



N°d'ordre NNT : 2016LYSEI101

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de **l'INSA**
et délivrée en partenariat international avec **l'INRS-EMT**

Ecole Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : matériaux

Soutenue publiquement le 19/10/2016, par :
Alix Tranchot

**Etude par émission acoustique et
dilatométrie d'électrodes à base de
silicium pour batteries Li-ion**

Devant le jury composé de :

Rapporteurs

Daniel Bélanger, Professeur, UQAM, Canada

Fannie Alloin, DR-CNRS, Université Grenoble Alpes, France

Examineurs

Daniel Guay, Professeur, INRS-EMT, Canada

Examineur partenaire

Pierre-Xavier Thivel, Maître de Conférences-HDR, Université Grenoble Alpes, France

Directeurs de thèse

Hassane Idrissi, Maître de Conférences-HDR, INSA-Lyon, France

Lionel Roué, Professeur, INRS-EMT, Canada

Invité

Bernard Normand, Professeur, INSA-Lyon, France

Résumé

Les batteries Li-ion, très répandues dans le domaine des applications portables, utilisent comme matériaux d'anode du graphite. Afin d'augmenter leur densité d'énergie, en particulier pour le marché des véhicules électriques, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux d'électrode plus performants. À ce titre, le silicium, dont la capacité spécifique (3579 mAh/g) est dix fois supérieure à celle du graphite, est un matériau actif d'anode particulièrement prometteur. Néanmoins, lors de sa lithiation, il subit une forte expansion volumique (~300% contre 10% pour le graphite) conduisant à la décrépitation des particules de Si et à la fissuration/décohésion de l'électrode. Il en résulte une perte de connectivité électronique au cours du cyclage, ce qui diminue notablement la durée de vie de l'anode.

Pour améliorer la tenue au cyclage des électrodes à base de Si, il est nécessaire de bien comprendre/quantifier leur dégradation morphologique selon leur formulation et les conditions de cyclage, ce que permettent difficilement des analyses *post mortem* conventionnelles. Notre objectif est donc d'utiliser et de développer des outils d'analyse permettant d'étudier *in operando* la dégradation de ces électrodes. Dans ce but, nous avons mis en œuvre des protocoles de caractérisation *in operando*, appliquées à des électrodes composites Si-C-CMC, en couplant des mesures électrochimiques à l'émission acoustique d'une part et à la dilatométrie d'autre part.

Le suivi de l'activité acoustique au cours du cyclage de l'électrode a montré, non seulement, que les particules de Si micrométrique (1-5 μ m) constituant cette électrode se fracturent dès le début de la lithiation, mais aussi que la fissuration de l'électrode Si-C-CMC se produit progressivement tout au long de la 1ère lithiation. Peu d'activité acoustique est détectée par la suite. Par l'analyse des signaux acoustiques, trois types de signaux ont été identifiés, se différenciant principalement selon leur fréquence de pic. Les signaux de hautes fréquences sont associés principalement aux micro-fractures des particules de Si en début de lithiation, et les signaux à moyennes et basses fréquences sont respectivement attribuées à la fissuration de l'électrode et aux macro-fractures des particules de Si en fin de lithiation.

L'étude dilatométrique réalisée sur les électrodes Si-C-CMC a montré une expansion volumique maximale d'environ 170 % avec une encre tamponnée à pH 3 versus 300 % lorsque l'électrode est préparée à pH 7. Cette différence de comportement s'explique par la formation de liaisons cohésives entre le liant CMC et les particules de Si lorsque l'électrode est préparée à pH 3, améliorant ainsi sa résistance mécanique. Ceci a pu être confirmé par des mesures de la dureté et du module

d'élasticité des électrodes par indentation. De fait, l'électrode formulée à pH 3 montre une meilleure cyclabilité.

Enfin, nous avons démontré que la diminution de la taille des particules de Si ne conduit pas obligatoirement à une amélioration de la tenue au cyclage de l'électrode. En effet, une diminution notable de la durée de vie de l'électrode est observée lorsque la taille initiale des particules de Si est diminuée de 230 à 85 nm. Nous expliquons ce résultat inattendu par une quantité insuffisante de CMC par rapport à la surface spécifique plus élevée des particules de Si de taille plus faible. De fait, sa résistance mécanique est insuffisante et conduit à une fissuration et une exfoliation importantes de l'électrode lors des premiers cycles. Ceci est appuyé par les mesures *in operando* de dilatométrie et d'émission acoustique ainsi que par des observations MEB *post mortem*. Cette hypothèse est également corroborée par une augmentation notable de la tenue au cycle de l'électrode lorsque la proportion et la masse moléculaire de la CMC sont augmentées.

Mots clé: batteries Li-ion; dilatométrie; émission acoustique; anode; silicium.

Abstract

Lithium-ion batteries, which are widely commercialized for portables devices, use an anode of graphite. In order to increase their energy density, especially for the electric vehicle market, the development of new electrode materials is required. Silicon is a particularly interesting active material for the anode, thanks to its high specific capacity (3579 mAh/g, ten times higher than the capacity of graphite). Nevertheless, upon lithiation, silicon undergoes an important expansion (300% vs 10% for graphite). This leads to the cracking of the Si particles and fracturing/peel-off of the electrode film. These induces electrical disconnections upon cycling, resulting in a poor electrode cycle life.

To improve the cyclability of the Si based electrodes, it is important to better understand/quantify their mechanical degradation depending on their formulation and cycling conditions. Conventional *post mortem* analyses are insufficient for that purpose. The objective of this work is thus to develop and use *in operando* analyses techniques to evaluate the degradation of our Si-based electrodes. Therefore, we established protocols to characterize Si-C-CMC composite electrodes by electrochemical measurements coupled with either acoustic emission or dilatometry measurements.

The evolution of the acoustic activity upon cycling showed that the cracking of the micrometric (1-5 μm) Si particles and of the composite film mainly occurs during the first cycle and is initiated in the early stage of the lithiation. Very few AE signals are detected in the following cycles. The analysis of the AE signals leads to the identification of three types of signals depending to their peak frequency. High frequency signals were associated with surface micro-cracking of the Si particles at the beginning of lithiation. Medium and low frequency signals were respectively attributed to the fracturing of the electrode film and bulk macro-cracking of the Si particles at the end of lithiation.

An electrode thickness expansion of 170% was measured by electrochemical dilatometry for our electrodes prepared at pH 3 *versus* 300% for electrodes prepared at pH 7. The different mechanical behavior is explained by the formation of covalent bonds between the CMC binder and Si particles at pH 3, which increases the mechanical stability of electrodes. This was confirmed by the measurement of their hardness and Young's modulus. Therefore, pH 3 electrodes display a higher capacity retention.

It was also demonstrated that a decrease of the Si particle size does not necessarily lead to an improvement of the electrode cycle life. Indeed, we observed a significant decrease of the electrode cycle life when the Si particle size is decreased from 230 to

85 nm. This can be explained by a lack of CMC binder in relation with the higher surface area of the smaller Si particles, leading to a lower mechanical resistance of the electrode film. Within the first cycles, Si 85 nm based electrodes suffer from important cracking and exfoliation. This was confirmed by *in operando* dilatometry and acoustic measurements, and *post mortem* SEM observations. Accordingly, the cycle life increases significantly with a higher proportion and molar weight of CMC binder.

Keywords: Li-ion batteries; in-situ dilatometry; acoustic emission; Si-based anode.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer toute ma gratitude à mes deux directeurs de recherches Lionel Roué et Hassane Idrissi, ainsi que mon encadrant de thèse Pierre-Xavier Thivel. Merci d'avoir partagé vos connaissances et de m'avoir guidé à travers mes recherches.

Je souhaite aussi remercier Dina Goldbaum, associé de recherche au CNRC (Canada), pour les mesures d'indentation ainsi que Christophe Chabanier, agent de recherche de l'INRS-EMT (Canada), pour son aide sur les observations MEB.

Je suis également reconnaissante envers la Région Rhône-Alpes (France) et le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (Canada) pour leur soutien financier.

Un grand merci à tous mes collègues de France et du Canada, pour leur chaleureux accueil et les nombreuses discussions ; en particulier merci à David, Greg, Zouina, Cuau, Elena, Aurélien, Victor, Sylvain, Cédric et Imane. Loick, Maxime, Sébastien et Nadège merci pour tous les bons moments passés en votre compagnie et les nombreuses parties de tarots.

Merci Elisabetta pour avoir égayé mes passages à Lyon et pour nos nombreux entraînements en plein air. Morgane, merci de m'avoir soutenu dans mes tumultes d'angoisse et pour tout le reste (t'inquiète je remonte !). Isabelle, Stef, Prana et Nadia merci d'avoir cru en moi dès le début et d'avoir si grandement enrichi ma vie ! Camille, merci pour cette belle collaboration ! Marion, merci pour tous ces beaux souvenirs. Et merci à tout le reste de ma famille adoptive pour votre accueil, votre soutien et votre bonne humeur ! Toute ma gratitude encore à Morgane, Isabelle et Drew pour m'aider à mettre la barre toujours plus haut :)

Finalement, je n'en serais pas là sans l'immense soutien de ma mère toutes ces années. Merci d'avoir été présente dans toutes mes aventures.

Table des matières

RESUME	I
ABSTRACT	III
REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIERES	VI
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	IX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1 GENERALITES SUR LES BATTERIES	4
1.1 Contexte et stockage de l'énergie.....	4
1.2 Historique des différentes technologies de batteries.....	6
2 FONCTIONNEMENT DES BATTERIES LI-ION.....	9
2.1 Principe	9
2.2 Les électrolytes	10
2.3 Matériaux d'électrode	12
3 ANODES A BASE DE SILICIUM	17
3.1 Processus électrochimiques	17
3.2 Mécanismes de dégradation des anodes à base de Si.....	21
3.3 Stratégies développées pour améliorer la tenue au cyclage des anodes à base de Si.....	25
4 ANALYSES IN OPERANDO	34
4.1 Émission acoustique (EA).....	34
4.2 Dilatométrie.....	36
CONCLUSION	39
REFERENCES.....	40
CHAPITRE 2 TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	53
1 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE	54
1.1 Préparation des électrodes	54
1.2 Montage des demi-cellules électrochimiques.....	54
1.3 Conditions de cyclage	55
2 EMISSION ACOUSTIQUE (EA).....	55
2.1 Historique	55
2.2 Définition et principe	56
2.3 Fonctionnement.....	57
2.4 Analyse des données.....	59
2.5 Montage	63
3 LA DILATOMETRIE	64
3.1 Principe et fonctionnement.....	64
3.2 Montage	65
4 L'INDENTATION.....	66

4.1	<i>Principe et fonctionnement</i>	66
4.2	<i>Technique dynamique : CSM</i>	68
4.3	<i>Préparation des échantillons</i>	69
5	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	69
5.1	<i>Principe</i>	69
5.2	<i>Fonctionnement</i>	70
5.3	<i>Montage et préparation des échantillons</i>	70
REFERENCES		71
 CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX		73
1	INTRODUCTION	74
2	RESUME DES ARTICLES	75
2.1	<i>Article 1 : In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries</i>	75
2.2	<i>Article 2 : Impact of the slurry pH on the expansion / contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries</i>	77
2.3	<i>Article 3 : Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission</i>	79
REFERENCES.....		82
ARTICLE 1.....		83
ARTICLE 2.....		111
ARTICLE 3.....		137
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		162

Liste des figures

Figure I.1 Evolution de la consommation mondiale énergétique, par source, en million de tonnes équivalentes, de 1989 à 2014. [1]	4
Figure I.2 Diagramme de Ragonne des différentes technologies de stockage électrochimique d'énergie, comparées au volant d'inertie et au moteur thermique. Les lignes diagonales représentent des temps de décharge constants. [4].....	5
Figure I.3 Evolution en dollars US du marché mondial des différentes applications de batteries de 1990 à 2014*. [6].....	6
Figure I.4 Evolution en énergie du marché mondial des différentes technologies de batteries de 1990 à 2014. [6].....	7
Figure I.5 Schéma du fonctionnement d'une batterie Li-ion lors de la décharge, avec du graphite comme matériau d'électrode négative et LiMO_2 comme matériau d'électrode positive (avec $M=\text{Co, Mn, ...}$).....	10
Figure I.6 Formules de quelques solvants d'électrolyte liquide.....	11
Figure I.7 Diagramme des différentes catégories de matériaux de cathode classés d'après leur mécanisme de lithiation et structure cristallographique (a, b, c et d [16]).	12
Figure I.8 Structures cristallines du carbone : a) graphite sous forme b) ordonnée et c) désordonnée, et d) nanotube de carbone.	15
Figure I.9 Capacités massique (en vert, à gauche) et volumique* (en violet, à droite) pour le graphite et quelques matériaux d'alliage. [35]	16
Figure I.10 Mécanismes de décomposition d'un électrolyte de type $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$	17
Figure I.11 Evolution du potentiel de l'électrode à base de Si lors du premier cycle de lithiation et delithiation du silicium cristallin à température ambiante (courbes rouge et verte) et à 450°C (courbe noire). [50]	18
Figure I. 12 Evolution du potentiel lors des 3 premiers cycles d'une électrode silicium neuve.....	18
Figure I.13. Mécanisme de lithiation cœur-coquille du silicium cristallin (a et b) et amorphe (c et d). (a et c) Images MET haute résolution de l'interface entre c-Si et Li_xSi . (b et d) Schémas représentatifs de la structure atomique à l'interface réalisés par simulation de dynamique moléculaire. [54]	19
Figure I.14 Répartition des contraintes dans une particule sphérique au cours de la lithiation conduisant à la fracturation.	22
Figure I.15 Force d'indentation appliquée aux électrodes ayant divers taux de lithiation.....	23
Figure I.16. Schéma illustrant la dégradation a) d'une électrode composite, après b) 10, c) 50 et d) 100 cycles. [42]	24
Figure I.17 Dégradation de l'électrode liée à la formation continue de SEI. [94].....	25
Figure I.18 Schéma d'une électrode composite. [11]	30

Figure I.19 Formules des polymères PVdF, PAA et CMC.....	31
Figure I.20. Tenue au cyclage et efficacité coulombique de films mince de Si avec 1M LiPF ₆ dans PC/EC/DMC ou EC/DMC/DEC avec 3 wt% FEC, 5 wt% VC, 5 wt% LiBOB ou 1 wt% LiFOB.[39].....	33
Figure I.21 a) Evolution de l'activité acoustique au cours du cyclage [204] et b) formes d'onde et spectres de puissance de deux signaux associées à la fracture du silicium [205]......	36
Figure I.22 Variations de volume d'une électrode composite a) Si-C et b) Si-C avec 35 % pds. de nanotubes de carbone.[207]	37
Figure I.23 Variations de volume d'une électrode composite a) à base de Si et b) avec 5% de microsphères de polymère.[208].....	38
Figure I.24 a) Évolution de l'expansion d'une électrode composite au cours du cyclage, et b) variations de volume en fonction de la capacité.[216].....	38
Figure II.1 Schéma de la cellule Swagelok.	55
Figure II.2. Schéma des différentes étapes de l'analyse par émission acoustique.....	57
Figure II.3 Schéma d'un capteur piézoélectrique [9].....	57
Figure II.4. Schéma d'une salve et paramètres qui la caractérisent	59
Figure II.5 Dispersion des données a) dans l'espace des paramètres et b) dans celui des composantes principales.....	61
Figure II.6 Signal acoustique (en noir) et son spectre en fréquence (en rouge) [17].	63
Figure II.7 Shéma du montage d'émission acoustique.	63
Figure II.8 Schéma de fonctionnement d'un capteur LVDT.	64
Figure II.8 Schéma de la cellule de dilatométrie électrochimique.....	65
Figure II.9 Micrographe MEB d'une pointe en diamant de type Berkovich.....	66
Figure II.10 a) description du principe de l'indentation et b) exemple type d'une courbe de charge-décharge.....	67
Figure II.11 Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	70

Liste des tableaux

Tableau I.1 Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batteries.[5, 7-9].....	7
Tableau I.2 Demi-réactions mises en jeu dans une batterie Li-ion.....	10
Tableau I.3 Propriétés mécaniques de divers liants polymères.....	31

Introduction

Depuis le début de l'ère industrielle, au XIX^{ème} siècle, la demande énergétique mondiale est en constante augmentation. Cela est en partie dû au fort développement des transports, un domaine très énergivore. Or cette énergie est presque exclusivement consommée sous forme d'énergies fossiles, qui sont non renouvelables et dont l'utilisation est polluante. C'est pourquoi, ces dernières décennies, il a été mis en exergue la nécessité de réduire notre dépendance aux énergies fossiles. Une transition énergétique a ainsi lieu afin de remplacer les énergies fossiles par des énergies renouvelables (éolien, solaire...). Cependant, ces énergies renouvelables sont produites de façon aléatoire et discontinue. Cela impose de pouvoir stocker l'énergie afin de la redistribuer au moment opportun. Des solutions pour le stockage stationnaire doivent donc être développées. Par ailleurs, le développement des véhicules hybrides et électriques est conditionné par la possibilité de stocker efficacement et à faible coût l'énergie électrique. Finalement, le développement des appareils portables de plus en plus énergivores et miniaturisés nécessite aussi des systèmes de stockage de l'énergie plus performants.

Dans le domaine des batteries rechargeables, les batteries lithium-ion sont actuellement les plus performantes sur le marché. Elles sont déjà largement employées dans le domaine de l'électronique portable. Néanmoins, leurs performances sont insuffisantes pour le marché des véhicules hybrides et électriques. Ainsi, des efforts de recherche importants sont entrepris afin d'augmenter leurs densités d'énergie et de puissance, de diminuer leur coût et d'améliorer leur sécurité.

L'augmentation des capacités de stockage des batteries passe notamment par l'amélioration des matériaux d'électrode. Les électrodes négatives à base de graphite, actuellement utilisées dans les batteries Li-ion commerciales, ont une capacité spécifique théorique de 372 mAh/g. Une augmentation notable de la densité d'énergie des batteries Li-ion peut être atteinte en remplaçant le graphite par un matériau d'alliage. Des différents éléments pouvant être alliés électrochimiquement au lithium, le silicium est le plus prometteur. En effet, ses capacités massique et volumique théoriques sont très élevées (3579 mAh/g et 2190 mAh/cm³ respectivement). De plus, c'est un matériau abondant, peu cher et non toxique. Cependant, le silicium subit une forte variation volumique (de l'ordre de 300% contre 10% pour le graphite) lors sa lithiation/délithiation. Ces variations de volume conduisent à une forte décrépitation et une perte de connectivité électronique au sein de l'électrode. Il en découle une tenue au cyclage très faible. Par ailleurs, la variation volumique du silicium conduit à une instabilité de la SEI (Solid-Electrolyte Interphase). Or la formation de cette couche consomme irréversiblement du lithium, ce qui engendre une faible efficacité coulombique. De

plus, la croissance continue de la SEI bloque la diffusion des ions lithium dans le réseau poreux de l'électrode, ce qui augmente sa résistance de polarisation. Ainsi, pour améliorer la tenue au cyclage des électrodes à base de silicium, il est essentiel d'étudier précisément la dégradation morphologique de l'électrode associée aux fortes variations volumiques du silicium.

L'étude de la dégradation morphologique des électrodes de Si se fait généralement par analyse microscopique *post mortem*, c'est-à-dire en analysant l'électrode en dehors de la batterie après cyclage. Cela ne permet pas (ou difficilement) d'étudier l'évolution des phénomènes de dégradation au cours du cyclage. Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, nous proposons d'utiliser deux techniques d'analyse *in operando* permettant de suivre la dégradation morphologique de l'électrode pendant le cyclage. L'émission acoustique (EA) est une technique d'analyse peu utilisée dans le domaine des batteries. Elle est basée sur la détection et l'analyse des signaux acoustiques émis par l'électrode lors de sa fracturation. Par ailleurs, les variations d'épaisseur de l'électrode résultant de la variation volumique du Si seront suivies par dilatométrie.

Le premier chapitre de cette thèse est une synthèse bibliographique. Elle expose tout d'abord le fonctionnement des batteries Li-ion ainsi que les divers matériaux d'électrodes afin de situer la place du silicium. Par la suite, ce chapitre détaille les mécanismes de lithiation du silicium et les variations morphologiques qui en résultent. Ce chapitre se termine par une vue d'ensemble des différentes stratégies étudiées pour limiter la dégradation des électrodes de Si.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des diverses procédures expérimentales. Y seront d'abord présentées la préparation des électrodes et les procédures d'analyse électrochimique. Ce chapitre décrit ensuite les techniques d'analyse *in operando*, à savoir l'EA et la dilatométrie, ainsi que la microscopie électronique à balayage et l'indentation.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux sous forme d'une brève synthèse des résultats suivie des trois articles publiés dans le cadre de cette thèse. Le premier article (« *In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries* ») se concentre sur l'étude par émission acoustique des électrodes à base de silicium micrométrique. L'évolution des variations volumiques de ces mêmes électrodes est présentée dans le deuxième article (« *Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries* ») dans lequel a été établi l'effet du pH de l'encre sur la stabilité mécanique des électrodes, étudiée par dilatométrie et indentation. Finalement, le troisième article (« *Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission* ») expose une comparaison de la stabilité mécanique des électrodes en fonction de la taille des particules de silicium.

Chapitre 1 Etude Bibliographique

1 Généralités sur les batteries

1.1 Contexte et stockage de l'énergie

Malgré l'apparition des énergies renouvelables (éolien, géothermie, solaire, biomasse et déchets), les principales sources d'énergie restent les énergies fossiles, à savoir, le charbon, le gaz naturel et le pétrole (cf. Fig. I.1). En 2014, les énergies renouvelables correspondaient à 2,5 % de la consommation mondiale, le nucléaire 4,4 %, l'hydroélectricité 6,8 % et l'ensemble des énergies fossiles 86,3 %.[1]

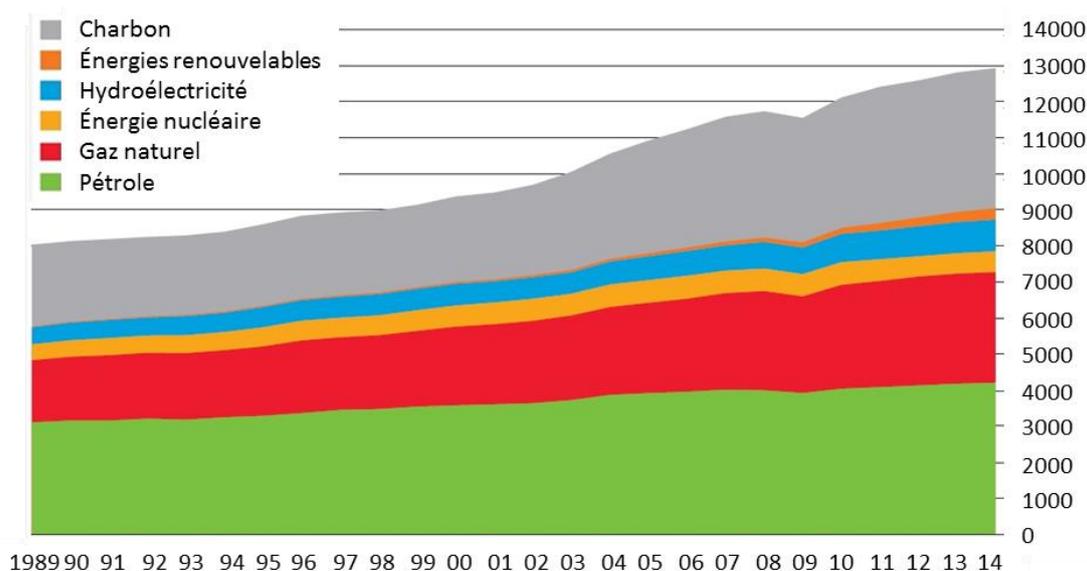


Figure I.1 Evolution de la consommation mondiale énergétique, par source, en million de tonnes équivalentes, de 1989 à 2014.[1]

Avec l'augmentation de la demande énergétique au niveau mondial, les importantes fluctuations de prix et l'incertitude sur les réserves, il devient nécessaire de réduire notre dépendance au pétrole. Cela passe notamment par le développement des énergies renouvelables, pour lesquelles le stockage de l'énergie est un point crucial. En effet, il est nécessaire de pouvoir emmagasiner l'énergie produite ponctuellement, par une source intermittente, afin de la redistribuer au moment opportun (durant les pics de demandes énergétiques).

Par ailleurs, la dépendance au pétrole est très marquée dans le domaine des transports, d'où l'émergence de véhicules électriques et hybrides ces dernières années. Les principaux freins techniques au développement des véhicules utilisant des batteries sont la faible autonomie des batteries, les temps de recharge longs et le déploiement de l'infrastructure de recharge. De plus, le prix élevé de ces véhicules ralenti leur diffusion auprès du grand public. Un important effort de recherche est donc nécessaire pour adapter les performances de ces batteries aux exigences de l'industrie automobile : les densités d'énergie volumique et massique doivent être

d'au moins 750 Wh/L et 350 Wh/kg respectivement, la batterie doit être capable d'effectuer au moins 1000 cycles avec un maximum de 20 % de perte de capacité.[2, 3]

Le stockage de l'énergie est aussi un point important dans le domaine de l'électronique portable (tablettes, téléphones,...) qui ne cesse de croître. Cependant les exigences dans ce domaine en termes de densité d'énergie et de durée de vie sont moindres.

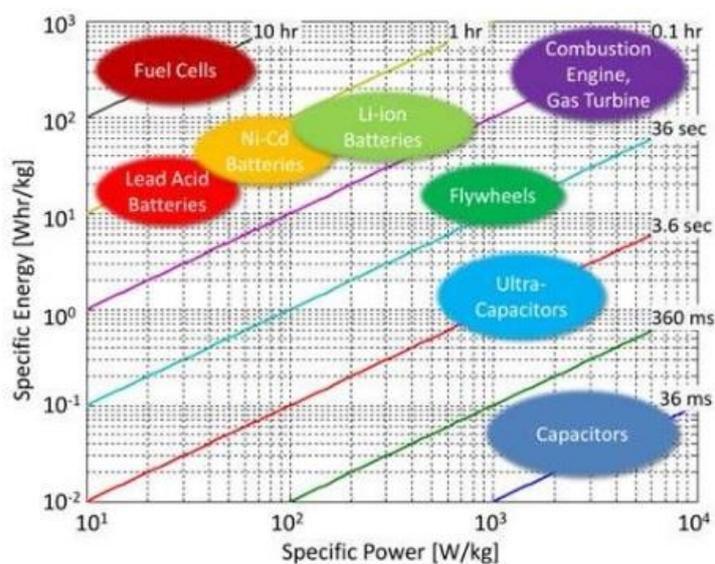


Figure 1.2 Diagramme de Ragone des différentes technologies de stockage électrochimique d'énergie, comparées au volant d'inertie et au moteur thermique. Les lignes diagonales représentent des temps de décharge constants.[4]

Pour ces raisons, d'importants efforts de recherche ont été menés sur diverses technologies de stockage (cf. Fig 1.2). A noter qu'à ce jour, aucune de ces technologies n'égale les performances du moteur thermique en termes d'autonomie et de durée de vie. Il existe deux grandes familles de stockage électrochimique : les condensateurs et les batteries. Il est aussi possible d'utiliser des piles à combustible, qui présentent de fortes densités d'énergie (>100 Wh/kg), mais leur densité de puissance est limitée. Contrairement aux batteries et piles à combustible, les condensateurs possèdent de très fortes densités de puissance (>2000W/kg) mais leurs densités d'énergie sont faibles (<0,1 Wh/kg).[5] Ainsi les batteries sont un bon compromis entre densité de puissance et d'énergie. L'avènement des applications portables et industrielles cette dernière décennie ont fortement supporté la croissance du marché des batteries rechargeables (cf. Fig 1. 3).

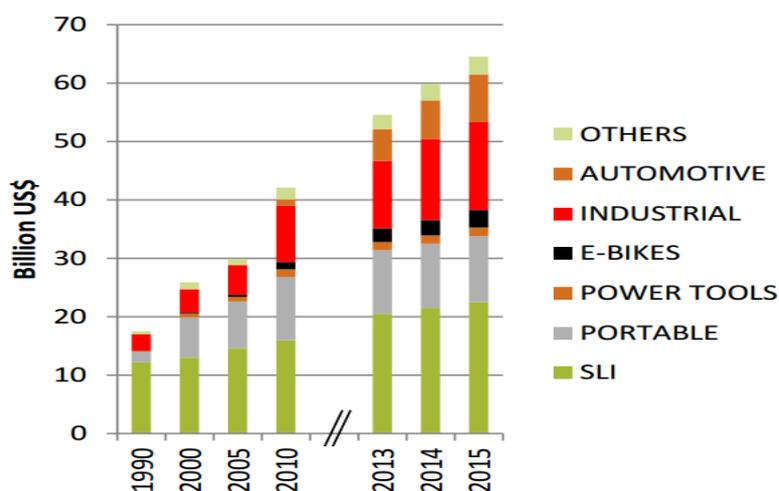


Figure I.3 Evolution en dollars US du marché mondial des différentes applications de batteries de 1990 à 2014*.[6]

Notes:

SLI (Start light and ignition): batteries pour l'allumage de véhicules

PORTABLE: appareils électroniques portables (caméras, téléphones,...)

POWER Tools: outils de puissance

INDUSTRIAL : applications mobiles (chariot élévateur) et stationnaires (éclairage/signalisation, télécommunication, stockage d'énergie, système d'alimentation inintermittible,...)

AUTOMOTIVE: véhicules hybrides et électriques

OTHERS: autres applications, surtout médicales

* les données de 2015 sont des prévisions

1.2 Historique des différentes technologies de batteries

C'est en 1800 que Volta crée la 1^{ère} pile : un assemblage de disques de cuivre et de zinc séparés par du carton imbibé d'eau salée. Ce modèle est ensuite amélioré par Daniel puis par Leclanché. Cependant, ces systèmes ne sont pas rechargeables. En 1859, Planté invente la batterie au plomb, qui est le 1^{er} système rechargeable.[5] Son fonctionnement repose sur la réaction d'oxydoréduction suivante :



Ces batteries connaissent un grand succès au cours du 20^{ème} siècle. Elles ont notamment été utilisées pour des applications stationnaires et pour le démarrage des véhicules à moteur thermique. Elles représentent encore aujourd'hui 90% du marché des batteries en termes d'énergie totale stockée (voir figure I.4) malgré l'avènement de nouvelles technologies de batterie dont les durées de vie et densité d'énergies sont supérieures (cf tableau I.1).[6]

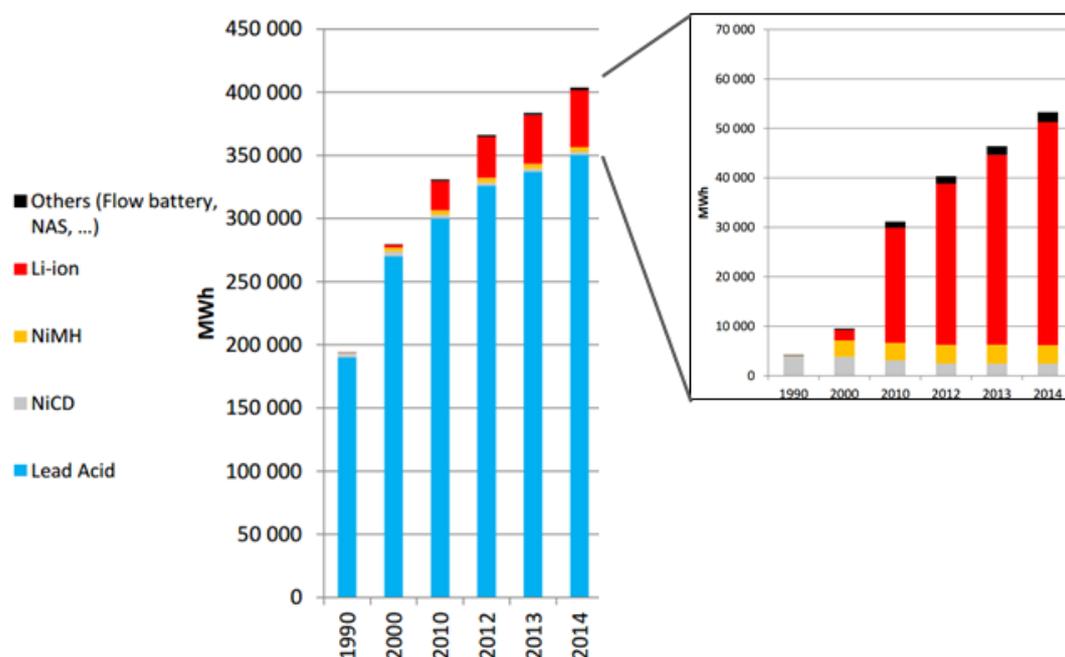


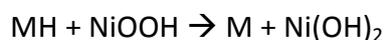
Figure I.4 Evolution en énergie du marché mondial des différentes technologies de batteries de 1990 à 2014.[6]

	Type de batterie	Voltage (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité d'énergie (Wh/L)	Densité de puissance (W/kg)	Durée de vie* (nombre de cycles)
Plomb	Pb	2	30-50	60-100	50-120	250
Nickel	NiCd	1,3	45-80	60-180	40-110	1500
	NiMH	1,3	60-120	120-300	60-200	300-500
Lithium	Li-ion	3,6	120-250	200-380	200-300	500 à 2000
	Li-S	2,2	500-600 (théorique)			
	Li-O ₂	3	11400 (théorique)			

*lorsque la capacité atteint 80% de la capacité initiale

Tableau I.1 Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batteries.[5, 7-9]

Les batteries nickel-cadmium (NiCd) sont inventées en 1899. Cependant le cadmium est un élément très toxique. Aussi l'anode de cadmium a été remplacée par un hydrure métallique, donnant naissance, dans les années 1970, aux batteries nickel-métal hydrure (NiMH). Les batteries NiMH et NiCd présentent des densités d'énergie similaires. Pour les batteries NiMH, la réaction suivante a lieu :



Grâce à leur faible coût et leurs bonnes performances en puissance, les batteries au nickel sont encore répandues pour les outils portables. Par ailleurs, les batteries NiMH ont été utilisées dans la 1^{ère} génération de véhicules hybrides tels que la Toyota Prius. Elles étaient aussi très utilisées dans le domaine de l'électronique portable avant l'arrivée de la technologie lithium-ion.[5]

Enfin, la technologie des batteries au lithium, développée depuis les années 1970, présente les meilleures performances (cf Fig I.2, cf. tableau I.1). Plusieurs types de batteries utilisent du lithium : les batteries lithium-ion (Li-ion), lithium métal polymère (LMP), lithium-soufre (Li-S) et lithium-air (Li-O₂). Les technologies Li-S et Li-O₂ ne sont pas encore commercialisées du fait de verrous technologiques non-résolus à ce jour.

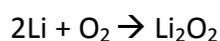
La 1^{ère} batterie Li-ion a été commercialisée en 1991 par Sony. Elles connaissent depuis un succès grandissant sur le marché de l'électronique portable. Cependant, pour des applications requérant de grandes quantités d'énergie (stockage de l'énergie renouvelable, VE), leurs capacités de stockage ne sont encore pas suffisantes. Cette technologie est néanmoins actuellement utilisée dans plusieurs véhicules électriques (Nissan Leaf, Tesla...) et hybrides (Chevrolet Volt...).

Les batteries Li-S fonctionnent selon la réaction suivante:



Ces batteries présentent de très bonnes densités d'énergie théoriques (cf tableau I.1). Cependant, elles souffrent d'une chute importante de capacité. Cette faible durée de vie est provoquée par la dissolution des composés intermédiaires polysulfides Li₂S_x (1≤x≤8). Ces polysulfides peuvent ensuite migrer vers l'électrode de lithium et réagissent pour former des dépôts de Li₂S₂ et Li₂S.[10]

Les batteries Li-O₂ fonctionnent avec l'oxygène de l'air d'après la réaction suivante :



Leur densité d'énergie est extrêmement élevée (11400Wh/kg en théorie), ce qui en fait une technologie particulièrement prometteuse. En effet leur densité d'énergie se rapproche de celle de l'essence.[9] Cependant, d'important problèmes techniques doivent être résolus : le blocage de sites de réaction par Li₂O₂, la croissance de dendrites de lithium, des réactions parasites entre l'électrode de lithium et l'électrolyte. La réactivité du lithium avec de l'air et/ou de l'eau peut entraîner des explosions, ce qui pose un sérieux problème de sécurité pour les batteries lithium-air. De plus, la densité de puissance des batterie Li-air est très faible.[9]

2 Fonctionnement des batteries Li-ion

2.1 Principe

Le fonctionnement de toute batterie repose sur la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de réactions d'oxydo-réduction, correspondant à l'échange d'électrons entre deux espèces chimiques. Ces réactions peuvent être contrôlées en séparant les deux électrodes (contenant les espèces chimiques) par un électrolyte qui est à la fois conducteur ionique et isolant électronique. Ainsi les ions sont directement échangés entre les deux électrodes, tandis que les électrons sont acheminés dans un circuit externe, créant le courant électrique. La production de courant correspond à la décharge de la batterie. Ce courant est généré lors de l'oxydation d'espèces à l'électrode négative (anode), ce qui libère des électrons. Tandis que ces électrons sont consommés par la réduction des espèces à l'électrode positive (cathode). Si ces réactions d'oxydo-réductions ne sont pas réversibles, la batterie, dite primaire, est non rechargeable. Inversement, une batterie secondaire (ou accumulateur) est rechargeable car elle implique des réactions réversibles.

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, des ions lithium sont échangés entre les électrodes négative et positive. Le lithium n'est pas utilisé dans son état métallique comme matériau d'électrode. En effet, une électrode de lithium métallique est le siège de l'apparition de dendrites en surface, or la croissance de ces dendrites peut provoquer des court-circuits entre les électrodes. C'est pourquoi d'autres matériaux sont utilisés en remplacement du lithium métallique. Les matériaux les plus couramment utilisés sont le graphite pour l'anode et LiMO_2 pour la cathode, où M est un métal tel que Co, Ni, Mn...(cf. § 2.2). Le fonctionnement d'un accumulateur utilisant ces 2 matériaux est schématisé dans la figure I.5. Lors de la charge, des ions lithium (et des électrons) sont libérés par le graphite et consommé par LiMO_2 (cf. tableau I.2).

En plus des électrodes négative et positive, les accumulateurs comprennent deux collecteurs de courant (en contact direct avec les électrodes), un séparateur, qui isole électriquement les deux électrodes, et l'électrolyte qui assure le transfert des ions lithium.

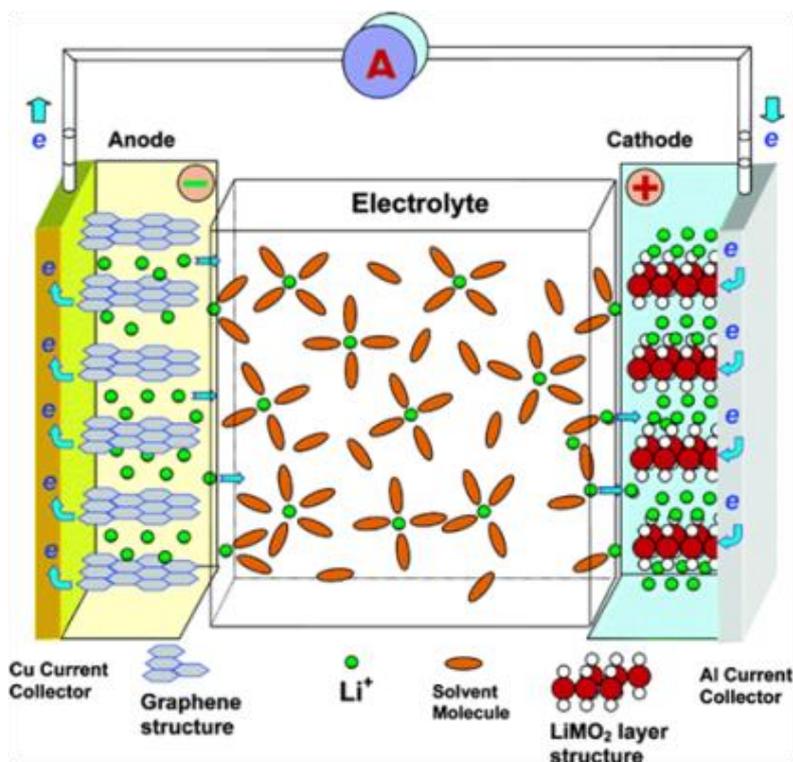


Figure I.5 Schéma du fonctionnement d'une batterie Li-ion lors de la décharge, avec du graphite comme matériau d'électrode négative et LiMO₂ comme matériau d'électrode positive (avec M=Co, Mn,...).

