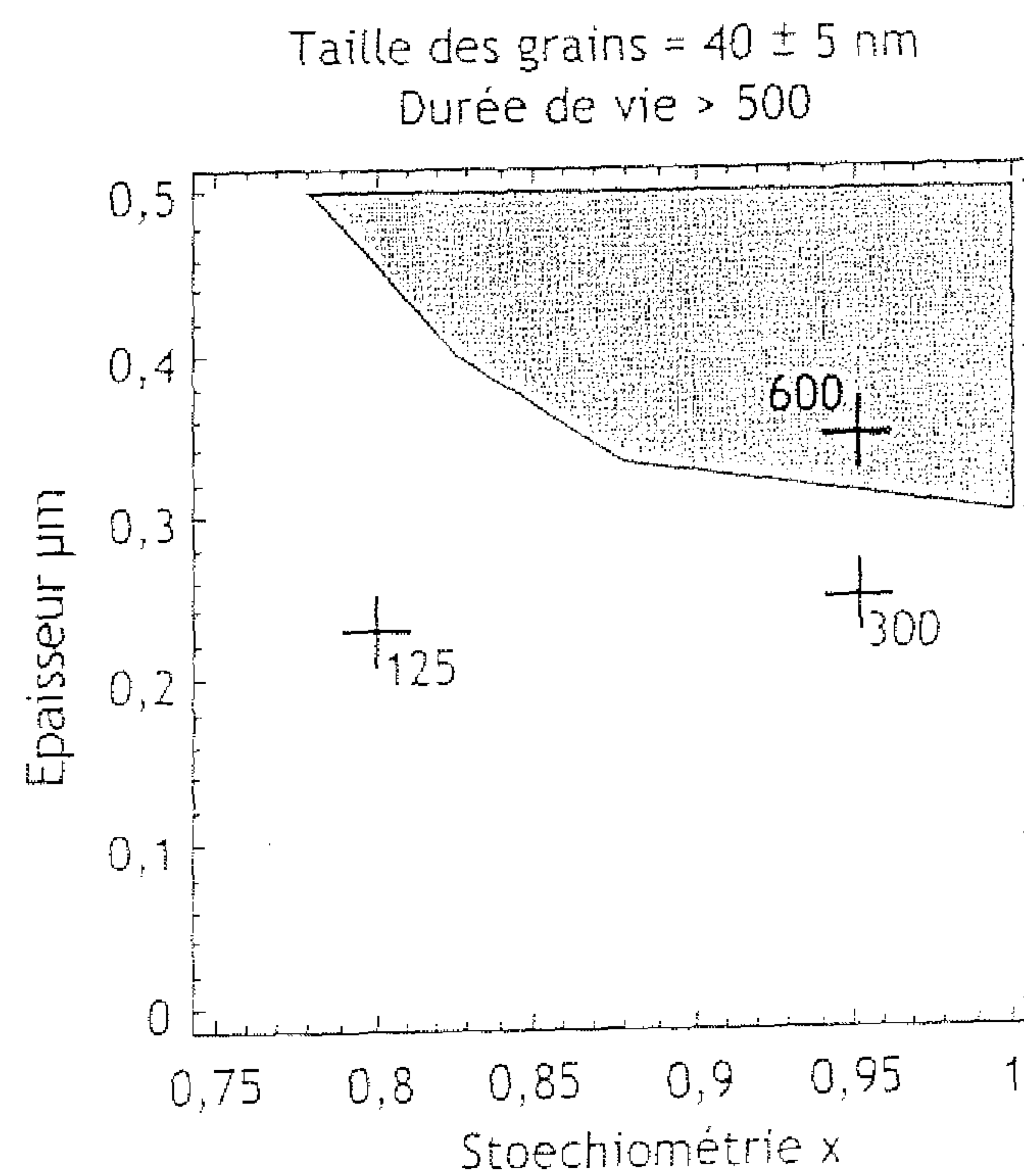
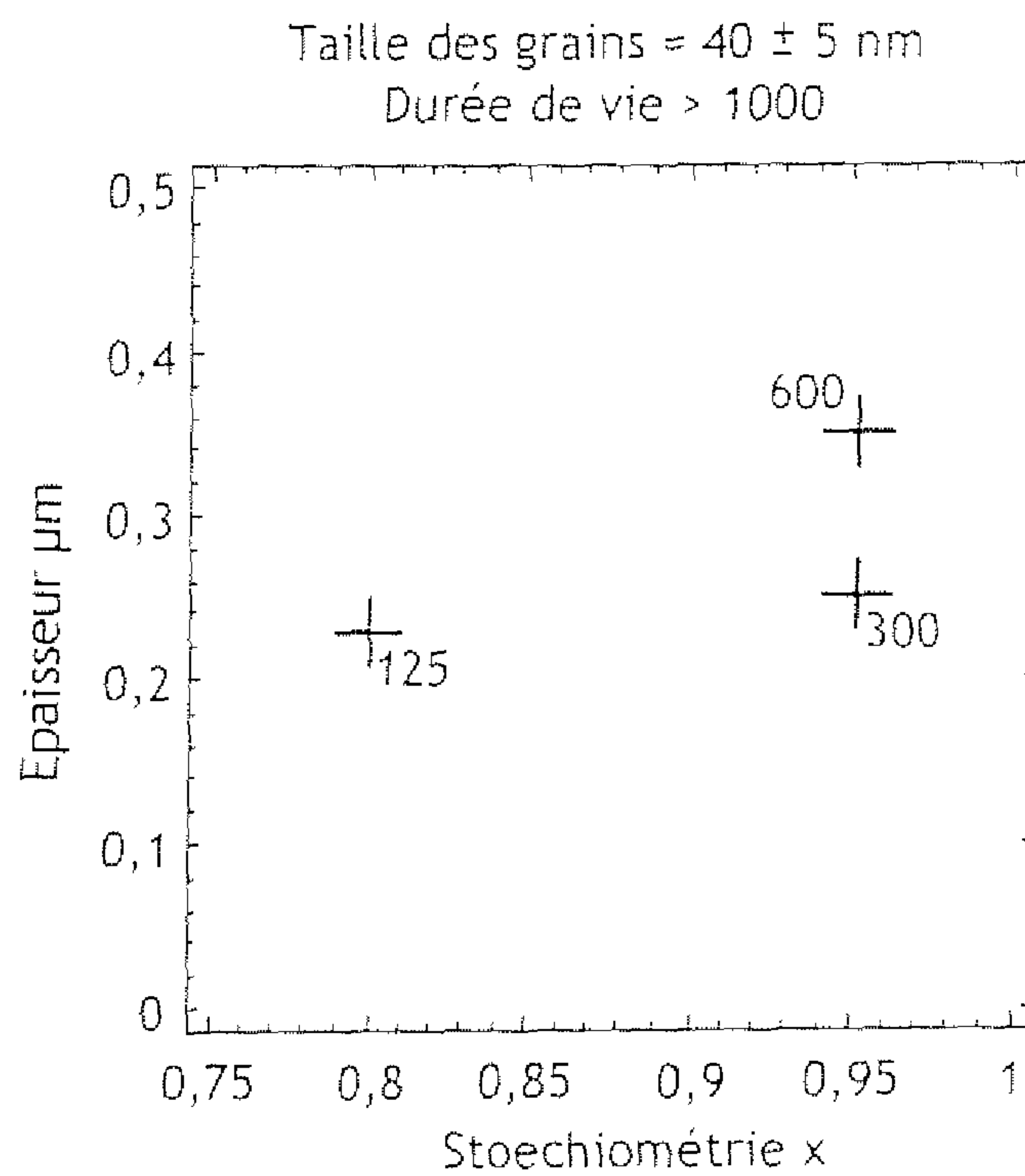