Tableau I.2 Demi-réactions mises en jeu dans une batterie Li-ion.

	Electrode négative	Electrode positive
	Graphite (C)	LiMO ₂
Décharge	$\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + 6\text{C}$ (anode)	$x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 \rightarrow \text{LiMO}_2$ (cathode)
Charge	$\text{Li}^+ + \text{e}^- + 6\text{C} \rightarrow \text{LiC}_6$	$\text{LiMO}_2 \rightarrow x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$

Dans cette étude, le matériau actif à base de silicium étant étudié vis-à-vis du lithium le terme décharge sera donc utilisé pour désigner sa lithiation.

2.2 Les électrolytes

Pour assurer le bon fonctionnement de l'électrode, il est essentiel que l'électrolyte soit un bon conducteur ionique mais aussi un bon isolant électronique. L'électrolyte doit aussi être stable thermiquement, inerte vis-à-vis des matériaux d'électrodes et stable sur une large gamme de potentiel.[11] Dans les batteries lithium-ion, deux types d'électrolyte sont utilisés : liquide et polymère.

2.2.1 Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont les plus répandus. Ils sont généralement composés d'un sel de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 ,...) dissous dans un solvant organique. Le choix du solvant et du sel est non négligeable pour les performances de la batterie.

Le solvant est un mélange de carbonates, dont les divers composants sont choisis pour leur faible viscosité (pour faciliter la mobilité des ions) et/ou leur forte constante diélectrique (afin de dissoudre les sels de lithium). Par exemple, les carbonates d'éthylène (EC) et propylène (PC) ont une forte constante diélectrique mais sont aussi très visqueux, et inversement pour les carbonates de diéthyle (DEC) ou diméthyle (DMC). Le PC a été le premier solvant utilisé. Cependant lors de la lithiation du graphite, les molécules de solvant pénètrent entre les feuillets de graphène, causant l'exfoliation du matériau. C'est pourquoi il a été remplacé par de l'EC. Le EC étant solide à température ambiante ($T_f = 35^\circ\text{C}$), il est nécessaire de l'associer à un autre solvant comme le DMC, DEC ou EMC (carbonate d'éthyle méthyle). Les formules de ces solvants sont présentées dans la figure I.6.

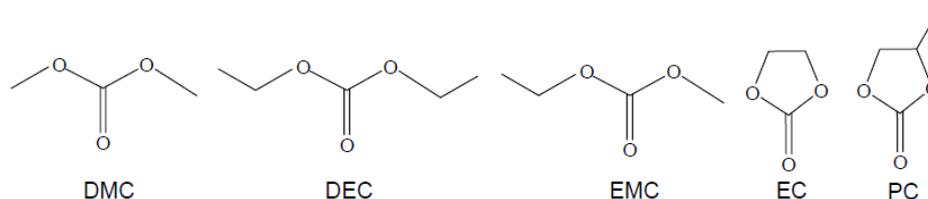


Figure I.6 Formules de quelques solvants d'électrolyte liquide.

Bien que les électrolytes à base de carbonates soient les plus répandus, quelques études ont été effectuées avec d'autres types de solvants, tels que les liquides ioniques [12, 13], mais ceux-ci sont coûteux et peu performants à basse température.

2.2.2 Les électrolytes polymères

Les électrolytes de type polymère sont en fait constitués d'un polymère dans lequel est dispersé le sel de lithium. Les quatre matrices polymères actuellement utilisées sont l'oxyde de polyéthylène (PEO), le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthyle méthacrylate (PMMA), et le polyvinylidène de fluorure (PVdF). [14]

Si le polymère est imbibé d'un électrolyte liquide, il forme un gel. Dans le cas contraire il est dit plastifié ou solide. [15] La différence entre ces deux types d'électrolyte polymère est leur teneur en solvant. L'électrolyte polymère solide a l'avantage de pouvoir servir à la fois d'électrolyte et de séparateur entre les deux électrodes.

2.3 Matériaux d'électrode

Plusieurs caractéristiques permettent d'évaluer et de comparer les performances électrochimiques des électrodes. Les plus utilisées sont les capacités spécifique et volumique, qui évaluent la quantité d'électricité que le matériau peut emmagasiner par unité de masse ou de volume respectivement. Elles dépendent toutes deux de la chimie du matériau et du mécanisme de lithiation. Il est aussi important de prendre en compte leur tenue au cyclage ainsi que leur potentiel de réaction. Enfin, des critères tels que la toxicité, le coût et la disponibilité ne sont pas à négliger. Les deux paragraphes suivants présentent un éventail de matériaux de cathode et d'anode, commercialisés ou en développement.

2.3.1 Matériaux de cathode

Les matériaux de cathode peuvent être regroupés en 3 grandes catégories, établies d'après le mécanisme de lithiation (cf. Fig. I.7): les matériaux d'intercalation, de conversion ou d'alliage.

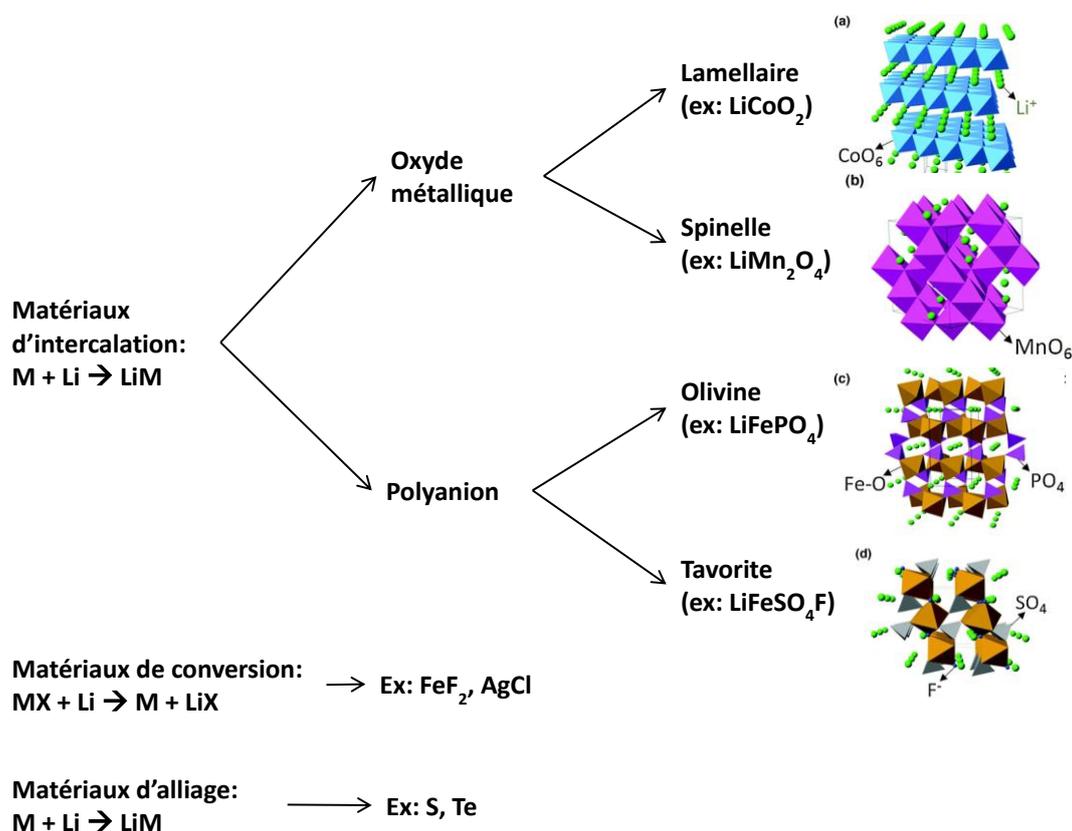


Figure I.7 Diagramme des différentes catégories de matériaux de cathode classés d'après leur mécanisme de lithiation et structure cristallographique [16].

Matériaux de type intercalation

Les matériaux d'intercalation sont des réseaux hôtes dans lesquels des ions peuvent s'insérer et se désinsérer réversiblement. Les oxydes métalliques sont les composés hôtes les plus répandus, notamment l'oxyde de cobalt LiCoO_2 (aussi appelé LCO). Ce composé lamellaire a été étudié en premier par Mizushima et al. en 1980 [17] et commercialisé par Sony. L'intérêt du LCO réside dans ses bonnes capacités massique et volumique ($\sim 150 \text{ mAh/g}$ et $\sim 500 \text{ mAh/cm}^3$ respectivement), son potentiel élevé ($\sim 4\text{V}$ vs Li^+/Li) et sa bonne tenue au cyclage. Cependant, le prix élevé du cobalt et le manque de stabilité thermique (forte réactivité à haute température) sont des facteurs limitants pour l'utilisation des cathodes LCO dans des batteries de large format (batterie pour les véhicules électriques et hybrides).[16]

Afin de réduire le coût de ces cathodes à base de cobalt, de nombreuses études ont envisagé de substituer le cobalt par un autre métal de transition [18], notamment le nickel, LiNiO_2 , et le manganèse, LiMnO_2 . Cependant le développement de ces composés est freiné par des difficultés dans la synthèse et la dissolution du métal lors du cyclage. [18-20] A ce jour, de nombreuses autres combinaisons de métaux ont aussi été étudiées et commercialisées, telles que $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ (appelé NMC) ou $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA).[21, 22] La présence des divers ions métalliques dans ces composés permet un meilleur contrôle de la structure cristalline et ainsi une meilleure stabilité thermique.[23] Les cathodes NMC et NCA délivrent environ 200 mAh/g.

Un autre type de matériau d'intercalation sont les composés polyanioniques pour lesquels plusieurs anions forment une structure hôte plus stable que les oxydes métalliques. Le matériau phare de cette catégorie est LiFePO_4 (LFP) qui possède une bonne stabilité thermique et une capacité de 170 mAh/g. De plus, le fer et le phosphate sont des éléments abondants et peu cher. Les plus grandes faiblesses du LFP sont un potentiel peu élevé (3,4V vs Li^+/Li) et une faible conductivité ionique et électronique.[16] La conductivité électrique peut tout de même être améliorée en enrobant les nanoparticules de LFP avec du carbone.[24] D'autres composés, ayant la même structure olivine ont été développés (tels que LiMnPO_4 ou $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ avec $y < 0,6$) et possèdent des performances similaires voire supérieures.[23]

Matériaux de type conversion

Les matériaux de conversion, MX (avec $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ag}, \text{Bi}, \dots$ et $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{P}, \dots$), interagissent avec le lithium par une réaction d'oxydo-réduction conduisant à la ségrégation d'une phase de métal pur, M , et d'une phase LiX (cf. fig. 1.7). Les capacités spécifiques obtenues grâce à ces matériaux sont nettement supérieures à celle des matériaux d'intercalation (200 à 1000 mAh/g contre 100 à 200 mAh/g) mais leur potentiel de fonctionnement est plus faible (2 à 3 V contre 3,5 à 4,2 V vs

Li^+/Li). [23, 25] Cependant, les fluorures et chlorures de métaux souffrent d'une faible conductivité, de réactions parasites et d'une expansion volumique d'environ 2-25%. Cette expansion, quoique très faible comparée au matériaux d'alliage, peut conduire à des fractures et pertes de contacts électriques au sein de l'électrode. [16] Les réactions parasites, telles que la formation de LiOH et LiH [25], peuvent être évitées par l'utilisation d'électrolytes adaptés ou un enrobage des particules.

Matériaux de type alliage

Plusieurs études se sont penchées sur l'utilisation de sélénium et de tellurium qui ont une capacité volumique élevée (1630 et 1280 mAh/cm^3 respectivement). Cependant, leur prix élevé est un inconvénient majeur. Par contre, le soufre est un élément abondant et peu cher. De plus, la capacité spécifique du soufre est très élevée (1675 mAh/g). Ces trois matériaux d'alliage subissent une expansion de 80 à 105 % lors de la lithiation et une dissolution d'intermédiaires de réaction. [16] Leur tenue au cyclage peut grandement être améliorée par l'utilisation de composites (dispersion dans une matrice conductrice, encapsulation). [26, 27]

2.3.2 Matériau d'anode

La croissance de dendrites sur les anodes de lithium métallique au cours du cyclage conduit à des court-circuits et un éventuel emballement thermique à la cathode. [28] Ainsi, pour des raisons de sécurité, il est nécessaire d'utiliser d'autres matériaux pour l'électrode négative. Bien que le marché des batteries Li-ion soit largement dominé par l'utilisation du carbone à l'anode, de nombreuses études se sont penchées sur le développement de nouveaux matériaux. Comme pour les cathodes, ces matériaux sont séparés en trois catégories : intercalation, conversion et alliage.

Matériaux d'intercalation

Sony a utilisé du carbone comme matériau d'anode pour la commercialisation de la 1^{ère} batterie lithium-ion en 1991, car les caractéristiques du carbone en font un excellent matériau d'anode. En effet, il est abondant et peu cher et il possède une très bonne conductivité électronique et un potentiel de fonctionnement faible (0,05-0,2V vs Li^+/Li).

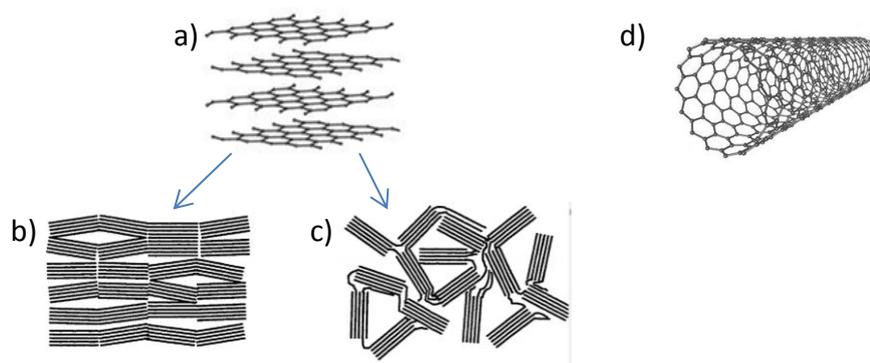


Figure I.8 Structures cristallines du carbone : a) graphite sous forme b) ordonnée et c) désordonnée, et d) nanotube de carbone.

La structure carbonée la plus répandue est celle du graphite. Lors de la lithiation, les ions lithium s'insèrent entre les feuillets de graphène conduisant à la formation de LiC_6 avec une capacité spécifique de 372 mAh/g. L'intercalation induit une expansion relativement faible de 10 %, ainsi le graphite présente une bonne stabilité mécanique vis-à-vis de la lithiation. L'utilisation d'autres structures comme les nanotubes de carbone [29] et les carbones désordonnés (cf. Fig I.8) permet de surpasser la capacité théorique du graphite.[30] L'inconvénient de ces structures est la faible efficacité coulombique observée sur les premiers cycles.[31] Elle est due à une surface spécifique plus grande entraînant la formation excessive de la couche passivante SEI (Solid-Electrolyte Interphase), cette couche se forme par décomposition de l'électrolyte à la surface des particules, cf. § 3.1.1).[16]

D'autres composés d'intercalation existent, comme des sulfures et des oxydes métalliques dont $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO).[32] Ce matériau est actuellement commercialisé, malgré le prix du titane (10 fois supérieur au graphite), les faibles capacités massique et volumique (175 mAh/g et 600 mAh/cm³ respectivement) et son potentiel de lithiation élevé (1,6 V) .[16] L'avantage majeur du LTO réside dans une expansion quasi nulle (0,2 %), ce qui lui confère une grande stabilité mécanique et une bonne tenue au cyclage. De plus, la faible densité d'énergie de ce matériau est compensée par de très bonnes performances en puissance.[10]

Matériaux de conversion

Les matériaux de conversion développés pour l'anode sont essentiellement des oxydes de métaux tels que Cr_2O_3 , CuO ou Fe_2O_3 . [33] Leur lithiation conduit à la formation de 2 phases : une phase métallique pure sous forme de nanoparticules et une phase de Li_2O amorphe sous forme d'une matrice.[16] Leur capacité spécifique est très supérieure au graphite et atteint en moyenne 1000 mAh/g.

Des borates (VBO_3 , Fe_3BO_6 ,...), nitrures (Cu_3N , CrN ,...) et phosphates (FeP , NiP_2 ,...) ont aussi été envisagés comme matériaux de conversion. [33]

Matériaux d'alliage

Dans les années 1970, Dey a montré pour la première fois l'aptitude de nombreux métaux (Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Hg et Mg) à former un alliage avec le lithium à température ambiante par électrochimie.[34] Depuis les années 1980-1990, les matériaux d'alliage font l'objet d'une attention croissante. Avec leurs capacités massique et volumique très élevées (cf. Fig. I.9), les matériaux d'alliage sont une excellente alternative au graphite.

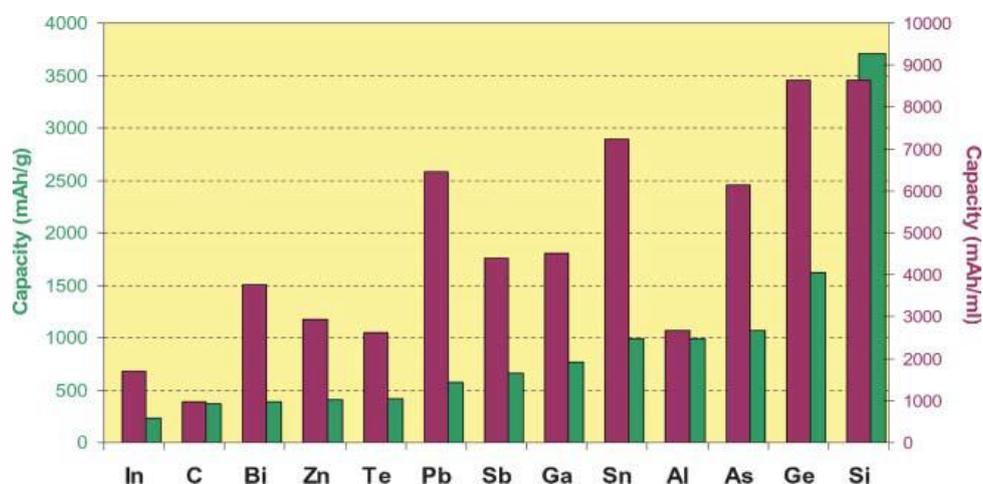


Figure I.9 Capacités massique (en vert, à gauche) et volumique* (en violet, à droite) pour le graphite et quelques matériaux d'alliage.[35]

*Les capacités volumiques ont été calculées d'après la densité du matériau avant lithiation, ce qui ne prend pas en compte l'expansion volumique.

Des considérations telles que le prix (trop élevé pour Ge et Ga) ou la toxicité (P et Sb par exemple) éliminent quelques matériaux comme candidats potentiels pour une commercialisation. Contrairement à l'étain ou l'antimoine, le silicium est un élément très abondant, il constitue 28 % de la croûte terrestre (contre 0,00021 % pour Sn et 0,00002 % pour Sb [16]), ce qui en fait aussi un matériau peu cher. De plus, le silicium a l'avantage d'être peu toxique et il présente les capacités les plus élevées (cf. Fig. I.9). Cela explique que cet élément ait retenu l'attention de nombreux chercheurs.

Cependant, la lithiation de ces matériaux d'alliage provoque un profond réarrangement structural accompagné d'une expansion volumique importante. Cela conduit à de nombreuses fractures des particules, et des déconnexions électroniques. Ces fortes dégradations causent une diminution drastique de la tenue au cyclage et sont de véritables défis pour leur utilisation commerciale. L'étude de leurs mécanismes de dégradation est abordée en détail plus loin (cf. § 3.2).

3 Anodes à base de silicium

Cette partie décrit les différents processus électrochimiques associés à la lithiation du silicium, ainsi que les phénomènes de dégradation qui en découlent et les pistes de solution abordées dans la littérature.

3.1 Processus électrochimiques

3.1.1 Solid-Electrolyte Interphase (SEI)

Les électrolytes organiques utilisés dans les batteries Li-ion sont stables sur une plage de potentiel donné. Lorsque le potentiel de l'anode est inférieur à 1 V vs Li^+/Li , l'électrolyte se décompose, ce qui conduit à la formation d'une fine couche solide à la surface de l'anode. Cette couche est appelée solid-electrolyte interphase (SEI). Sa création s'accompagne de la consommation irréversible d'ions lithium, conduisant à une diminution de la capacité. Cette couche, isolante électroniquement, a l'avantage de séparer le matériau actif de l'électrolyte et d'éviter que celui-ci ne se décompose continuellement.[36]

La composition de la SEI dépend des solvants organiques et du sel de lithium utilisé dans l'électrolyte. Pour l'électrolyte typique $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$, la réduction du sel de lithium produit des espèces fluorées (LiF , $\text{LiP}_x\text{F}_y, \dots$) et la décomposition des solvants conduit à la formation de carbonates d'alkyle et de polymères.[37-39] La figure I.10 liste de façon non exhaustive les principales réactions de dégradation de l'électrolyte.[38, 40-42] La composition de cette couche est plutôt stable tout au long d'un cyclage.[42] Bien que les différentes recherches s'accordent globalement sur la nature des espèces composant la SEI, les proportions de chaque espèce sont incertaines.

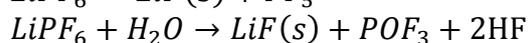
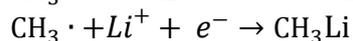
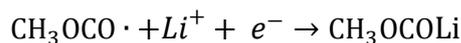
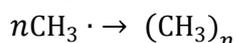
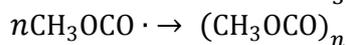
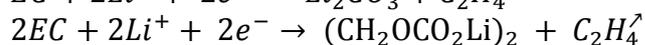
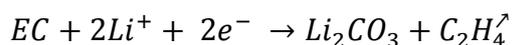


Figure I.10 Principales réactions de décomposition d'un électrolyte de type $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$.

3.1.2 Lithiation/délithiation du silicium

Dès les années 1970, des études ont montré que la lithiation du silicium à haute température (415°C) présente plusieurs phases cristallines correspondantes au diagramme de phase Li-Si, à savoir $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. [43-45] Ainsi le profil de potentiel de l'électrode présente plusieurs plateaux correspondant aux transformations des différentes phases (cf. fig I.11). Cependant, à température ambiante, un seul plateau à 0,1V vs Li^+/Li est présent lors de la lithiation, comme le montre la figure I.11. Ce plateau correspond à l'amorphisation du silicium cristallin.[46, 47] En fin de lithiation la phase amorphe Li_xSi cristallise en $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. [48] Pour cette composition, les capacités spécifique et volumique sont de 3579 mAh/g [32] et 2190 mAh/cm³ [49].

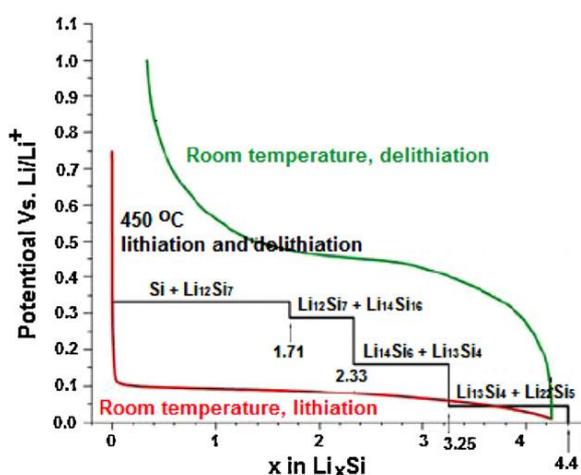


Figure I.11 Evolution du potentiel de l'électrode à base de Si lors du premier cycle de lithiation et delithiation du silicium cristallin à température ambiante (courbes rouge et verte) et à 450°C (courbe noire). [50]

Les étapes suivantes décrivent le processus de lithiation et délithiation du silicium dont l'évolution du potentiel est présentée sur la figure I.12.

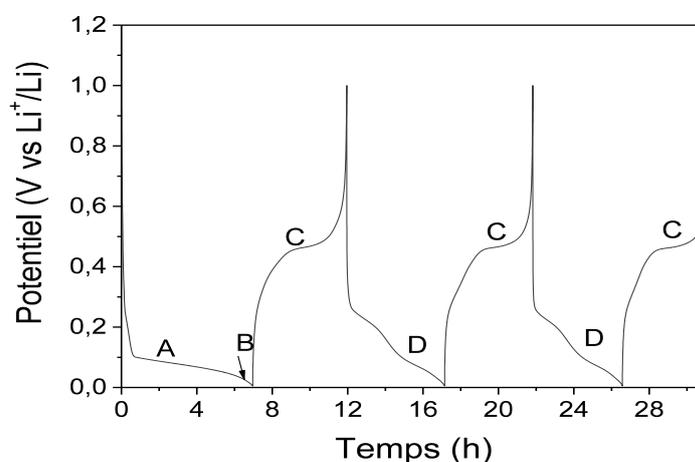


Figure I. 12 Evolution du potentiel lors des 3 premiers cycles d'une électrode de silicium.

Etape A (cf. Fig. I.12), c-Si → a-Li_ySi → a-Li_xSi:

En début de décharge, une chute du potentiel jusqu'à environ 170 mV est observée[49], suivie d'une stabilisation de celui-ci. La lithiation du silicium est une réaction biphasée : le silicium cristallin se transforme en une phase amorphe riche en lithium a-Li_ySi.

La diffusion du lithium étant plus rapide en surface [51], la lithiation s'effectue sur toute la surface avant de migrer vers le centre de la particule. Ainsi la lithiation d'une particule de Si démarre avec la formation d'une coquille amorphe Li_xSi entourant le cœur de Si pur. Les deux phases, c-Si et a-Li_ySi, sont séparées par une nette interface d'environ 1 nm d'épaisseur [52], comme le montre la micrographie MET de la figure I.13a. Au fur et à mesure que la lithiation se poursuit, l'interface avance au cœur de la particule. La progression de la lithiation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la coquille, et non à son enrichissement en lithium. Ce modèle de lithiation, dit cœur-coquille (cf. fig. I.13b), a été observé par plusieurs groupes de chercheurs [32, 49, 53-57]. Ce modèle de lithiation a aussi été observé sur les anodes à base d'étain [58, 59].

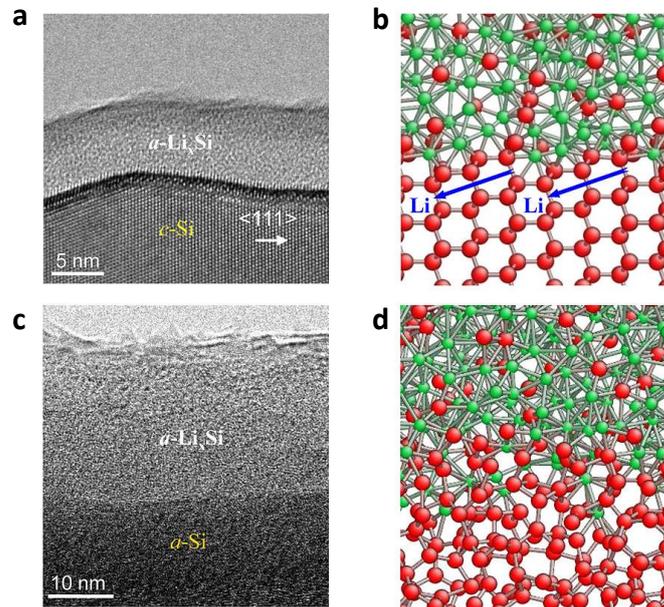


Figure I.13. Mécanisme de lithiation cœur-coquille du silicium cristallin (a et b) et amorphe (c et d). (a et c) Images MET haute résolution de l'interface entre c-Si et a-Li_xSi. (b et d) Schémas représentatifs de la structure atomique à l'interface réalisés par simulation de dynamique moléculaire.[54]

La lithiation du c-Si, c'est-à-dire l'avancé du front de lithiation, serait limitée par le taux de rupture des liaisons Si-Si [52]. Or cette rupture des liaisons Si-Si est facilitée par une grande concentration en lithium qui fragilise ces liaisons. C'est pourquoi la phase amorphe est très riche en lithium.[60] Plusieurs groupes ont tenté de déterminer la composition de la phase amorphe par diffraction des rayons X(DRX) [47], spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) [32] ou spectroscopie d'électrons Auger [53] ; les valeurs calculées sont de 3,5, 2,9 et 3,1 respectivement.

Etape B (fig. I.12), a-Li_xSi → c-Li₁₅Si₄ :

La cristallisation en fin de lithiation a d'abord été observée par DRX par Obrovac *et al.*[48] puis par Dahn *et al.*[47]. Toute la particule, amorphe et de composition très proche de Li₁₅Si₄ (x≈ 3,75), se cristallise via un réarrangement d'atomes à courte distance [61].

Li₁₅Si₄ est un composé métastable qui n'a été observé que par lithiation électrochimique à température ambiante, lorsque le potentiel atteint environ 60 mV vs Li⁺/Li.[48, 62] Sa formation dépend aussi de la taille des particules et de la vitesse de cyclage.

Etape C (fig. I.12), c-Li₁₅Si₄ → a-Li₂Si → a-Si:

La charge présente un plateau à 0,45V vs Li⁺/Li correspondant à la délithiation de c-Li₁₅Si₄ en a-Li₂Si.[47] Par la suite, la délithiation se poursuit sous forme de solution solide jusqu'à a-Si.[61]

Etape D (fig. I.12), a-Si → a-Li_xSi → c-Li₁₅Si₄ :

Les décharges suivantes possèdent deux plateaux de potentiel, dont la présence n'est pas expliquée. La lithiation du silicium amorphe s'effectue à un potentiel légèrement plus élevé, ~ 220mV, que le silicium cristallin.[57, 63, 64] Cependant, deux études ont montré que le mécanisme de lithiation du silicium amorphe est semblable à celui du silicium cristallin, avec la présence d'une coquille riche en lithium dont la composition serait Li_{2,5}Si.[54, 60] Les figures I.13c et d, présentent une image MET ainsi qu'un schéma de la lithiation du silicium amorphe.

3.2 Mécanismes de dégradation des anodes à base de Si

Malgré la capacité théorique élevée des anodes à base de silicium, durant leur cyclage, plusieurs phénomènes décrits ci-après aboutissent à une chute importante et rapide des performances électrochimiques de ces électrodes.

3.2.1 Réduction des oxydes de surface

Il existe à la surface des particules de Si une couche native d'oxydes SiO_x qui est réduit en début de décharge, pour former irréversiblement du silicium et Li_2O . Cette réaction a lieu autour de 0,25V lors de la 1^{ère} lithiation.[65, 66] La couche d'oxyde est de 1,5nm d'épaisseur quelle que soit la taille des particules, aussi l'irréversibilité due à cette couche est plus importante pour les particules de petites tailles. Cette irréversibilité est estimée à 47 % de la capacité totale pour des particules de 10 nm, 4 % pour 100 nm et $\sim 0,5$ % pour 1 μm .[65] Autrement dit, la capacité irréversible associée à la réduction des oxydes est d'ordinaire faible voire négligeable pour du Si micrométrique. Notons que cette couche d'oxyde est nécessaire à l'accrochage de liant, tel que la carboxyméthyle cellulose (CMC), sur les particules de silicium.[67, 68]

3.2.2 Fracturation du silicium

Les variations volumiques importantes dues à la formation des alliages Li_xSi sont la principale cause des dégradations entraînant une faible tenue au cyclage.

Lors de l'insertion du lithium dans la structure cristalline, certains plans cristallographiques sont favorisés.[52, 69] Cette lithiation anisotrope donne lieu à une expansion volumique inhomogène.[52, 60] La lithiation complète du silicium ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) conduit à une expansion de 270 %.[49] Inversement, lors de la délithiation, les atomes de lithium se désinsèrent de la structure causant la contraction du silicium.

Comme précédemment expliqué, la lithiation s'effectue par la progression d'une coquille amorphe riche en lithium, vers le cœur de la particule encore cristallin et non lithié. Les deux phases sont séparées par une très mince interface au travers de laquelle la concentration en lithium chute drastiquement. La différence de volume entre les deux phases cause l'apparition d'importantes contraintes en compression autour de cette interface (cf. figure I.14). De plus, l'intensité de la contrainte dans le cœur cristallin augmente avec l'avancé du front de lithiation. Par ailleurs, l'expansion de la particule entraîne des contraintes de tension en surface (cf. figure I.14).[55, 70, 71] Ces contraintes de tension peuvent entraîner l'amorçage des fissures qui se propagent ensuite jusqu'au cœur cristallin.[72]

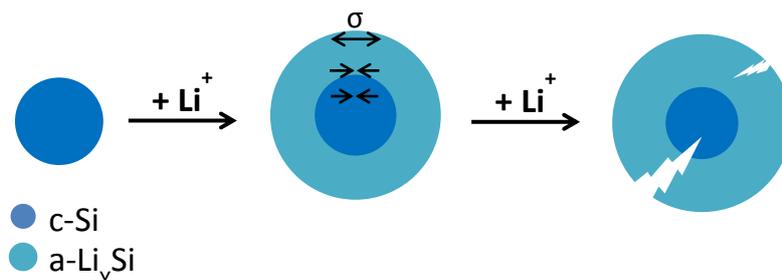


Figure I.14 Répartition des contraintes dans une particule sphérique au cours de la lithiation conduisant à la fracturation.

Guerfi *et al.* ont observé que la fracturation des particules commence dès que le potentiel atteint 0,1 V vs Li⁺/Li pour les plus grosses particules.[73] Cela pourrait s'expliquer par la fragilisation des liaisons Si-Si en présence de faibles quantités de lithium (Li_{0,31}Si), conduisant à une diminution de la résistance à la fracture du silicium.[74]

D'après Liu *et al.*, ces fractures apparaissent en surface lorsque la couche de Li_xSi atteint un certain pourcentage du diamètre totale de la particule. Ce pourcentage varie avec la taille des particules (60 % autour de 150 nm, 20 % autour de 1,1 μm). Ainsi, plus les particules sont petites, plus les fractures sont retardées. Pour des particules en dessous de 150 nm, aucune fissure n'est observée.[70] De plus, cette taille limite est différente pour des nanotubes/nanopiliers, probablement due à une facilité d'accommodation des contraintes dépendamment de la morphologie.[75-77]

Dans le cas de silicium amorphe cette limite est plus élevée (870 nm), grâce à des contraintes moindres.[60] A partir des mesures de nanoindentation *in situ* sur des films minces de silicium amorphe partiellement lithié, Wang *et al.* ont remarqué un changement du comportement mécanique de fragile à ductile en fonction du taux de lithiation.[74] Une augmentation de la ténacité avec le taux de lithiation a été mise en évidence, comme le montre la figure I.15, avec une transition fragile-ductile autour de Li_{1,5}Si. Les particules riches en lithium seraient donc ductiles avec une forte ténacité. Autrement dit, les particules amorphes lithiées sont plus résistantes à la fracturation. Les auteurs mentionnent cependant que ces résultats ne sont valables que dans le cas de silicium amorphe, pour lequel la lithiation est isotrope. Pour le silicium cristallin, la lithiation anisotrope induit des déformations inhomogènes, en partie responsables des fractures.[72, 74]

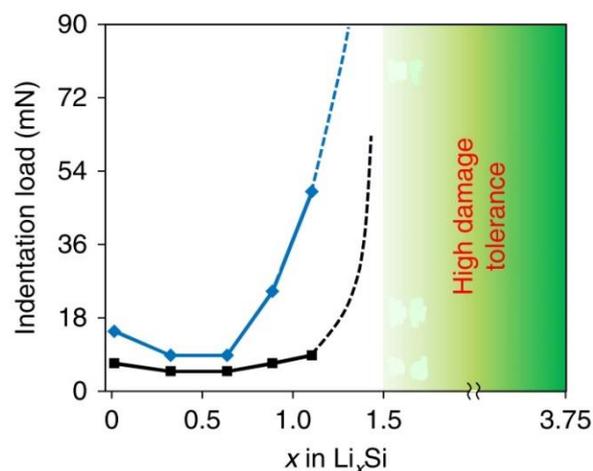


Figure I.15 Force d'indentation appliquée aux électrodes ayant divers taux de lithiation.[74]

Notes : La ligne bleue représente la limite supérieure au-dessus de laquelle de nombreuses fractures sont observées, et la ligne noire la limite inférieure en dessous de laquelle aucune fracture n'a lieu. Les lignes en pointillées montrent les tendances interpolées d'après les données.

En résumé, la fracturation des particules de Si ne dépend pas seulement de leur taille mais aussi de leur morphologie et de leur cristallinité. La vitesse de cyclage influence aussi le taux de fracturation. Pour des nanopilliers de diamètre inférieur à 240 nm, Lee *et al.* ont observé un taux plus élevé de fracturation en augmentant cette vitesse.[72] La pulvérisation des particules déconnecte des fragments de silicium du réseau électronique, ce qui diminue la quantité de silicium disponible pour le cyclage. Il s'en suit une diminution de la capacité de l'électrode.

3.2.3 Désintégration de l'architecture de l'électrode

Les variations volumiques affectent aussi la structure de l'électrode. En effet, dans le cas d'une électrode composite (voir § 3.3.3), l'expansion volumique des particules lors de la lithiation conduit à un mouvement et réarrangement des particules.[78] Par conséquent, des déconnexions se produisent entre les particules et le liant, ce qui altère l'intégrité de l'électrode.[56] Par ailleurs, la pression due à l'expansion peuvent mener à une agglomération des particules en contact.[42, 79]

Pendant la délithiation, la contraction des particules, et par conséquent de l'électrode, provoque la fissuration de l'électrode. Plusieurs études ont mis en évidence par MEB la présence de fissures au sein de l'électrode après plusieurs cycles de charge/décharge.[42, 64, 80] Les fissures apparaissent en majorité perpendiculairement au collecteur de courant et traversent toute l'épaisseur de l'électrode. Ces fissures forment des îlots de taille variable, dont le centre est susceptible de rester en contact avec le collecteur de courant. La fissuration de

l'électrode peut conduire à l'isolement de particules de Si. Ces particules ne sont plus en contact électronique avec le reste de l'électrode et ne peuvent donc être complètement délithiées, ce qui diminue la capacité.[81] Par ailleurs, quelques études ont mis en évidence une fissuration dans le plan de l'électrode [82] et/ou une délamination du collecteur de courant [83]. Auquel cas, la perte de connexion électronique avec le collecteur de courant provoque une chute de la capacité.[84]

Ce schéma de fissuration est observé tant dans les électrodes composites que dans les films minces. Pour les films minces, la fissuration est notamment affectée par l'épaisseur du film.[85] Tandis que pour les électrodes composites, l'intensité de cette fissuration dépend de la proportion en silicium et liant, et de la nature du liant utilisé.[64, 86, 87] En effet, les liants possèdent des propriétés mécaniques différentes et interagissent plus ou moins avec les particules, ce qui affecte fortement la tenue mécanique de l'électrode et son adhésion au collecteur de courant. Par exemple, les électrodes contenant de l'acide polyacrylique (PAA) sont plus rigides que celles contenant la carboxyméthyle cellulose (CMC), par conséquent elles fracturent plus facilement.[88] De même, Hwang *et al.* ont observé une aggravation de la fissuration en remplaçant le mélange de liants PAA/pullulan par PAA/CMC car les électrodes à base de CMC sont plus rigides que celles utilisant le pullulan.[87]

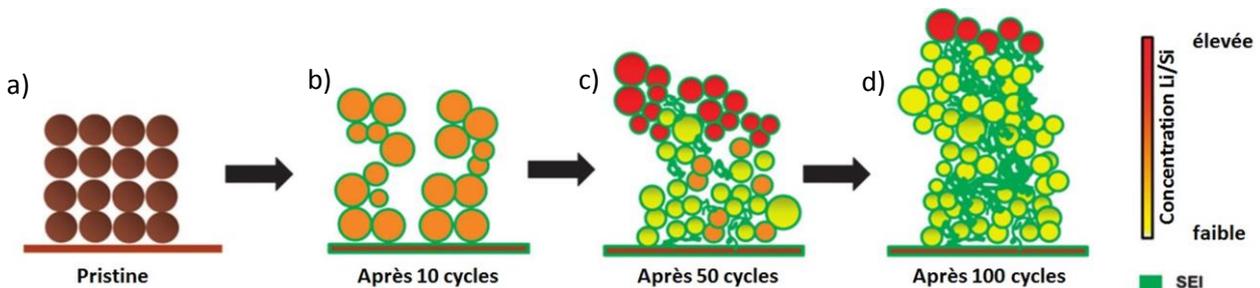


Figure I.16. Schéma illustrant la dégradation a) d'une électrode composite, après b) 10, c) 50 et d) 100 cycles.[42]

De plus, le mouvement/aggrégation des particules et les fissurations conduisent à une augmentation de la porosité de l'électrode en début de cyclage, comme illustré figure I.16b. Cependant lors d'un cyclage prolongé, la SEI (voir 3.2.4) s'accumule dans les pores (voir fig. I.16c et d), ce qui augmente la capacité irréversible et la résistance interne.[79] Le transport du lithium au cœur de l'électrode étant entravé, la lithiation des particules devient inhomogène (fig. I.16c et d), avec les particules en surface plus lithiées que les particules proche du collecteur de courant.[42]

3.2.4 Formation continue de la SEI

La SEI formée initialement, recouvrant la surface du matériau actif, est une fine couche, d'une dizaine d'Angstrom à une centaine de nanomètre [89-92]. La forte expansion des particules de silicium lors de la lithiation et la contraction lors de la délithiation provoquent la fissuration de cette couche ce qui expose à nouveau une partie du matériau actif au contact de l'électrolyte. De plus, les nombreuses fractures de particules mènent aussi à l'apparition de surfaces fraîches de silicium.[93, 94] Ces deux phénomènes conduisent à une forte instabilité de la SEI et à sa formation en continue. Ce processus est schématisé figure I.17.

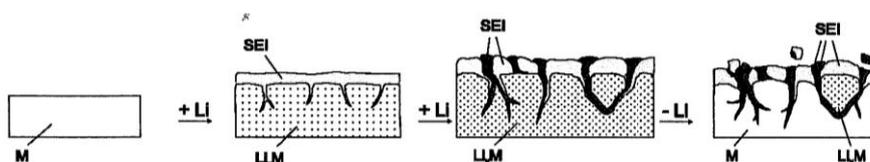


Figure I.17 Dégradation de l'électrode liée à la formation continue de SEI.[94]

La croissance continue de la SEI a été observé dans plusieurs études [95], même pour un cyclage à capacité limitée de 1200 mAh/g [42]. Elle conduit à un gain de masse et un accroissement de l'épaisseur de l'électrode, qui sont corrélés à une augmentation de la capacité irréversible.[96] Cette irréversibilité est largement due à la dégradation du solvant en polymères, plutôt qu'à la décomposition du sel de lithium.[97]

En plus de consommer irréversiblement des ions lithium, la SEI bloque la diffusion des ions lithium au sein du réseau poreux de l'électrode, ce qui augmente la résistance de polarisation de l'électrode et contribue à la baisse de ses performances.[95] De même, elle peut croître dans les fractures de particules et isoler électroniquement des fragments de particules (fig I.17). Ces fragments ne peuvent donc pas être délithiés ce qui augmente la capacité irréversible.

3.3 Stratégies développées pour améliorer la tenue au cyclage des anodes à base de Si

De nombreuses stratégies ont été développées au cours des 15 dernières années afin d'améliorer la tenue au cyclage des anodes de Si. Les stratégies les plus communes sont présentées ci-après.

3.3.1 Films minces

Une méthode pour remédier à la dégradation des anodes de Si consiste à modifier leur morphologie, notamment par l'utilisation de films minces. Les faibles

dimensions de ces films doivent permettre de limiter le stress induit par la lithiation. Ces films sont généralement produits par pulvérisation et présentent de bonnes performances électrochimiques.[98-100] Les performances de ces films peuvent être encore améliorées par un revêtement adéquat.[101].

L'augmentation de l'épaisseur du film conduit à une diminution de la rétention de capacité.[98, 102] Sur 30 cycles à C/2,5, Maranchi *et al.* ont obtenu 83 % de rétention pour des films de 250 nm contre 40 % pour des films de 1 μm .[98] L'utilisation de films de très faible épaisseur, environ 20 nm [103], ou de très faible largeur, 8 μm x 8 μm [104], permet de limiter leur fissuration. Comme dans le cas des nanoparticules, il semble exister une limite en deçà de laquelle aucune cristallisation n'est observée en fin de lithiation. Pour une lithiation à C/48, Hatchard *et al.* n'ont pas détecté de cristallisation pour des films de silicium amorphe inférieures à 2 μm .[105]

Ce type d'électrodes permet de s'affranchir de l'utilisation d'additif conducteur et de liant. Néanmoins les techniques de production sont coûteuses et difficilement adaptables pour le milieu industriel. De plus, l'utilisation de films minces induit des capacités surfaciques trop faibles et un ratio massique collecteur de courant/matière active trop élevé pour une application commerciale (hormis peut-être pour des microbatteries).

3.3.2 Contrôle de la taille du silicium

Comme pour les films minces, l'utilisation de structures nanométriques permet de diminuer les contraintes et/ou d'accommoder les variations de volumes et ainsi d'éviter la fracturation des particules.[70] De nombreuses études ont été publiées concernant cette stratégie avec le développement de structures variées telles que des nanoparticules [55, 67, 70, 95, 105-110], nanofils [57, 63, 76, 111], nanotubes [75, 91, 112], feuillets [113-116], nanosphères [117, 118] ou clathrates [119-121]. [122]

Structure 3D : les nanoparticules

La lithiation du silicium se termine par la cristallisation du composé $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, cependant cette dernière étape n'est pas toujours présente dans les nanoparticules.[55, 60] En effet, divers études ont montré que la cristallisation dépend de la taille des particules [70, 105, 109, 110], du liant utilisé dans une électrode composite [109], de la cinétique de lithiation [123] et du potentiel seuil [49, 109]. Par ailleurs, Liu *et al.* ont démontré qu'en diminuant la taille des particules, leur fracturation est retardée, voire complètement supprimée en dessous de 150 nm.[70] L'absence de cristallisation et la faible fracturation améliore la cyclabilité des électrodes à base de

nanoparticules de Si, la rétention de capacité est en effet nettement plus élevée que pour des électrodes à base de particules micrométriques. [67, 106]

L'amélioration des performances s'explique aussi par une large surface spécifique. En effet, une aire de contact plus grande entre l'électrolyte et le silicium facilite les transferts de charge. [67] La faible taille des particules de Si induit aussi une diminution des distances de diffusion du lithium. Cependant, la large surface spécifique des nanoparticules a aussi un inconvénient lié à la formation de la SEI, celle-ci est plus longue à se stabiliser et consomme plus de lithium. Ainsi, pour les premiers cycles, l'efficacité coulombique diminue et l'irréversibilité est plus élevée. [108] La croissance d'une épaisse couche de SEI, et par conséquent l'augmentation de la résistance de polarisation, est la principale cause de dégradation pour les électrodes à base de nanoparticules de Si cyclées à 1200 mAh/g [95]

Structure 2D : les feuillets de silicium

Récemment, quelques études ont été menées sur des électrodes à base de feuillets de silicium nanométriques. Ces feuillets d'environ 3-5 nm d'épaisseur peuvent être préparés par différentes méthodes telle que le dépôt sol-gel d'une couche de silice sur une feuille d'oxyde de graphène suivi d'un traitement thermique [114], l'exfoliation de l'argile [116], le dépôt chimique en phase vapeur [113] ou la réduction magnésio-thermique du sable (réduction du SiO₂ en présence de magnésium à 700°C) [115].

Bien que ces électrodes aient de meilleures performances électrochimiques que des nanoparticules (pour une formulation d'électrode identique), les résultats restent très insatisfaisants. Une très forte irréversibilité est observée au premier cycle, due à une importante production de SEI étant donné la grande surface spécifique, et la rétention de capacité n'est que de ~20% après 50 cycles [114-116].

Cependant un traitement thermique ou un revêtement permet tout de même d'améliorer significativement la cyclabilité de ces électrodes [115, 116]. Notamment, Ryu *et al.* [116] ont déposé une fine couche de carbone à la surface des feuillets, par décomposition d'acétylène à 900°C. Ce traitement permet de réduire considérablement la fissuration de l'électrode et son expansion, seulement 42 % après 200 cycles contre 180 % sans traitement. Pour un cyclage à C/5, ces électrodes montrent une capacité initiale de ~1400 mAh/g et ~87 % de rétention après 50 cycles, contre ~750 mAh/g et ~17 % pour les électrodes non traitées.

Structure 1D : Nanofils, nanotubes et nanopilliers

De nombreux groupes de recherche se sont penchés sur l'étude d'électrodes à base de nanofils [57, 63, 76, 111], nanotubes [75, 91, 112] ou encore nanopilliers [72]. De

très bonnes performances ont été obtenues par Wu *et al.* sur des électrodes à base de nanotubes de silicium double paroi, avec 74 % de rétention de capacité après 1000 cycles.[91]

Comme pour les nanoparticules, il a été montré grâce à des observations *in situ* par MET que les nanofils [76] et nanopilliers [72] de silicium possèdent un diamètre limite, d'environ 300 nm, en dessous duquel aucune fracture n'est observée. Cependant l'étude de nanotubes de Si amorphe par Ghassemi *et al.* a montré une limite de fracturation entre 26 et 55 nm.[75]

3.3.3 Matériaux composites

Les revêtements

Afin de limiter la formation de SEI, très présente sur les structures nanométriques, plusieurs groupes de recherche ont étudiés l'application d'un revêtement sur les particules. Ce revêtement est souvent du carbone [124-127], mais peut aussi être un polymère [126, 128] voire du silicium amorphe [63]. Par exemple, Lee *et al.* ont réalisé un double revêtement de carbone et de polyimide sur des électrodes de silicium poreux.[126] L'application du revêtement de polymère a permis d'augmenter la rétention de capacité de 78 à 87 % sur 50 cycles et de diminuer l'expansion de l'électrode de 78 à 48 % sur 80 cycles.

Une autre manière de contrôler la SEI sur les nano-matériaux est d'encapsuler le silicium par du carbone [129-131] ou même une couche de SiO_x inactive [91]. Dans cette procédure, un espace est laissé vide entre le silicium et le revêtement [129, 132] ou à l'intérieur du silicium [91]. Cet espace permet d'accommoder les variations de volume du silicium sans affecter l'électrode, ce qui améliore très nettement les performances comparé à un revêtement simple. [129] Afin de diminuer d'avantage la formation de la couche de SEI, il a aussi été étudié l'encapsulation d'un ensemble de particules plutôt que l'encapsulation de chaque particule individuellement.[131, 133]. Bien que de très bons résultats aient été obtenus en termes de capacités spécifiques avec cette procédure, la capacité volumique reste beaucoup plus faible en raison de la grande porosité de l'électrode.

Les matrices actives ou inactives

Une des stratégies pour contrer l'expansion volumique du silicium consiste à le disperser dans une matrice mécaniquement résistante (de faible ductilité) et de bonne conductivité électronique. Cette matrice peut être inactive vis-à-vis du lithium, tels que CoSi₂ [134], TiN [135], TiB₂ [136], SiB₃ [134], SiO [66, 137], NiSi [138] et de polymères [86, 139], ou active comme les composites Mg₂Si [140], CaSi₂ [141], SiAg [142] et LiAlSi [143]. Cependant les performances électrochimiques de ces matrices métalliques sont faibles ; bien que supérieures au graphite. Par exemple

Mg₂Si présente une capacité initiale d'environ 1000 mAh/g et une rétention de 40 % sur 50 cycles.[140, 144]

En revanche le carbone a l'avantage d'être stable mécaniquement, c'est-à-dire qu'il peut accommoder l'expansion volumique du silicium et sa propre expansion volumique est très faible (seulement 10 % à capacité maximale). De plus, sa réactivité avec l'électrolyte est plus modérée. Plusieurs techniques ont été développées pour former ces composites, en utilisant la déposition en phase vapeur (CVD) [145], le broyage mécanique [146] ou la pyrolyse d'un polymère contenant du silicium [147]. Cependant, les méthodes de préparation dites « agressives » (pyrolyse et broyage mécanique à haute énergie) conduisent en partie à la formation de SiC inactif qui diminue les performances électrochimiques. Les composites produits par ces méthodes présentent des capacités d'environ 900 mAh/g, au lieu de 1500 mAh/g pour des composites produits de façon moins agressive.[146] La rétention de capacité de ces électrodes est cependant nettement supérieure à celle des électrodes formées de composites à matrice métallique.

3.3.4 Contrôle de la porosité des particules

Une autre stratégie pour accommoder les variations de volume, consiste à introduire de la porosité. Comme les matrices métalliques, la porosité a pour but d'absorber tout ou en partie l'expansion du silicium et éviter sa pulvérisation. Yao *et al.* ont montré que les contraintes induites par la lithiation dans une nanosphère vide sont très inférieures à celles induites dans une nanoparticule.[117] Malgré l'expansion de 240 % après la 1^{ère} lithiation, ces nanosphères (de diamètre externe 200 nm et 25 nm d'épaisseur) ne présentent aucune fracture. Les électrodes présentent de très bonnes capacités spécifiques, cependant la capacité volumique n'a pas été mentionnée.

Par ailleurs, les études menées sur la porosité du silicium ont montrées que les particules poreuses possèdent de meilleures performances électrochimiques que les particules classiques. [124, 138, 148-150] Les électrodes à base de particules micrométriques poreuses développées par Zhou *et al.* et Lee *et al.* atteignent une capacité initiale d'environ 2300 mAh/g et 50 % de rétention sur 50 cycles.[118, 126]

3.3.5 Formulation des électrodes composites

Dans le cas d'une électrode composite, l'anode est composée de particules de matière active, le silicium, d'un agent conducteur, du carbone, et d'un liant polymère. L'ajout d'un agent conducteur est nécessaire pour palier la faible conductivité du silicium.[78] Le liant assure la tenue mécanique de l'ensemble de l'électrode. Cela est essentiel pour maintenir une bonne cohésion entre les particules, et permettre le transfert des électrons. La figure I.18 présente un schéma

d'une électrode composite ainsi que les chemins ioniques et électroniques. Les ions lithium sont transportés par l'électrolyte qui s'infiltre dans la porosité de l'électrode, tandis que le transfert des électrons provenant du collecteur de courant se fait *via* les particules de carbone.

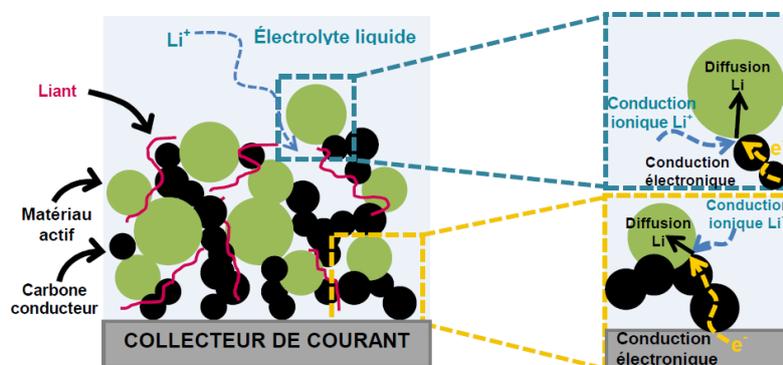


Figure I.18 Schéma d'une électrode composite.[11]

Les proportions de chaque composant ont une influence non négligeable sur la cyclabilité des électrodes.[151] La présence de carbone améliore la cyclabilité des électrodes en diminuant l'irréversibilité.[106, 152] En revanche, de faibles quantités de liant sont généralement utilisées pour éviter d'isoler électroniquement les particules, pour favoriser la diffusion des ions lithium et pour maximiser la capacité spécifique totale de l'anode. [151, 153]

Influence de la nature du liant

Plusieurs études ont montré l'importance du choix du liant et son influence sur les performances électrochimiques de l'électrode. [109, 151, 153, 154] Quatre paramètres permettent d'évaluer les performances d'un liant : les interactions entre le liant et l'électrolyte, les propriétés mécaniques intrinsèques du liant polymère, l'adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant, et l'adhésion entre les particules et le liant. [153]

Une faible interaction liant/électrolyte empêche l'absorption du solvant par le liant et l'infiltration des molécules de solvant à l'interface liant/particule, ainsi leur adhésion est préservée.[155] Cela est aussi vrai pour l'interface électrode/collecteur de courant. De plus, l'absorption du solvant peut modifier les propriétés mécaniques du liant.[155] A l'instar de la carboxyméthyl cellulose (CMC) ou de l'acide polyacrylique (PAA), la raideur du poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) diminue fortement lorsqu'il est mouillé dans du diéthylène carbonate (DEC).[153]

Il a d'abord été estimé que la stabilité mécanique de l'électrode lors du cyclage est améliorée par l'utilisation de liant plutôt élastique, c'est-à-dire ayant un fort allongement à la rupture.[155, 156] Or, plusieurs études ont montré de meilleures

performances avec le PAA et la CMC, qui sont moins élastiques que le PVdF ou SBR.[154, 157, 158] Le tableau I.3 présente les propriétés mécaniques de ces liants.

Tableau I.3 Propriétés mécaniques de divers liants polymères.

	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
Na-CMC	30[159]	6[159] 5-8[160]	~4000[153]
PAA	90[161]	Faible[153]	~4000[153, 161]
PVdF	37[162]	50[162]	650[153]

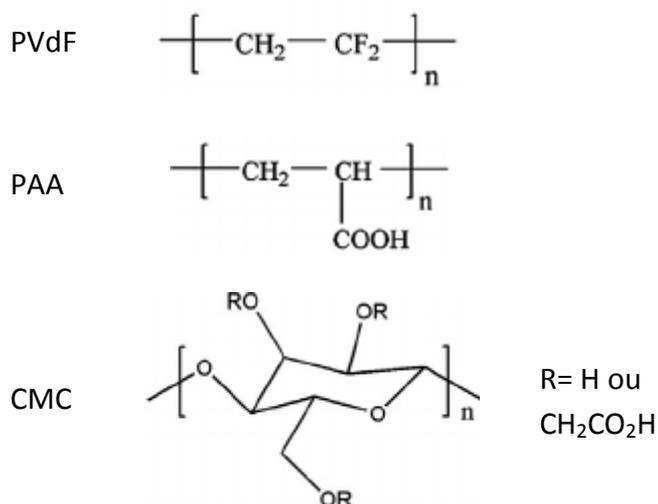


Figure I.19 Formules des polymères PVdF, PAA et CMC

Ainsi les propriétés mécaniques du liant ne suffisent pas à évaluer ses performances, sa chimie doit aussi être prise en compte. Une bonne adhésion liant/particules et électrode/collecteur de courant assure une meilleure tenue mécanique de l'électrode composite. Le PVdF crée des liens de type Van der Waals avec les particules de Si et le collecteur de courant, ce qui résulte en une tenue mécanique faible.[64, 163] Au contraire, les polymères ayant un groupe carboxyle, tels que la CMC ou PAA (cf fig I.19), sont plus performants. Les groupes carboxyles du liant interagissent fortement avec SiOH à la surface des particules, ou les oxydes du cuivre à la surface du collecteur de courant, par des liaisons de types hydrogènes et covalentes.[68, 153] Les liaisons covalentes, formées par estérification, assurent une bonne tenue mécanique. Les liaisons hydrogènes peuvent se rompre et se reformer, ce qui confère au liant une capacité d'auto-réparation, très utile lors des importantes

variations volumiques du Si. Ainsi la présence de liaisons hydrogènes améliore la stabilité de l'électrode et ses performances électrochimiques.[56, 68, 151, 164] Par l'utilisation d'un copolymère à propriétés ajustables, il a été démontré que la présence de liaisons covalentes entre les chaînes du liant augmente la cyclabilité des électrodes, mais aussi que la capacité d'auto-réparation, par la présence de liaisons hydrogènes, est primordiale.[165]

Des études sur la CMC ont montré que la quantité de liaisons hydrogènes et covalentes peut être ajustée par le pH du solvant lors de la préparation de l'électrode et le taux d'humidité de la chambre où l'électrode est stockée [166]. Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour un pH proche de 3-3,5.[56, 67, 160, 167] Cette valeur est proche du point isoélectrique du silicium et du pKa de la CMC, ce qui maximise l'interaction entre les groupements SiOH du silicium et COOH de la CMC. Ceci favorise la formation de liaisons covalentes (réaction d'estérification) entre le Si et la CMC lors du séchage de l'électrode. En plus de modifier la chimie du polymère, le pH agit aussi sur sa configuration par la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes COOH et OH des chaînes polymères.[160, 168]

Un autre point important est la viscosité de l'encre, qui dépend de la concentration du liant et de son poids moléculaire. Le poids moléculaire dépend du degré de polymérisation (D.P.), la longueur moyenne des chaînes (soit n sur la figure I.19), et du degré de substitution (D.S.), c'est-à-dire le nombre de groupement $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (dans le cas de la CMC) par monomère. En augmentant le degré de substitution, l'adhésion particules/liant est améliorée, ainsi que la conductivité ionique, ce qui a un effet bénéfique sur les performances électrochimiques.[163, 169] Le PAA présente une grande densité en groupe carboxylique, ce qui explique ses bonnes performances, comparables voire supérieures à la CMC.[109, 157] Komaba *et al.* ont montré que les électrodes à base de PAA adhèrent mieux au collecteur de courant et présentent une expansion irréversible plus faible (9 %) que les électrodes à base de PVdF (50 %).[157]

Par ailleurs, d'après Koo *et al.* la combinaison des deux liants, PAA et CMC, est plus performante que chaque liant pris séparément, grâce à une estérification entre les groupes carboxyles du PAA et hydroxyles de la CMC.[158] Dans ces conditions, l'électrode ne subit qu'une expansion de 35 % lors de la 1^{ère} lithiation, avec une irréversibilité de 10 % après délithiation.

3.3.6 Conditions de cyclage

Plusieurs études ont montré que la limitation du potentiel [106, 170] ou de la capacité de décharge [171, 172] améliore la tenue au cyclage. En effet, limiter le

potentiel ou la capacité réduit la lithiation et par conséquent les variations de volume.

Obrovac *et al.* ont mis en évidence la cristallisation du composé $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ lorsque le potentiel atteint 50 mV.[48] Cette cristallisation entraîne une contrainte supplémentaire et une diminution de la capacité. Ainsi, augmenter la limite basse de potentiel de 0 à 0,2 V améliore significativement la tenue au cyclage (de 20 à 400 cycles), cependant la capacité est aussi réduite.[170]

Il en va de même lorsque la capacité de décharge est limitée. Gauthier *et al.* ont atteint environ 650 cycles en limitant le cyclage à 1200 mAh/g.[172] En revanche, à décharge complète, la capacité chute rapidement et atteint 1200 mAh/g au bout de 200 cycles.

3.3.7 Choix de l'électrolyte

Plusieurs études ont montré une amélioration significative de la durée de vie des électrodes avec l'utilisation d'additifs d'électrolytes tels que le carbonate de fluoroéthylène (FEC) [93, 99, 173] ou le carbonate de vinylène (VC) [67, 174]. Ces résultats sont illustrés dans la figure I.20 qui compare la tenue au cyclage pour des électrolytes contenant divers sels de lithium (LiPF_6 , LiFOB et LiBOB), solvants (EC et PC) et additifs (FEC et VC). D'après les observations de Xu *et al.*, l'amélioration de la tenue au cyclage s'accompagne aussi d'une diminution de la fissuration de l'électrode.[173]

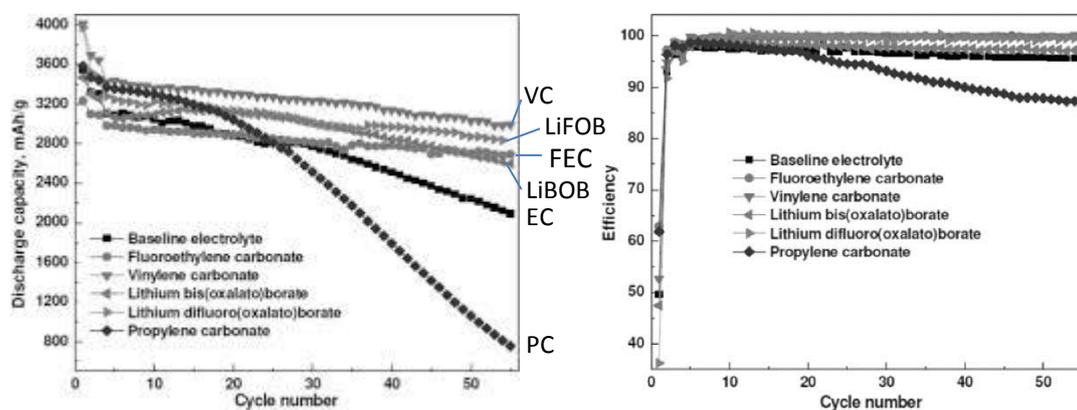


Figure I.20. Tenue au cyclage et efficacité coulombique de films mince de Si avec 1MLiPF_6 dans PC/EC/DMC ou EC/DMC/DEC avec 3 wt% FEC, 5 wt% VC, 5 wt% LiBOB ou 1 wt% LiFOB.[39]

L'amélioration des performances en présence de FEC est attribuée à la formation d'une SEI plus dense et plus uniforme [36, 174] conduisant à un meilleur recouvrement des particules [173]. Néanmoins, contrairement à ce qui est généralement accepté [175], McArthur *et al.* ont mesuré une augmentation de

l'épaisseur de la SEI avec l'utilisation de FEC et VC (de 18 à 30 et 25 nm respectivement).[90] Le FEC favorise la polymérisation lors de la dégradation de l'électrolyte, plutôt que la formation d'espèces lithiées.[36, 39, 97] La présence accrue de polycarbonates créerait une SEI plus flexible et ainsi plus stable.

Cependant, la composition de la SEI en présence de FEC reste un sujet controversé. Certaines études montrent, par exemple, une augmentation de LiF [173], d'autres notent une diminution [39]. Ces désaccords peuvent s'expliquer par le fait que la composition de la SEI semble variable et dépend fortement des conditions et historique de cyclage. Il est aussi possible que la SEI soit réactive à l'air, auquel cas les analyses *ex situ* seraient plus ou moins erronées.[90]

4 Analyses in operando

Une analyse approfondie des processus de dégradation morphologiques des anodes de Si est essentielle pour optimiser leur formulation/architecture. Les analyses *post mortem* (MEB et autres) ne donnent que des informations partielles sur ces processus. De fait, on observe ces dernières années un intérêt croissant sur l'utilisation de techniques *in situ*, notamment la diffraction par rayons X [47], les microscopies électroniques [52, 56], à rayon X [58] ou à force atomique [176]. A noter que, pour l'analyse *in situ*, ces techniques requièrent l'utilisation d'une cellule spéciale voire une préparation particulière de l'électrode qui peuvent s'éloigner des conditions réelles de cyclage. De plus, ces techniques nécessitent souvent un temps d'analyse non négligeable, de quelques minutes à quelques heures [47]. Cette contrainte ne permet qu'une analyse ponctuelle et peut obliger à suspendre le cyclage. Afin de mieux suivre la dégradation des électrodes au cours du cyclage, les techniques d'analyse *in operando* sont donc préférables. Elles permettent en effet d'étudier de façon continue le comportement des électrodes tout au long du cyclage sans perturber leur fonctionnement.

4.1 Émission acoustique (EA)

L'émission acoustique permet de détecter des phénomènes d'endommagement tels que des fuites, la formation de fissures, des frottements ou changements structuraux. Dans les années 1960, cette technique est utilisée pour la détection et la surveillance de défauts (tels que des fissures) dans une large variété de structures (coffret des moteurs de fusées, réservoirs sous pression...).[177-180] La technique s'est ensuite répandue à d'autres domaines tels que la corrosion [181-186] et les matériaux composites [187, 188].

C'est en 1997 que la technique est appliquée pour la première fois à l'analyse de matériaux de batterie. Ozuku *et al.* ont étudié l'activité acoustique produite par la lithiation du matériau de cathode LiMnO_2 . [189] La majorité de l'activité est

concentrée en fin de lithiation, associée à la fracture des particules, et très peu de signaux sont détectés lors de la délithiation. Ozuku a aussi montré que les fractures produisaient des signaux de fréquence très supérieure à 250 kHz, tandis que les signaux dus au dégagement de bulles de gaz se situent autour de 100 kHz.[189]

D'autres matériaux d'électrodes ont par la suite été étudiés tels que le graphite [190-192], NiSb₂ [193], Al [194], Li[CrTi]O₄ [195] et LiCoO₂ [196, 197]. Quelques études ont été effectuées sur la caractérisation d'anodes à base de silicium par EA.[65, 198] Des analyses acoustiques ont aussi été menées sur des anodes pour batteries NiMH de diverses compositions : LaNi₅ [199-201], MgNi [199, 202] et MmNi_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7} [203].

Pour les batteries au lithium, une activité acoustique non négligeable est détectée lors de la formation de la SEI sur le silicium [65], le graphite [192], ou NiSb₂ [193]. Les signaux liés à la SEI sur le silicium, d'après Alias, seraient de forte énergie (~0,7 aJ) avec une fréquence de pic et un temps de montée faible (30-38 kHz et 0,14-0,22 μs respectivement). A l'inverse, les signaux associés à la lithiation/délithiation seraient moins énergétiques, leur fréquence de pic plus élevée (100-125kHz) et leur temps de montée plus long (~0,52 μs). L'analyse par Alias montre aussi que l'activité en délithiation est plus importante qu'en lithiation, et qu'elle augmente lors de la 2^{ème} délithiation.[65] Ces résultats sont toutefois en contradiction avec ceux de Rhodes. L'analyse acoustique de Rhodes présente une activité concentrée sur la 1^{ère} lithiation (cf. fig. I.21a).[204] Les signaux sont associés à des fractures en surface des particules (de diamètre ~130 μm, contre 25 μm dans l'étude d'Alias [65]) et ont des amplitudes très variables.[204] Leur fréquence de pic se situe autour de 300-400 kHz, de plus le spectre de puissance de ces signaux présente aussi une composante fréquentielle autour de 900 kHz.[205] La figure I.21b présente un exemple type, les fréquences proches de 500 et 100 kHz sont considérées comme du bruit superposé au signal.

Sur les électrodes LiCoO₂, les signaux associés aux micro-fractures ont une fréquence de pic autour de 121-160 kHz.[197] Sur LiAl, au-delà du 1^{er} cycle, l'activité est moindre et notamment détectée en tout début de lithiation et délithiation. En plus de la fracturation des particules, l'analyse acoustique sur LiAl a montré que la transition de phase est aussi émissive.[194]

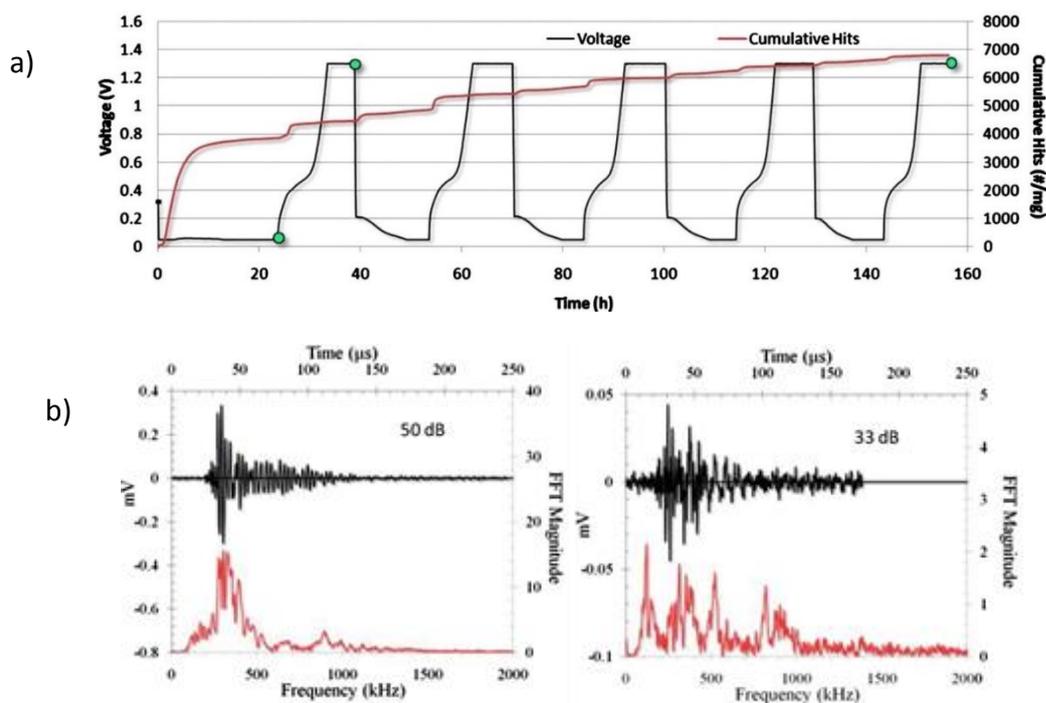


Figure I.21 a) Evolution de l'activité acoustique au cours du cyclage [204] et b) formes d'onde et spectres de puissance de deux signaux associées à la fracture du silicium [205].

4.2 Dilatométrie

Des nombreuses études ont fait état des variations de volume causées par la lithiation, notamment pour des matériaux d'alliage. Diverses techniques peuvent être utilisées afin de mesurer le volume des électrodes de façon ponctuelle, comme la microscopie à force atomique [104], la tomographie à rayon X [59] et la microscopie électronique *in situ* [56, 128, 206]. Ces dernières années, l'application de la dilatométrie aux batteries lithium s'est développée, permettant un suivi continu de l'expansion et contraction des électrodes [207-216]. Quelques études ont été effectuées sur des anodes à base de carbone [210, 214, 215] ou de silicium [207, 208, 209, 213, 216].

L'expansion de nanoparticules de Si encapsulées dans du carbone est beaucoup plus faible comparée aux nanoparticules de Si seules.[209, 213] Pour le silicium encapsulé, le début de l'expansion est retardée grâce à l'espace vide entre la particule de Si et la coque de carbone.[209]

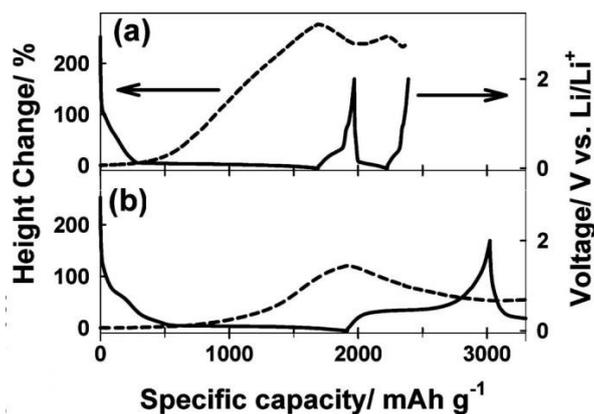


Figure I.22 Variations de volume d'une électrode composite a) Si-C et b) Si-C avec 35 % pds. de nanotubes de carbone.[207]

En 2007, Park *et al.* ont mesuré une expansion plutôt linéaire de 277 % sur du silicium micrométrique (20 μm). [207] Cependant, comme le montre la figure I.22a, lors de la délithiation la contraction de l'électrode n'est que de ~ 50 %, ainsi l'expansion irréversible est très élevée (230 %). Lors du 2^{ème} cycle, les variations de volume sont moins importantes (expansion de 30 %) et plus réversibles. L'enrobage de ces particules par des nanotubes de carbone conduit à une diminution de l'expansion, jusqu'à ~ 120 % pour l'ajout de 35 % pds. de nanotubes de carbone, et une irréversibilité plus faible d'environ 50 % (cf. fig I.22b). L'enrobage du Si avec les nanotubes de C améliore la stabilité mécanique de l'électrode. L'évolution de l'expansion n'est plus linéaire car en début de lithiation, les nanotubes absorbent en partie l'expansion qui augmente faiblement, puis accélère en fin de lithiation. [207]

La non linéarité de l'expansion a aussi été observée par Hwang *et al.* sur des électrodes à base de Si d'environ 0,5 μm . [208] L'expansion mesurée est de 150 %, avec 75 % d'irréversibilité après délithiation. La présence de 10 % de microsphères de polymère dans l'électrode réduit l'expansion à 75 %. L'absorption d'une partie de l'expansion par ces microsphères se traduit par l'apparition d'un ralentissement de l'expansion en milieu de lithiation (cf. fig. I.23).

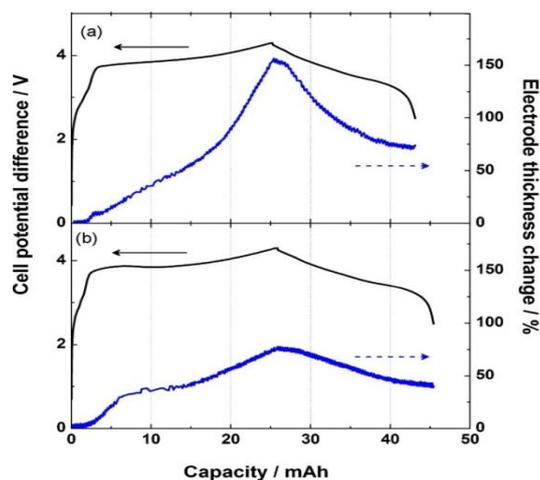


Figure I.23 Variations de volume d'une électrode composite a) à base de Si et b) avec 5% de microsphères de polymère.[208]

Une évolution similaire a été observée par Yu *et al.* en 2015 sur des électrodes composites, avec une expansion de 450 %, supérieure à la valeur théorique.[216] Trois pentes différentes (cf. Fig. 1.24b) ont été identifiées dans l'évolution de l'expansion. Jusqu'à 500 mAh/g, l'expansion est complètement absorbée par la porosité et la pente est très faible. Puis l'expansion accélère de 500 à 2000 mAh/g, et correspond à l'expansion théorique du silicium. En fin de lithiation, l'expansion s'intensifie.

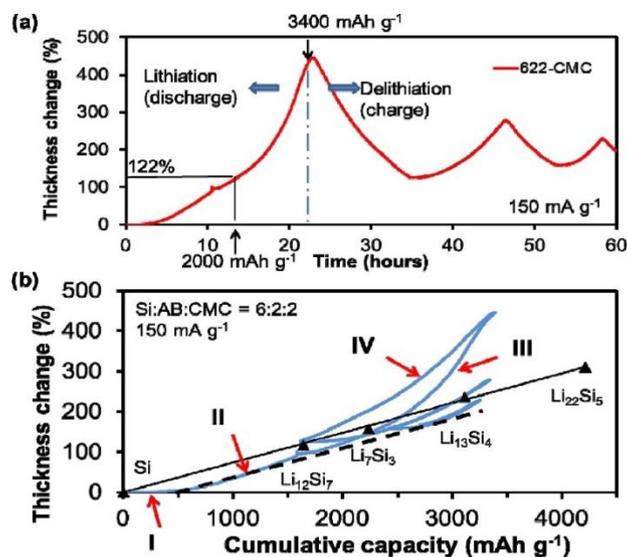


Figure I.24 a) Évolution de l'expansion d'une électrode composite au cours du cyclage, et b) variations de volume en fonction de la capacité.[216]

Conclusion

Malgré les importants efforts de recherche réalisés au cours des dernières années pour améliorer la tenue au cyclage des anodes à base de Si, il n'existe pas encore de batteries Li-ion commerciales incorporant des anodes de Si permettant un gain substantielle en termes de densités d'énergie par rapport aux batteries Li-ion conventionnelles à anode de graphite.

Les processus conduisant à la faible tenue au cyclage des anodes de Si sont connus et sont directement liés aux fortes variations volumiques du Si lors de sa lithiation/délithiation. Cependant, il est essentiel de mieux caractériser ces mécanismes de dégradation morphologique selon les conditions de cyclage et la formulation de l'électrode afin de mieux les maîtriser et ainsi obtenir des anodes de Si plus performantes et commercialement viables.

A ce titre, les techniques d'analyses *in operando* sont idéales puisqu'elles permettent d'étudier les électrodes en cours de cyclage et sans perturber leur fonctionnement. Nous avons donc jugé judicieux d'associer dans cette étude les mesures électrochimiques à l'émission acoustique d'une part, et la dilatométrie d'autre part, pour étudier la décrépitation et les variations volumiques de nos électrodes composites à base de silicium. A ce jour, très peu d'études ont été réalisées dans ce domaine.