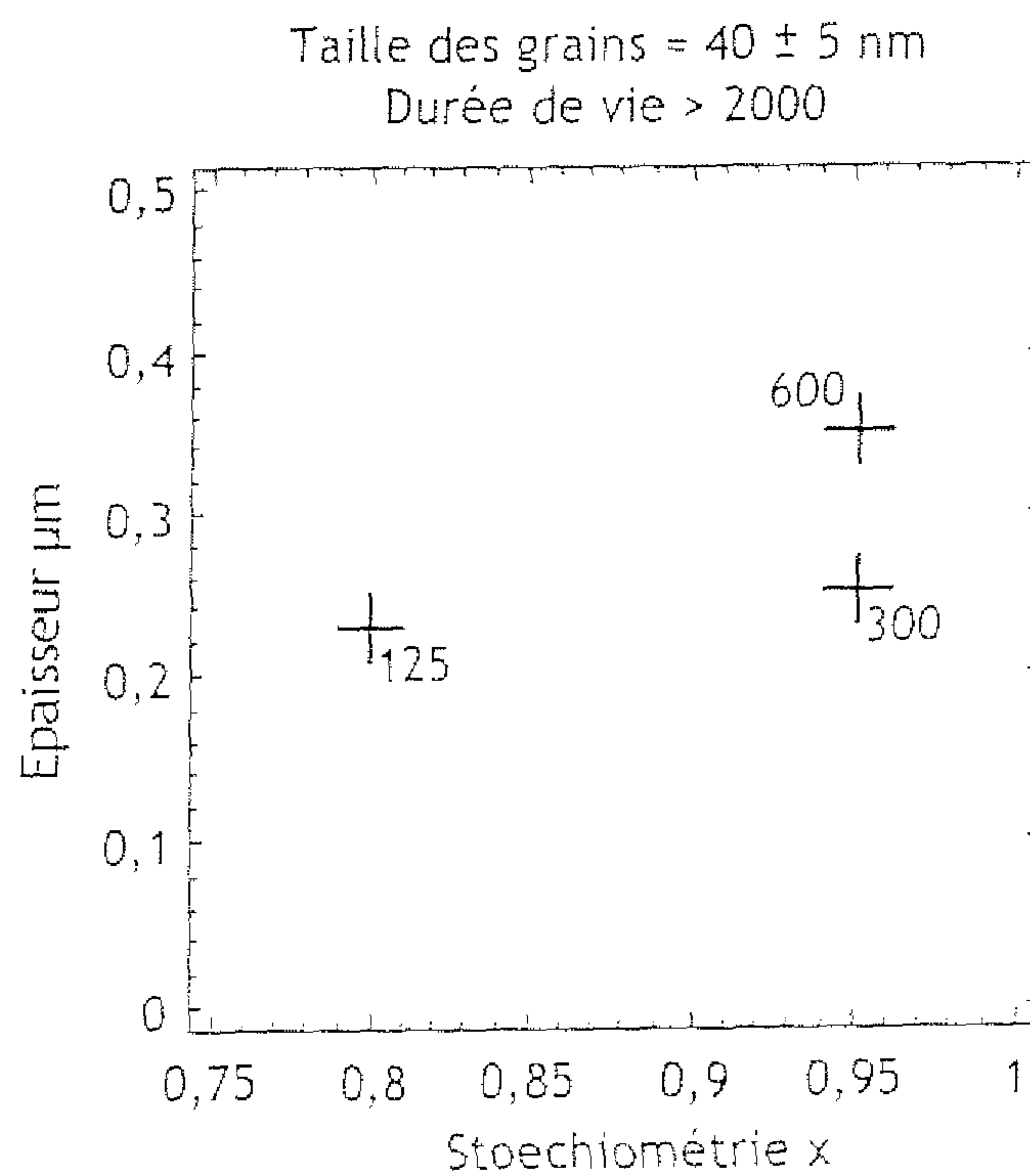
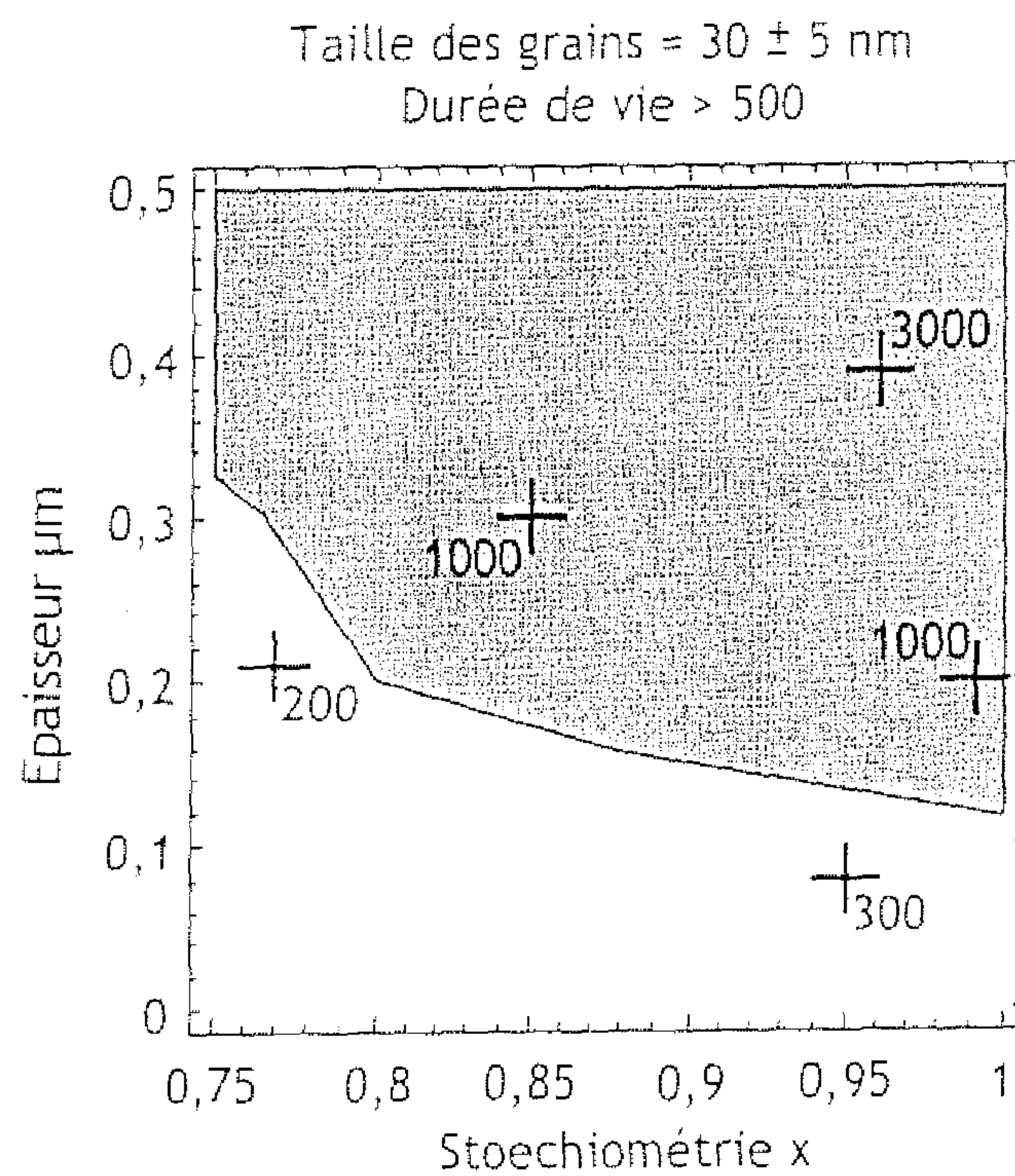