Références

1. BP, *Statistical review of world energy*, (2015).
2. U. S. DOE, *Battery Test Manual For Electric Vehicles - revision 3*, (2015).
3. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, *25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries*, *Advanced Materials*, **25** (36), 4966-4985 (2013).
4. S. Werkstetter, (2015), *Ultracapacitor Usage in Wind Turbine Pitch Control Systems*, [Online], Available: www.altenergymag.com, [Accessed: 04/31/2016].
5. M. S. Whittingham, *History, Evolution, and Future Status of Energy Storage*, *Proceedings of the IEEE*, **100** (Special Centennial Issue), 1518-1534 (2012).
6. C. Pillot, *Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials Requirements and Trends*, Avicenne Energy, Presentation 5th Israeli Power Sources Conference, (2015).
7. BU, (2016), *BU-107: Comparison Table of Secondary Batteries*, [Online], Available: Battery University, [Accessed: 04/31/2016].
8. A. Etienne, *Étude de matériaux hydrurables par émission acoustique: Application aux batteries Ni-MH*, Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2013).
9. G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, *Lithium-Air Battery: Promise and Challenges*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (14), 2193-2203 (2010).
10. B. Scrosati and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, *Journal of Power Sources*, **195** (9), 2419-2430 (2010).
11. M. Gauthier, *Electrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances*, Ph.D. thesis, Université de Nantes / Université du Québec, (2013).
12. D. M. Piper, T. Evans, K. Leung, T. Watkins, J. Olson, S. C. Kim, S. S. Han, V. Bhat, K. H. Oh, D. A. Buttry, and S.-H. Lee, *Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries*, *Nat Commun*, **6** (2015).
13. V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, and D. Aurbach, *Exceptional Electrochemical Performance of Si-Nanowires in 1,3-Dioxolane Solutions: A Surface Chemical Investigation*, *Langmuir*, **28** (14), 6175-6184 (2012).
14. R. Zhang, *Advanced gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries*, M.Sc. thesis, Iowa State University, (2013).
15. H. Lundgren, *Electrolyte mass transport in lithium-ion batteries*, Ph.D. thesis, KTH Royal Institute of Technology, (2015).
16. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, *Materials Today*, **18** (5), 252-264 (2015).
17. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density*, *Materials Research Bulletin*, **15** (6), 783-789 (1980).
18. M. Broussely, P. Biensan, and B. Simon, *Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries*, *Electrochimica Acta*, **45** (1-2), 3-22 (1999).
19. M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu, and C. Wang, *Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries*, *ACS Nano*, **7** (1), 760-767 (2013).

Références

20. J. Tu, X. B. Zhao, G. S. Cao, D. G. Zhuang, T. J. Zhu, and J. P. Tu, *Enhanced cycling stability of LiMn₂O₄ by surface modification with melting impregnation method*, *Electrochimica Acta*, **51** (28), 6456-6462 (2006).
21. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **119-121** 171-174 (2003).
22. I. Bloom, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, J. P. Christophersen, R. B. Wright, C. D. Ho, J. R. Belt, and C. G. Motloch, *Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells*, *Journal of Power Sources*, **124** (2), 538-550 (2003).
23. L. Croguennec and M. R. Palacin, *Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (9), 3140-3156 (2015).
24. M. Armand, M. Gauthier, J. F. Magnan, and N. Ravet. Google Patents, 2010.
25. Y.-Y. Hu, Z. Liu, K.-W. Nam, O. J. Borkiewicz, J. Cheng, X. Hua, M. T. Dunstan, X. Yu, K. M. Wiaderek, L.-S. Du, K. W. Chapman, P. J. Chupas, X.-Q. Yang, and C. P. Grey, *Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes*, *Nat Mater*, **12** (12), 1130-1136 (2013).
26. Z. Zhang, Z. Zhang, K. Zhang, X. Yang, and Q. Li, *Improvement of electrochemical performance of rechargeable lithium-selenium batteries by inserting a free-standing carbon interlayer*, *RSC Advances*, **4** (30), 15489-15492 (2014).
27. Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, and Y. Cui, *Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries*, *Nature communications*, **4** 1331 (2013).
28. M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, *Chemical Reviews*, **104** (10), 4271-4302 (2004).
29. C. de las Casas and W. Li, *A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material*, *Journal of Power Sources*, **208** 74-85 (2012).
30. B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele, *Carbon nanotubes for lithium ion batteries*, *Energy & Environmental Science*, **2** (6), 638-654 (2009).
31. E. R. P. Buiel, *Lithium insertion in hard carbon anode materials for lithium-ion batteries.*, Ph.D. thesis, Dalhousie University, (1998).
32. J. Danet, *Les alliages Li_xSi : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium*, Ph.D. thesis, Université de Nantes, (2011).
33. J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, *Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions*, *Advanced Materials*, **22** (35), E170-E192 (2010).
34. A. N. Dey, *Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes*, *Journal of The Electrochemical Society*, **118** (10), 1547-1549 (1971).
35. D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J. C. Jumas, and J. M. Tarascon, *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries*, *Journal of Materials Chemistry*, **17** (36), 3759-3772 (2007).
36. V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, and D. Aurbach, *Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes*, *Langmuir*, **28** (1), 965-976 (2012).
37. Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, and J.-K. Park, *SEI Layer Formation on Amorphous Si Thin Electrode during Precycling*, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (6), A515-A519 (2007).

Références

38. K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb, and K. J. Stevenson, *Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (37), 19737-19747 (2012).
39. S. Dalavi, P. Guduru, and B. L. Lucht, *Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes*, *Journal of The Electrochemical Society*, **159** (5), A642-A646 (2012).
40. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, and H. Cohen, *A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures*, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (12), 3809-3820 (1996).
41. R. Imhof and P. Novák, *Degradation of mixed carbonate electrolytes on Li ion battery graphite electrode*, *Proceeding of Electrochemical Society*, **97** (18), 313-323 (1997).
42. E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito, A. Montani, S. Franger, and S. J. S. Larbi, *Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16** (32), 17142-17153 (2014).
43. C. J. Wen and R. A. Huggins, *Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system*, *Journal of Solid State Chemistry*, **37** (3), 271-278 (1981).
44. R. A. Sharma and R. N. Seefurth, *Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System*, *Journal of The Electrochemical Society*, **123** (12), 1763-1768 (1976).
45. S. C. Lai, *Solid lithium-silicon electrode*, *J. Electrochem. Soc.*, **123** 1196-1197 (1976).
46. P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N. J. Dudney, and Y.-M. Chiang, *Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage*, *Acta Materialia*, **51** (4), 1103-1113 (2003).
47. J. Li and J. R. Dahn, *An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si*, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (3), A156-A161 (2007).
48. M. N. Obrovac and L. Christensen, *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (5), A93-A96 (2004).
49. M. N. Obrovac and L. J. Krause, *Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder*, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2), A103-A108 (2007).
50. H. Wu and Y. Cui, *Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries*, *Nano Today*, **7** (5), 414-429 (2012).
51. X. H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L. Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W. T. Liang, J. W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J. P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S. X. Mao, Z. Z. Ye, S. Zhang, and J. Y. Huang, *Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires during Lithiation*, *Nano Letters*, **11** (8), 3312-3318 (2011).
52. X. H. Liu, J. W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S. A. Dayeh, A. V. Davydov, S. X. Mao, S. T. Picraux, S. Zhang, J. Li, T. Zhu, and J. Y. Huang, *In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon*, *Nat Nano*, **7** (11), 749-756 (2012).
53. E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J.-F. Colin, and S. J. Si Larbi, *Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy*, *Journal of Materials Chemistry A*, **1** (16), 4956-4965 (2013).
54. J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C. T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao, and T. Zhu, *Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon*, *Nano Letters*, **13** (2), 709-715 (2013).
55. M. Gu, Y. Li, X. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, J. Liu, and C. Wang, *In Situ TEM Study of Lithiation Behavior of Silicon Nanoparticles Attached to and Embedded in a Carbon Matrix*, *ACS Nano*, **6** (9), 8439-8447 (2012).

Références

56. J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and D. Larcher, *In Situ Observation and Long-Term Reactivity of Si/C/CMC Composites Electrodes for Li-Ion Batteries*, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (6), A750-A759 (2011).
57. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, *Nat Nano*, **3** (1), 31-35 (2008).
58. S.-C. Chao, Y.-F. Song, C.-C. Wang, H.-S. Sheu, H.-C. Wu, and N.-L. Wu, *Study on Microstructural Deformation of Working Sn and SnSb Anode Particles for Li-Ion Batteries by in Situ Transmission X-ray Microscopy*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (44), 22040-22047 (2011).
59. M. Ebner, F. Marone, M. Stambanoni, and V. Wood, *Visualization and Quantification of Electrochemical and Mechanical Degradation in Li Ion Batteries*, *Science*, **342** (6159), 716-720 (2013).
60. M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres*, *Nano Letters*, **13** (2), 758-764 (2013).
61. W.-J. Zhang, *Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **196** (3), 877-885 (2011).
62. F. Ozanam and M. Rosso, *Silicon as anode material for Li-ion batteries*, *Materials Science and Engineering: B*, (2016).
63. L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui, *Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes*, *Nano Letters*, **9** (1), 491-495 (2009).
64. J. Choi, K. Kim, J. Jeong, K. Y. Cho, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, *Highly Adhesive and Soluble Copolyimide Binder: Improving the Long-Term Cycle Life of Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7** (27), 14851-14858 (2015).
65. M. Alias, *Composés à base de silicium ultra-divisé pour électrodes négatives d'accumulateur lithium ion*, Ph.D. thesis, Université de Nantes, (2008).
66. T. Kim, S. Park, and S. M. Oh, *Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO₂ Electrode*, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (12), A1112-A1117 (2007).
67. N. Ding, J. Xu, Y. Yao, G. Wegner, I. Lieberwirth, and C. Chen, *Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **192** (2), 644-651 (2009).
68. D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, and D. Guyomard, *Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12** (11), A215-A218 (2009).
69. M. K. Y. Chan, C. Wolverton, and J. P. Greeley, *First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon*, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (35), 14362-14374 (2012).
70. X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation*, *ACS Nano*, **6** (2), 1522-1531 (2012).
71. M. T. McDowell, I. Ryu, S. W. Lee, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy*, *Adv. Mater.*, **24** (45), 6034-6041 (2012).
72. S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix, and Y. Cui, *Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **109** (11), 4080-4085 (2012).

Références

73. A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagacé, P. Hovington, A. Vijn, and K. Zaghbi, *SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **196** (13), 5667-5673 (2011).
74. X. Wang, F. Fan, J. Wang, H. Wang, S. Tao, A. Yang, Y. Liu, H. Beng Chew, S. X. Mao, T. Zhu, and S. Xia, *High damage tolerance of electrochemically lithiated silicon*, *Nat Commun*, **6**, 8417 (2015).
75. H. Ghassemi, M. Au, N. Chen, P. A. Heiden, and R. S. Yassar, *In Situ Electrochemical Lithiation/Delithiation Observation of Individual Amorphous Si Nanorods*, *ACS Nano*, **5** (10), 7805 (2011).
76. I. Ryu, J. W. Choi, Y. Cui, and W. D. Nix, *Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes*, *J. Mech. Phys. Solids*, **59** (9), 1717 (2011).
77. P. Hovington, M. Dontigny, A. Guerfi, J. Trottier, M. Lagacé, A. Mauger, C. M. Julien, and K. Zaghbi, *In situ Scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **248** (0), 457-464 (2014).
78. S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, and J.-M. Tarascon, *Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem*, *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2), A158-A163 (2008).
79. H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang, and L. Chen, *Studies on Capacity Loss and Capacity Fading of Nanosized SnSb Alloy Anode for Li-Ion Batteries*, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (8), A915-A922 (2001).
80. Q. Yun, X. Qin, W. Lv, Y.-B. He, B. Li, F. Kang, and Q.-H. Yang, *“Concrete” inspired construction of a silicon/carbon hybrid electrode for high performance lithium ion battery*, *Carbon*, **93** 59-67 (2015).
81. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, *Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (10), A306-A309 (2004).
82. T. Li, J.-Y. Yang, S.-G. Lu, H. Wang, and H.-Y. Ding, *Failure mechanism of bulk silicon anode electrodes for lithium-ion batteries*, *Rare Metals*, **32** (3), 299-304 (2013).
83. F. Tariq, V. Yufit, D. S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freedman, G. Offer, E. Peled, P. D. Lee, D. Golodnitsky, and N. Brandon, *In-Operando X-ray Tomography Study of Lithiation Induced Delamination of Si Based Anodes for Lithium-Ion Batteries*, *ECS Electrochemistry Letters*, **3** (7), A76-A78 (2014).
84. H. S. Yang, S.-H. Kim, A. G. Kannan, S. K. Kim, C. Park, and D.-W. Kim, *Performance Enhancement of Silicon Alloy-Based Anodes Using Thermally Treated Poly(amide imide) as a Polymer Binder for High Performance Lithium-Ion Batteries*, *Langmuir*, **32** (13), 3300-3307 (2016).
85. J. Li, A. K. Dozier, Y. Li, F. Yang, and Y.-T. Cheng, *Crack Pattern Formation in Thin Film Lithium-Ion Battery Electrodes*, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (6), A689-A694 (2011).
86. S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao, and H. K. Liu, *Novel nano-silicon/polypyrrole composites for lithium storage*, *Electrochemistry Communications*, **9** (5), 941-946 (2007).
87. C. Hwang, S. Joo, N.-R. Kang, U. Lee, T.-H. Kim, Y. Jeon, J. Kim, Y.-J. Kim, J.-Y. Kim, S.-K. Kwak, and H.-K. Song, *Breathing silicon anodes for durable high-power operations*, *Scientific Reports*, **5** 14433 (2015).
88. C. C. Nguyen, T. Yoon, D. M. Seo, P. Guduru, and B. L. Lucht, *Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (19), 12211-12220 (2016).

Références

89. P. Verma, P. Maire, and P. Novák, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*, *Electrochimica Acta*, **55** (22), 6332-6341 (2010).
90. M. A. McArthur, S. Trussler, and J. R. Dahn, *In Situ Investigations of SEI Layer Growth on Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries Using Spectroscopic Ellipsometry*, *Journal of The Electrochemical Society*, **159** (3), A198-A207 (2012).
91. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, and Y. Cui, *Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control*, *Nat Nano*, **7** (5), 310-315 (2012).
92. M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, and B. L. Lucht, *Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (3), 1257-1267 (2013).
93. N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, and S. S. Kim, *Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode*, *J. Power Sources*, **161** 1254 (2006).
94. M. Winter, *The solid electrolyte interphase - the most important and the least understood solid interphase in rechargeable batteries*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **223** (10) 1395–1406 (2009).
95. Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, and D. Guyomard, *The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries*, *Journal of Materials Chemistry*, **21** (17), 6201-6208 (2011).
96. D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, and B. Lestriez, *New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method*, *Journal of Power Sources*, **220** (0), 180-184 (2012).
97. N. Delpuech, N. Dupré, D. Mazouzi, J. Gaubicher, P. Moreau, J. S. Bridel, D. Guyomard, and B. Lestriez, *Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell*, *Electrochemistry Communications*, **33** 72-75 (2013).
98. J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, *High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (9), A198-A201 (2003).
99. E. Markevich, K. Fridman, R. Sharabi, R. Elazari, G. Salitra, H. E. Gottlieb, G. Gershinshy, A. Garsuch, G. Semrau, M. A. Schmidt, and D. Aurbach, *Amorphous Columnar Silicon Anodes for Advanced High Voltage Lithium Ion Full Cells: Dominant Factors Governing Cycling Performance*, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (10), A1824-A1833 (2013).
100. A.-H. Zinn, S. Borhani-Haghighi, E. Ventosa, J. Pftzing-Micklich, N. Wiczorek, W. Schuhmann, and A. Ludwig, *Mechanical properties of SiLix thin films at different stages of electrochemical Li insertion*, *physica status solidi (a)*, **211** (11), 2650-2656 (2014).
101. V. A. Sethuraman, K. Kowolik, and V. Srinivasan, *Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, **196** (1), 393-398 (2011).
102. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, and T. Takamura, *A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life*, *Journal of Power Sources*, **136** (2), 303-306 (2004).
103. S. P. V. Nadimpalli, V. A. Sethuraman, S. Dalavi, B. Lucht, M. J. Chon, V. B. Shenoy, and P. R. Guduru, *Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer*

Références

- formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, **215** 145-151 (2012).
104. L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, and J. R. Dahn, *Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM*, Journal of The Electrochemical Society, **150** (11), A1457-A1464 (2003).
 105. T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon*, Journal of The Electrochemical Society, **151** (6), A838-A842 (2004).
 106. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, and Y. Liang, *A High Capacity Nano Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries*, Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (11), 547-549 (1999).
 107. I. Sandu, P. Moreau, D. Guyomard, T. Brousse, and L. Roué, *Synthesis of nanosized Si particles via a mechanochemical solid-liquid reaction and application in Li-ion batteries*, Solid State Ionics, **178** (21-22), 1297-1303 (2007).
 108. H. Kim, M. Seo, M. H. Park, and J. Cho, *A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries*, Angew. Chem., Int. Ed., **49** 2146 (2010).
 109. C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider, and J. Janek, *Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders*, ACS Applied Materials & Interfaces, **5** (15), 7299-7307 (2013).
 110. F. Wang, L. Wu, B. Key, X.-Q. Yang, C. P. Grey, Y. Zhu, and J. Graetz, *Electrochemical Reaction of Lithium with Nanostructured Silicon Anodes: A Study by In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Electron Energy-Loss Spectroscopy*, Advanced Energy Materials, **3** (10), 1324-1331 (2013).
 111. N. Liu, L. Hu, M. T. McDowell, A. Jackson, and Y. Cui, *Prelithiated Silicon Nanowires as an Anode for Lithium Ion Batteries*, ACS Nano, **5** (8), 6487-6493 (2011).
 112. J.-K. Yoo, J. Kim, Y. S. Jung, and K. Kang, *Scalable Fabrication of Silicon Nanotubes and their Application to Energy Storage*, Advanced Materials, **24** (40), 5452-5456 (2012).
 113. U. Kim, I. Kim, Y. Park, K.-Y. Lee, S.-Y. Yim, J.-G. Park, H.-G. Ahn, S.-H. Park, and H.-J. Choi, *Synthesis of Si Nanosheets by a Chemical Vapor Deposition Process and Their Blue Emissions*, ACS Nano, **5** (3), 2176-2181 (2011).
 114. Z. Lu, J. Zhu, D. Sim, W. Zhou, W. Shi, H. H. Hng, and Q. Yan, *Synthesis of Ultrathin Silicon Nanosheets by Using Graphene Oxide as Template*, Chemistry of Materials, **23** (24), 5293-5295 (2011).
 115. W.-S. Kim, Y. Hwa, J.-H. Shin, M. Yang, H.-J. Sohn, and S.-H. Hong, *Scalable synthesis of silicon nanosheets from sand as an anode for Li-ion batteries*, Nanoscale, **6** (8), 4297-4302 (2014).
 116. J. Ryu, D. Hong, S. Choi, and S. Park, *Synthesis of Ultrathin Si Nanosheets from Natural Clays for Lithium-Ion Battery Anodes*, ACS Nano, **10** (2), 2843-2851 (2016).
 117. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, and Y. Cui, *Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life*, Nano Letters, **11** (7), 2949-2954 (2011).
 118. W. Zhou, T. Jiang, H. Zhou, Y. Wang, J. Fang, and M. S. Whittingham, *The nanostructure of the Si-Al eutectic and its use in lithium batteries*, MRS Commun, **3** (03), 119-121 (2013).
 119. T. Langer, S. Dupke, H. Trill, S. Passerini, H. Eckert, R. Pöttgen, and M. Winter, *Electrochemical Lithiation of Silicon Clathrate-II*, Journal of The Electrochemical Society, **159** (8), A1318-A1322 (2012).
 120. J. Yang and S. T. John, *Silicon clathrates as anode materials for lithium ion batteries?*, Journal of Materials Chemistry A, **1** (26), 7782-7789 (2013).

Références

121. Y. Li, R. Raghavan, N. A. Wagner, S. K. Davidowski, L. Baggetto, R. Zhao, Q. Cheng, J. L. Yarger, G. M. Veith, C. Ellis-Terrell, M. A. Miller, K. S. Chan, and C. K. Chan, *Type I Clathrates as Novel Silicon Anodes: An Electrochemical and Structural Investigation*, *Advanced Science*, **2** (6), n/a-n/a (2015).
122. J. R. Szczech and S. Jin, *Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes*, *Energy & Environmental Science*, **4** (1), 56-72 (2011).
123. V. L. Chevrier, L. Liu, D. B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L. J. Krause, L. D. Jensen, E. Figgemeier, and K. W. Eberman, *Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes*, *Journal of The Electrochemical Society*, **161** (5), A783-A791 (2014).
124. Y. Zhao, X. Liu, H. Li, T. Zhai, and H. Zhou, *Hierarchical micro/nano porous silicon Li-ion battery anodes*, *Chemical Communications*, **48** (42), 5079-5081 (2012).
125. H. Kim and J. Cho, *Superior Lithium Electroactive Mesoporous Si@Carbon Core-Shell Nanowires for Lithium Battery Anode Material*, *Nano Lett.*, **8** (11), 3688-3691 (2008).
126. J.-I. Lee, J.-H. Park, S.-Y. Lee, and S. Park, *Surface engineering of sponge-like silicon particles for high-performance lithium-ion battery anodes*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (19), 7045-7049 (2013).
127. B. Wang, X. Li, X. Zhang, B. Luo, Y. Zhang, and L. Zhi, *Contact-Engineered and Void-Involved Silicon/Carbon Nanohybrids as Lithium-Ion-Battery Anodes*, *Advanced Materials*, **25** (26), 3560-3565 (2013).
128. D. M. Piper, T. A. Yersak, S.-B. Son, S. C. Kim, C. S. Kang, K. H. Oh, C. Ban, A. C. Dillon, and S.-H. Lee, *Conformal Coatings of Cyclized-PAN for Mechanically Resilient Si nano-Composite Anodes*, *Advanced Energy Materials*, **3** (6), 697-702 (2013).
129. N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, and Y. Cui, *A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes*, *Nano Letters*, **12** (6), 3315-3321 (2012).
130. S. Chen, M. L. Gordin, R. Yi, G. Howlett, H. Sohn, and D. Wang, *Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14** (37), 12741-12745 (2012).
131. Z. Lu, N. Liu, H.-W. Lee, J. Zhao, W. Li, Y. Li, and Y. Cui, *Nonfilling Carbon Coating of Porous Silicon Micrometer-Sized Particles for High-Performance Lithium Battery Anodes*, *ACS Nano*, **9** (3), 2540-2547 (2015).
132. Y. Li, K. Yan, H.-W. Lee, Z. Lu, N. Liu, and Y. Cui, *Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes*, *Nature Energy*, **1** 15029 (2016).
133. N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao, and Y. Cui, *A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes*, *Nat Nano*, **9** (3), 187-192 (2014).
134. A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, *The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems*, *Journal of Power Sources*, **119-121** 95-100 (2003).
135. I. s. Kim, P. N. Kumta, and G. E. Blomgren, *Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-Ion Batteries*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (11), 493-496 (2000).
136. I.-s. Kim, G. E. Blomgren, and P. N. Kumta, *Nanostructured Si/TiB₂ Composite Anodes for Li-Ion Batteries*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (8), A157-A161 (2003).
137. M. A. Al-Maghrabi, J. Suzuki, R. J. Sanderson, V. L. Chevrier, R. A. Dunlap, and J. R. Dahn, *Combinatorial Studies of Si_{1-x}O_x as a Potential Negative Electrode Material*

Références

- for Li-Ion Battery Applications*, Journal of The Electrochemical Society, **160** (9), A1587-A1593 (2013).
138. W.-R. Liu, N.-L. Wu, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, C. Korepp, J. O. Besenhard, and M. Winter, *Synthesis and Characterization of Nanoporous NiSi-Si Composite Anode for Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, **154** (2), A97-A102 (2007).
139. Z. P. Guo, J. Z. Wang, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, **146** (1–2), 448-451 (2005).
140. G. A. Roberts, E. J. Cairns, and J. A. Reimer, *Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, **110** (2), 424-429 (2002).
141. J. Wolfenstine, *CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, **124** (1), 241-245 (2003).
142. T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, and J. R. Dahn, *A Comparison of the Reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn Binary Systems with L3i*, Journal of The Electrochemical Society, **153** (2), A282-A287 (2006).
143. M. Tillard, C. Belin, L. Spina, and Y. Z. Jia, *Phase stabilities, electronic and electrochemical properties of compounds in the LiAlSi system*, Solid State Sciences, **7** (9), 1125-1134 (2005).
144. Y. He, Y. Liu, R. Ma, M. Gao, and H. Pan, *Synthesis temperature dependence of the structural and electrochemical properties of Mg₂Si anodic materials prepared via a hydrogen-driven chemical reaction*, Ionics, **21** (9), 2439-2445 (2015).
145. A. M. Wilson and J. R. Dahn, *Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon*, Journal of The Electrochemical Society, **142** (2), 326-332 (1995).
146. A. Timmons, A. D. W. Todd, S. D. Mead, G. H. Carey, R. J. Sanderson, R. E. Mar, and J. R. Dahn, *Studies of Si_{1-x}C_x Electrode Materials Prepared by High-Energy Mechanical Milling and Combinatorial Sputter Deposition*, Journal of The Electrochemical Society, **154** (9), A865-A874 (2007).
147. J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J. Y. Xie, and Z. S. Wen *Si/C Composites for High Capacity Lithium Storage Materials*, Electrochemical and Solid-State Letters, **6** (8), A154-A156 (2003).
148. H.-C. Shin, J. A. Corno, J. L. Gole, and M. Liu, *Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources, **139** (1–2), 314-320 (2005).
149. J. S. Kim, W. Choi, K. Y. Cho, D. Byun, J. Lim, and J. K. Lee, *Effect of polyimide binder on electrochemical characteristics of surface-modified silicon anode for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, **244** (0), 521-526 (2013).
150. T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, and H. Kato, *Bulk-Nanoporous-Silicon Negative Electrode with Extremely High Cyclability for Lithium-Ion Batteries Prepared Using a Top-Down Process*, Nano Letters, 4505-4510 (2014).
151. J. S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and D. Larcher, *Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries*, Chemistry of Materials, **22** (3), 1229-1241 (2010).
152. W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, and N.-L. Wu, *Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive*, Journal of Power Sources, **140** (1), 139-144 (2005).
153. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, *Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid*, ACS Applied Materials & Interfaces, **2** (11), 3004-3010 (2010).

Références

154. J. Li, R. B. Lewis, and J. R. Dahn, *Sodium Carboxymethyl Cellulose: A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** (2), A17-A20 (2007).
155. W.-R. Liu, M.-H. Yang, H.-C. Wu, S. M. Chiao, and N.-L. Wu, *Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (2), A100-A103 (2005).
156. Z. Chen, L. Christensen, and J. R. Dahn, *Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers*, *Electrochemistry Communications*, **5** (11), 919-923 (2003).
157. S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, and T. Miura, *Comparative Study of Sodium Polyacrylate and Poly(vinylidene fluoride) as Binders for High Capacity Si-Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (1), 1380-1389 (2012).
158. B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, and J. Cho, *A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries*, *Angewandte Chemie International Edition*, **51** (35), 8762-8767 (2012).
159. N. M. Antonova, *The mechanical properties of a composite coating with a polymer matrix based on sodium carboxymethylcellulose and aluminum powder*, *Russ. J. Non-ferrous Metals*, **50** (4), 419-423 (2009).
160. B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, and D. Guyomard, *On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, **9** (12), 2801-2806 (2007).
161. X.-D. Fan, Y.-L. Hsieh, J. M. Krochta, and M. J. Kurth, *Study on molecular interaction behavior, and thermal and mechanical properties of polyacrylic acid and lactose blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, **82** (8), 1921-1927 (2001).
162. Z. H. Liu, P. Maréchal, and R. Jérôme, *Blends of poly(vinylidene fluoride) with polyamide 6: interfacial adhesion, morphology and mechanical properties*, *Polymer*, **39** (10), 1779-1785 (1998).
163. B.-R. Lee and E.-S. Oh, *Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on Li₄Ti₅O₁₂ Anodic Performance*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (9), 4404-4409 (2013).
164. C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, and Z. Bao, *Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries*, *Nat Chem*, **5** (12), 1042-1048 (2013).
165. T.-w. Kwon, Y. K. Jeong, I. Lee, T.-S. Kim, J. W. Choi, and A. Coskun, *Systematic Molecular-Level Design of Binders Incorporating Meldrum's Acid for Silicon Anodes in Lithium Rechargeable Batteries*, *Advanced Materials*, **26** (47), 7979-7985 (2014).
166. C. Real Hernandez, Z. Karkar, D. Guyomard, B. Lestriez, and L. Roué, *A film maturation process for improving the cycle life of Si-based anodes for Li-ion batteries*, *Electrochemistry Communications*, **61** 102-105 (2015).
167. A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel, and L. Roué, *Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries*, *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (6), A1020-A1026 (2016).
168. M. Cerbelaud, B. Lestriez, D. Guyomard, A. Videcoq, and R. Ferrando, *Brownian Dynamics Simulations of Colloidal Suspensions Containing Polymers as Precursors of Composite Electrodes for Lithium Batteries*, *Langmuir*, **28** (29), 10713-10724 (2012).
169. N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, and M. Winter, *Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11** (5), A76-A80 (2008).

Références

170. H. Jung, M. Park, Y. G. Yoon, G. B. Kim, and S. K. Joo, *Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries*, J. Power Sources, **115** (2), 346 (2003).
171. S. Rousselot, M. Gauthier, D. Mazouzi, B. Lestriez, D. Guyomard, and L. Roué, *Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, **202** (0), 262-268 (2012).
172. M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, and L. Roué, *A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries*, Energy & Environmental Science, **6** (7), 2145-2155 (2013).
173. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, and T. Gustafsson, *Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive*, Chemistry of Materials, **27** (7), 2591-2599 (2015).
174. L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, and F. Le Cras, *Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive*, Solid State Ionics, **215** (0), 36-44 (2012).
175. M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, *Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries*, Chemical Reviews, **114** (23), 11444-11502 (2014).
176. L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, and J. R. Dahn, *Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys*, Electrochemical and Solid-State Letters, **4** (9), A137-A140 (2001).
177. D. R. James and S. H. Carpenter, *Relationship between Acoustic Emission and Dislocation Kinetics in Crystalline Solids*, Journal of Applied Physics, **42** (12), 4685-4697 (1971).
178. P. H. Hutton, R. J. Kurtz, and R. A. Pappas, *Acoustic emission monitoring of ZB-1 intermediate scale vessel test*, Nuclear Engineering and Design, **84** (2), 171-178 (1985).
179. T. F. Drouillard, *A history of acoustic emission*, Journal of acoustic emission, **14** 1-34 (1996).
180. A. Nair and C. S. Cai, *Acoustic emission monitoring of bridges: Review and case studies*, Engineering Structures, **32** (6), 1704-1714 (2010).
181. S. Yuyama and T. Kishi, *AE analysis during corrosion, stress corrosion cracking and corrosion fatigue processes*, J. Acoust. Emiss., **2** (1983).
182. A. Proust, H. Mazille, P. Fleischmann, and R. Rothea, *Charaterization by AE technique of emissive phenomena during stress corrosion cracking of stainless steel*, Journal of Acoustic Emission, 229-240 (2001).
183. F. Bellenger, H. Mazille, and H. Idrissi, *Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys exfoliation corrosion*, NDT & E International, **35** (6), 385-392 (2002).
184. C. Jomdecha, A. Prateepasen, and P. Kaewtrakulpong, *Study on source location using an acoustic emission system for various corrosion types*, NDT & E International, **40** (8), 584-593 (2007).
185. S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, and H. Idrissi, *Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique*, Measurement Science and Technology, **19** (11), 115702 (2008).
186. H. Nahali, *Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na₃PO₄ contre la corrosion des armatures du béton: Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion*, Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2015).

Références

187. A. Marec, *Contrôle de santé des matériaux hétérogènes par émission acoustique et acoustique non linéaire: discrimination des mécanismes d'endommagement et estimation de la durée de vie restante* Ph.D. thesis, Université du Maine, (2008).
188. A. Sibil, *Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique.* , Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2011).
189. T. Ohzuku, H. Tomura, and K. Sawai, *Monitoring of Particle Fracture by Acoustic Emission during Charge and Discharge of Li/MnO₂ Cells*, Journal of The Electrochemical Society, **144** (10), 3496-3500 (1997).
190. T. Matsuo, M. Uchida, and H. Cho, *Development of Acoustic Emission Clustering Method to Detect Degradation of Lithium Ion Batteries*, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, **5** (12), 678-689 (2011).
191. N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, and P.-X. Thivel, *Study of Solid Electrolyte Interface Formation and Lithium Intercalation in Li-Ion Batteries by Acoustic Emission*, Journal of The Electrochemical Society, **159** (1), A18-A25 (2012).
192. N. Kircheva, P.-X. Thivel, S. Genies, D. Brun-Buisson, and Y. Bultel, *Study of SEI Formation in Li-Ion Batteries by Acoustic Emission Technique*, ECS Transactions, **35** (14), 19-26 (2011).
193. C. Villevieille, M. Boinet, and L. Monconduit, *Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission*, Electrochemistry Communications, **12** (10), 1336-1339 (2010).
194. N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, and P. X. Thivel, *Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell*, Electrochimica Acta, **88** (0), 488-494 (2013).
195. T. Ohzuku, K. Tatsumi, N. Matoba, and K. Sawai, *Electrochemistry and Structural Chemistry of Li [CrTi] O₄ (Fd3m) in Nonaqueous Lithium Cells*, Journal of The Electrochemical Society, **147** (10), 3592-3597 (2000).
196. S. Komagata, N. Kuwata, R. Baskaran, J. Kawamura, K. Sato, and J. Mizusaki, *Detection of Degradation of Lithium-Ion Batteries with Acoustic Emission Technique*, ECS Transactions, **25** (33), 163-167 (2010).
197. C.-Y. Choe, W.-S. Jung, and J.-W. Byeon, *Damage Evaluation in Lithium Cobalt Oxide/Carbon Electrodes of Secondary Battery by Acoustic Emission Monitoring*, MATERIALS TRANSACTIONS, **56** (2), 269-273 (2015).
198. K. J. Rhodes, *Acoustic Emission and X-Ray Diffraction Techniques for the In Situ Study of Electrochemical Energy Storage Materials*, Doctor of Philosophy, University of Tennessee, (2011).
199. S. Didier-Laurent, H. Idrissi, and L. Roué, *In-situ study of the cracking of metal hydride electrodes by acoustic emission technique*, Journal of Power Sources, **179** (1), 412-416 (2008).
200. A. Etienneble, H. Idrissi, and L. Roué, *On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission*, Journal of Power Sources, **196** (11), 5168-5173 (2011).
201. A. Etienneble, P. Bernard, H. Idrissi, and L. Roué, *New insights into the pulverization of LaNi₅-based alloys with different Co contents from electrochemical acoustic emission measurements*, Electrochimica Acta, **186** 112-116 (2015).
202. A. Etienneble, H. Idrissi, and L. Roué, *Effect of Ti and Al on the pulverization resistance of MgNi-based metal hydride electrodes evaluated by acoustic emission*, International Journal of Hydrogen Energy, **38** (2), 1136-1144 (2013).
203. H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, and C. Iwakura, *In Situ Monitoring of Hydrogen Storage Alloy Negative Electrode during Charging by an Acoustic Emission Technique*, Electrochemical and Solid-State Letters, **9** (11), A504-A506 (2006).

Références

204. K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, and C. Daniel, *Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission*, Journal of The Electrochemical Society, **157** (12), A1354-A1360 (2010).
205. K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C. M. Parish, N. Dudney, and C. Daniel, *Novel cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries*, Review of Scientific Instruments, **82** (7), - (2011).
206. D. M. Piper, J. H. Woo, S. B. Son, S. C. Kim, K. H. Oh, and S. H. Lee, *Hierarchical Porous Framework of Si-Based Electrodes for Minimal Volumetric Expansion*, Advanced Materials, **26** (21), 3520-3525 (2014).
207. S. Park, T. Kim, and S. M. Oh, *Electrochemical Dilatometry Study on Si-Embedded Carbon Nanotube Powder Electrodes*, Electrochemical and Solid-State Letters, **10** (6), A142-A145 (2007).
208. S. S. Hwang, C. G. Cho, and H. Kim, *Polymer microsphere embedded Si/graphite composite anode material for lithium rechargeable battery*, Electrochimica Acta, **55** (9), 3236-3239 (2010).
209. Y. Park, N.-S. Choi, S. Park, S. H. Woo, S. Sim, B. Y. Jang, S. M. Oh, S. Park, J. Cho, and K. T. Lee, *Si-Encapsulating Hollow Carbon Electrodes via Electroless Etching for Lithium-Ion Batteries*, Advanced Energy Materials, **3** (2), 206-212 (2013).
210. M. M. Hantel, R. Nesper, A. Wokaun, and R. Kötz, *In-situ XRD and dilatometry investigation of the formation of pillared graphene via electrochemical activation of partially reduced graphite oxide*, Electrochimica Acta, **134** 459-470 (2014).
211. P. Reibisch, *Low-Dimensional Compounds and Composites for Lithium Exchange as well as for Electronic and for Ionic Conductivity Enhancements*, Ph.D. thesis, ETH Zurich, (2014).
212. M. N. Abdelmalak, *MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials and its Application as Electrodes for Li-ion Batteries* Ph.D. thesis, Drexel University, (2014).
213. X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, and H. Gao, *Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery*, Advanced Functional Materials, **25** (9), 1426-1433 (2015).
214. M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J. V. Persson, and M. A. Danzer, *Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, **317** 93-102 (2016).
215. J. L. Gómez-Cámer, C. Bünzli, M. M. Hantel, T. Poux, and P. Novák, *On the correlation between electrode expansion and cycling stability of graphite/Si electrodes for Li-ion batteries*, Carbon, **105** 42-51 (2016).
216. D. Y. W. Yu, M. Zhao, and H. E. Hoster, *Suppressing Vertical Displacement of Lithiated Silicon Particles in High Volumetric Capacity Battery Electrodes*, ChemElectroChem, **2** (8), 1090-1095 (2015).

Chapitre 2 Techniques et procédures expérimentales

1 Caractérisation électrochimique

1.1 Préparation des électrodes

Les électrodes utilisées sont composées de silicium comme matière active, de carbone comme agent conducteur et de carboxyméthyle cellulose (CMC) comme liant. Plusieurs types de silicium ont été utilisés :

- du silicium micrométrique ($D_{50} = 1,8 \mu\text{m}$) de forme irrégulière (Alfa Aesar, 99.9%, 1-5 μm) ;
- du silicium nanométrique ($D_{50} = 85 \text{ nm}$ et 230 nm) de forme sphérique produit par procédé plasma (Tekna, Canada) ;

L'agent conducteur utilisé est du noir de carbone (Super P de Timcal).

La CMC (Aldrich) utilisée a un degré de substitution (D.S.) de 0,7 et une masse molaire de 90 000. De la CMC avec une masse molaire de 700 000 et un D.S. de 0,9 sera aussi utilisée dans l'étude du silicium nanométrique de Tekna.

Dans un mortier sont intimement mélangés 160 mg de Si et 24 mg de carbone. A ce mélange est ajouté 16 mg de CMC et ~500-700 μL d'eau ou d'une solution tampon à pH 3, composée d'acide citrique et d'hydroxyde de potassium (36,3 et 4,51 g/L respectivement). Le volume de liquide est généralement de 500 μL mais peut être ajusté selon la composition de l'encre afin d'obtenir une viscosité optimale pour l'étalement de l'encre sur la feuille de cuivre. L'ensemble est mélangé dans un creuset avec 3 billes en nitrure de silicium par un broyeur planétaire pendant 1 h à 500 tr/min. L'encre ainsi formée est étalée sur une feuille de cuivre (d'environ 27 μm d'épaisseur) grâce à une règle à induction. Le cuivre sert de substrat mais aussi de collecteur de courant. Ce film sèche toute une nuit à l'air. La composition finale de l'électrode Si/C/CMC/(acide citrique + KOH) en pourcentage massique est 73,1/11,0/7,3/8,6 (lorsque 500 μL de solution tampon a été utilisé).

Des pastilles de 1 cm de diamètre sont découpées et pesées. Ne sont conservées que les électrodes dont la masse de matière déposée atteint 1 mg \pm 10% ; ce qui correspond à 0,73 mg de Si par électrode ou 0,93 mg/cm². Ces électrodes sont ensuite séchées dans une étuve sous vide à 80°C pendant 2h minimum.

1.2 Montage des demi-cellules électrochimiques

L'électrode de Si est incorporée dans une cellule Swagelok sous atmosphère d'argon en boîte à gant. L'électrode de travail est l'électrode à base de Si. La contre-électrode est composée d'une pastille de lithium (1 cm de diamètre et 0,3 mm

d'épaisseur) déposée sur une épaisse pastille de cuivre servant de collecteur de courant. Le séparateur en fibre de verre (Whatman GF/D) est découpé à l'emporte-pièce de 2 cm de diamètre. L'ensemble est imbibé de 0,5mL d'électrolyte LP30. Cet électrolyte est constitué de LiPF_6 1 M (Novolyte) dans un mélange EC:DMC avec le ratio volumique 1:1 (Novolyte). Un ressort est ajouté à la cellule Swagelok pour maintenir un bon contact entre le lithium, le séparateur et l'anode de silicium. La figure II.1 représente le schéma des différents éléments de la cellule Swagelok.