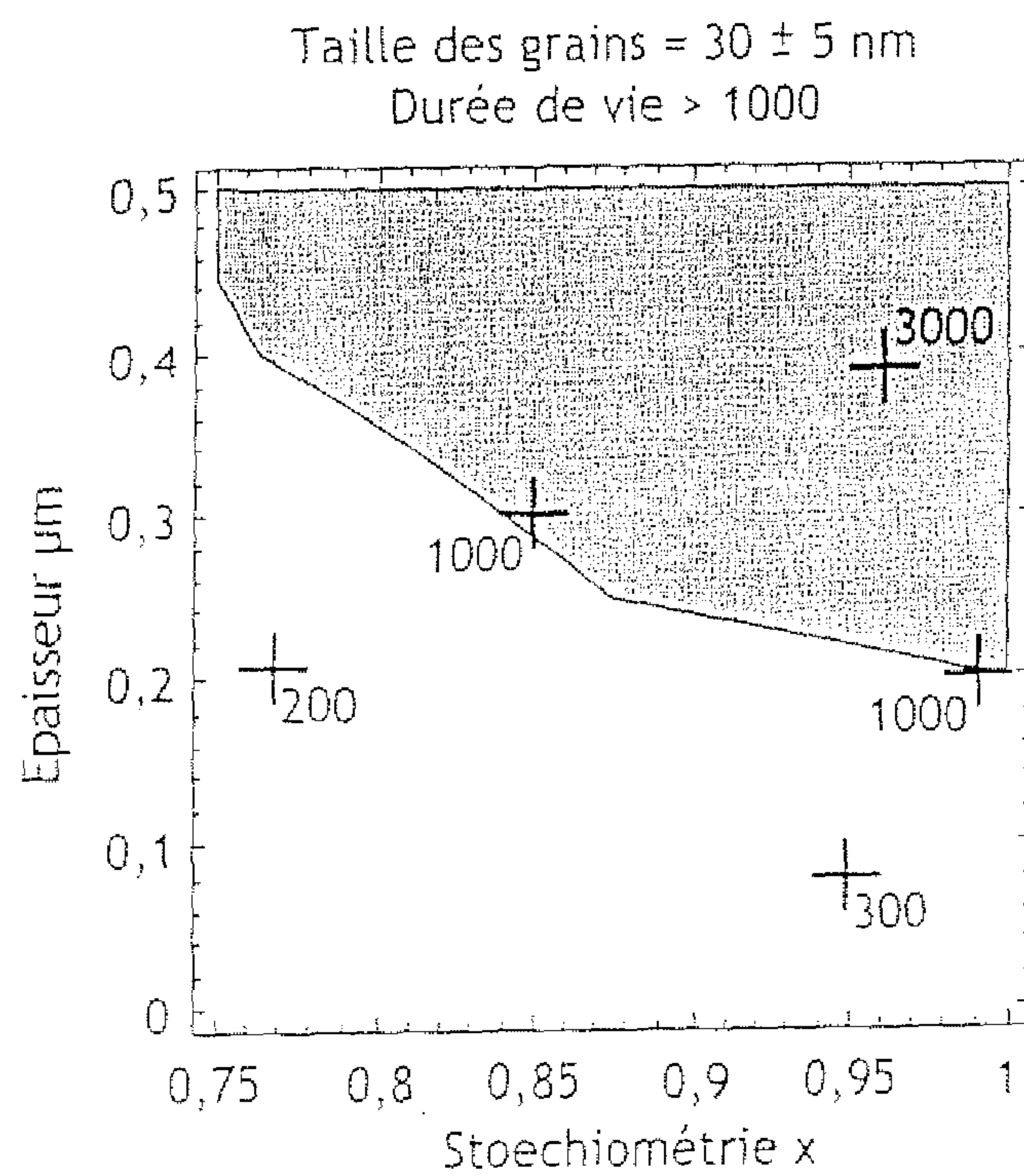
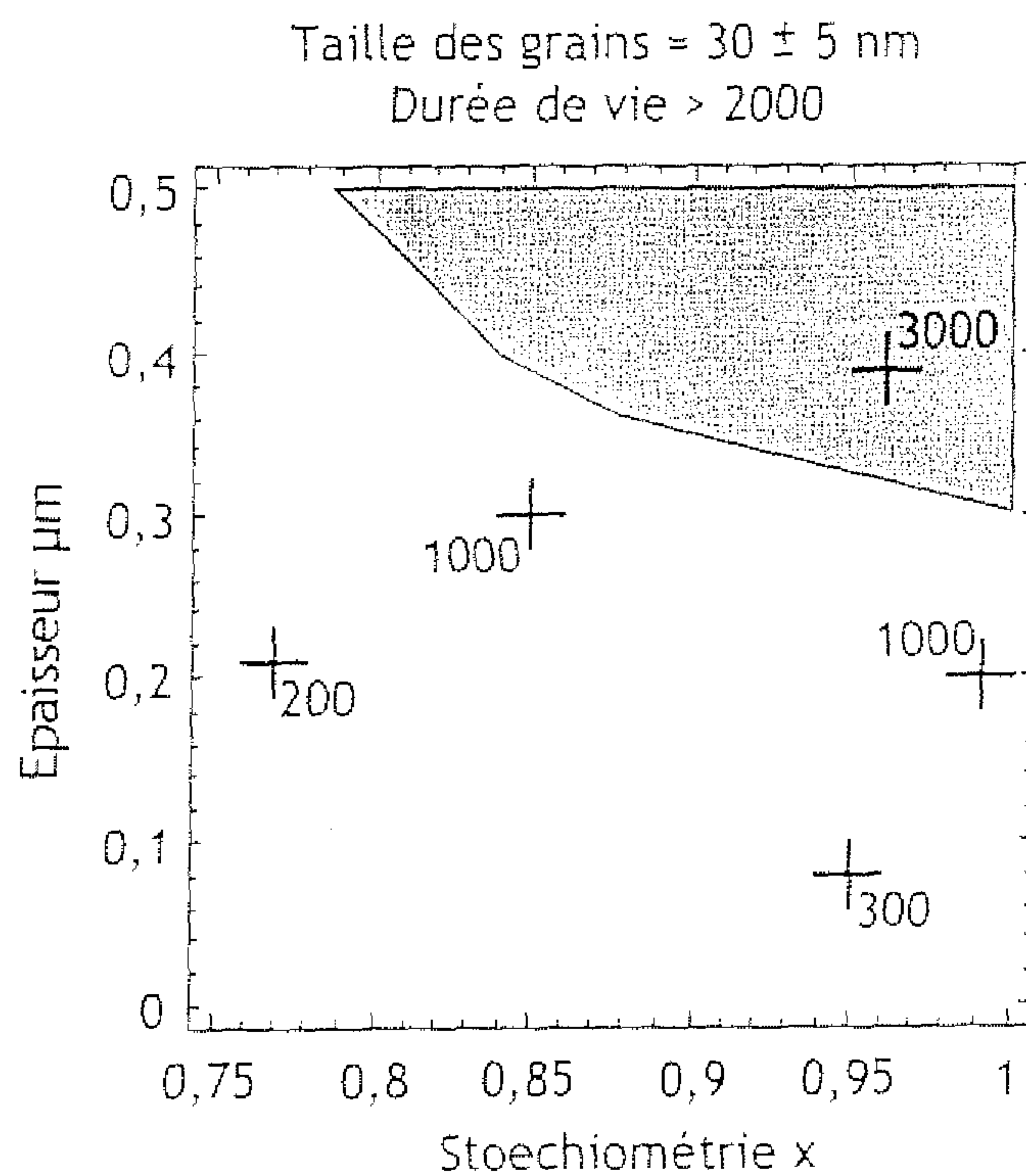
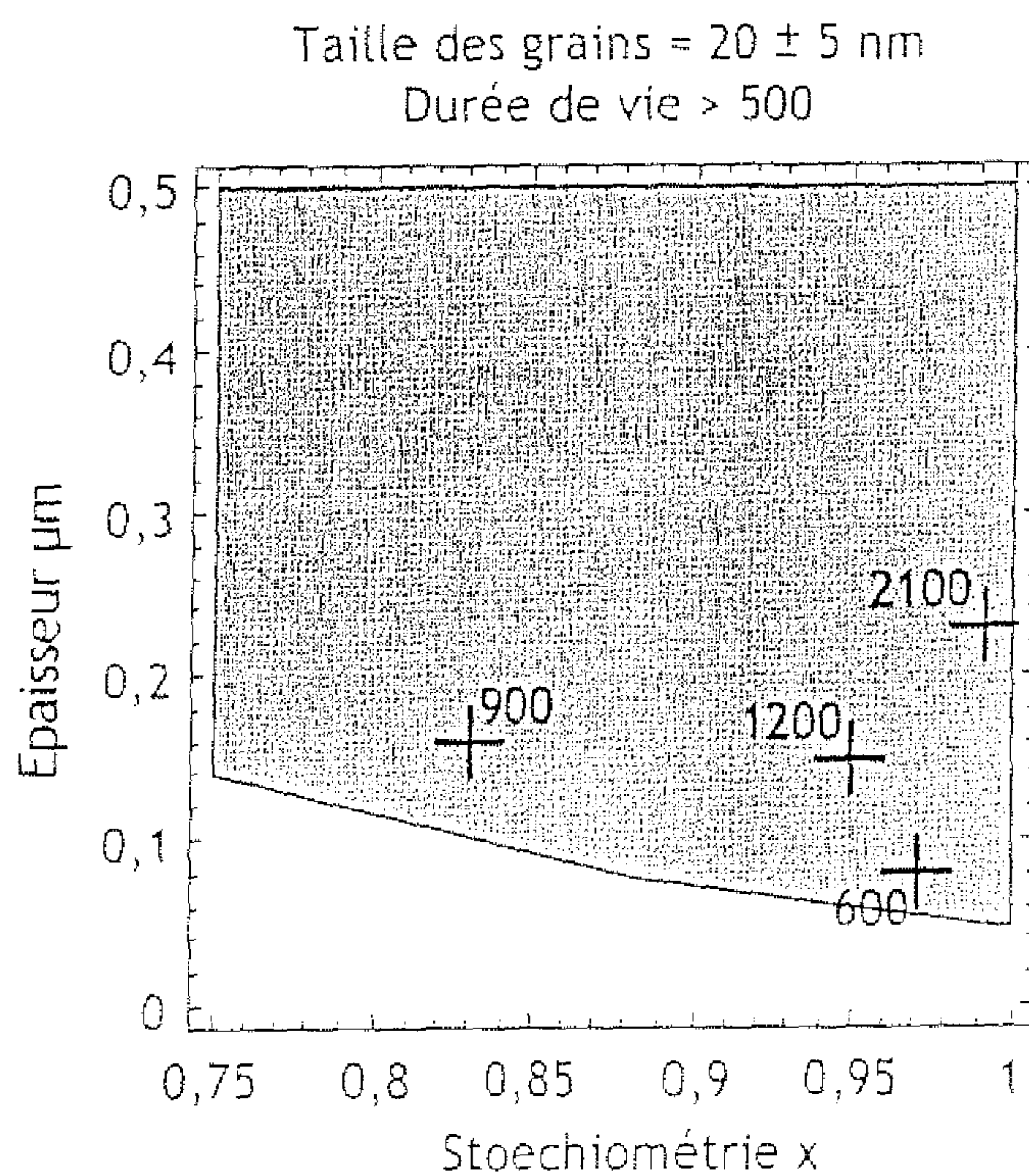