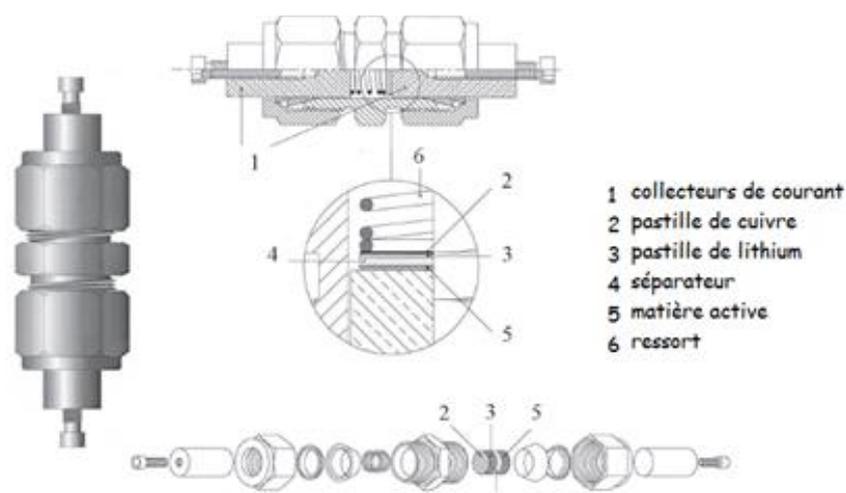


Figure II.1 Schéma de la cellule Swagelok.

1.3 Conditions de cyclage

A l'aide d'un potentiostat VMP3 de Biologic, un cyclage galvanostatique est réalisé en imposant un courant fixe jusqu'à une limite en potentiel. Les électrodes sont cyclées entre 1 et 0,005V vs Li^+/Li . La densité de courant utilisée en décharge (lithiation) et charge (délithiation) est de 475 mA/g, sauf mention contraire. Cette valeur correspond à l'introduction d'un lithium en deux heures, soit une lithiation complète en 7,5 h. Les capacités sont exprimées en mAh/g de silicium.

2 Emission Acoustique (EA)

2.1 Historique

L'Emission Acoustique (EA) est un phénomène connu depuis plusieurs siècles, et utilisé notamment en poterie et en forgerie pour évaluer la qualité de fabrication des objets. Mais ce n'est que depuis le début du 20^{ème} siècle que l'EA est utilisée dans le cadre de l'étude de la déformation de divers matériaux, grâce au développement de l'instrumentation informatique [1].

La technique, telle que mise en œuvre aujourd'hui, a été développée par Joseph Kaiser en 1950. Lors de sa thèse (intitulée *Results and conclusions from measurements of sound in metallic materials under tensile stress*), J. Kaiser a étudié les phénomènes d'EA lors de tests de traction sur des métaux. Il a notamment montré que pour un matériau soumis à un stress répétitif aucun signal n'est émis jusqu'à ce que le stress appliqué soit supérieur au stress précédent. En effet, les défauts engendrés par le premier stress ne varient pas tant que le deuxième stress n'est pas plus intense que le premier. Ce phénomène est appelé l'effet Kaiser [2].

Dès les années 1960, l'EA a commencé à être utilisée en industrie comme outil de contrôle non destructif pour la surveillance de structures (coffret des moteurs de fusées, réservoirs sous pression...) [1, 3-5].

2.2 Définition et principe

L'émission acoustique a été définie en 1982 par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) comme l'ensemble des phénomènes par lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par dissipation d'énergie d'une source localisée dans un matériau [6]. Autrement dit, l'EA est la création d'ondes acoustiques due à une dégradation physique du matériau. C'est un phénomène naturel qui, à large échelle, correspond à une activité sismique.

La technique d'EA consiste à enregistrer les phénomènes acoustiques ultrasonores (d'environ 20 kHz à 10 MHz) émis par le matériau stressé, et ce en temps réel, afin de détecter et localiser les défauts.

Plusieurs événements peuvent être émissifs, c'est-à-dire à l'origine d'une émission acoustique, notamment :

- les frottements ;
- la corrosion ;
- les mouvements de fluides (fuite de liquide, dégagement gazeux) ;
- les mouvements de dislocations ;
- la fissuration (ductile ou fragile) ;
- le mouvement de fluides.

Les signaux émis par différentes sources ont des caractéristiques différentes (fréquence, énergie,...). Par exemple, les signaux de fortes amplitudes sont générés par des sources de fortes énergies [7]. Soulignons que cette technique ne peut déceler que des phénomènes qui évoluent et sont irréversibles.

De plus, il convient de distinguer l'émission pseudo-continue de l'émission discrète. La première est constituée de nombreux signaux de faibles amplitudes qui se superposent entre eux (exemple de source : la déformation plastique ou les

frottements). Ces signaux viennent s'ajouter au bruit de fond. La deuxième est composée de signaux, ou salves, de grande énergie et courte durée, bien définis les uns par rapport aux autres (exemple : la rupture fragile).

2.3 Fonctionnement

La figure II.2 représente la chaîne de mesure d'émission acoustique. Elle est notamment constituée d'un capteur, d'un système de conditionnement et de détection du signal suivi de son analyse. Les prochains paragraphes détailleront ces différentes étapes.

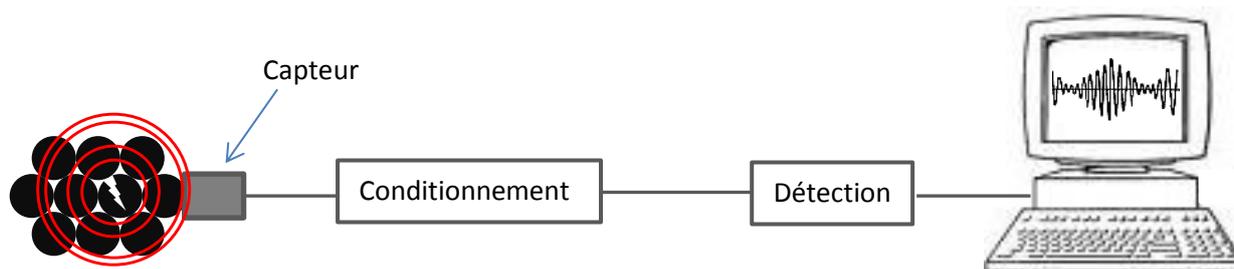


Figure II.2. Schéma des différentes étapes de l'analyse par émission acoustique.

2.3.1 Le capteur

Le phénomène de piézoélectricité est la production d'un courant électrique par un matériau lorsqu'il est déformé, ou, inversement, la déformation d'un matériau par application d'un champ électrique. Ainsi les capteurs piézoélectriques sont utilisés en EA pour convertir les ondes acoustiques en signal électrique. La figure II.3 présente le schéma d'un capteur.

La sensibilité est un point important du capteur. La réponse électrique est linéaire et de même fréquence que le déplacement ou la pression subi par le matériau piézoélectrique [8]. La séparation du bruit et de l'information utile est un problème majeur de l'émission acoustique. Aussi, une autre qualité essentielle du capteur est l'immunité vis-à-vis du bruit.

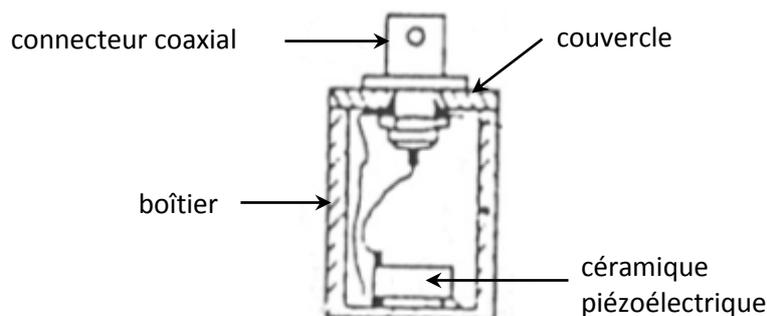


Figure II.3 Schéma d'un capteur piézoélectrique [9].

2.3.2 Conditionnement

Le signal électrique délivré par le capteur est de quelques microvolts à quelques millivolts. Ce signal doit donc être amplifié à un niveau suffisant par rapport au bruit, dû aux interférences électromagnétiques. En plus de maximiser le ratio signal sur bruit, cette étape permet de se centrer sur la plage de fréquence où se trouve l'information utile [9].

2.3.3 Détection du signal

Après conditionnement, le signal est comparé à une valeur d'amplitude seuil. Ce seuil d'acquisition est généralement fixé par l'opérateur à une valeur légèrement supérieure au bruit. Chaque fois que l'amplitude du signal dépasse la valeur seuil (de 27 dB dans cette étude), un comparateur émet une impulsion électrique. La première impulsion marque le début d'une salve. Avec le temps le signal devient faible, de sorte qu'il ne dépasse plus la valeur seuil. Le comparateur n'émettant plus, l'évènement est considéré comme terminé. Les données sont transmises à un microprocesseur et effacées du circuit de mesure [8, 9]. Les autres paramètres de détection sont :

- le taux d'échantillonnage, qui correspond au nombre de points d'une forme d'onde enregistrée. Nous utiliserons un taux de 5 Mega Samples Per Second (MSPS), soit 5 points enregistrés toutes les microsecondes ;

- le *pre-trigger* correspond au temps avant le premier dépassement du seuil enregistré dans la forme d'onde;

- le Peak Definition Time (PDT), Hit Definition Time (HDT) et Hit Lockout Time (HLT) qui sont des fenêtres temporelles glissantes : PDT est le temps maximum entre le début de la salve et son pic d'amplitude maximale, HDT correspond à la durée de la salve et HLT à la période pendant laquelle aucun signal ne peut être enregistré après une salve. Dans cette étude PDT, HDT et HLT sont de 300, 600 et 800 μ s respectivement ;

- le filtre analogique, qui permet d'imposer une fréquence minimale et maximale pour la détection des signaux (20 à 1000 kHz dans notre étude).

La figure II.4 présente les paramètres importants caractérisant une salve :

- le nombre de coups (au-dessus de la valeur seuil), qui est le nombre de franchissements du seuil ;

- la durée d'une salve, c'est-à-dire le temps écoulé entre le premier et le dernier dépassement de seuil ;

- l'amplitude est la tension maximale atteinte par un coup, elle est exprimée en volt ou en décibel. Le décibel est une unité relative définie comme suit:

$$A_{dB} = 20 \log \left(\frac{A_V^{mesurée}}{A_V^{réf}} \right) \quad \text{Eq. II.1}$$

où $A_V^{mesurée}$ et $A_V^{réf}$ sont les amplitudes mesurée et de référence en volt. 1 dB représente une augmentation de 12,2% du ratio $A^{mesurée} / A^{ref}$; [8]

- le temps de montée est le temps écoulé entre le premier coup et le coup d'amplitude maximale ;
- le temps de descente est le temps entre le coup d'amplitude maximale et le dernier coup.

A ces paramètres s'ajoutent la fréquence moyenne (en Hertz), c'est-à-dire l'inverse du temps (en seconde) écoulé entre deux coups, et l'énergie du signal correspondant à l'aire sous la courbe d'amplitude (en valeur absolue) divisée par la durée du signal. Ces paramètres étant caractéristiques d'un type d'évènement, ils permettent d'identifier la source. [10]

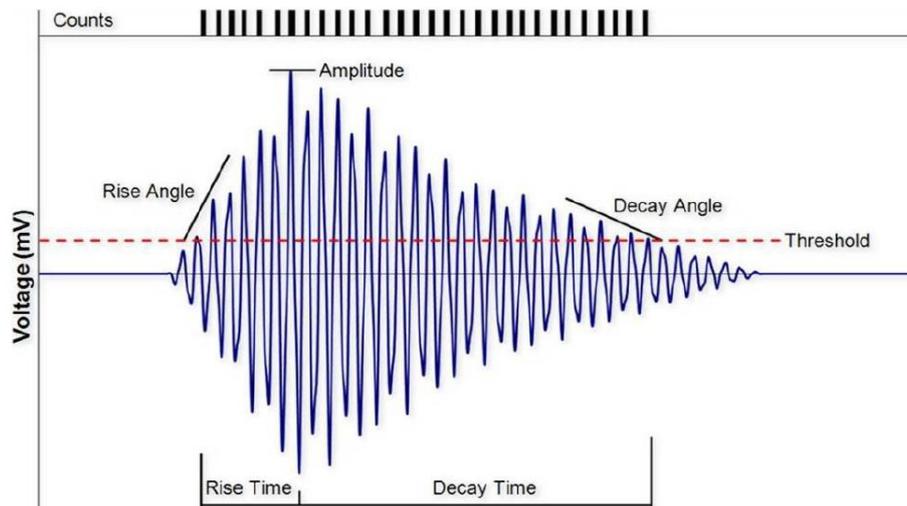


Figure II.4. Schéma d'une salve et des paramètres qui la caractérisent

2.4 Analyse des données

Une des difficultés majeures de l'EA est la discrimination des signaux et l'identification de leurs sources, c'est-à-dire retrouver grâce aux paramètres précédemment décrits le mécanisme ayant généré chaque signal. Or ces paramètres dépendent notamment du type de matériau. Par ailleurs, le trajet de l'onde à travers le matériau depuis sa source jusqu'au capteur influence la qualité du signal. En effet celui-ci est fortement altéré suivant la distance parcourue, le type de matériau traversé, les obstacles rencontrés et le système d'acquisition. Par exemple, la réponse acoustique d'un matériau composite sera différente de la réponse de ses composants étudiés seuls [7, 11].

2.4.1 Analyse conventionnelle

L'analyse conventionnelle est la plus simple et consiste en l'observation du comportement des données suivant un ou deux paramètres [12]. Elle peut se faire sous forme :

- d'analyse temporelle, c'est-à-dire suivre l'évolution d'un paramètre au cours du temps ;
- de corrélation : il s'agit de représenter un paramètre en fonction d'un autre ;
- d'analyse statistique, où la distribution de chaque paramètre est représentée par un histogramme.

Cependant, étant donné le grand nombre de données à traiter, il est parfois difficile de trouver des tendances ou populations de données par analyse conventionnelle.

2.4.2 Analyse statistique multivariable

L'analyse statistique multivariable a pour but de simplifier la ségrégation des données en identifiant des groupes à l'aide de divers paramètres. Autrement dit de trouver des ressemblances ou différences dans les données, dans le but de mettre en lumière le phénomène « caché » responsable de la dispersion des données. Dans notre cas, ces groupes de signaux, aussi appelées classes, témoignent de mécanismes sources différents. Chaque classe contient donc plusieurs données pour lesquelles un des paramètres a une valeur commune, à un écart près [10].

La classification peut être supervisée, c'est-à-dire que les classes sont déjà connues par l'opérateur, ou non supervisée dans le cas contraire. Si les classes sont inconnues, il faut d'abord segmenter les données. Pour cela, une grande banque de données est préférable de façon à être représentative. Plusieurs techniques d'analyses sont possibles dont les k plus proches voisins, l'analyse de Fisher ou les réseaux de neurones pour l'analyse supervisée, et les k-moyennes, Min-max ou l'analyse en composante principale (ACP) pour l'analyse non supervisée [10]. Les méthodes de classification supervisées ne seront pas détaillées ici, puisque pour nos analyses par émission acoustique les classes ne sont *a priori* pas connues.

Prétraitement des données

Afin d'éviter qu'un paramètre n'ait plus d'importance qu'un autre, il convient de les normaliser, et ce pour chaque signal. Sans normalisation, l'algorithme de classification donnerait plus de poids à un paramètre dont les valeurs sont plus élevées. Différentes méthodes de normalisation sont possibles ; nous utiliserons la méthode « -1 to 1 range » pour laquelle les paramètres X sont recalculés d'après la formule suivante :

$$X' = -1 + \frac{2(X - X_{min})}{X_{max} - X_{min}} \quad \text{Eq. II.2}$$

L'analyse en composante principale (ACP)

L'objectif de cette analyse est de décrire au mieux la dispersion des données (ou, dans notre cas, des signaux) avec le moins de descripteurs (ou paramètres) possible. Ceci passe par la création de nouveaux descripteurs (n'ayant pas de sens physique) indépendants les uns des autres. En réduisant le nombre de nouveaux descripteurs, il est possible de mieux visualiser les données dans le nouvel espace [13, 14].

Les q nouveaux descripteurs, C , sont définis comme étant une combinaison linéaire des p anciens descripteurs, D , avec $q \leq p$:

$$C_i = \sum_{j=1}^q a_{ij} D_j \quad \text{Eq. II.3}$$

où a_{ij} sont des coefficients à déterminer de sorte à maximiser la variance de chaque descripteur. En théorie, il peut y avoir autant de nouveaux descripteurs que d'anciens ($q \leq p$), cependant l'intérêt de l'ACP étant de diminuer la dimensionnalité des données, en pratique seuls les premiers descripteurs C_i sont généralement utilisés [13]. Ceci est schématisé dans la figure II.5 qui montre l'exemple d'une dispersion de données en fonction des anciens descripteurs D_j (fig.II.5.a), et vis-à-vis des nouveaux C_i (fig.II.5.b). La variance est maximale le long de l'axe C_1 , autrement dit l'éirement du nuage de point est maximal. L'axe C_2 est perpendiculaire à C_1 et décrit la seconde plus grande variance.

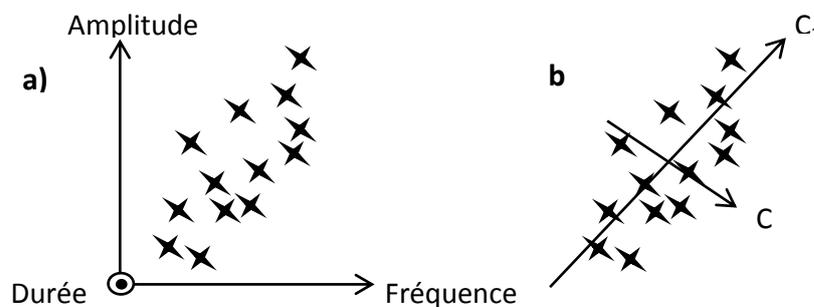


Figure II.5 Dispersion des données a) dans l'espace des paramètres et b) dans celui des composantes principales.

Il s'agit ensuite de choisir le nombre de composantes principales C_i suffisant à décrire la variabilité des données, le but étant d'utiliser moins de composantes principales que d'anciens descripteurs. Le pourcentage de variance expliquée par les composantes (aussi nommé DoF pour Degree-of-Fit) permet de déterminer le nombre de composantes optimales [15]. Ainsi, l'analyse en composante principale

est souvent utilisée avant d'autres techniques d'analyse pour réduire le nombre de descripteurs ou paramètres.

Algorithme Min-Max

Cet algorithme est souvent utilisé comme une première classification qu'il faut ensuite raffiner. Les classes définies par Min-Max peuvent être utilisées comme clusters initiaux pour un autre algorithme.

L'algorithme démarre avec un nombre défini de classes et passe en revue l'ensemble des données (une seule fois) afin de calculer leur distance aux centres et ainsi de les classer. De nouveaux centres sont créés si les distances sont supérieures à une valeur prédéfinie [15].

Algorithme des k-moyennes (Kmean)

Pour une classification non supervisée, l'algorithme des k moyennes est le plus simple. Chaque classe (ou cluster) est représentée par son centre et choisie aléatoirement par l'opérateur [15]. Il s'agit ensuite d'affecter une classe à chaque signal. La qualité de cette séparation est ensuite évaluée par un critère reposant sur les similarités (ou différences) entre signaux d'une même classe (ou de différentes classes) [16]. Cela peut se faire en utilisant les paramètres d'émission acoustiques classiques (temps de montée, amplitude...) ou les composantes principales déterminées au préalable par une ACP.

Les résultats de l'algorithme dépendent fortement de la position initiale des centres des classes. Si les centres ont été initialement définis de façon aléatoire, il est utile de répéter plusieurs fois l'algorithme et ne garder que la meilleure séparation d'un point de vue statistique. Une fois l'algorithme terminé, une classification optimale est obtenue pour un nombre de classe k donné.

2.4.3 Analyse fréquentielle

D'après le théorème de Fourier, toute onde périodique peut s'exprimer comme la superposition d'ondes sinusoïdales, chaque onde sinusoïdale ayant une fréquence propre. Autrement dit toute onde périodique est composée d'ondes de différentes fréquences. L'analyse fréquentielle permet de rendre compte de ces fréquences. Pour effectuer une telle analyse, il faut passer du domaine temporel, $f(t)$, au domaine fréquentiel, $F(\nu)$, en utilisant la transformée de Fourier (FT) dont la relation est la suivante :

$$FT[f(t)] = F(\nu) = \int e^{-2i\pi\nu t} f(t) dt \quad \text{Eq. II.4}$$

La figure II.6 présente un exemple de spectre en fréquence d'un signal acoustique, c'est-à-dire sa transformée de Fourier.

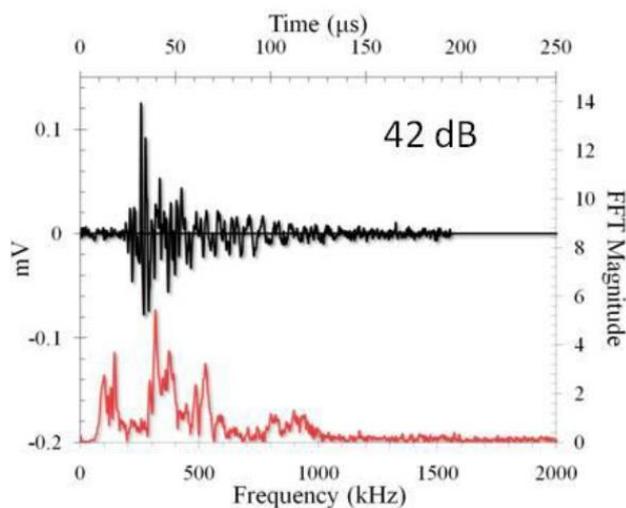


Figure II.6 Signal acoustique (en noir) et son spectre en fréquence (en rouge) [17].

2.5 Montage

Pour les mesures d'émission acoustique la cellule électrochimique utilisée est de type Swagelok comme décrit précédemment. Un capteur d'émission acoustique est accolé à la cellule électrochimique via un raccord Swagelok modifié comme illustré sur la figure II.7. Le piston en acier inoxydable du raccord Swagelok de la cellule électrochimique joue ici le rôle de guide d'onde.

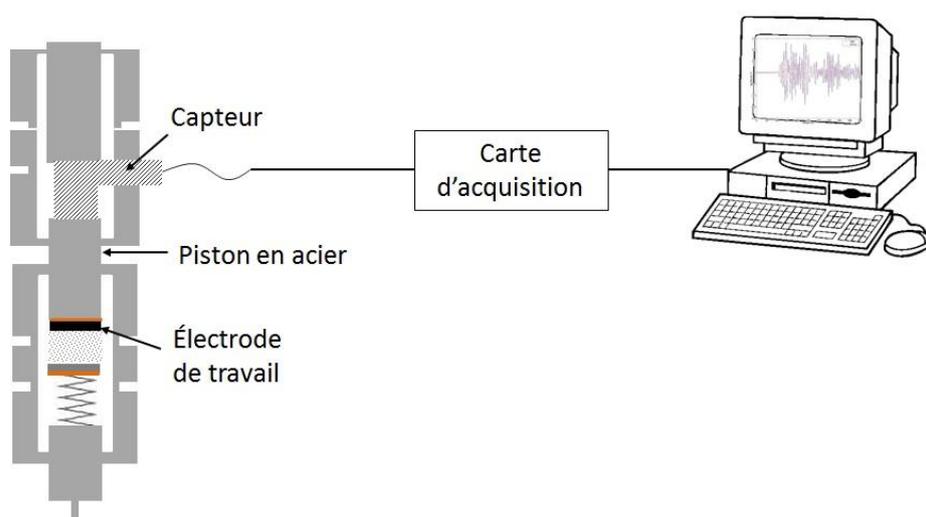


Figure II.7 Schéma du montage de mesure d'émission acoustique.

Les signaux acoustiques sont détectés grâce à un capteur piézoélectrique large bande (200 à 900 kHz) EPA micro 80 de la compagnie Mistras. Ces signaux sont

transmis via une carte d'acquisition à l'ordinateur. Le logiciel EAwin enregistre les signaux et permet un premier traitement, ainsi que la visualisation de la forme d'onde des signaux.

Nous nous concentrons sur la plage 20 kHz-1 MHz. La pré-amplification est de 40 dB et le seuil d'acquisition est fixé à 27 dB. Après avoir récupéré les données, les signaux sont filtrés de sorte à éliminer ceux dont la fréquence est inférieure à 80 kHz et le nombre de coups inférieur à 2, car ces signaux correspondent à du bruit.

L'ensemble des analyses statistiques a été mené sur le logiciel Noesis.

3 La dilatométrie

3.1 Principe et fonctionnement

La dilatométrie est une technique d'analyse permettant de mesurer les variations de volume. Dans notre cas, il s'agit de mesurer la variation d'épaisseur d'une électrode au cours de son cyclage. C'est donc une technique *in operando* et non destructive. Elle présente un intérêt évident au vue des problèmes liés à l'expansion volumique du silicium.

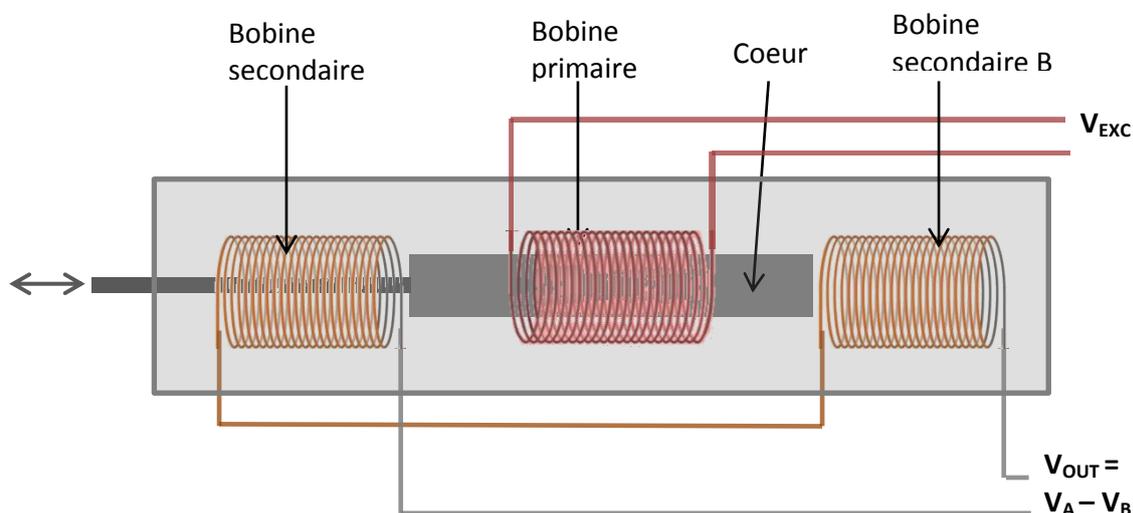


Figure II.8 Schéma de fonctionnement d'un capteur LVDT.

Le capteur de déplacement utilisé est de type LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*). Ce type de capteur est composé d'un piston ferromagnétique entouré d'une bobine primaire et de deux bobines secondaires comme le montre la figure II.8. Les deux bobines secondaires sont connectées afin que leurs signaux de

sortie soient en opposition de phase et la tension de sortie du capteur soit $V_{OUT} = V_A - V_B$. L'utilisateur applique un courant alternatif à la bobine primaire ce qui crée un champ magnétique dans le capteur. Ce champ induit un courant dans les bobines secondaires et il est modifié selon la position du cœur ferromagnétique. Lorsque le cœur est au centre, les tensions V_A et V_B sont de grandeur égale, la tension du signal de sortie est nulle. Si le cœur entre en mouvement, vers la bobine A par exemple, la tension V_A augmente tandis que V_B diminue. Il en résulte une augmentation de la tension de sortie. Cette tension croît linéairement avec le déplacement. Un système de conditionnement permet ensuite de transformer le courant alternatif de sortie en courant continu et de déterminer le sens du mouvement grâce au déphasage du signal de sortie.

La variation d'épaisseur de l'électrode, $\Delta H(t)$ (%), peut être calculée d'après le déplacement vertical, $H(t)$ (μm), mesuré en continu, suivant la formule:

$$\Delta V(t) = 100 * H(t) / H_i \quad \text{Eq. II.5}$$

avec H_i (μm) la hauteur initiale.

3.2 Montage

L'épaisseur initiale du film composite est estimée en mesurant l'épaisseur totale de l'électrode avant l'expérience à laquelle est soustraite l'épaisseur du collecteur de courant mesurée après enlèvement du film en fin d'expérience. Ces mesures sont réalisées avec un vernier micrométrique Mitutoyo (précision de $\pm 1 \mu\text{m}$).

L'électrode de Si est assemblée dans une cellule dilatométrique de la compagnie El-cell GmbH (Hambourg, Allemagne) dont le schéma est présenté dans la figure II.8.

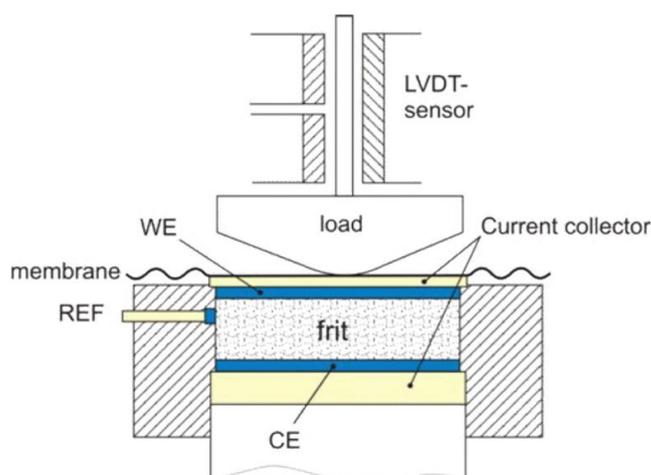


Figure II.8 Schéma de la cellule de dilatométrie électrochimique.

La cellule possède une configuration à 3 électrodes. L'électrode de travail et la contre électrode sont séparées par un fritté en verre. Ce fritté est fixe, de sorte que tous les déplacements mesurés sont ceux de l'électrode de travail. L'électrode de référence, composée de lithium, est en contact avec le séparateur, proche de l'électrode de travail. Une membrane métallique, au-dessus de l'électrode de travail, transmet les variations d'épaisseur de l'électrode au capteur. L'assemblage de cette cellule s'effectue en boîte à gant sous argon.

Une fois la cellule hermétiquement fermée et sortie de la boîte à gant, un second module s'y ajoute. Ce module comprend le capteur et un poids exerçant une force de 1,3 N (voir figure II.8) qui permet de maintenir un bon contact entre le capteur et l'électrode. Le capteur mesure les variations de hauteur sur $\pm 500 \mu\text{m}$, avec une résolution de $0,05 \mu\text{m}$.

Après l'analyse, la cellule est entièrement démontée, rincée et séchée une nuit sous vide à 80°C .

4 L'indentation

4.1 Principe et fonctionnement

L'indentation est une technique permettant de déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau, notamment sa dureté et son module d'Young (élasticité).

Cette technique est basée sur la mesure de la déformation du matériau à étudier causée par la pénétration d'une pointe d'un matériau très dur. Cette pointe est le plus souvent en diamant et de géométrie variable (pyramide, sphère, losange,...). La figure II.9 présente une image MEB d'une pointe de type Berkovich (pyramidale à base triangulaire), qui sera utilisée dans cette étude.

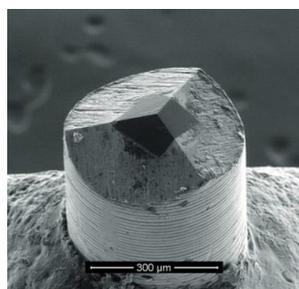


Figure II.9 Micrographe MEB d'une pointe en diamant de type Berkovich.

La figure II.10a schématise le principe de l'indentation et un exemple d'une courbe type est donné en figure II.10b. Pour réaliser les mesures d'indentation, une charge

(F) est appliquée sur la pointe qui pénètre dans le matériau à caractériser, cela correspond à l'étape de charge. La consigne peut être la force appliquée sur la pointe ou la profondeur de pénétration à atteindre. Le matériau est alors déformé de façon élastique (déformation réversible) et plastique (déformation irréversible). Lorsque que la pointe est retirée (étape de décharge), elle laisse une empreinte dont la taille dépend du poids imposé et des propriétés mécaniques du matériau. La courbe de décharge correspond à la restitution élastique.

La dureté correspond à la résistance d'un matériau à subir une déformation irréversible, dite plastique. Elle est définie par la formule suivante [18]:

$$H = F_{max} / A_c \quad \text{Eq. II.6}$$

avec F_{max} , la force maximale et A_c , l'aire de contact (entre l'indenteur et le matériau) projetée. Pour une pointe de type Berkovich, l'aire est calculée comme suit [19]:

$$A_c = 24,56h_c^2 \quad \text{Eq. II.7}$$

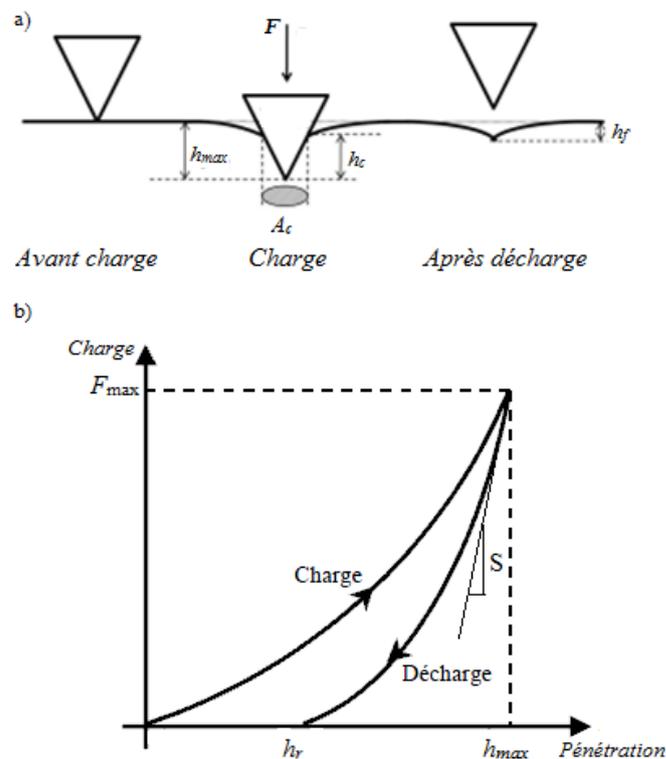


Figure II.10 a) description du principe de l'indentation et b) exemple type d'une courbe de charge-décharge.

Le module d'élasticité rend compte de la rigidité d'un matériau. Il est calculé à partir de la raideur de contact S qui est calculée expérimentalement sur la courbe de décharge [20-22]:

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{h_{max}} = 2\beta E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad \text{Eq. II.8}$$

avec F la force appliquée, h la profondeur de l'indenteur et β un coefficient prenant en compte la géométrie de la pointe d'indentation. Pour une pointe de type Berkovitch $\beta = 1,034$ [19, 21, 22]. Le module réduit, E_r , prend en compte l'influence de l'indenteur dans la déformation élastique du matériau [20-23]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq. II.9}$$

avec E et E_i le module d'élasticité du matériau et de l'indenteur, ν et ν_i leur coefficient de poisson. Les pointes d'indentation sont majoritairement en diamant, pour lequel $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$ [18, 19, 22].

4.2 Technique dynamique : CSM

Lors d'une mesure d'indentation conventionnelle, la force appliquée sur l'indenteur est constante et les propriétés mécaniques ne sont déterminées que lors de la décharge. Cependant, la technique dynamique appelée Continuous Stiffness Measurement (CSM), ou mesure continue de la raideur de contact, permet d'obtenir une mesure continue des paramètres en fonction de la profondeur de l'indenteur. Pour cela, un signal d'amplitude faiblement oscillante est appliqué à l'indenteur, ainsi l'échantillon subit plusieurs cycles de charge/décharge lors de la pénétration et les propriétés peuvent être déterminées à chaque cycle [23, 24].

La raideur peut alors être calculée d'après l'équation suivante [19, 24, 25]:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{\frac{F_{max}}{h(\omega)} \cos\phi - K_s + m\omega^2} - \frac{1}{K_f} \quad \text{Eq. II.10}$$

avec ω la pulsation, F_{max} et $h(\omega)$ la force et le déplacement de l'indenteur, ϕ le déphasage entre F_{max} et $h(\omega)$, K_s la constante du ressort qui fait osciller l'indenteur, K_f et m la raideur et la masse de l'instrument. m , K_s et K_f sont des valeurs constantes d'un indenteur.

4.3 Préparation des échantillons

La surface de l'échantillon doit être peu rugueuse. Par ailleurs, afin d'éviter l'influence du substrat, il est généralement admis que le matériau doit être au moins 10 fois plus épais que la profondeur de pénétration, pour un poids donné [18, 20]. Etant donné que nos échantillons sont des composites et poreux, une grande profondeur de pénétration est nécessaire pour s'assurer que la mesure (et donc les propriétés mécaniques) est faite sur l'ensemble du matériau et non sur ces différents composants. Pour répondre à ces exigences, 25 μL d'encre, fabriquée dans les conditions précédemment décrites, sont déposés sur un support en acier poli plutôt que sur une feuille de cuivre. L'ensemble a ensuite séché une nuit à l'air puis 2 h à 80°C sous vide. Le dépôt ainsi obtenu, d'environ 100 μm d'épaisseur, convient pour des mesures de surface.

A noter que l'indentation sur la tranche du matériau n'est pas souhaitable dans notre cas. En effet pour découper et polir l'échantillon, celui-ci doit être enrobé de résine. Or cette résine, pénétrant dans la porosité de l'électrode, fausse les mesures.

Dans cette étude, une consigne de 20 μm de profondeur est utilisée. Un minimum de 4 mesures en mode CSM a été effectué sur chaque essai afin de s'assurer de la répétabilité des mesures. Ces mesures ont été effectuées sur un indenteur MTS G200 au CNRC (Conseil National de Recherches Canada), avec une pointe en diamant de type Berkovich.

5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

5.1 Principe

Les microscopies électroniques sont des techniques d'analyse permettant d'observer la matière via un faisceau d'électrons. L'échantillon est bombardé d'électrons, dits primaires, qui interagissent avec la matière. Certains électrons primaires sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire qu'ils sont déviés tout en conservant leur énergie cinétique ; ils sont appelés électrons rétrodiffusés (ou back scattered electron, BSE). Ces électrons permettent d'obtenir un contraste chimique car la quantité d'électrons rétrodiffusés dépend de la nature des atomes rencontrés. D'autres électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes de l'échantillon. Ainsi ces atomes sont ionisés et libèrent des électrons dits secondaires (ou secondary electron, SE). Les électrons secondaires ayant une énergie très faible, seule la surface de la matière est analysée (contrairement aux BSE dont l'énergie est plus élevée, et qui pénètrent plus en profondeur, jusqu'à 50 nm). En conséquence ces électrons permettent d'observer la topographie de l'échantillon sur

une très faible profondeur (jusqu'à 10 nm). D'autres types d'interactions existent, cependant la microscopie électronique à balayage utilise uniquement ces deux types d'électrons pour l'observation de la matière.

5.2 Fonctionnement

La colonne électronique est composée :

- d'un canon à électrons, qui est la source du faisceau d'électrons primaires. Ces électrons sont extraits d'un matériau conducteur et accélérés (grâce à un champ électrique). La tension d'accélération est généralement entre 5 et 40 keV ;
- de lentilles électromagnétiques, ou condenseurs, qui affinent le faisceau ;
- d'un système de balayage composé de bobines, qui permet de déplacer le faisceau de façon transversale.

A cette colonne s'ajoute la chambre où se trouve l'échantillon et des détecteurs placés sur le côté (pour la détection des SE) ou au bout de la colonne (pour les BSE). L'ensemble du microscope, schématisé à la figure II.11, est maintenu sous vide.

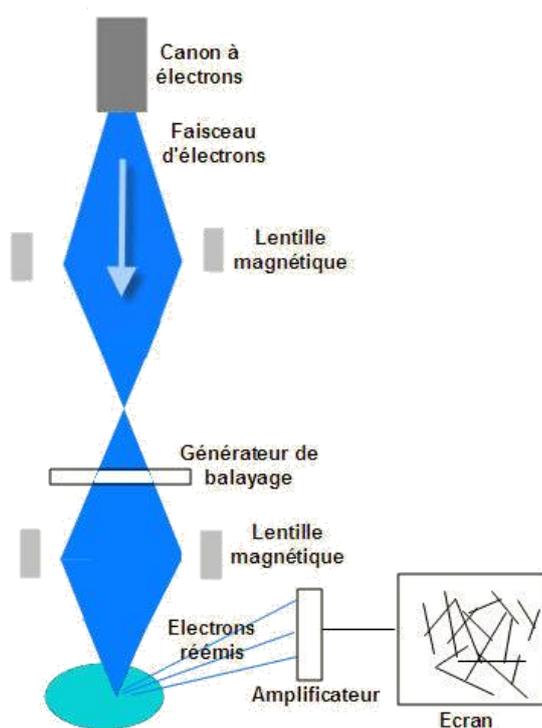


Figure II.11 Schéma d'un microscope électronique à balayage.

5.3 Montage et préparation des échantillons

Les cellules Swagelok sont démontées en boîte à gant. Les électrodes cyclées sont rincées deux fois avec du DMC puis séchées sous vide. Leurs observations ont été effectuées sur un microscope JEOL JSM-6300F en utilisant les électrons secondaires et la tension d'accélération utilisée est de 15 ou 20 kV.

Références

1. B. Muravin, *Acoustic Emission Science and Technology*, Journal of Building and Infrastructure Engineering of the Israeli Association of Engineers and Architects, (2009).
2. J. Kaiser, *Investigation of acoustic emission in tensile testing*, Ph.D. thesis, Technische Hochschule Munich, (1950).
3. D. R. James and S. H. Carpenter, *Relationship between Acoustic Emission and Dislocation Kinetics in Crystalline Solids*, Journal of Applied Physics, **42** (12), 4685-4697 (1971).
4. P. H. Hutton, R. J. Kurtz, and R. A. Pappas, *Acoustic emission monitoring of ZB-1 intermediate scale vessel test*, Nuclear Engineering and Design, **84** (2), 171-178 (1985).
5. T. F. Drouillard, *A history of acoustic emission*, Journal of acoustic emission, **14** 1-34 (1996).
6. ASTM, *Standard Definitions of Terms Relating to Acoustic Emission*, American Society for Testing and Materials, E610-682 (1982).
7. H. L. Dunegan and A. T. Green, *Factors affecting acoustic emission response from materials*, Mater Res Stand, **11** (3), 21-24 (1971).
8. C. Hellier, in *Handbook of Nondestructive Evaluation*, McGraw-Hill, (2001).
9. J. Roget, *Emission acoustique*, Techniques de l'ingénieur, (1990).
10. S. Huguët, *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère.*, Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2002).
11. A. Marec, *Contrôle de santé des matériaux hétérogènes par émission acoustique et acoustique non linéaire: discrimination des mécanismes d'endommagement et estimation de la durée de vie restante* Ph.D. thesis, Université du Maine, (2008).
12. A. Sibil, *Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique.*, Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2011).
13. G. H. Duntman, *Principal components analysis*, p. 96, SAGE Publications, Inc (1989).
14. K. H. Esbensen, D. Guyot, F. Westad, and L. P. Houmoller, *Multivariate Data Analysis – In Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design* p. 598, CAMO Process AS (2002).
15. *Noesis Manual. Rev16*, p. 205, Mistras Group Hellas ABEE, Greece (2013).
16. A. Sibil, N. Godin, M. R'Mili, and G. Fantozzi, in "10ème Congrès Français d'Acoustique", p. -, Lyon, France, 2010.
17. K. J. Rhodes, *Acoustic Emission and X-Ray Diffraction Techniques for the In Situ Study of Electrochemical Energy Storage Materials*, Doctor of Philosophy, University of Tennessee, (2011).
18. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, **7** (06), 1564-1583 (1992).
19. X. Li and B. Bhushan, *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*, Materials Characterization, **48** (1), 11-36 (2002).
20. R. Saha and W. D. Nix, *Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation*, Acta Materialia, **50** (1), 23-38 (2002).

Références

21. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research, **19** (01), 3-20 (2004).
22. C. Sew Meng, *Biomechanical Characterization of Dental Composite Restoratives - A Micro-Indentation Approach*, Ph.D. thesis, National University of Singapore, (2008).
23. W. C. Oliver and J. B. Pethica. Google Patents, 1989.
24. L. Shen, I. Y. Phang, T. Liu, and K. Zeng, *Nanoindentation and morphological studies on nylon 66/organoclay nanocomposites. II. Effect of strain rate*, Polymer, **45** (24), 8221-8229 (2004).
25. G. Ben Ghorbal, *Caractérisation mécanique et adhérence de revêtement PVD en carbure de tungstène*, Université de Tunis, (2012).

Chapitre 3 Résultats expérimentaux

1 Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse sont présentés sous forme d'articles publiés :

- Tranchot, A., Etienne, A., Thivel, P. X., Idrissi, H., Roué, L. *In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 279 (2015) 259-266
- Tranchot, A., Idrissi, H., Thivel, P. X., Roué, L. *Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 163(6) (2016) A1020-A1026
- Tranchot, A., Idrissi, H., Thivel, P. X., Roué, L. *Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission*. Journal of Power Sources, 330 (2016) 253-260

Ces travaux ont également été présentés lors de plusieurs conférences :

- Tranchot, A. Etienne, P.X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *In situ characterisation of silicon-based anodes for Li-ion batteries*. Materials Science & Technology - Conference & Exhibition, Montreal, Canada, October 2013
- A. Tranchot, A. Etienne, P.X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *In situ characterisation of silicon-based anodes for Li-ion batteries*. Electrochemical Society Meeting - Canada Section, Symposium, Montréal, Canada, November 2013
- A. Tranchot, A. Etienne, P.X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *In-Situ Characterization of Si-Based Electrodes By Dilatometry and Acoustic Emission*. 17th International Meeting on Lithium Battery, Conference, Côme, Italy, June 2014
- A. Tranchot, P. X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *Characterisation of Si-based anodes for Li-ion batteries by in-operando dilatometry and acoustic emission measurements*. 5th ECS Montreal Student Symposium, Montréal, Canada, June 2015
- A. Tranchot, P. X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *Characterisation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries By Operando Dilatometry and Acoustic Emission Measurements*. 228th ECS Meeting, Phoenix, USA, October 2015
- A. Tranchot, P. X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué. *Study of the morphological degradation of Si-based anodes by electrochemical dilatometry and acoustic emission*. 18th International Meeting on Lithium Battery, Conference, Chicago, USA, June 2016

2 Résumé des articles

Les paragraphes suivants présentent un résumé des résultats exposés dans les articles, ainsi que le cheminement scientifique ayant conduit aux différentes expériences. Rappelons que l'objectif premier de cette thèse est de développer l'émission acoustique et la dilatométrie comme outils de caractérisation *in operando* pour l'analyse d'électrodes à base de silicium.

2.1 Article 1: In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries

Ce premier article vise à évaluer par émission acoustique la dégradation d'électrodes à base de silicium micrométrique lors des cycles de lithiation/délithiation. L'interprétation de l'activité acoustique s'appuie notamment sur des observations MEB après cyclage. De plus, une analyse des signaux acoustiques est effectuée afin de déterminer leur origine.

Tout d'abord des observations MEB de la surface de l'électrode ont été réalisées en fin de décharge et de charge. Des fissures apparaissent à la surface de l'électrode dès la première décharge. A cause de l'expansion de l'électrode, ces fissures sont très fines et difficilement visibles. Elles s'élargissent jusqu'à environ 10 μm lors de la charge, sous l'effet de la contraction du silicium. Les cycles suivants ne semblent pas apportés de fissuration supplémentaire car le motif de fissuration est identique après le 1^{er} et le 10^{ème} cycle. Quant aux particules de Si, quelques fractures sont visibles après la 1^{ère} décharge. De plus, la taille des particules est nettement réduite après le 1^{er} cycle, ce qui confirme leur fracturation.

L'évolution de l'EA sur plusieurs cycles montre une activité acoustique intense en début de cyclage et qui s'estompe rapidement. Environ 200 évènements acoustiques par mg de Si sont détectés lors de la 1^{ère} décharge, puis seulement 40 mg^{-1} lors de la charge. Très peu de signaux sont enregistrés lors des cycles suivants. Cette évolution ainsi que les observations MEB montrent que la dégradation morphologique de l'électrode a principalement lieu au cours du 1^{er} cycle. Cela explique en grande partie la forte capacité irréversible observée au 1^{er} cycle ($\sim 700 \text{ mAh/g}$).

L'évolution de l'activité acoustique au cours de la 1^{ère} décharge n'est pas linéaire et présente plusieurs sauts. Tout d'abord, peu de signaux sont détectés avant que le potentiel n'atteigne 0,2V vs Li^+/Li , c'est-à-dire lors de la formation de la SEI. Ensuite, au début du plateau de lithiation à 0,1 V vs Li^+/Li , une forte augmentation de l'activité apparaît. Etant donné le faible taux de lithiation des particules de Si à ce stade de la décharge, et donc leur faible expansion volumique, ces signaux

proviendraient fort probablement d'une fracturation surfacique des particules. Considérant le modèle de lithiation cœur-coquille, il s'agirait de la fracturation de la fine couche de silicium amorphe riche en lithium, qui entoure le cœur cristallin de la particule. Par la suite, l'élargissement de ces fractures intra-particules et la fissuration inter-particule de l'électrode conduisent à une augmentation plus progressive de l'activité acoustique. Finalement, une augmentation de l'activité est détectée en fin de lithiation lorsque le potentiel atteint environ 50 mV. Ces signaux seraient provoqués par l'accentuation de la fracturation des particules de Si lors de la cristallisation du composé $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. L'élargissement des fractures intra- et inter-particules lors de la délithiation semble peu émissif, ainsi peu de signaux sont détectés lors de la charge.

Afin de séparer et identifier plus précisément les signaux acoustiques, il est nécessaire d'analyser les paramètres caractérisant ces signaux, tels que l'amplitude, le temps de montée, la fréquence de pic... Une analyse statistique a été réalisée, en utilisant l'Analyse en Composantes Principales (PCA) et l'algorithme de classification des K-moyennes. Cependant, le faible nombre de signaux rend l'analyse statistique peu fiable. C'est pourquoi une analyse manuelle des formes d'onde et de leur spectre de puissance a aussi été effectuée. Les spectres de puissance montrent que chaque signal a un large contenu fréquentiel. Néanmoins, 3 types de signaux ont été visuellement identifiés, qui divergent notamment par leur fréquence de pic.

Les signaux de type 1 sont plutôt de faible amplitude avec une fréquence de pic élevée autour de 700 kHz. Ces signaux sont très nombreux, environ 50% de l'ensemble des signaux, et principalement détectés en début de lithiation. Ainsi les signaux de type 1 sont attribués principalement à la formation de micro-fractures à la surface des particules de Si. Le deuxième type est constitué de signaux de forte énergie, due à une amplitude élevée, avec une fréquence de pic proche de 400 kHz. Ces signaux sont détectés tout au long de la lithiation. Ils sont associés aux macro-fractures des particules de Si (dus à une lithiation plus importante) et/ou à la fissuration inter-particule de l'électrode. Les signaux de type 3 sont de faible énergie et faible fréquence, environ 200 kHz. Ces signaux apparaissent plutôt en fin de lithiation. Ils pourraient être causés par une fracturation accentuée des particules et/ou de l'électrode due à la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, susceptible d'induire une expansion volumique inhomogène.

Remarque : un des inconvénients de l'EA est la variabilité de l'activité acoustique produite d'un essai à l'autre, en termes de quantité de signaux et d'évolution de l'activité. Pour contrer cet aspect aléatoire, il est nécessaire de renouveler les essais un grand nombre de fois. De l'ensemble de ces essais il est alors possible de dégager des tendances et un profil typique de l'évolution de l'activité. Pour cet article une vingtaine d'essais ont été réalisés, dont près d'un tiers possèdent une activité très

faible ou très élevée. Du reste, 75 % des essais présentent une évolution de l'EA par saut comme décrit dans l'article, pour les autres essais l'évolution est linéaire.

2.2 Article 2 : Impact of the slurry pH on the expansion / contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries

Suite au premier article, nous avons évalué l'amplitude des variations volumiques subies par ces mêmes électrodes grâce à la dilatométrie.

Par ailleurs, dans l'objectif d'identifier clairement les signaux acoustiques dus aux fissurations inter-particules de l'électrode, nous avons souhaité analyser par EA des électrodes dont la fissuration est beaucoup moins (ou plus) importante. Pour ce faire, nous avons d'abord choisi de faire varier l'épaisseur de l'électrode, dans l'espoir que les électrodes très fines (ou très épaisses) fissurent très peu (ou beaucoup plus). Malheureusement, l'épaisseur ne semble pas être un facteur suffisant. Des observations MEB ont montrées une fissuration relativement similaire malgré la variation d'épaisseur, bien que la largeur des fissures varie (travaux non publiés).

Nous avons alors choisi de faire varier le pH de l'encre lors de la préparation de l'électrode. En effet, Mazouzi *et al.* [1] ont montré que les électrodes préparées à pH 7 (au lieu de pH 3) possèdent moins de liaisons covalentes entre les particules de Si et la CMC, ce qui induit une importante diminution de sa tenue au cyclage. L'hypothèse avancée par Mazouzi *et al.* est que le manque de liaisons covalentes (cohésives) affaiblit mécaniquement l'électrode, qui se dégrade plus facilement lors du cyclage. C'est pourquoi nous avons choisi de comparer les électrodes préparées à pH 7 et pH 3. Confirmant l'étude de Mazouzi *et al.*, nous avons observé une importante chute des performances électrochimiques pour les électrodes à pH 7. La rétention de capacité n'est que de 6 % sur 10 cycles, contre 69 % pour les électrodes à pH 3. Cependant, les observations MEB en surface montre non pas une fissuration plus importante des électrodes à pH 7 mais une forte décohésion entre les particules..

Sur les observations MEB de la tranche des électrodes après cyclage, l'expansion volumique (contraction) de l'électrode après lithiation (délithiation) apparaît très nettement. L'épaisseur des électrodes à pH 3 augmente d'environ 170 % au cours de la 1^{ère} décharge. Lors de la charge, l'électrode se contracte mais ne retrouve pas son épaisseur initiale. Il existe une expansion résiduelle (irréversible) d'environ 50 %, due aux changements morphologiques irréversibles et/ou à une délithiation incomplète

des particules de Si déconnectées. Cette expansion irréversible atteint 70 % au 5^{ème} cycle. Des fissures traversant toute l'épaisseur de l'électrode sont aussi visibles.

Pour les électrodes à pH 7, les variations d'épaisseur sont beaucoup plus importantes. Au 1^{er} cycle, l'expansion est d'environ 340 % et son irréversibilité de 200 %. Des fissures apparaissent aussi dans l'électrode, cependant ces fissures sont beaucoup moins nettes que celles observées à pH 3. Ces micrographies MEB montrent plutôt un manque de cohésion entre les particules.

Lors de la lithiation, l'expansion de l'électrode mesurée par dilatométrie électrochimique n'est pas linéaire. En début de décharge, l'épaisseur de l'électrode à pH 3 augmente faiblement d'environ 8,5 % par 1 Li/Si inséré. Ceci indique que la porosité de l'électrode absorbe en grande partie l'expansion des particules. Entre 900 et 3000 mAh/g, l'expansion accélère à 25 % par 1Li/Si. Le volume des particules devient trop important pour être absorbée par la porosité et les particules en contact se repoussent les unes des autres. En fin de décharge l'expansion est d'environ 90 % par 1Li/Si. Cette dernière augmentation, supérieure à l'expansion intrinsèque du Si (75 % par 1Li/Si), pourrait être causée par une rupture du réseau Si/CMC, induisant la décohésion de l'électrode composite. L'expansion maximale en fin de première décharge est de 170 ± 40 % (mesurée sur plusieurs électrodes). Lors de la charge, l'électrode à pH 3 se contracte de façon constante et une expansion irréversible de 50 ± 20 % est mesurée. Ces mesures dilatométriques sont en accord avec les observations MEB. Lors des cycles suivants, les variations d'épaisseur sont plus modérées, ce qui est en accord avec la perte de capacité moins marquée à partir du 2^{ème} cycle.

L'expansion des électrodes à pH 7 est aussi non linéaire, mais plus drastique. En fin de décharge, au-delà de 3000 mAh/g, l'expansion accélère jusqu'à 250 % par 1Li/Si (comparé à 90 % à pH 3). L'expansion maximale en fin de 1^{ère} décharge est d'environ 330 %. De plus, plusieurs électrodes présentent une expansion entrecoupée de plusieurs contractions surgissant en milieu ou fin de lithiation. Ces soudaines contractions sont attribuées à un effondrement de l'électrode, causé par un réarrangement des particules. Cet effondrement ainsi que la forte expansion rendent compte de la faible cohésion des électrodes à pH 7. Après délithiation, l'expansion irréversible est de 180 %.

Des mesures d'indentation ont été effectuées sur les électrodes à pH 3 et pH 7 afin d'évaluer leurs propriétés mécaniques. Les électrodes ont une dureté moyenne de 79 MPa à pH 3, contre 37 MPa à pH 7. Le module d'élasticité est d'environ 6,8 GPa à pH 3 contre 4,4 GPa à pH 7. Ces mesures confirment que les électrodes à pH 3 sont plus rigides et plus résistantes à la déformation, ce qui explique des variations volumiques plus modérées qu'à pH 7.

Afin de diminuer les variations volumiques de l'électrode, la capacité de décharge peut être limitée, ce qui prolonge la durée de vie des électrodes. Des mesures à capacité limitée à 1200 mAh/g ont ainsi été réalisées par dilatométrie sur les électrodes à pH 3. 45 cycles à 1200 mAh/g ont été obtenus avant que la capacité ne chute. Une très faible expansion irréversible est mesurée à chaque cycle et s'accumule de façon constante au cours du cyclage jusqu'à atteindre 15 % après 45 cycles. Cette irréversibilité est attribuée à la croissance continue de la SEI. Par ailleurs, à capacité limitée, l'amplitude des variations d'épaisseur (expansion et contraction réversibles) de l'électrode est de l'ordre de 16 % sur les 25 premiers cycles, puis augmente linéairement jusqu'à 20 % au 45^{ème} cycle. Cela serait dû à la SEI qui s'épaissit et isole progressivement certaines particules de Si qui deviennent électriquement inactives. Par compensation, les particules actives doivent contenir plus de lithium pour atteindre les 1200 mAh/g imposés et leur expansion/contraction est de fait plus importante.

Remarque : nous avons observé que nos électrodes de Si délivrent une capacité de décharge initiale supérieure et une tenue au cyclage plus faible en cellule dilatométrique qu'en cellule Swagelok. La capacité plus élevée est due à la configuration à 3 électrodes du dilatomètre (contre 2 électrodes pour les cellules Swagelok). En effet, le potentiel mesuré versus la référence est supérieur au potentiel mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode car il est moins affecté par la résistance ohmique de la cellule, ce qui conduit à une lithiation plus longue pour atteindre la valeur limite de 0,005 V vs Li⁺/Li. Cela a été confirmé par des mesures sur des cellules Swagelok à 3 électrodes. D'autre part, la pression exercée par le ressort sur les électrodes en cellule Swagelok pourrait contribuer à améliorer leur tenue mécanique et donc leur cyclabilité.

[2.3 Article 3 : Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission](#)

Souhaitant mettre en exergue l'influence de la fracturation des particules de Si sur la tenue mécanique et électrochimique de l'électrode, nous avons comparé le comportement d'électrodes préparées avec des particules de Si ayant une taille supérieure (230 nm) et inférieure (85 nm) au seuil critique de fracturation (150 nm) du silicium établi par Liu *et al.* [2] sur la base d'observations MET in-situ.

Etonnamment l'augmentation de la taille des particules de 85 à 230 nm conduit à une amélioration des performances électrochimiques. La rétention de capacité sur les 10 premiers cycles est de 25 % avec les particules de 85 nm contre 62 % pour 230

nm. De plus, avec les particules de 85 nm, l'efficacité coulombique du 2^{ème} cycle est inférieure à celle du 1^{er} cycle. Cela suggère que les dégradations s'intensifient au 2^{ème} cycle. Ces résultats sont contre intuitif considérant que les particules de 85 nm ne fracturent pas ou moins que les particules de 230 nm. Notre hypothèse pour expliquer ces résultats est que la teneur en liant CMC (8 % pds.) est insuffisante par rapport à l'augmentation de la surface spécifique de 8 m²/g pour la poudre de 230 nm à 30 m²/g pour 85 nm. Ainsi, il y a trop peu de liaisons Si-CMC et l'électrode est peu cohésive. Cette hypothèse est confirmée par l'amélioration de la tenue au cyclage en augmentant la quantité de CMC à 14,5 % pds. Par ailleurs, le fait d'augmenter le poids moléculaire de la CMC de 90 000 à 700 000 améliore aussi la durée de vie des électrodes. Ceci suggère que plus les chaînes CMC sont longues, avec un degré de substitution élevé, plus elles sont en mesure de former des ponts moléculaires résilients.

Deux phénomènes majeurs (croissance de la SEI et déconnexion des particules) sont responsables de la dégradation des électrodes. Afin d'évaluer la part de chaque phénomène à l'irréversibilité électrochimique totale, nous avons dissocié la capacité irréversible due aux déconnexions (RIC_{DIS}) de celle due à la formation de la SEI (RIC_{SEI}) en considérant que les déconnexions ont lieu essentiellement durant la délithiation (contraction) de l'électrode alors que la SEI se forme principalement durant la lithiation (expansion) de l'électrode. Pour les électrodes contenant les particules de 85 nm et la CMC 90k, RIC_{DIS} est très supérieure à RIC_{SEI} . Cela confirme que le manque de cohésion, et ainsi les nombreuses déconnexions de particules, est principalement responsable de la faible durée de vie de ces électrodes. Avec l'augmentation de la quantité de CMC et de son poids moléculaire, RIC_{DIS} diminue fortement. La formation de SEI n'est alors plus négligeable, notamment à cause de la grande surface spécifique des particules de 85 nm.

Des observations MEB ont été réalisées sur les 2 premiers cycles des électrodes à base de silicium 85 nm et 230 nm. Les électrodes à base de Si 230 nm ont un comportement tout à fait similaire aux électrodes à base de silicium micrométrique (article 1). En revanche, l'électrode à base de Si 85 nm est beaucoup plus fissurée. Dès le début de la 1^{ère} délithiation (à 500 mAh/g en charge), de nombreuses fissures sont visibles, ce qui n'est pas le cas de l'électrode à base de Si 230 nm. En fin de 1^{ère} délithiation, ces fissures sont très larges et laissent apparaître le collecteur de courant. Après la 2^{ème} lithiation, ces électrodes sont partiellement exfoliées, tandis que pour les électrodes à base de Si 230 nm, les fissures se referment et l'électrode reste intacte.

Le comportement en dilatométrie du Si 230 nm est semblable au silicium micrométrique (article 2), avec une première expansion non linéaire jusqu'à 140 % et une irréversibilité de 25 % en fin de 1^{er} cycle. Lors des cycles suivants, les variations

d'épaisseur sont moins importantes. Le comportement dilatométrique du Si 85 nm est très différent. En début de lithiation, l'expansion est très faible car l'augmentation de volume des particules est absorbée par la porosité de l'électrode. Puis une augmentation d'environ 60% par 1Li/Si est enregistrée entre 700 et 3000 mAh/g. En fin de lithiation l'expansion accélère fortement (180% par 1Li/si), jusqu'à atteindre 350%. Ce qui indique une forte décohésion Si-CMC. En début de délithiation, l'électrode se contracte rapidement de 200% conduisant à la fissuration du film observée par MEB. Lorsque la délithiation se poursuit, la contraction est plus modérée et constante. Après le 1^{er} cycle, l'expansion irréversible est de 90 %. Cette forte irréversibilité est due aux nombreuses fissures ainsi qu'aux particules déconnectées et non délithiées. Au cours du 2^{ème} cycle, l'expansion accélère très fortement et atteint 400 %. Cela est causé par l'exfoliation partielle de l'électrode et explique la faible efficacité coulombique du 2^{ème} cycle.

L'évolution de l'activité acoustique est en accord avec les précédentes observations. Pour les électrodes à base de Si 230 nm, les signaux sont essentiellement détectés au cours de la 1^{ère} lithiation. L'activité des électrodes à base de Si 85 nm est beaucoup plus importante et s'étale sur les 4 premiers cycles. Etant donné que les particules de 85 nm ne fissurent pas ou peu, ces signaux sont émis par des phénomènes de dégradation au niveau du film, tels que sa fissuration et son exfoliation. En effet, une importante augmentation de l'activité acoustique est détectée en début de charge, en corrélation avec la contraction abrupte observée en dilatométrie. De même, lors de la 2^{ème} lithiation, l'activité acoustique est très élevée et pourrait être générée par l'exfoliation du film observée par dilatométrie et confirmée par MEB.

Une analyse comparant les caractéristiques temporelles et énergétiques des signaux acoustiques obtenus pour le silicium 85 nm et 230 nm et micrométrique (issues des expériences du premier article) est actuellement en cours. Les premiers résultats, en termes de fréquence de pic, corroborent les hypothèses du premier article.

Références

1. D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, and D. Guyomard, *Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12** (11), A215-A218 (2009).
2. X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation*, *ACS Nano*, **6** (2), 1522-1531 (2012).

Article 1

In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries

A. Tranchot^{a,b}, A. Etienne^{a,b}, P-X. Thivel^c, H. Idrissi^{b,*}, L. Roué^{a,**}

^a *INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada*

^b *INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France*

^c *Université Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France*

Corresponding authors at:

* INSA-Lyon MATEIS CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France Tel.: +33 4 72 43 89 20; fax: +33 4 72 73 87 15.

** INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650, bd. Lionel Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2 Canada. Tel.: +1 514 228 6985; fax: +1 450 929 8102.

E-mail addresses: hassane.idrissi@insa-lyon.fr (H. Idrissi), roue@emt.inrs.ca (L. Roué).

Abstract

The mechanical degradation of a Si powder ($\sim 2\mu\text{m}$) based electrode is investigated by acoustic emission (AE). AE signals are mainly detected during the first lithiation, suggesting that electrode cracking mainly occurs during this period. The formation of the Solid Electrolyte Interface (SEI) is not very acoustically emissive, in contrast to the Si particle cracking which is initiated in the early stage of the lithiation in accordance with a core-shell lithiation mechanism. An increase of the AE activity is observed at the end of the discharge when the $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ phase is formed and during the charge when the potential reaches $\sim 0.45\text{V}$, corresponding to the delithiation of $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$. From a clustering procedure, three types of signals are identified: type-1 signals consisting of a succession of very short waveforms with high peak frequency ($\sim 700\text{kHz}$) are primarily detected when the Si lithiation is initiated and are ascribed to the nucleation of surface microcracks on the Si particles; type-2 signals (peak frequency $\sim 400\text{kHz}$), present all during the Si lithiation, are attributed to the propagation of cracks through the Si particles and into the composite film; type-3 signals (peak frequency $\sim 200\text{kHz}$), detected when the potential reaches 60mV , are ascribed to the accentuation of the electrode cracking due to the $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ formation.

Keywords: *Li-ion battery; Si-based anode; acoustic emission; signal clustering; fracture detection.*

1. Introduction

Li-ion batteries have adequate performance for most portable electronic devices but for new applications such as electric vehicles, it is crucial to raise their energy density. Replacing the graphite in the negative electrode by an active material such as silicon would be extremely beneficial since the specific capacity of silicon (3578 mAh g^{-1}) is about ten times higher than that of carbon (372 mAh g^{-1}). Nonetheless, upon lithiation, silicon undergoes an important volume expansion, up to 280%, to form $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [1]. By comparison, graphite expands by only 10% when LiC_6 is formed. Such a huge volume variation causes significant cracking of the Si particles and the composite film, leading to a loss of electrical contact [2]. Furthermore, it induces an instability of the solid electrolyte interface (SEI), which continuously grows on the silicon surface with cycling, inducing a low coulombic efficiency in addition to increase the electrode polarization resistance [3,4].

Post mortem analyses by scanning electron microscopy (SEM) or transmission electron microscopy (TEM) do not allow a detailed analysis of the Si cracking process, which can vary significantly depending on the electrode composition and processing, and the charge/discharge conditions. This a key issue for the development of more efficient Si-based anodes. In this context, acoustic emission (AE) appears as a relevant characterization tool. The AE technique is based on the fact that, when undergoing mechanical modification, even at a local level, materials can spontaneously generate transient elastic waves, called acoustic emission, allowing the detection of active defaults within materials on a real-time and continuous basis during the test. AE has been used since the 70's in industries for the detection of defaults (fracture, leaks...) and surveillance on large structure [5]. Recently, it has been shown that AE can also be used for *in situ* monitoring of the degradation of

battery electrodes such as metal hydride electrodes for Ni-MH batteries [6] and various electrodes for Li-ion batteries, *e.g.* MnO₂ [7], graphite [8-10], NiSb₂ [11], Al [12] and Si [13-15]. In these various studies, cracking of the active material, gas evolution and/or SEI formation are the main sources of AE signals.

Regarding Si-based electrodes, Rhodes et al. have shown that the major source of AE events is the surface fracture of the Si particles (~130 μm in size), which mainly occurs during the first lithiation [13]. In the present study, a more detailed analysis of the AE signals detected during the cycling of a Si-based electrode constituted of smaller particles (~2 μm in size) is performed by clustering the AE signals in distinctive populations according to their acoustic characteristics. On the basis of these results, complemented by SEM and electrochemical data, the origin of the different AE signals detected upon electrode cycling is discussed with the aim to clarify the electrode degradation process.

2. Experimental

2.1. Electrode preparation

The composite electrode was made using micrometric silicon (Alfa Aesar, 99.9%, 1-5 μm) as active material, Timcal Super P carbon black (CB) as conductive agent, and carboxymethyl cellulose (CMC) (Aldrich, DS = 0.7, Mw = 90,000) as binder. A mixture of 200 mg of Si + CB + CMC in a weight proportion of 80:12:8 was introduced along with 0.5 mL of a buffer solution at pH 3 (citric acid + KOH) and three silicon nitride balls into a silicon nitride vial. Mixing was performed at 500 rpm for 1 h using a Fritsch Pulverisette 7 mixer. As previously shown [16], the buffering at pH 3 promotes covalent bonding (esterification) between -OH groups

present on the surface of Si particles and -COOH groups of CMC, which significantly improves the electrode cycle life. The slurry was then tape cast without calendar pressure using a doctor blade onto a 25 μm thick copper foil, dried at room temperature for 12 h and then at 100 $^{\circ}\text{C}$ in vacuum for 2 h. The final weight composition of the electrode was 73.1% of Si, 11% of carbon, 7.3% of CMC and 8.6% of citric acid + KOH. The Si mass loading of the electrode was about 1 mg cm^{-2} and the deposit thickness was about 25 μm .

2.2. Material characterization

The as-received Si powder and pristine and cycled electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a Jeol JSM 6300F microscope. Before SEM analyses, the cycled electrodes were gently rinsed in DMC solvent in an Ar-filled glove box and dried under vacuum. The particle size distribution of the as-received Si powder was determined by the laser scattering method in an aqueous medium using a Mastersizer 2000 Malvern analyser.

2.3. Electrochemical-AE measurements

Electrochemical-AE experiments were performed at room temperature using a two-electrode Swagelok[®]-type cell as schematized in **Fig. 1a**. The cell was assembled in an argon-filled glove box and comprises: (i) a 1 cm diam. disc of the composite working electrode; (ii) a Whatman GF/D borosilicate glass-fibre separator soaked with electrolyte made of 1 M LiPF_6 in 1:1 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate; and (iii) a 1 cm diam. Li metal disc as the counter and reference electrode.

Electrodes were cycled at full capacity between 1 and 0.005 V (vs. Li/Li⁺) at a current density of 475 mA g⁻¹ of Si using a VMP3 multichannel potentiostat/galvanostat (Bio-Logic, France).

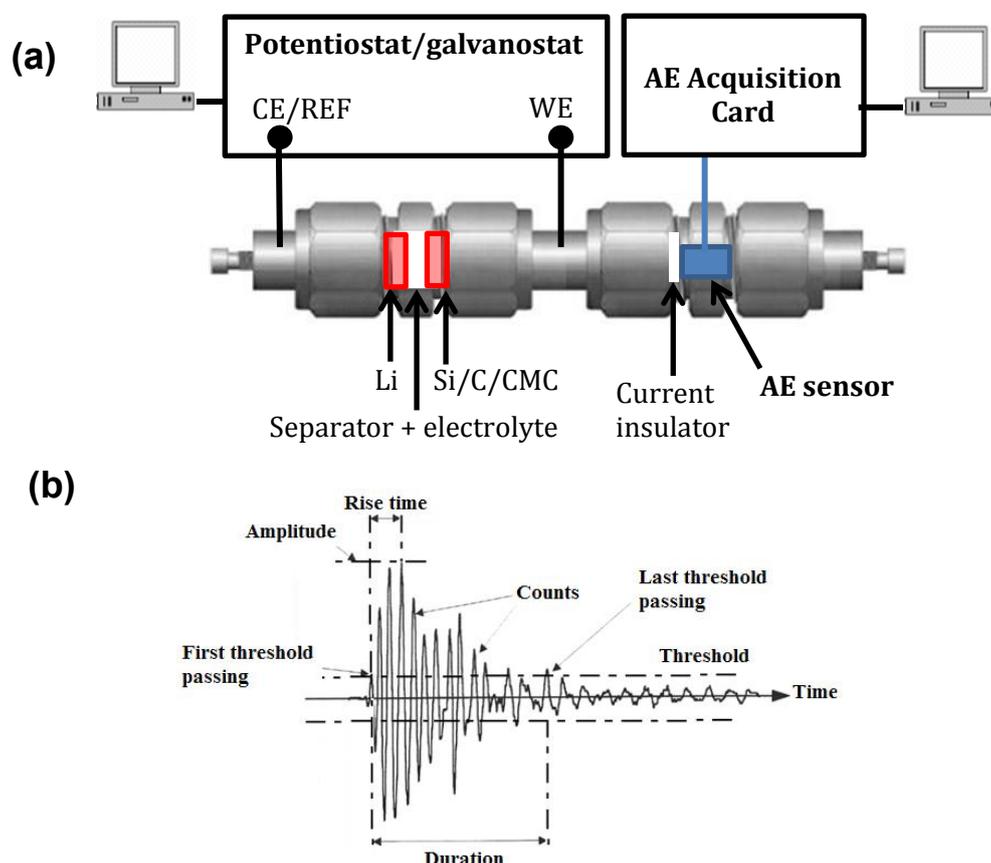


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the experimental set-up coupling AE and electrochemical measurements. (b) Main acoustic characteristics recorded on a typical waveform AE signal.

The AE signals were recorded by a micro80 sensor (Mistras, operating frequency range 100-1000 kHz) fixed with silicone grease on the current collector of the working electrode (**Fig. 1a**). A polypropylene film (0.2 mm thick) was placed as current insulator between the AE sensor and the current collector. The AE signals were transmitted via an USB Node acquisition card (Mistras) to the computer. The AE acquisition parameters are listed in **Table 1**.

Table 1 Acquisition parameters of the acoustic signals.

Pre amplification gain	40 dB
Threshold	27 dB
Analog filter	20 kHz – 1 MHz
Length / Pre trigger / Sample rate	1k dots / 20 μ s / 5 MHz
Peak definition time (PDT) / Hit definition time (HDT) / Hit lockout time (HLT)	300 μ s / 600 μ s / 800 μ s

2.4. Acoustic signal analysis

The recorded acoustic signals were treated using AE Win software (Mistras). AE signals with a peak frequency lower than 80 kHz or less than 2 counts, considered as noise events, were eliminated. From the AE waveform, characteristic parameters of the AE signal can be extracted as illustrated in **Fig. 1b**, such as its amplitude, duration, count number, rise time, and energy. In addition, Fast Fourier Transform (FFT) of the AE signals was performed to determine their frequency components.

It is difficult to analyze a cloud of data when they are described by a large number of descriptors as AE signals. In this case, the Principal Component Analysis (PCA) can be used to extract, compress and classify relevant information from complex AE data sets. The purpose is to reduce the dimensionality of an AE data set by finding a new set of variables, smaller than the original set. Those variables, called Principal Components (PC1, PC2,...), are a linear combination of the acoustic parameters (the original set); therefore they have no physical meaning. The principal components represent a maximum of information of the cloud. The PCA procedure was performed by assimilating each AE hit to a vector, the coordinates of which correspond to the various AE parameters (amplitude, duration...). Unsupervised clustering was then performed by a K-mean algorithm. This iterative technique separates the data by minimizing the variance within each cluster. The initial clusters

were randomly selected, then each data point was assigned to a cluster using the nearest neighbor classification. Wilk's λ , Rij and τ criteria were used to optimize the partition. Noesis software (Mistras) was used to perform the PCA and partition. In order to confirm and refine this statistical classification, a partition was then performed manually based on the visual inspection of the shape of the AE waveforms and corresponding power (FFT) spectra. As a result, the AE signals were classified in distinct populations with the objective to facilitate their assignment to different phenomenon occurring upon Si electrode cycling.

3. Results and discussion

3.1. Si powder and electrode morphologies

A SEM micrograph of the as-received silicon powder (**Fig. 2a**) shows that the particles have an irregular plate-like shape. As shown in **Fig. 2b**, the particle size distribution is monomodal. 95% of the particles have a size below 4.5 μm and their median size is 1.8 μm .

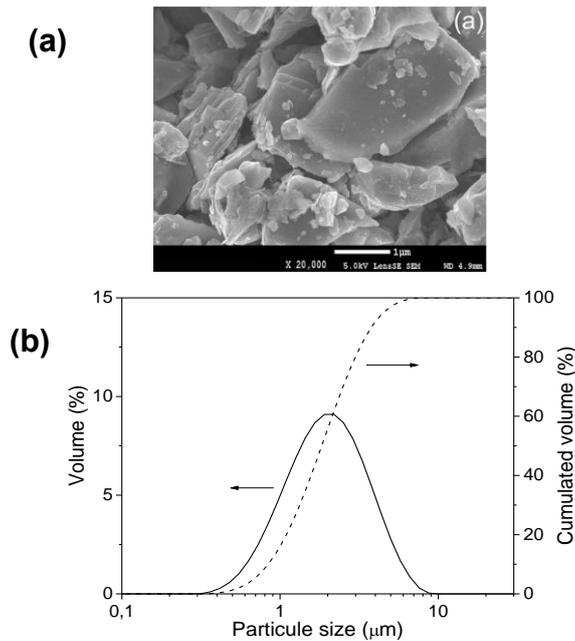


Fig. 2. (a) SEM micrographs and (b) particles size distribution of the as-received Si powder.

Fig. 3 compares SEM micrographs of the electrode surface before cycling and after the 1st and 10th cycle at different magnifications. The pristine electrode (**Fig. 3a**) does not display any cracks. The large magnification micrograph shows that the electrode is rather porous. The Si particles are clearly discernable and seem to be well dispersed in the composite electrode. After the 1st discharge (**Fig. 3b**), cracks appear on the electrode surface (see the median magnification image) but they are not very discernable due to their small width. At larger magnification, a few fissures appear on the Si particles (spotted with arrows) but they are also hardly discernable. After the 1st charge (**Fig. 3c**), cracks on the film are much more visible, with a width as high as 10 μm. Their enlargement can be explained by the volume contraction of the electrode during the delithiation process. As shown in the large magnification image in **Fig. 3c**, the Si particles are smaller in size (typically, ≤ 1 μm) than for the uncycled electrode (1-5 μm, **Fig. 3a**), which tends to confirm their fracturing during the 1st cycle.