FIG. 4

FIG. 5FIG. 6

FIG. 7FIG. 8

FIG. 9FIG. 10

FIG. 11FIG. 12

Taille des grains = 20 ± 5 nm
Durée de vie > 1000

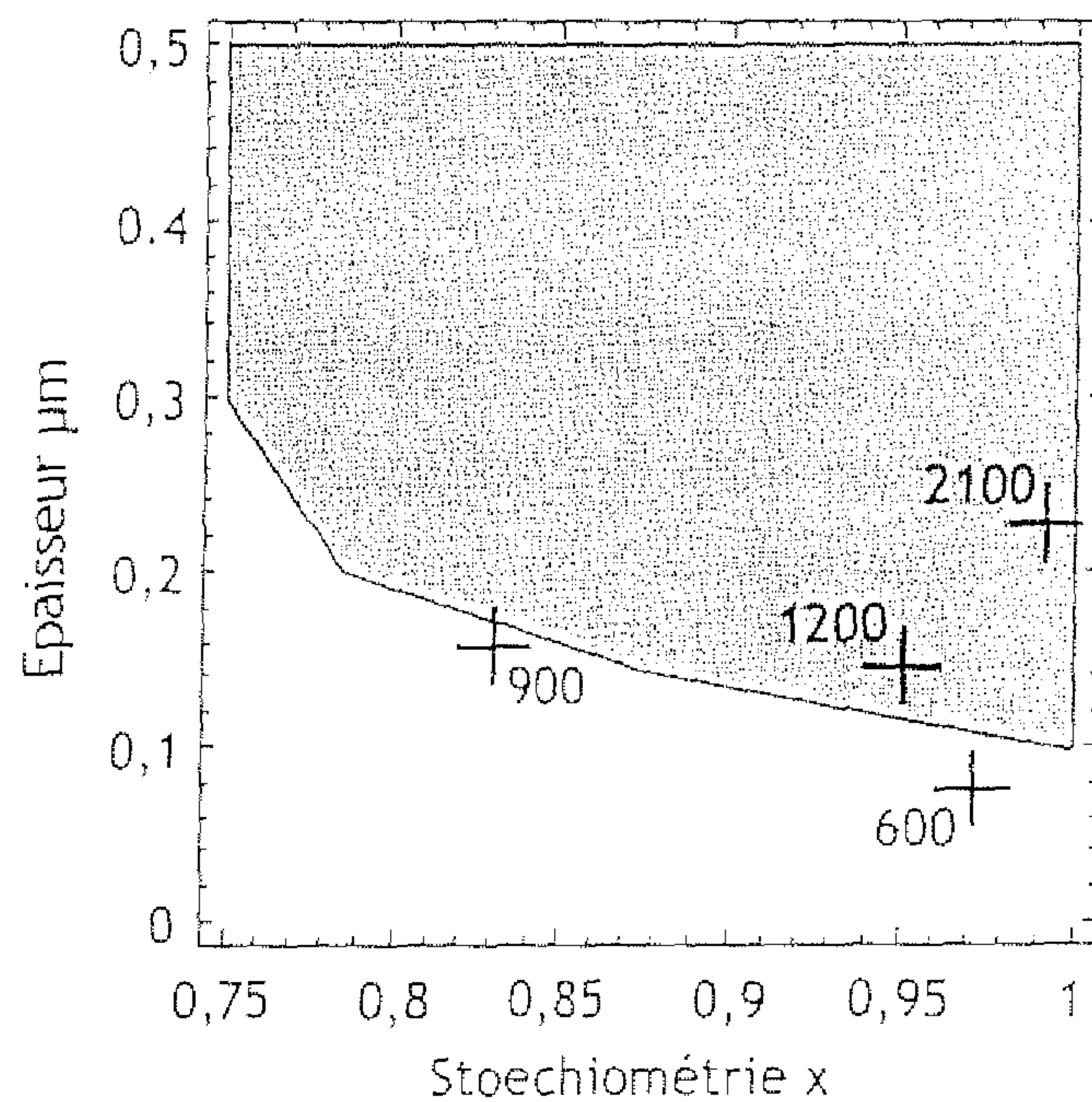


FIG. 13

Taille des grains = 20 ± 5 nm
Durée de vie > 2000