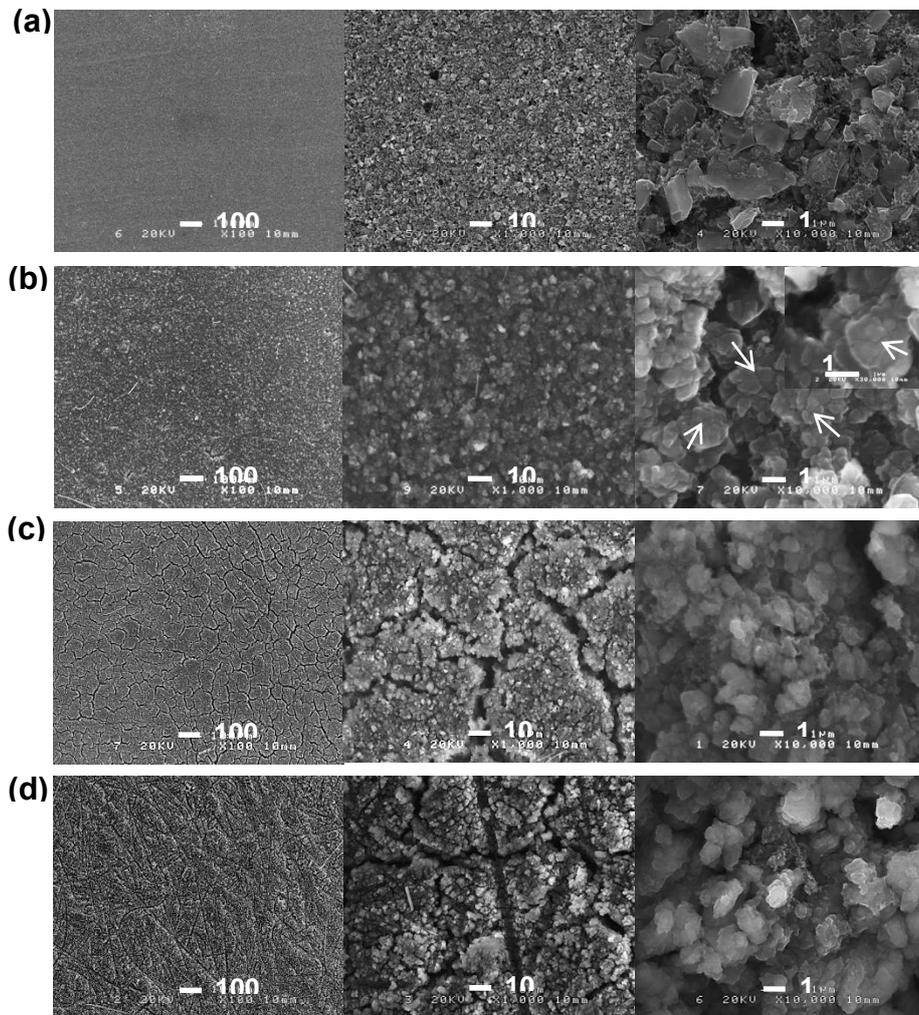


Fig. 3. SEM micrographs at different magnifications of the electrode surface (a) before cycling, (b) after the 1st discharge (lithiation), (c) after the 1st charge and (d) after the 10th cycle.

However, intraparticle fissures are not very discernable in contrast to what was observed by Rhodes et al. on much larger Si particles ($\sim 130 \mu\text{m}$ in initial size) [13,14]. On the other hand, SEM observations on nanosized Si electrodes have shown that the morphology of the Si particles (200 nm in size) are nearly unmodified after 10 cycles, whereas the electrode film displays large cracks on its surface [17]. Besides, the fact that the Si and CB particles are much less distinguishable on the 1st discharge/charge electrodes (**Fig. 3b-c**, large magnification) compared to the pristine electrode (**Fig. 3a**) may be due to the presence of electrolyte (solvent) degradation

products (*e.g.* Li_2CO_3) related to the SEI formation. By comparing **Fig. 3c** and **3d**, no major difference in the electrode morphology is observed between the 1st and 10th cycle, suggesting that composite film cracking and Si particle fracturing mainly occur during the first cycle. Note that many micrometric grooves appear on the 10th cycle electrode (see low and median magnifications in **Fig. 3d**), which correspond to the imprint of the fibrous separator, probably resulting from the volume expansion of the Si electrode with cycling.

3.2. Evolution of the electrode capacity and acoustic activity with cycling

Fig. 4a shows typical evolution with cycling (first 10 cycles) of the electrode potential and cumulated acoustic activity (expressed in terms of number of AE hits per mg of Si). The evolution with cycling of the electrode capacity and AE activity (averaged on 8 experiments) is shown in **Fig. 4b**. The capacity of the first discharge (lithiation) is about 3200 mAh g^{-1} , which is close to the theoretical value (3578 mAh g^{-1}). This means that a large fraction ($\sim 90\%$) of the Si material is electrochemically accessible despite the fact that intensive Si particle fracturing occurs during the first discharge, as shown below from AE measurements. This may be due to the volume expansion of the Si particles, which helps to maintain a good contact between the fractured Si particles and the C additive. One must note that a small part of this discharge capacity (estimated at about 100 mAh g^{-1} , see **Fig. 5**) is also generated by the SEI formation. This can explain the fact that the discharge capacity is always slightly higher than the charge capacity measured at each cycle, as displayed in **Fig. 4**.

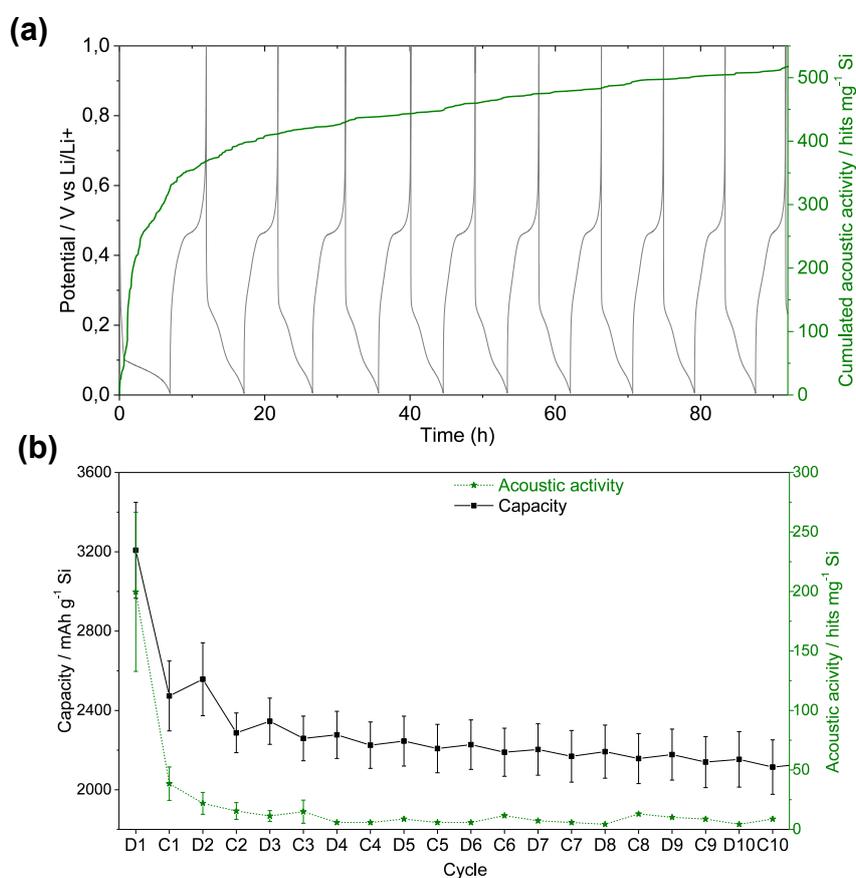


Fig. 4 (a) Typical evolution of the cumulated acoustic activity and electrode potential during the first 10 cycles. (b) Evolution of the electrode capacity and acoustic activity with cycling (mean values based on 8 experiments).

However, this difference is attenuated with cycling, suggesting that the SEI growth becomes less intensive, probably because fewer fresh Si surfaces are created. The first charge (delithiation) capacity is much lower (2500 mAh g^{-1}), which can be attributed to the electrical disconnection of some Si particles. Indeed, upon delithiation, the volume contraction of the Si particles may cause poor contact with carbon and/or the current collector and eventually the isolation of some Si particles

from the electronic network [2]. This interpretation is supported by the presence of large cracks observed by SEM on the 1st charge electrode (**Fig. 3c**). From the 2nd cycle, the loss of capacity with cycling is much lower, with a nearly steady decay of 20 mAh g⁻¹ per cycle compared to 700 mAh g⁻¹ for the first cycle. This also agrees with the previous SEM observations showing that the degradation of the electrode morphology mainly occurs during the first cycle.

Regarding the evolution of the AE activity with cycling in **Fig. 4b**, AE events are mainly detected during the first discharge (~200 hits) then drastically decrease for the subsequent first charge (~40 hits) and following cycles (<20 hits per cycle). A similar evolution of the AE activity with cycling was observed by Rhodes et al. on their Si-based electrodes with, however, a ~20 times higher number of recorded AE hits per mg Si [13]. Considering that the AE acquisition parameters are nearly the same for both studies, this may be explained by the shorter distance between the AE sensor and the Si electrode in their coin-type cell (estimated at a few millimeters) compared to ~5 centimeters for the present Swagelok-type cell in which a higher fraction of the less energetic AE events must be lost before reaching the sensor. The fact that the Si particles are much smaller in the present work (~2 μm vs ~130 μm), and thus less sensitive to fracturing may also induce a lower AE activity. Note that the numerous cracks produced in the electrode film during the first cycle (**Fig. 3c**) may also affect the propagation of the acoustic waves through the electrode, which can decrease the number of AE signals detected beyond the first cycle. As the AE signals are mainly detected during the first cycle, analyses presented below have been focused on this cycle.

3.3. Evolution of electrode potential and acoustic activity during the first cycle

Typical concomitant evolutions of the cumulated acoustic activity and electrode potential during the first discharge and charge are presented in **Figs. 5a** and **5c**, respectively. The corresponding differential capacity plots (dQ/dV vs V) are shown in **Figs. 5b** and **5d**.

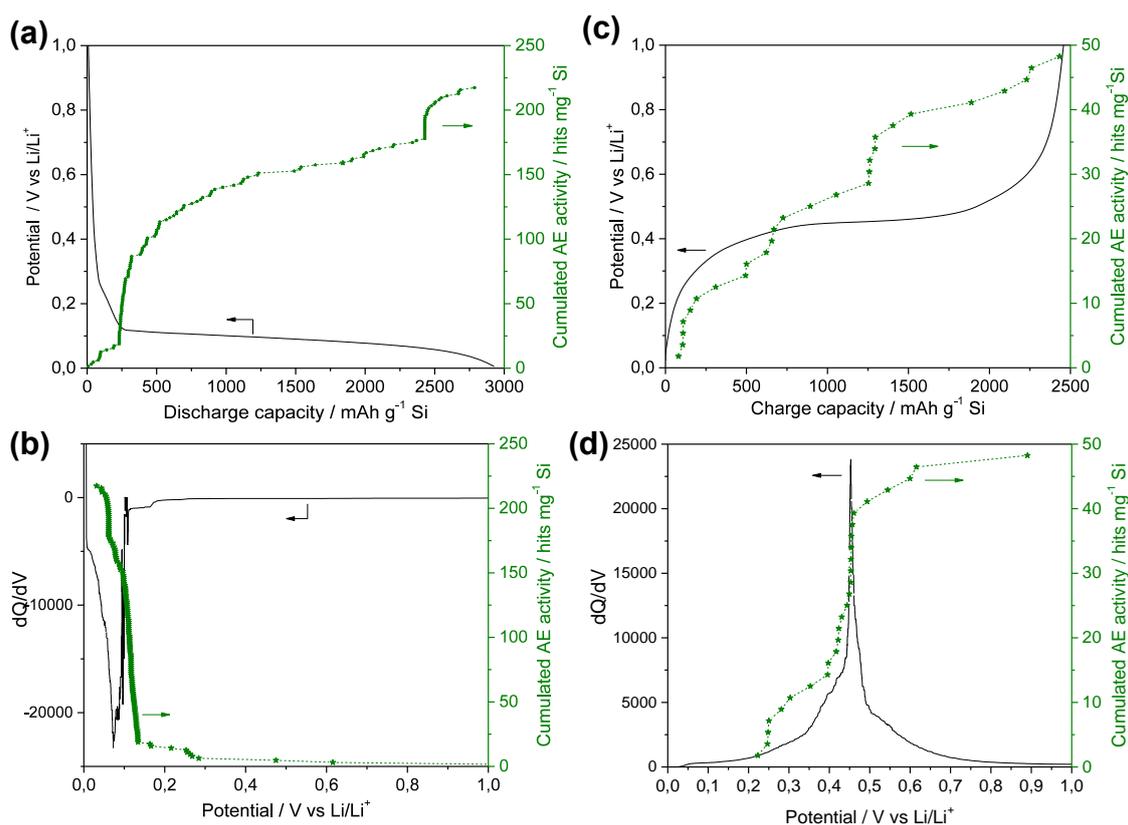


Fig. 5 Typical evolution of the cumulated acoustic activity and electrode potential during the first (a) discharge and (c) charge. The corresponding differential capacity plots (dQ/dV vs V) are shown in (b) and (d).

During the discharge (**Figs. 5a-b**), a small AE activity (~ 15 hits) is observed at the beginning, *i.e.* between 1 and ~ 0.25 V, corresponding to a discharge capacity of about 100 mAh g^{-1} . This can be related to the SEI formation generating AE signals due to the organic film deposition and/or to the release of gas bubbles (*e.g.* C_2H_4)

resulting from the solvent decomposition [18]. Acoustic activity related to the SEI formation was also detected on graphite electrodes for Li-ion batteries [10]. A slow decrease of the potential is then observed between ~ 0.25 and ~ 0.1 V, which is attributed to the reduction of the native SiO_2 layer present on the Si particles, leading to the formation of lithium silicates and Li_2O [19,20]. Almost no AE activity is detected in this potential zone.

When the plateau potential related to the Si lithiation is reached at ~ 0.13 V, an abrupt increase of the AE activity is observed. Assuming that this AE activity mainly originates from cracking events, this suggests that significant Si particle cracking occurs in the initial stage of the lithiation reaction. This is in accordance with a lithiation occurring through a core-shell mechanism as shown from *ex-situ* Auger Electron Spectroscopy (AES) [21] and *in-situ* TEM [22] observations. According to this model, Si lithiation starts with the formation of an amorphous Li-rich shell surrounding a core of pure crystalline Si. The thickness of this shell increases upon lithiation with a constant composition estimated from AES analyses to be $\text{Li}_{3.1}\text{Si}$, at least until a discharge capacity of 1800 mAh g^{-1} is reached [21]. As shown from *in-situ* TEM observations on Si particles ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ diam.), when the Li_xSi shell reaches a critical thickness of $\sim 150 \text{ nm}$ within 2-3 min of discharge, cracks nucleate at the Si particle surface and propagate inward quickly as the lithiation continues. The growth of multiple cracks at different locations on the particle eventually leads to its fracture into several pieces [22]. Thus, the subsequent more progressive increase of the AE activity observed between *ca.* 0.1 and 0.06 V ($\sim 350\text{-}2400 \text{ mAh g}^{-1}$) in **Figs. 5a-b** could originate from the crack growth across the particles resulting in their fracturing into smaller pieces and also to the formation of cracks in the composite film as observed by SEM (**Fig. 3b**).

A last jump in the acoustic activity is detected at the end of the discharge when the potential reaches ~ 60 mV. At this potential, it is well known that amorphous Li_xSi is transformed into a crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase, which accentuates capacity fading due to inhomogeneous volume change [23]. Thus, the increase of the AE activity detected at this potential may reflect the accentuation of the Si particle and/or film cracking due to this inhomogeneous volume change. Note that this is only observed during the first discharge (see **Fig. 4a**) whereas the a- Li_xSi to c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase transition occurs at each cycle, which means that these AE signals do not originate from the phase transition itself but from the resulting electrode cracking occurring essentially during the first discharge.

During the charge (**Figs. 5c-d**), the AE activity is about 5 times less intense than for the discharge, confirming that the cracks are mainly formed during the lithiation process. This is in contradiction with a recent mechano-electrochemical modeling study, which predicts more mechanical degradation of the active particles during delithiation than during the lithiation process [24]. This result also means that the enlargement of the cracks observed in the film due to its volume contraction during the delithiation of the electrode (**Fig. 3c**) produces limited detectable AE events, probably because of their low energy. As highlighted in the differential capacity plot (**Fig. 5d**), the AE activity is significantly accentuated when the potential reaches ~ 0.45 V, corresponding to the delithiation of the crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase which is characterized by an intense and narrow peak in the delithiation dV/dQ curve [23,25]. This is an additional confirmation of the significant effect of the c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase on the electrode cracking process.

3.4. Clustering of the AE signals

As shown in the previous section, AE events detected during the Si electrode cycling can originate from different phenomena: the SEI formation, the surface cracking of the Si particles, their fracturing into smaller pieces and the formation of cracks in the composite film. The assignment of the AE events has been based on their potential zone of production extracted from the concomitant electrochemical measurements, supported by SEM observations and literature data. Since the AE signals are produced by different phenomena, their acoustic characteristics may significantly differ and could be used to separate them. Thus, in the present section, the AE signals are separated on the basis of their characteristic parameters (rise time, duration, amplitude, peak frequency...).

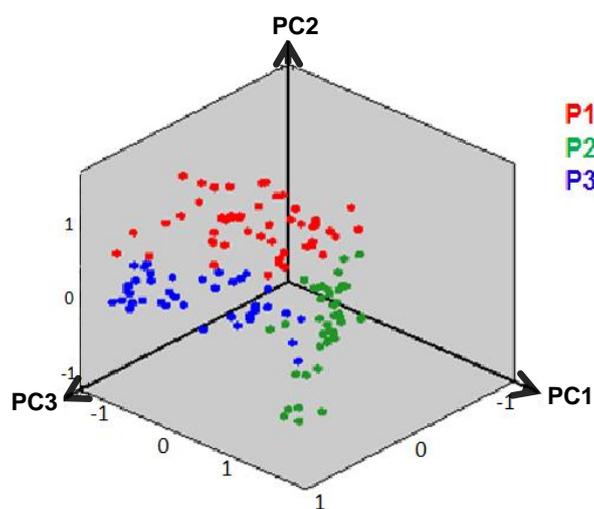


Fig. 6 Distribution along the three principal components of the P1, P2 and P3 populations identified from statistical clustering of the AE signals detected during the first two cycles.

From the PCA and unsupervised (statistical) clustering procedure, the AE signals detected during the first two cycles can be separated into three different populations. **Fig. 6** presents these three populations according to the three principal

components, showing their rather good separation. In order to confirm and refine this statistical clustering, a partition has been performed manually by visual examination of the shape of the waveform and power spectrum for each AE signal detected during the first two cycles. Note that about 30% of the AE signals were not classified because they show no evident distinctive characteristics or because they appear as noise events. Three types of signals are then clearly identified, in accordance with the statistical clustering. Their respective typical waveform and power spectra are presented in **Fig. 7a-c**. Type 1 signals (**Fig. 7a**), which represent ~50% of the classified signals, are a succession of very short waveform packets with high peak frequency (~700 kHz) and low to medium amplitude. Type 2 signals (**Fig. 7c**), representing ~30% of the classified signals, display medium peak frequencies (~400 kHz) and some of them are very energetic. Type 3 signals (~20% of the classified signals) have a low peak frequency (~200 kHz), a small number of counts and the lowest energies.

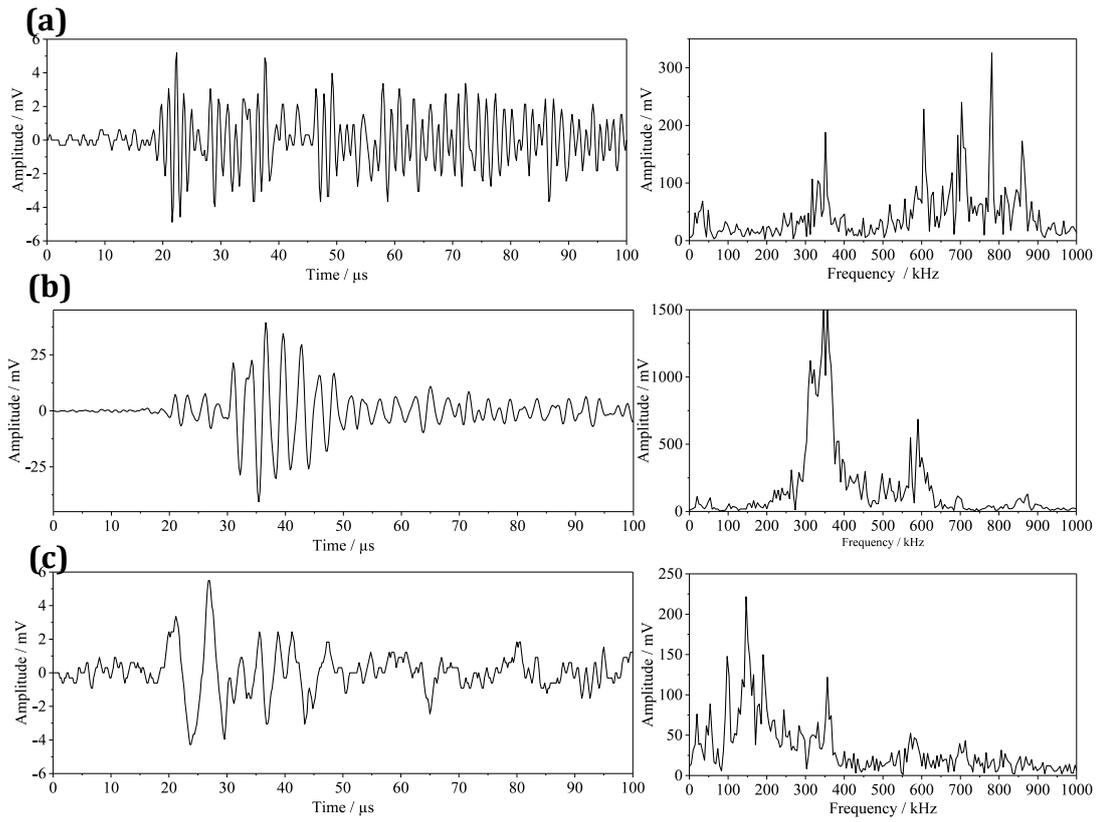


Fig. 7 Typical waveforms and FFT spectra of the AE signals of (A) type 1, (B) type 2 and (C) type 3.

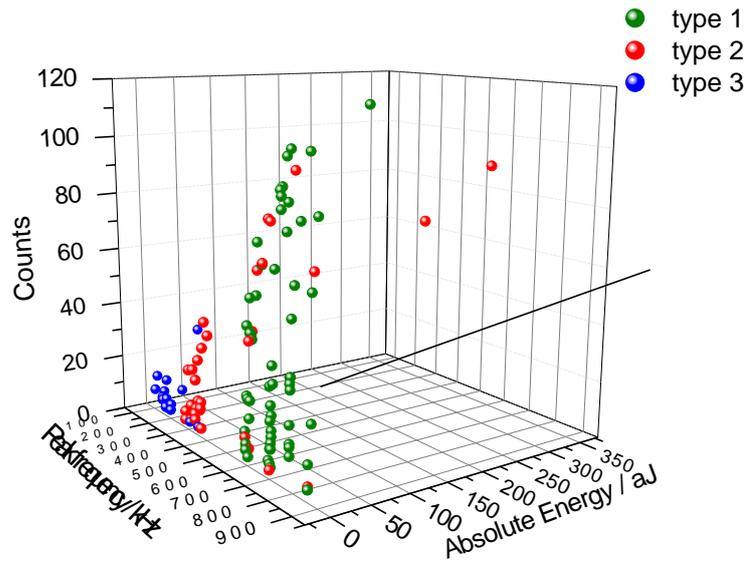


Fig. 8 Distribution as a function of their frequency, number of counts and energy of the three types of signals identified from manual clustering of the AE events detected during the first two cycles.

Table 2 Mean and standard deviation values of the acoustic parameters of the type 1, type 2 and type 3 AE signals detected during the first two cycles.

	Type 1		Type 2		Type 3	
	Mean	Std	Mean	Std	Mean	Std
Risetime (μs)	15.0	13.0	11.9	8.1	6.8	2.4
Counts to Peak	7.6	7.3	4.7	3.4	1.8	0.4
Counts	41.0	32.4	28.9	27.3	7.1	6.6
Duration (μs)	128.4	52.8	106.3	64.1	67.2	62.2
Amplitude (dB)	36.9	5.2	39.1	8.0	35.5	3.4
Absolute Energy (aJ)	9.0	15.1	36.6	85.8	3.8	7.4
Peak Frequency (kHz)	705.2	87.4	424.2	148.4	183.7	62.0

The distribution of these three types of AE signals along with their peak frequency, count number and energy is displayed in **Fig 8**. The mean values and standard deviations of their acoustic characteristics are indicated in **Table 2**. It appears clearly that the most discriminative acoustic parameter is the peak frequency.

The typical evolution during the first discharge of the AE activity related to each type of AE signal is shown in **Fig. 9**. Type 1 signals are mainly detected at the

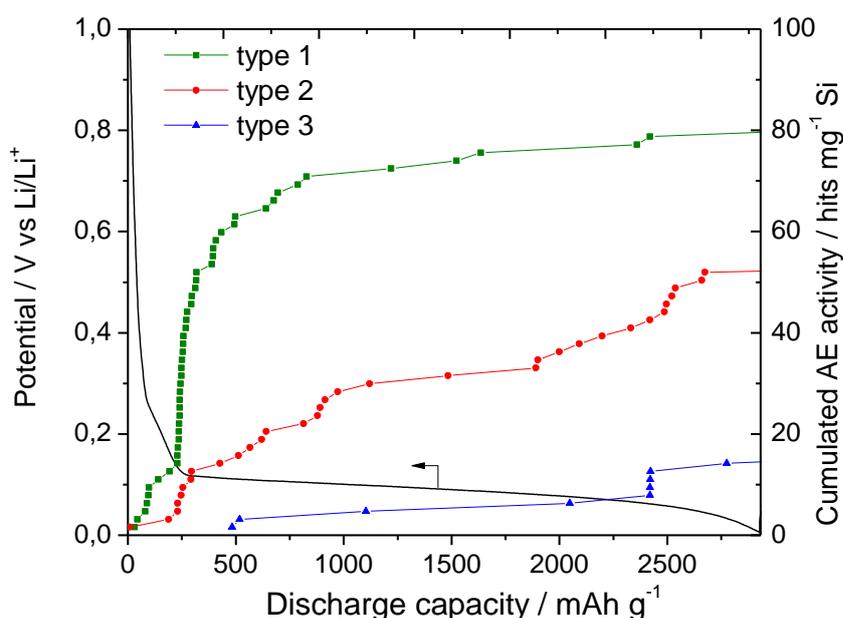


Fig. 9 Evolution of the electrode potential and acoustic activity of type 1, 2 and 3 signals during the first discharge.

beginning of discharge, *i.e.* during the SEI formation and upon the initial stage of the Si lithiation. As previously discussed, the AE signals related to the SEI formation could originate from the organic film deposition and/or the release of gas bubbles. Usually, AE signals generated by gas evolution exhibit a limited frequency component in the 100-200 kHz range and a long rise time (up to 200 μ s) [7,9]. Such AE signals are not present in the type 1 population, which is characterized by a high peak frequency (\sim 700 Hz) and a short rise time (\sim 15 μ s) (see **Table 2**). This suggests that the AE signals detected in the SEI potential zone is rather due to the organic film

deposition. This may reflect the low gas evolution on a Si-based anode compared to a graphite anode as shown from differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) analysis [18]. However, AE signals due to gas evolution cannot be fully excluded considering the very large frequency range of the type 1 population, as shown in **Fig. 7a**.

As shown in **Fig. 9**, a large part of the AE signals detected in the initial stage of the Si lithiation are also of type 1. As discussed previously, the AE signals detected in this zone are assumed to mainly originate from the formation of microcracks at the surface of the Si particles according to the core-shell model of the lithiation process. This is in good agreement with the acoustic characteristics of type 1 signals. Indeed, the fact that this type of signal consists of a succession of very short waveform packets with high peak frequency and low to medium amplitude (**Fig. 7a**) is compatible with the fast formation of multiple short cracks at the surface of the Si particles. AE signals characterized by a large frequency component including high frequency events were also detected upon stress corrosion cracking (SCC) experiments of metallic samples and were associated with surface cracking process [26]. SEI formation may also occur in this potential zone due to the creation of fresh surfaces with the formation of microcracks at the surface of the Si particles. Unfortunately, on the basis of the present clustering procedure, the resulting AE signals cannot be differentiated from those produced by the particle surface cracking since both phenomenon display type 1 AE signals. Their number is, however, assumed to be minor compared to the amount of AE hits produced by the Si particle cracking.

Type 2 signals are detected all during the Si lithiation process (**Fig. 9**). Considering their lower peak frequency and higher energy than type 1 signals (**Table**

1), they could originate from the growth of larger/longer cracks across the particles and/or to the formation of cracks in the composite film. Both phenomena can explain that the cumulative activity of the type 2 signals progresses by sudden jumps during the electrode lithiation due to some inhomogeneity in the mechanical resistance of the film and in the Si particle size. These activity jumps may also result from well-known avalanche phenomena, where the rupture of a strong bond induces the rupture of all the weak bonds around it [24]. Similar AE waveforms related to particle cracking were detected during the electrochemical hydrogenation of metal hydrides for Ni-MH batteries [6]. They were also observed during tensile tests of fiberglass and was attributed to the matrix cracking [27].

Regarding the type 3 signals in **Fig. 9**, their cumulated activity is much lower than for type 1 and type 2 signals and increases when the electrode potential reaches 60 mV, corresponding to the formation of the $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ phase as previously discussed. Their lower values in terms of counts, duration, energy and peak frequency compared to those of type 1 and type 2 signals (**Table 2**) suggest that they could correspond to the completion of particle/film cracking initiated at lower lithiation state.

4. Conclusion

This study has shown that the AE technique is a suitable analytical tool for monitoring the morphological degradation of Si-based anodes upon cycling. On the basis of the evolution of the AE activity as a function of the electrode potential and cycle number and by clustering the AE signals according to their acoustic characteristics, it was shown that:

- The electrode cracking mainly occurs during the first discharge (lithiation).

- The SEI formation is not very acoustically emissive, which may reflect the low gas evolution upon its formation.
- Si particle cracking is initiated in the early stage of the lithiation, in good agreement with a core-shell lithiation mechanism.
- The electrode cracking is accentuated in both discharge and charge by the presence of the c-Li₁₅Si₄ phase.
- The enlargement of the cracks occurring in the composite film during the electrode contraction (charge) is not clearly detected by AE, probably because of the low energy of the produced signals.
- On the basis of the present AE signal clustering, it appears difficult to clearly differentiate the AE signals originating from the SEI formation to those produced by the particle surface cracking. This is also true for the AE signals due the particle bulk fracturing and those due to the film cracking. To resolve this issue, further work is planned and will consist of analyzing the dependence of the AE responses on the Si particle size, Si loading, binder composition, etc.

Acknowledgments

The authors thank the Rhône-Alpes region, France, and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada for supporting this work.

References

- [1] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A103-A108.
- [2] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y-E. Sung, S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A306-A309.
- [3] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Duprée, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6201-6208.
- [4] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *J. Power Sources* 220 (2012) 180-184.
- [5] American Society of Nondestructive Testing (ASNT). *Nondestructive testing handbook, third edition: vol. 6. Acoustic emission testing*, Columbus, OH. 2005.
- [6] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A504-A506.
- [7] A. Etiemble, H. Idrissi, L. Roué, *J. Power Sources* 196 (2011) 5168-5173.
- [8] T. Ohzuku, H. Tomura, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3496-3500.
- [9] T. Matsuo, M. Uchida, H. Cho. *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 5 (2011) 678-689.
- [10] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P-X. Thivel, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A18-A25.
- [11] C. Villevieille, M. Boinet, L. Monconduit, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1336-1339.

- [12] N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, P-X. Thivel, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 488-494.
- [13] A. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1354-A1360.
- [14] K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 075107-1/7
- [15] S. Kalnaus, K. Rhodes, C. Daniel, *J. Power Sources* 196 (2011) 8116-8124.
- [16] D. Mazouzi, L. Roué, D. Guyomard, B. Lestriez. *Electrochem. Solid State Let.* 12 (2009) A215-A218.
- [17] E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito, A. Montani, S. Franger, S. Jouanneau Si Larbi, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 17142
- [18] M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Harwick, M. Hahn, A. A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F-M. Petrat, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 973-978.
- [19] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, S. Jouanneau Si Larbi, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1120-1131.
- [20] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1112-A1117.
- [21] E. Radvanyi, E. De Votto, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J-F. Colin, S. Jouanneau Si Larbi, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4956-4965.
- [22] X.H. Liu, L. Zhang, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS Nano* 6 (2012) 1522-1531.
- [23] J. Li, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A156-A161.

- [24] P. Barai, P.P. Mukherjee, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) F3123-F3136.
- [25] V.L. Chevrier, L. Liu, B.B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L.J. Krause, L.D. Jensen, E. Figgemeir, K.W. Eberman, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A783-A791.
- [26] A. Proust, H. Mazille, P. Fleischmann, R. Rothea, J. Acoustic Emission 19 (2001) 229-240
- [27] V. Arumugam, C. Suresh Kumar, C. Santulli, F. Sarasini, A. Joseph Stanley, J. Test. Eval. 39 (2011) 954-966.

Article 2

**Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of
silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries**

A. Tranchot ^{a,b}, H. Idrissi ^b, P.X. Thivel ^c, L. Roué ^{a,*^z}

^a *INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada.*

^b *INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France.*

^c *Université Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France*

* Electrochemical Society Active Member

^z Corresponding author. roue@emt.inrs.ca (L. Roué)

Abstract

Electrochemical dilatometry experiments were performed on silicon/carbon/carboxymethylcellulose (Si/C/CMC) composite electrodes prepared with pH7 and buffered pH3 slurries. It was shown that the pH3 electrode better accommodates the severe volume change of the micrometric Si particles, inducing a much better capacity retention with cycling (70% after 10 cycles compared to only 6% for the pH7 electrode). During the first discharge (lithiation), a maximum electrode thickness expansion of ~170% was observed for the pH3 electrode compared to ~330% for the pH7 electrode. A lower irreversible expansion was also observed at the end of the 1st cycle (~50% compared to ~180% for the pH7 electrode). It was explained by the fact that the pH3 of the slurry, which is known to favor the formation covalent bonds between the Si particles and the CMC chains, greatly improves the cohesive strength of the electrode as supported by the higher hardness and elastic modulus of the pH3 electrode. When the discharge capacity was limited to 1200 mAh g⁻¹, a progressive and irreversible swelling of the pH3 electrode was observed upon prolonged cycling, which was attributed to the accumulation of solid electrolyte interface (SEI) products.

Keywords: Li-ion batteries; in-situ dilatometry; Si-based anode; carboxymethyl cellulose binder; slurry pH.

Introduction

Silicon is a very attractive active material for Li-ion battery anodes due to its ~10 times higher gravimetric capacity and ~3 times higher volumetric capacity than conventional graphite anode (*i.e.*, 3579 mAh g⁻¹ and 2190 mAh cm⁻³ for Li₁₅Si₄ compared to 372 mAh g⁻¹ and 719 mAh cm⁻³ for LiC₆). However, obtaining commercially viable Si-based anodes is very challenging due to the large volume expansion of Si during its lithiation (~280% from Si to Li₁₅Si₄).¹ This leads to the fracture and rearrangement of the Si particles, inducing the rupture of the electrical network in the composite electrode. As a result, a rapid capacity decay with cycling is observed.² The large Si volume change also induces an instability of the solid electrolyte interface (SEI), which continuously grows with cycling, decreasing the coulombic efficiency (CE) and increasing the electrode impedance.³ To address these issues, numerous strategies have been investigated for several years as reviewed in Refs. **4-8** with a few significant successes in the improvement of the cycle life of Si-based electrodes (>1000 cycles, at least in half-cell).⁹⁻¹⁵ Actually, further work is still required to tackle the issue of SEI stability and to obtain low-cost Si-based electrodes with practical relevant surface, gravimetric and volumetric capacities.

Considering that the volume change of Si-based electrodes largely contributes to their degradation, monitoring their expansion and contraction with cycling is highly relevant to evaluate the impact of the composite electrode formulation and morphology, and cycling conditions on this process. For this purpose, a simple and efficient method consists of integrating a non-contact gap sensor¹⁶ or a contact displacement transducer¹⁷ to the electrochemical cell, which permits a measurement of any vertical dimensional (thickness) change of the working electrode upon its

charge and discharge. This technique named ‘‘electrochemical dilatometry’’ has been successively applied for *in-situ* investigation of the dimensional changes of carbon-based electrodes for Li-ion batteries¹⁷⁻¹⁹ and capacitors²⁰⁻²². In recent years, several studies of Si-based anodes have integrated some electrochemical dilatometry results.^{16, 23-32} However, the dilatometric responses are rarely analyzed in detail.

The role of the binder is very critical for Si electrodes to maintain the electrode architecture despite the large Si volume change and thereby to achieve long cycle life.⁸ Although carboxymethyl cellulose (CMC) is not an elastomeric binder, it has been shown to significantly improve the cycling performance of Si electrodes. The efficiency of CMC can be attributed to its extended conformation in solution that facilitates a networking process of the conductive additive and Si particles during the composite electrode elaboration.³³ Moreover, hydrogen bonding between carboxyl groups in CMC and hydroxyl groups on the Si surface may exhibit a self-healing behavior that would be favorable to the mechanical stability of the electrode upon cycling.³⁴ On the other hand, when a pH3 buffer solution is used for the electrode preparation, *i.e.* at a pH value lower than the isoelectric point (IEP) of Si particles (3.5) and pKa of CMC (3.5), full neutralization of both the SiO⁻ and COO⁻ groups into SiOH and COOH groups can be achieved. As a result, SiOH-HOOC hydrogen bonds can form in the slurry, which promote covalent bonding (Si-OCO-R) between Si particles and the CMC binder upon the electrode drying step. This grafting esterification reaction is assumed to increase the mechanical strength of the composite electrode and its ability to reversibly sustain the volume variations of the silicon particles, which could explain the remarkable improvement in the cycle life of the electrode prepared with a buffered pH3 slurry.³⁵ However, to date, the impact of the

slurry pH on the mechanical properties of the electrode has not been investigated for confirming this assumption.

In the present study, electrochemical dilatometry experiments are performed on micrometric Si/C/CMC composite electrodes prepared in neutral and buffered pH3 media in order to compare their expansion/contraction behavior with cycling. This is complemented by scanning electron microscopy (SEM) observations to evaluate their morphological degradation and by indentation measurements to determine their mechanical properties (hardness and elastic modulus). On the basis of these investigations, the major impact of the slurry pH on the morphological change upon cycling of Si/C/CMC composite electrodes is confirmed.

Experimental

The composite electrodes were made from micrometric silicon (Alfa Aesar, 99.9%, 1-5 μ m) as active material, carbon black (Super P grade, Timcal) as conductive agent, and carboxymethyl cellulose (CMC) (Aldrich, DS = 0.7, Mw = 90,000) as binder. The slurry was made of 200 mg of the Si/C/CMC materials in a mass ratio of 80/12/8 and 0.5 mL of deionized water (labelled pH7 electrode) or pH3 buffered (0.173M citric acid + 0.074M KOH) solution (labelled pH3 electrode). The mixture was introduced into a silicon nitride vial with three silicon nitride balls of 9.5 mm diameter and mixed at 500 rpm for 1 h using a Fritsch Pulverisette 7 mixer. The slurry was tape cast using a doctor blade without calender pressure onto a ~25 μ m thick copper foil and dried overnight in air at room temperature and then under vacuum at 80°C for at least 2 h. As the citric acid and KOH salts from the buffer solution did not evaporate during the drying process, they contribute to the pH3

electrode mass, leading to a Si/C/CMC/(citric acid + KOH) wt% composition of 73.1/11.0/7.3/7.6+1.0 compared to 80/12/8/0 for the pH7 electrode. The Si loading for all tested electrodes was typically around $0.9 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$.

The morphology of the electrodes at different stages of their cycling was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a Jeol JSM 6300F microscope. The cycled electrodes were gently rinsed with dimethyl carbonate inside an Ar-filled glovebox and dried under vacuum for 2 h before SEM observations.

The hardness and elastic modulus of the pristine pH3 and pH7 coatings ($\sim 100 \mu\text{m}$ in thickness deposited on a rigid polished stainless steel substrate) were evaluated from load-penetration depth curves using a MTS G200 indenter with a diamond Berkovich tip. A continuous stiffness measurement (CSM) method was used in order to measure the hardness and elastic modulus continuously with the indenter displacement into the sample. The method was performed under displacement control with an indentation depth set at $20 \mu\text{m}$. A minimum of 4 indents was performed for each sample to confirm their repeatability.

In-situ measurements of the thickness change with cycling of the Si-based electrodes was performed using an electrochemical dilatometer (ECD-2 model from EL-CELL, Germany) schematized in **Figure 1**. The working electrode (1 cm diam.) is separated from the counter electrode (Li foil) by a stiff glass frit, which is fixed in position. The reference electrode is a Li wire placed near the working electrode. The working electrode is sealed by a thin metal membrane, which transmits any electrochemically-induced height change to the sensor/load unit on the top. A high-resolution displacement transducer detects dimensional changes ranging from $\sim 50 \text{ nm}$ up to $500 \mu\text{m}$. The load on the working electrode was fixed at 1.3 N. The

electrochemical cell was controlled by a VMP3 potentiostat/galvanostat (Bio-Logic). The electrolyte was 1 M LiPF₆ in 1:1 ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) from Novolyte. The electrode was cycled at room temperature between 0.005 and 1 V (vs. Li/Li⁺) at a current density of 180 mA g⁻¹ of Si both in discharge (lithiation) and charge (delithiation) at full capacity and with the discharge capacity limited to 1200 mAh g⁻¹. All electrode capacities are given per gram of Si. The thickness variation of the working electrode was monitored continuously during cycling and is expressed in % change of the initial thickness (excluding the Cu substrate) of the electrode measured ($\pm 1 \mu\text{m}$) before cell assembly by using a digital micrometer (Mitutoyo). The initial electrode (coating) thickness was around $15 \pm 3 \mu\text{m}$.