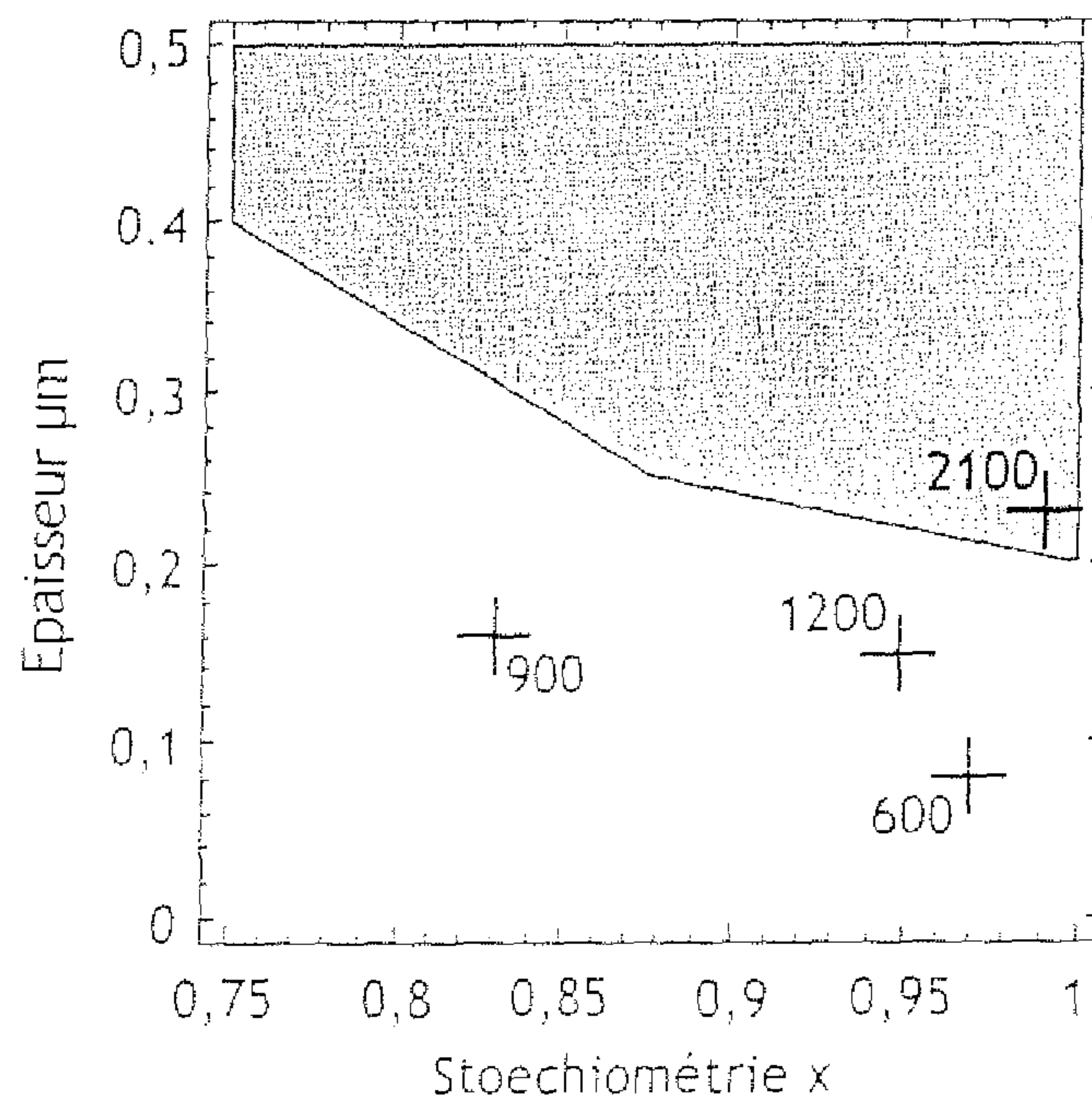


FIG. 14

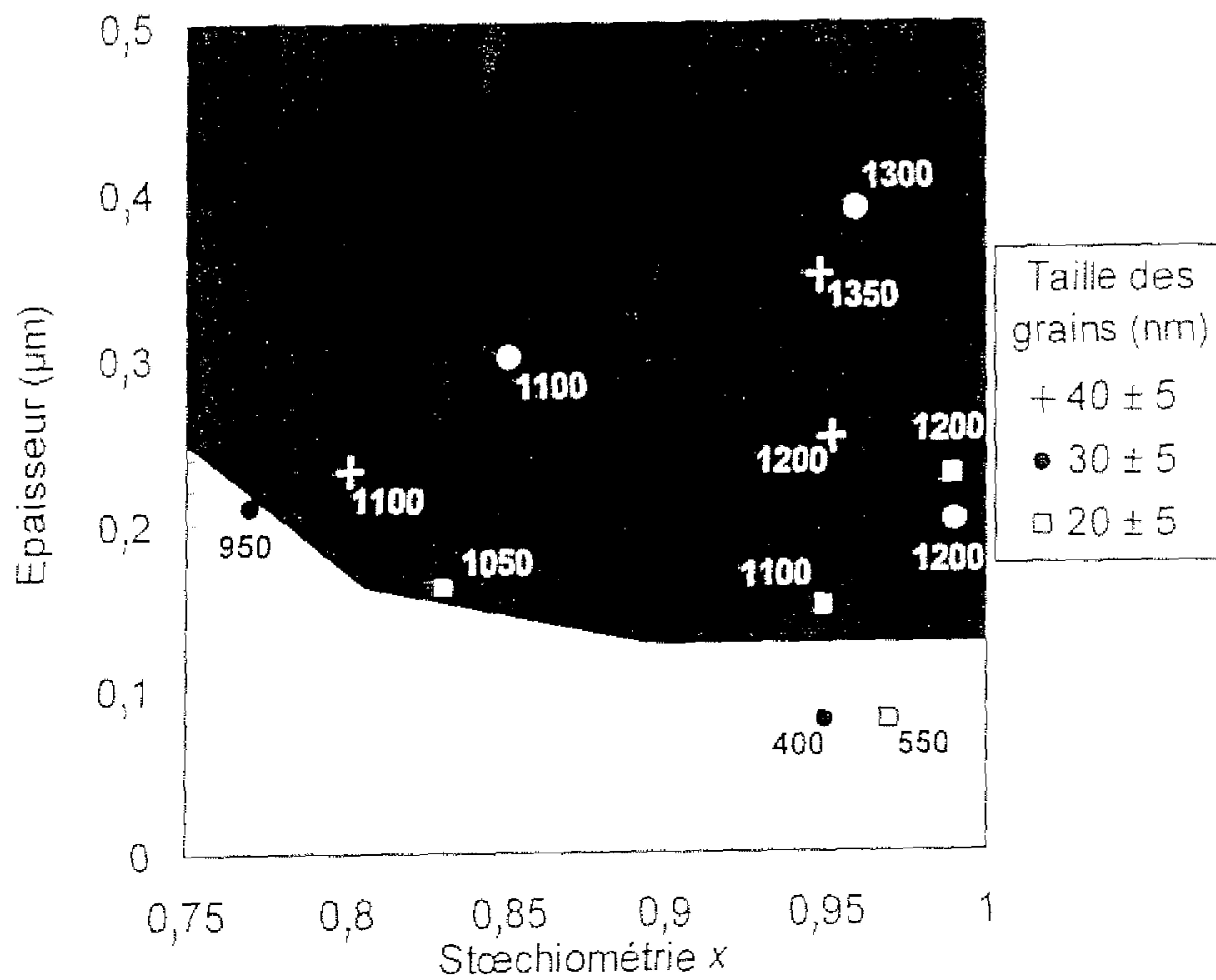


FIG. 15

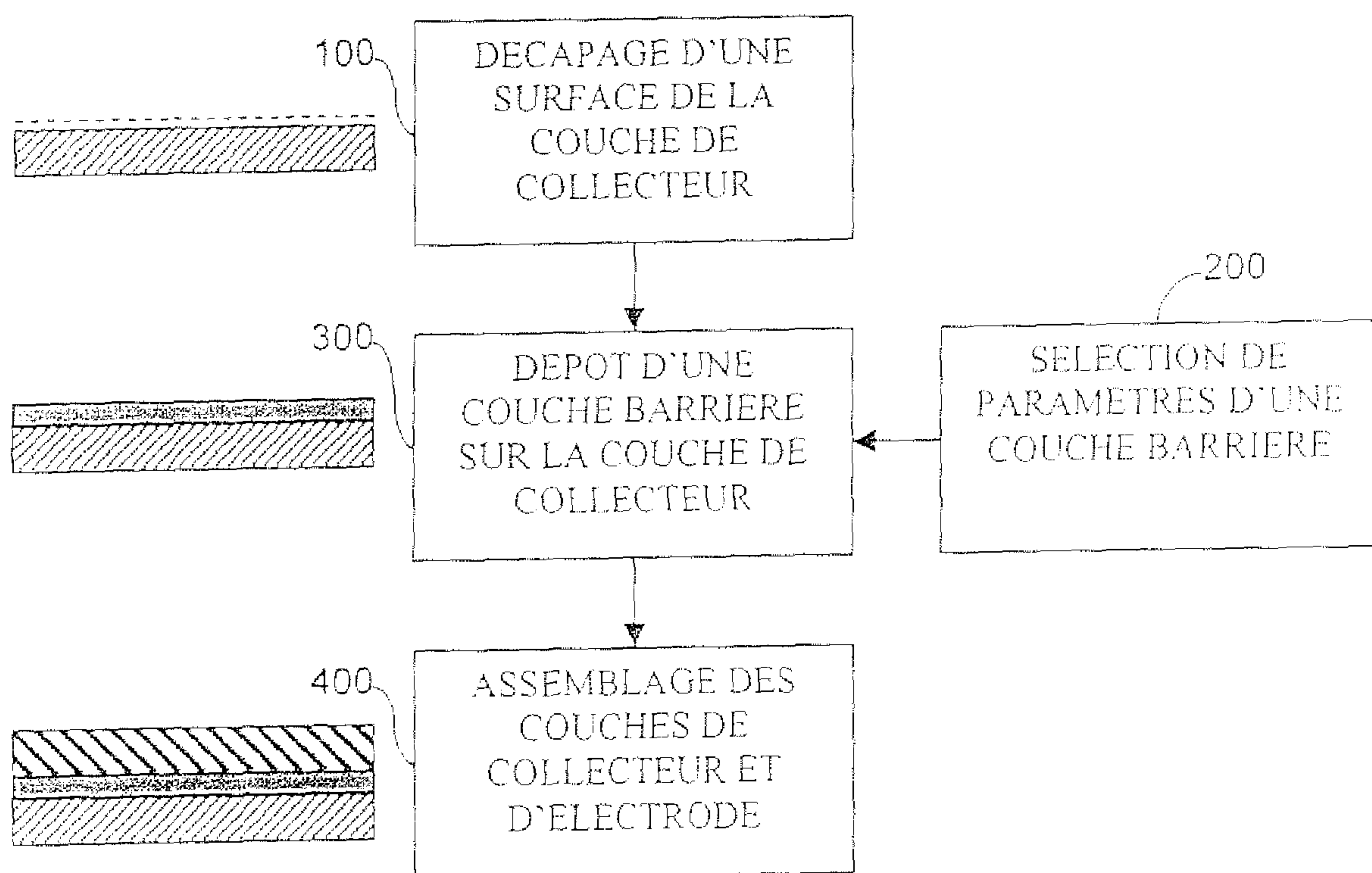
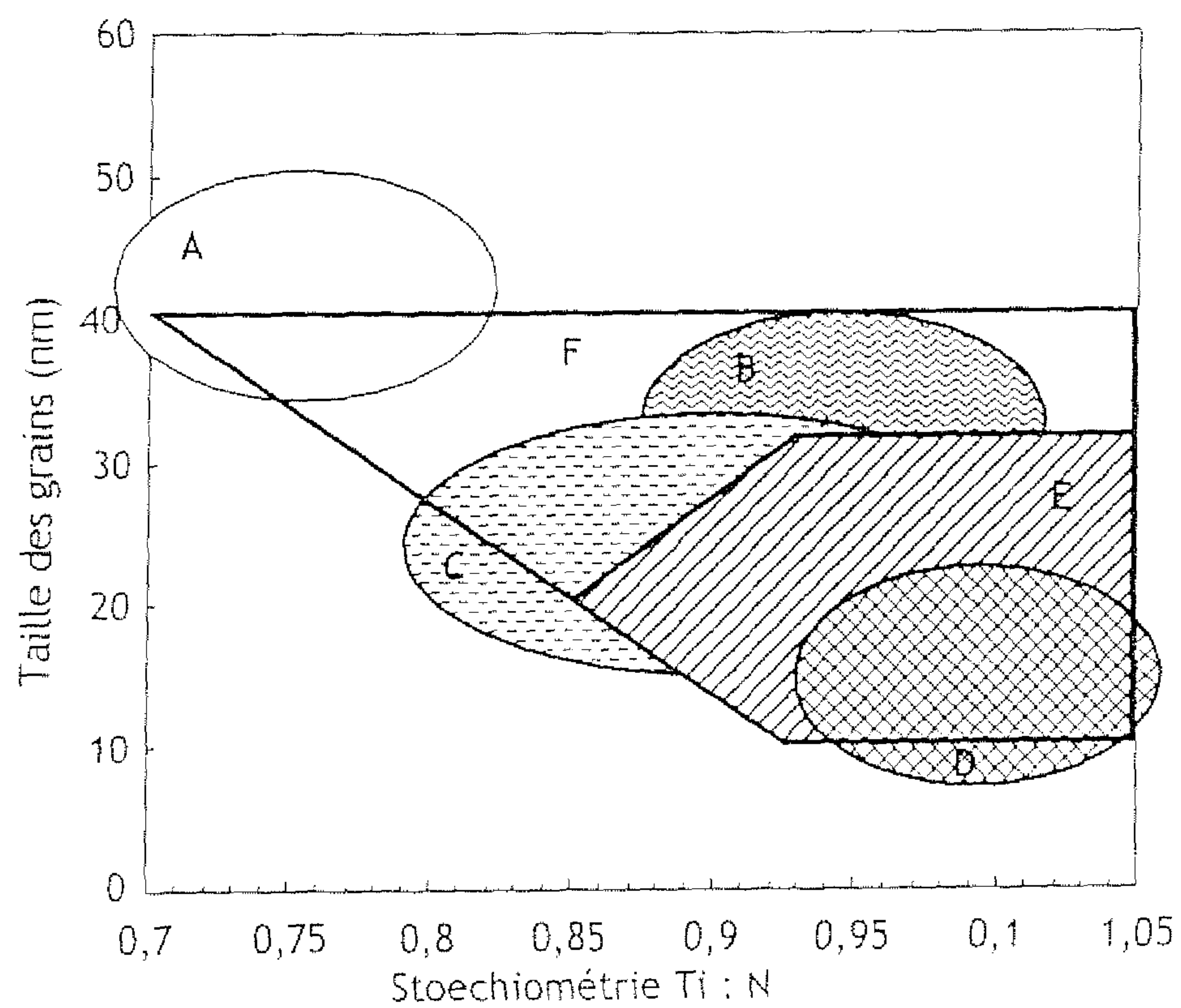
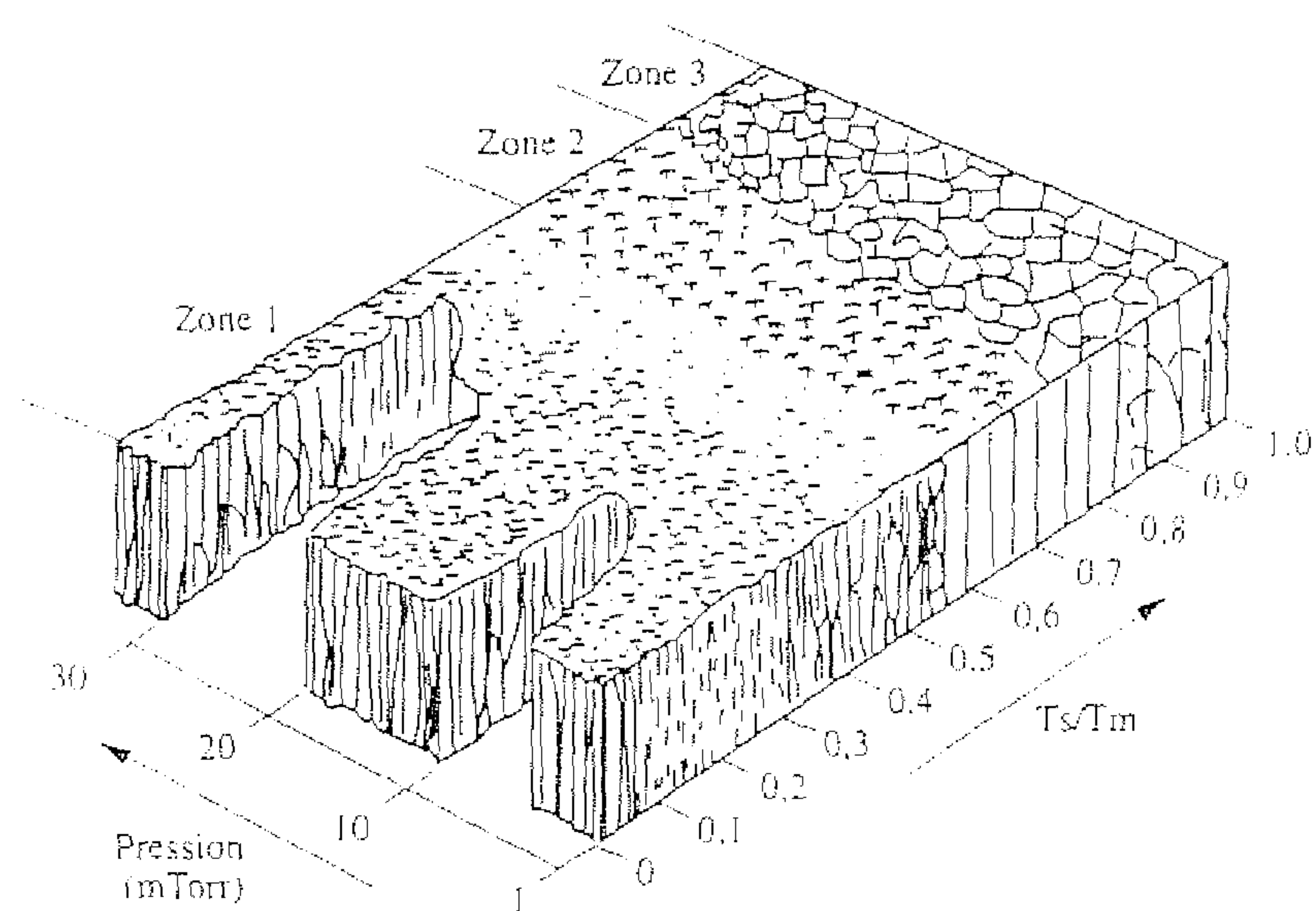


FIG. 16

FIG. 17FIG. 18