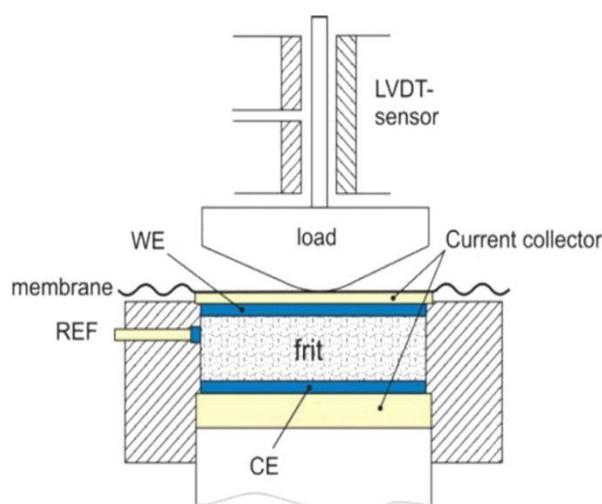


Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical dilatometer (EL-CELL[®]).

Electrochemical cycling tests were also performed at full capacity with conventional two-electrode Swagelok-type half-cells monitored by an Arbin BT2000 cyler at a charge and discharge current density of 480 mA g⁻¹.

Results and discussion

Electrode cycle life. — **Figure 2** shows the evolution with cycling of the discharge and charge capacities for the pH3 and pH7 electrodes (means values based on 7-8 experiments using Swagelok half-cells). In both cases, the first discharge capacity is *ca.* 3200 mAh g⁻¹. However, the pH7 electrode displays a very poor cycle life compared to the pH3 electrode, with a remaining discharge capacity at the 10th cycle of only *ca.* 200 mAh g⁻¹ versus 2200 mAh g⁻¹ for the pH3 electrode. The capacity decay is mainly observed during the first cycle with a capacity loss of *ca.* 2400 mAh g⁻¹ for the pH7 electrode versus 800 mAh g⁻¹ for the pH3 electrode. This means that at full capacity cycling, the electrical disconnection of the Si particles mainly occurs during the first cycle and thus comparative SEM and electrochemical dilatometry results presented hereafter on pH3 and pH7 electrodes are focused on the first cycles.

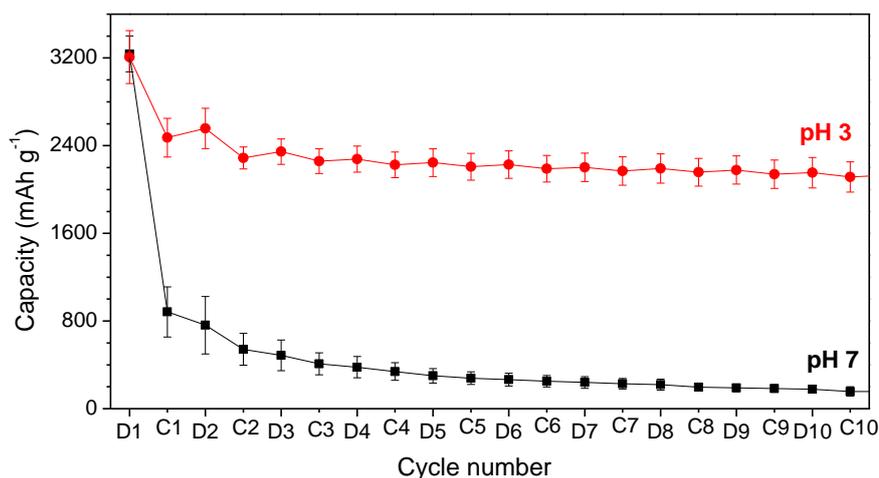


Fig. 2 Evolution with cycling (10 cycles) of the discharge and charge capacities for the pH3 and pH7 electrodes (means values based on 7-8 experiments using Swagelok half-cells).

SEM observations. — **Figures 3a-d** show surface and cross-sectional SEM images of pH3 electrodes before cycling and after the 1st discharge (lithiation), the 1st charge and the 5th charge. The thickness of the pristine composite film (**Fig. 3a**) is about 15 μm and appears delaminated from the Cu substrate due to the electrode cutting operation required for cross-section observations.

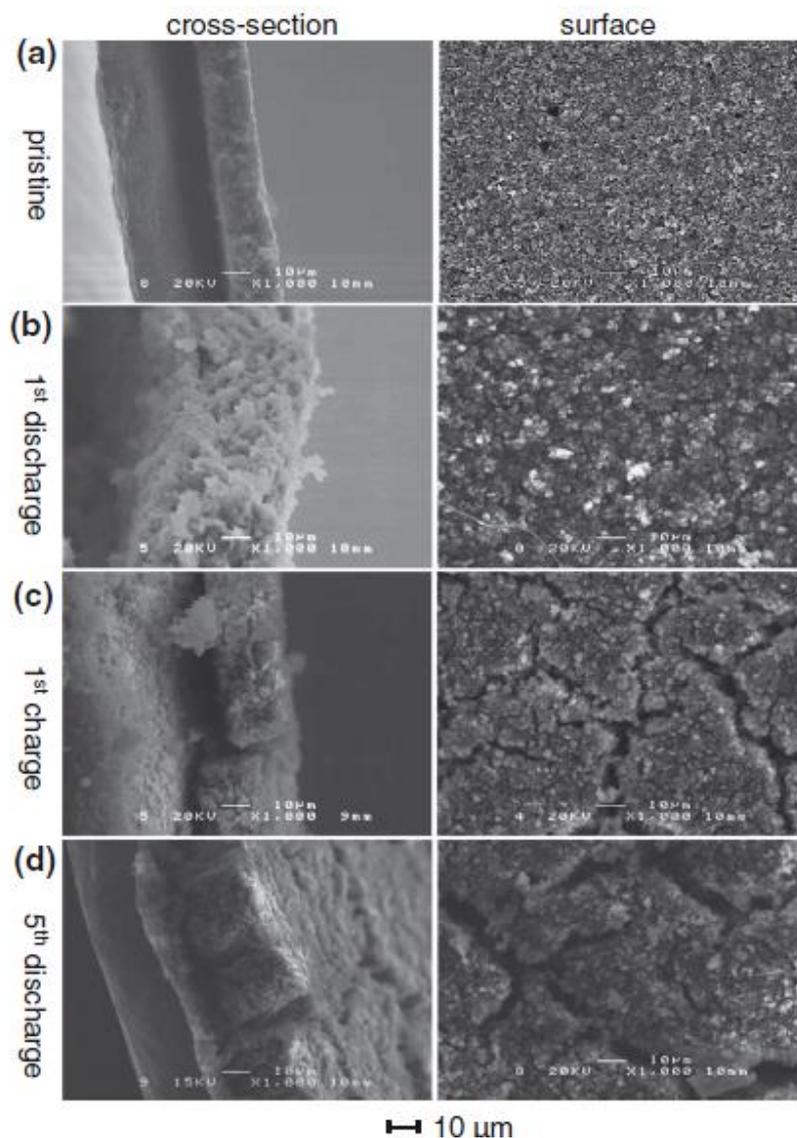


Fig. 3 Cross-sectional and surface SEM images of pH3 electrodes (a) before cycling, (b) after the 1st discharge, (c) after the 1st charge, and (d) after 5 cycles.

The micrometric Si particles seem to be homogeneously dispersed in the composite film. The apparent density of the composite electrode (ρ_{app}) is estimated at $\sim 0.8 \text{ g cm}^{-3}$

from mass and thickness measurements of the deposit. From the mass fractions (see Experimental section) and true densities of the individual components of the electrode ($\rho_{\text{Si}} = 2.33$, $\rho_{\text{CB}} = 1.95$, $\rho_{\text{CMC}} = 1.59$, $\rho_{\text{CA}} = 1.66$, $\rho_{\text{KOH}} = 2.04 \text{ g cm}^{-3}$), its porosity is then estimated to be ~60%. This also means that the volume fraction of Si (v_{Si}) in the pristine electrode is 25% according to the relation $v_{\text{Si}} = m_{\text{Si}} \times \rho_{\text{app}} / \rho_{\text{Si}} = 73.1 \times 0.8 / 2.33$. After the 1st discharge (Fig. **3b**), the film appears much thicker (~40 μm), confirming its significant expansion (estimated at ~170% in the present case). The Si particles seem to be larger than for the pristine electrode. However, they are not well discernable because they are surrounded by a product displaying a dendritic morphology (see cross-section image). The latter may correspond to SEI products (*e.g.* Li_2CO_3).³⁶ A few cracks are also observed on the electrode surface but they are hardly discernable due to their small width. After the 1st charge (Fig. **3c**), wide cracks (up to 5-10 μm in width) appear on the surface and in the bulk of the film. The enlargement of the cracks is induced by the volume contraction of the film during the delithiation process. This contraction is estimated at ~120% on the basis of the cross-section SEM image (the film thickness is 20-25 μm in Fig. **3c**). However, the electrode does not recover its initial thickness, showing a residual expansion of about 50%, which confirms irreversible changes in the film morphology. After the 5th charge (Fig. **3d**), the cracks become larger and deeper while the irreversible expansion reaches about 70%. Note that small fissures also appear on the Si particles as highlighted from SEM observations performed at higher magnifications on similar electrodes.³⁷ Electrochemical acoustic emission measurements suggest that particle cracking mainly occurs during the first lithiation.³⁷

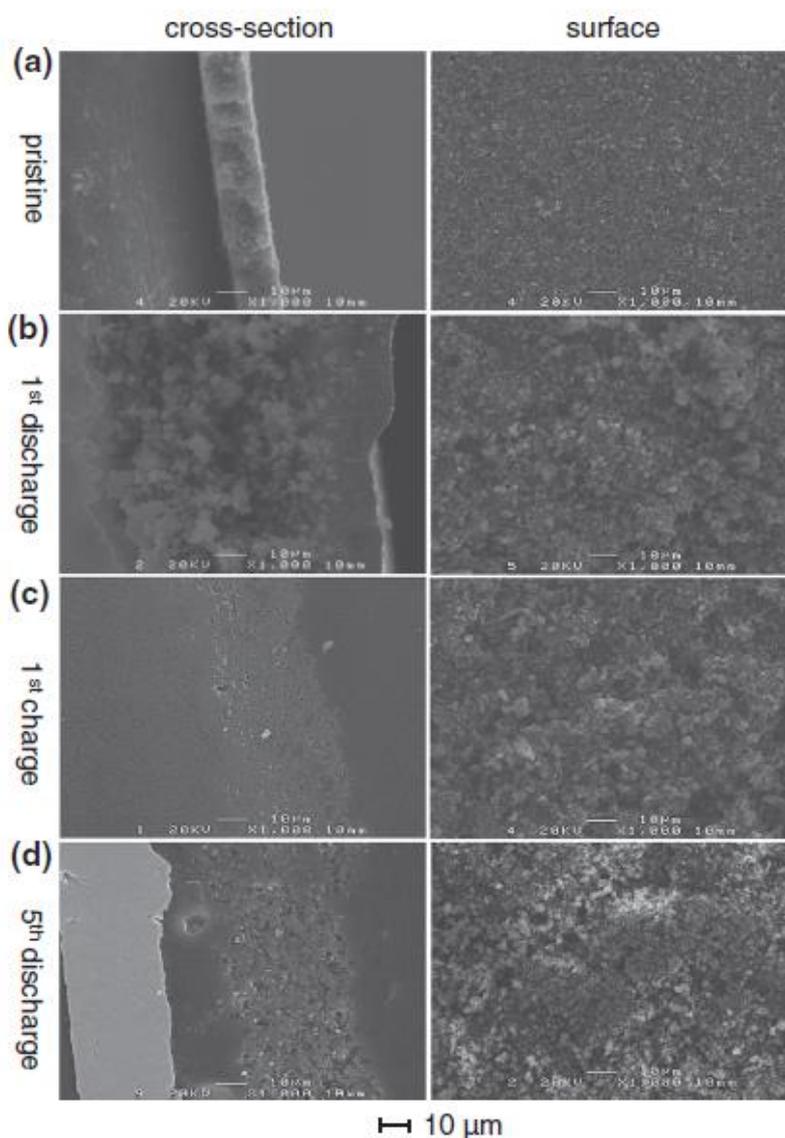


Fig. 4 Cross-sectional and surface SEM images of pH7 electrodes (a) before cycling, (b) after the 1st discharge, (c) after the 1st charge, and (d) after 5 cycles.

Figures 4a-d show surface and cross-sectional SEM images of pH7 electrodes before cycling and after the 1st discharge, 1st charge and 5th charge. Note that because of their very poor mechanical resistance, the 1st charge and 5th charge pH7 electrodes had to be enrobed with epoxy resin for the cutting operation required for cross-section observations. The pristine pH7 electrode (**Fig. 4a**) shows a morphology similar to that of the previous pristine pH3 electrode. In contrast, a much larger thickness expansion (~340%) is observed after the 1st discharge (**Fig. 4b**). A larger irreversible expansion (~200%) is also observed after the 1st and 5th charge (**Fig. 4c-d**). On the other hand,

cracks are much less apparent on surface micrographs compared to the pH3 electrode. These observations suggest that the cohesion strength of the Si/CMC/C coating for the pH3 electrode is stronger than for the pH7 electrode. It results in a lower electrode thickness variation during the lithiation/delithiation of the Si particles. The motion of the Si particles in the coating and the resulting disconnection from the neighboring carbon particles are thus limited, preventing the rapid capacity decay with cycling as seen in **Fig. 2**. However, the pH3 film being more rigid, large cracks appear in the film, inducing a certain capacity loss. This suggests that the mechanical properties of the electrode must be optimized in order to obtain a Si-based film sufficiently rigid to maintain electronic connections but flexible enough to vary in volume without cracking. For that purpose, a possible approach is by modifying the ratio of ester bonds to hydrogen bonds between Si particles and the CMC chains as recently shown by Reale Hernandez et al ³⁸

Electrochemical dilatometric behavior at full capacity. — **Figure 5a** shows the typical evolution of the pH3 electrode potential and relative thickness change during the first two cycles at full capacity. The first cycle voltage curve exhibits a well-defined potential plateau in discharge at ~0.1 V and a shorter plateau in charge at ~0.45 V, as is usually observed with micrometric Si-based electrodes.³⁹ During the second cycle, the discharge curve shows a more gradual slope, indicative of a more progressive lithiation process, which results from the lithium-induced amorphisation of Si during the first cycle.⁴⁰

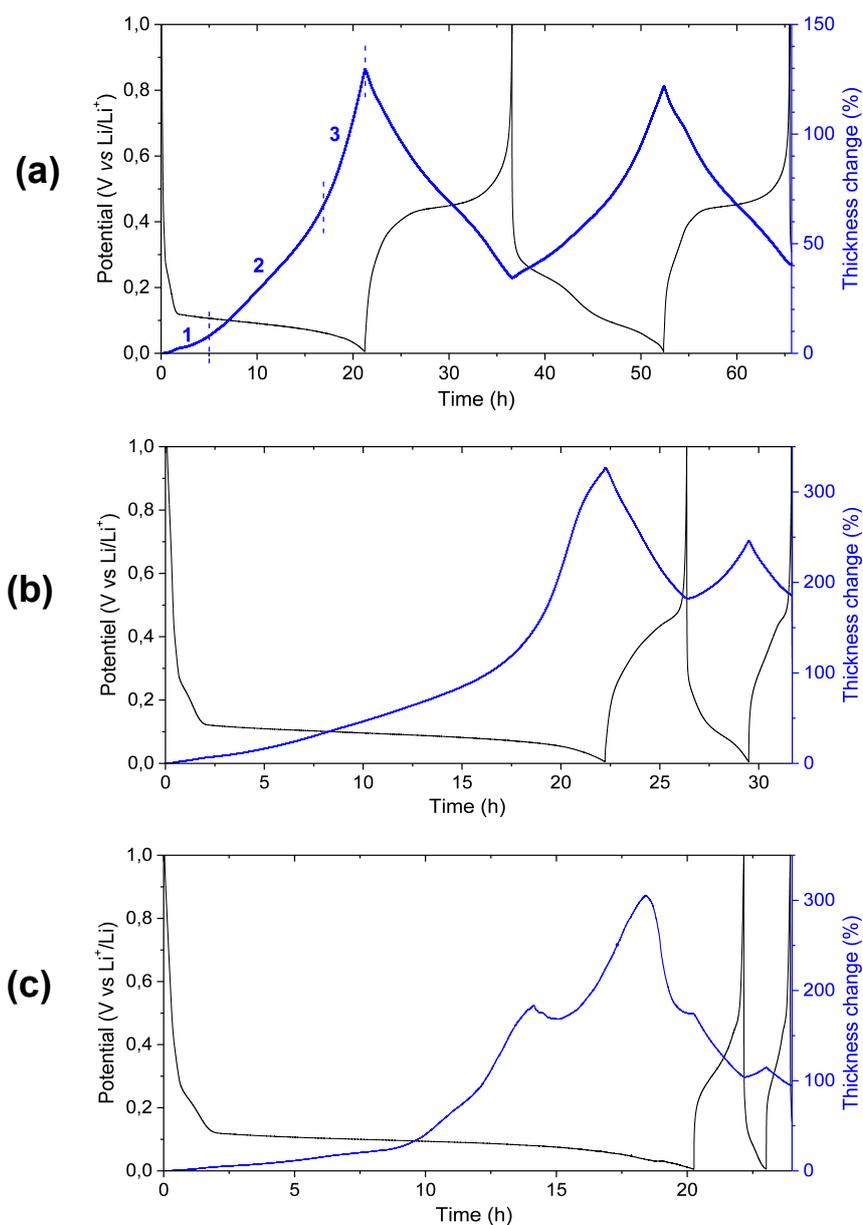


Fig. 5 Evolution of the electrode potential and thickness change during the first two cycles for (a) pH3 electrode and (b, c) pH7 electrodes. The current density is 180 mA

g-1 Si.

Regarding the electrode thickness change, three different regimes are discernable during the first discharge (labelled steps 1, 2 and 3 in Fig. 5a). In step 1, a small and slow increase in thickness is observed (~8% in the first 5 h, which is equivalent to

~8.5% per 1 Li/Si at the present C-rate). In step 2, *i.e.* from 5 h (900 mAh g⁻¹) to ~17 h (~3000 mAh g⁻¹), the increase of the electrode thickness with lithiation becomes more rapid with a mean slope of ~25% per 1 Li/Si. Assuming that the electrode expansion only occurs in the out-of-plane direction (as the in-plane expansion is prevented by the fixed dimensions of the Cu substrate), a slope of 19% per 1 Li/Si is expected on the basis of the Si volume fraction in the pristine electrode (25% as previously calculated) and the intrinsic volume expansion of SiLi_x (75% per 1 Li/Si as its expansion is 280% for x = 3.75)¹. This means that in step 1 (slope of 8.5% per 1 Li/Si), the electrode expansion is partially buffered by the porosity of the composite electrode. The ability of the electrode porosity to buffer the Si swelling has also been observed on Si/C/CMC composites electrodes by Bridel et al.⁴¹ The increase of the slope in step 2 (~25% per 1 Li/Si) indicates that the electrode porosity becomes ineffective in accommodating the volume expansion of the SiLi_x particles. This may be due to their larger size in comparison with the electrode pore size so they impinge on each other. From a discharge capacity of ~3000 mAh g⁻¹ (step 3), the electrode expansion strongly accelerates at about 90% per 1 Li/Si. This may reflect the rupture of the cohesive CMC-Si bonds, inducing a loss of cohesion in the composite electrode architecture.^{32,40} At the end of the first discharge (3830 mAh g⁻¹), the thickness expansion reaches 130%. This dilatometry experiment was repeated six times leading to a mean maximum expansion of 170±40%, which is in accordance with the value obtained from SEM observations (~170% in **Fig. 3b**). It must be noted that the first discharge capacity measured with the dilatometry cell is systematically higher (~3800 mAh g⁻¹) than the one measured with a Swagelok cell (3200 mAh g⁻¹ as seen in **Figure 2**). It may partially originate from the ~4 times larger volume of electrolyte in the dilatometry cell, accentuating parasitic reactions. The fact that the dilatometry

apparatus is a 3-electrode cell may also induce a positive shift of the working electrode potential compared to the 2-electrode Swagelok-type cell, resulting in a deeper lithiation of the Si electrode at the discharge cutoff voltage.

As seen in **Figure 5a**, during the first charge (delithiation), the pH3 electrode thickness varies rather linearly with time (mean slope of 33% per 1Li/Si) to reach a contraction of 95% at the end of the charge (2750 mAh g⁻¹), resulting in an irreversible thickness expansion of 35%. From 6 similar dilatometry tests, a mean irreversible expansion of 50±20% was observed, in accordance with the electrode thickness measurement by SEM (Fig. **3c**). This confirms the occurrence of irreversible changes in the electrode architecture, such as the formation of large cracks as seen in Figure **3c**, resulting in a more porous electrode than in its initial state. This residual expansion could also be explained by the fact that the electrode is not fully delithiated at the end of the charge due to the rupture of the electrical network. During the second cycle, the electrode displays a more reversible dilatometric behavior with a thickness expansion and contraction of 88 and 82%, respectively. This can be correlated to the more reversible electrochemical behavior of the electrode from the 2nd cycle (the CE at the 2nd cycle is 83% in **Figure 5a** and stabilizes around 98% from the 5th cycle in **Figure 2**).

As previously seen in Figure **2**, the pH7 electrode displays a very large capacity loss during the first cycle in comparison to the pH3 electrode. This can be correlated to its much larger volume expansion as seen on the dilatometry curve presented in Figure **5b**, which shows an electrode thickness expansion of 330% at the end of the first discharge compared to 130% for the pH3 electrode. The pH7 electrode expands abruptly after about 17 h (3000 mAh g⁻¹), previously identified as step 3, with a mean slope as high as ~250% per 1 Li/Si *versus* 90% with the pH3 electrode. In addition, a

large irreversible expansion of 180% is observed at the end of the 1st cycle compared to only 35% for the pH3 electrode. Note that in a few dilatometry experiments, a contraction of the pH7 electrode thickness is observed during the first discharge as seen in Figure 5c at *ca.* 14 h and 18 h of discharge. It is attributed to the collapse of the electrode structure due to its poor cohesive properties. Such a phenomenon has never been observed on pH3 electrodes. This is a strong indication that the pH of the slurry has a major impact on the efficiency of the CMC binder to limit the cohesion loss of the electrode architecture with cycling. This is also supported by comparing the present work with the recent electrochemical dilatometry study of Yu et al.³² showing, under nearly similar experimental conditions, a total thickness expansion after full lithiation as high as 450% for a Si/C/CMC (60/20/20) composite electrode prepared at natural pH. By comparing Si-based electrodes prepared with different binders (PVdF, CMC and polyimide), they have shown that these have a major impact on the dilatometric behaviour of the electrode. The lowest expansion in step 3 (related to the binder breakdown) was observed with polyimide binder. Its maximum expansion (~300%) and irreversible expansion (~100%) were nevertheless important compared to the present electrode with the CMC binder at pH3, despite the lower proportion of Si material (60 wt% compared to 73% in the present study).

All these dilatometry results tend to confirm the strong cohesive properties of the CMC binder when a pH3 buffer solution is used for the Si/C/CMC electrode preparation. As explained in the Introduction, this is attributed to the fact that the formation of covalent bonds (Si-OCO-R) between the CMC binder and Si particles is promoted at this pH as confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses.³⁵ The higher mechanical

strength of the pH3 electrode is supported by the following hardness and elastic modulus measurements.

Indentation measurements. — **Figure 6a** shows typical hardness of the pH3 and pH7 coatings with corresponding elastic modulus (**Fig. 6b**) and load/unload curves (**Fig. 6c**) measured through the tip oscillation in CSM mode. Low hardness and elastic modulus are measured during the initial indenter displacement into the sample because of its high surface roughness. At 20 μm indentation depth, the effect of the coating roughness is reduced and nearly constant hardness and elastic modulus results are reached.

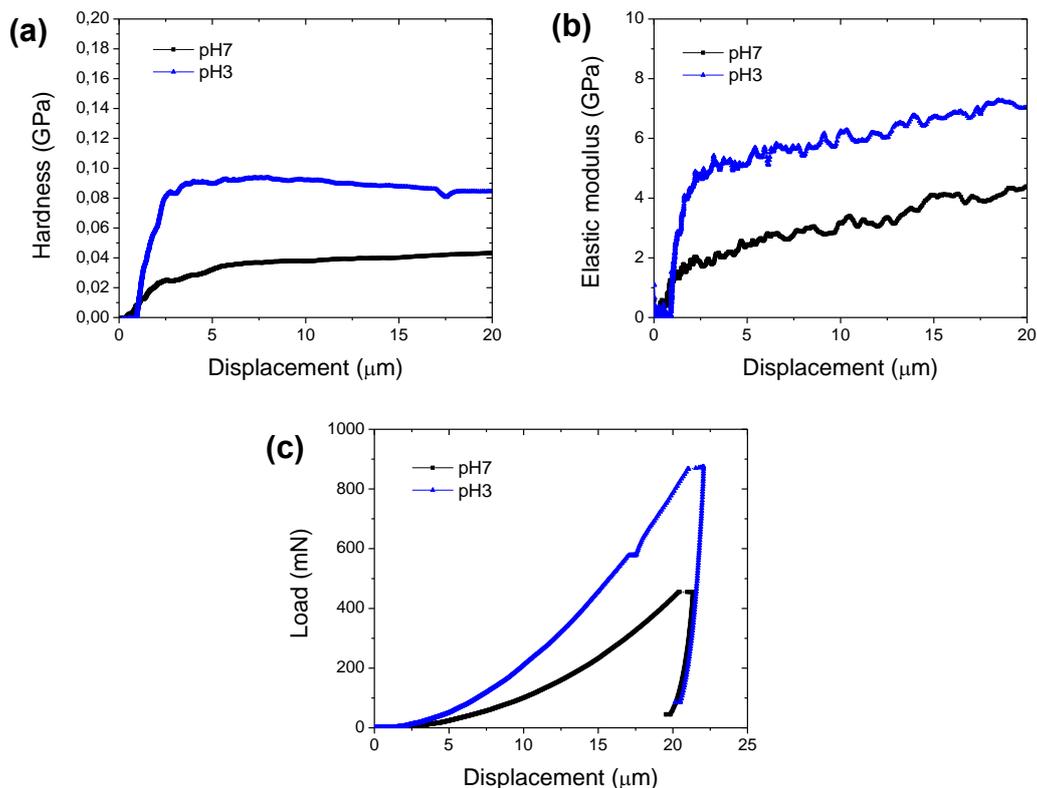


Fig. 6 (a) load/unload, (b) hardness, and (c) elastic modulus curves versus the indentation depth for the pH3 and pH7 coatings.

On the basis of 4-10 indents for each sample, the mean hardness and elastic modulus values measured from the plateau regions are respectively 0.079 ± 0.009 GPa and 6.8 ± 0.6 GPa for the pH3 electrode compared to 0.037 ± 0.004 GPa and 4.4 ± 0.4 GPa for the pH7 electrode. These confirm the significant impact of the slurry pH on the mechanical properties of the electrode. The higher hardness and elastic modulus of the pH3 coating can be interpreted as the consequence of the formation of stronger bonds with the CMC binder as previously explained, resulting in a lower and more reversible volume expansion as shown in the electrochemical dilatometry experiments (**Fig. 5**).

Electrochemical dilatometric behavior at a limited capacity of 1200 mAh g⁻¹. —

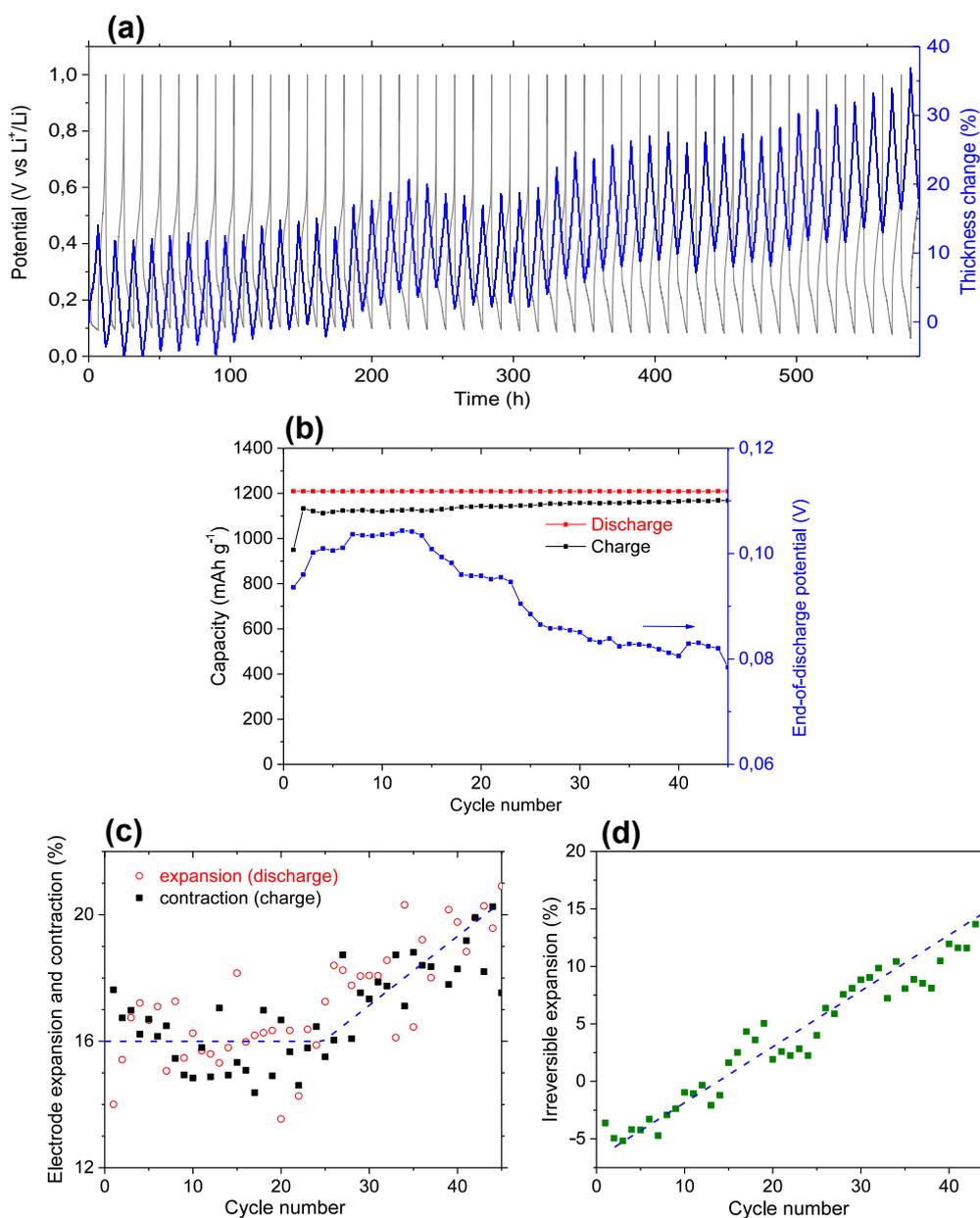
Figure 7a shows the typical evolution of the potential and thickness change of the pH3 electrode with cycling (45 cycles) at a discharge capacity limited to 1200 mAh g⁻¹. Several electrochemical and dilatometric results can be extracted from these curves as shown in **Figure 7b-d**. First, as seen in **Figure 7b**, the electrode is able to maintain the imposed discharge capacity of 1200 mAh g⁻¹ for 45 cycles, suggesting that no major electrode morphological degradation (electrical disconnection of the Si particles) occurs during this period. However, the charge capacity is systemically lower than the discharge capacity. This irreversibility is assumed to be mainly generated by the SEI formation, which produces extra capacity during the discharge.⁴² This is also supported by ⁷Li MAS NMR analyses of charged Si/C/CMC electrodes cycled at 1200 mAh g⁻¹ showing that the major part of the lithium lost is on the Si particles, as electrolyte degradation products.³ This irreversibility is much higher during the first cycle (CE=79%) due to the buildup of the SEI layer onto fresh Si particles, which then tends to reach a steady state after several cycles (CE stabilizes

around 96% from the 30th cycle) as the SEI layer grows at a constant rate.³⁶ The progressive decrease of the end-of-discharge potential with cycling (Fig. **7b**) reflects the rise in the polarization resistance of the electrode due the accumulation of SEI products on the Si particles, which inhibits lithium diffusion through the composite electrode.³ The SEI layer is mainly constituted of insoluble solvent degradation products such as Li₂CO₃.^{36,43} The instability (mechanical rupture) of the SEI is attributed to the considerable intrinsic volume change of the SiLi_x particles (estimated at 94% for a capacity of 1200 mAh g⁻¹ since it is 280% for Li₁₅Si₄)¹.

Regarding the thickness change of the pH3 electrode with cycling, a reversible expansion/contraction of about 16±2% is observed during the first 25 cycles as seen in Figure **7c**. This value is in accordance with the dilatometric curve recorded at full capacity (Fig. **5a**), displaying an expansion of 14% when the electrode reaches a discharge capacity of 1200 mAh g⁻¹ (6.7 h of discharge). From the ~25th cycle, a progressive increase of the reversible thickness change is observed with cycling which reaches about 20% at the 45th cycle. A possible explanation is that from the 25th cycle, some Si particles become electrochemically inaccessible due to the accumulation of SEI products in the composite electrode. As a consequent, the lithium concentration in the less numerous electroactive Si particles progressively increases with cycling to reach the imposed discharge capacity of 1200 mAh g⁻¹, inducing a larger expansion/contraction of the electrode.

In addition, as seen in Figure **7d**, the irreversible thickness expansion measured at the end of each charge increases rather linearly with cycling to reach ~15% after 45 cycles. This agrees well with thickness measurements obtained from *ex-situ* SEM observations on nano Si/C/CMC electrodes cycled at 1200 mAh g⁻¹.³⁶ This

irreversible swelling of the electrode is attributed to the progressive accumulation of insoluble solvent degradation products. Note that during the first 2 cycles, a slight irreversible contraction (up to 5%) of the electrode is observed, which may reflect some rearrangements of the initial composite electrode architecture due to the motion



and shape/size variation of the Si particles during their lithiation /delithiation.

Fig. 7 Evolution with cycling (45 cycles) with a discharge capacity limited to 1200 mAh g^{-1} of the pH3 electrode (a) potential and thickness change; (b) charge and

discharge capacities and end-of-discharge potential; (c) thickness expansion (contraction) upon discharge (charge); and (d) the irreversible thickness expansion.

Conclusions

This study has shown that valuable information on the expansion/contraction behavior of Si/C/CMC composite electrodes can be obtained from electrochemical dilatometry measurements. They have revealed that the electrode expansion is partially buffered by its porosity. However, from a discharge capacity of $\sim 3000 \text{ mAh g}^{-1}$, the electrode expansion is strongly accentuated. This is attributed to the rupture of the CMC-Si bonds, inducing an irreversible loss of cohesion in the electrode architecture. This process is strongly dependent on the pH of the electrode slurry. At pH3, the CMC binder is more efficient for reinforcing the mechanical strength of the electrode as confirmed by the higher hardness and elastic modulus of the pH3 electrode compared to a pH7 electrode. This can explain the lower and more reversible thickness change at full capacity of the pH3 electrode, resulting in a significant improvement of its cycle life. However, the cracking of the electrode is still present which means that its mechanical properties have to be further improved. When the discharge capacity is limited to 1200 mAh g^{-1} , the electrode cohesion is maintained but a progressive and irreversible swelling of the electrode occurs upon prolonged cycling. This is attributed to the accumulation of SEI products, which increases the electrode polarization resistance. The stabilization of the SEI is a key issue to be resolved for obtaining viable Si-based anodes.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and the Rhône-Alpes region (France) for supporting this work. The authors

also thank Dina Goldbaum (National Research Council of Canada) for the indentation measurements.

References

1. M. N. Obrovac and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A103 (2007).
2. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung and S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (10), A306 (2004).
3. Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez and D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, **21**, 6201 (2011).
4. U. Kasavajjula, C. Wang and A. J. Appleby, *J. Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
5. J. R. Szczech and S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 56 (2011).
6. X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon and J. Wu, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300882 (2014).
7. M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
8. D. Mazouzi, Z. Karkar, C. Reale Hernandez, P. Jimenez Manero, D. Guyomard, L. Roué, and B. Lestriez, *J. Power Sources*, **280**, 533 (2015).
9. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, and G. Yushin, *Science*, **334**, 75 (2011).
10. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 310 (2012).

11. M. Ge, J. Rong, X. Fang, and C. Zhou, *Nano Lett.*, **12**, 2318 (2012).
12. N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **12**, 3315 (2012).
13. H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao, and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **4** 1943 (2013).
14. D. Reyter, S. Rousselot, D. Mazouzi, M. Gauthier, P. Moreau, B. Lestriez, D. Guyomard, and L. Roué, *J. Power Sources*, **239**, 308 (2013).
15. T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, and H. Kato, *Nano Lett.*, **14**, 4505 (2014).
16. G. Jeong, S. M. Lee, N. S. Choi, Y.-U. Kim, and C. K. Lee, *Electrochim. Acta*, **56**, 5095 (2011).
17. M. Winter, G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard, W. Biberacher and P. Novak, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2427 (2000).
18. M. R. Wagner, P. R. Raimann, A. Trifonova, K. C. Möller, J. O. Besenhard, and M. Winter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 272 (2004).
19. M. Hahn, H. Buqa, P. W. Ruch, D. Goers, M. E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák, and R. Kötz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A151 (2008).
20. M. Hahn, O. Barbieri, R. Gallay, and R. Kötz, *Carbon*, **44**, 2523 (2006).
21. M. M. Hantel, V. Presser, J. K. McDonough, G. Feng, P. T. Cummings, Y. Gogotsi, and R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1897 (2012).

22. M. M. Hantel, R. Nesper, A. Wokaun, and R. Kötz, *Electrochim. Acta*, **134**, 459 (2014).
23. M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, and F.-M. Petrat, *Electrochim. Acta*, **52**, 973 (2006).
24. S. Park, T. Kim, and S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A142 (2007).
25. T. Kim, S. Park, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1112 (2007).
26. J. L. Gómez Cámer, J. Morales, L. Sánchez, P. Ruch, S. H. Ng, R. Kötz, and P. Novák, *Electrochim. Acta*, **54**, 6713 (2009).
27. H. Pan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhuo, and Y. Yang, *Thin Solid Films*, **519**, 778 (2010).
28. S. S. Hwang, C. G. Cho, and H. Kim, *Electrochim. Acta*, **55**, 3236 (2010).
29. Y. Park, N.-S. Choi, S. Park, S. H. Woo, S. Sim, B. Y. Jang, S. M. Oh, S. Park, J. Cho, and K. T. Lee, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 206 (2013).
30. J. S. Kim, W. Choi, K. Y. Cho, D. Byun, J. Lim, and J. K. Lee, *J. Power Sources*, **244**, 521 (2013).
31. X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, and H. Gao, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1426 (2015).
32. D. Y. W. Yu, M. Zhao, and H. E. Hoster, *ChemElectroChem*, **2**, 1090 (2015).
33. B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, and D. Guyomard, *Electrochem. Comm.*, **9**, 2801 (2007).

34. J.S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.M. Tarascon and D. Larcher, *Chem. Mat.*, **22**, 1229 (2010).
35. D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, and D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A215 (2009).
36. D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, and B. Lestriez, *J. Power Sources*, **220**, 180 (2012).
37. A. Tranchot, A. Etienne, P. X. Thivel, H. Idrissi, and L. Roué, *J. Power Sources*, **279**, 259 (2015).
38. C. Real Hernandez, Z. Karkar, D. Guyomard, B. Lestriez, and L. Roué, *Electrochem. Comm.*, **61**, 102 (2015).
39. M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, and L. Roue, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2145 (2013).
40. J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A156 (2007).
41. J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and D. Larcher, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A750 (2011).
42. M. Gauthier, J. Danet, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, and P. Moreau, *J. Power Sources*, **227**, 237 (2013).
43. N. Delpuech, N. Dupré, D. Mazouzi, J. Gaubicher, P. Moreau, J. S. Bridel, D. Guyomard, and B. Lestriez, *Electrochem. Comm.*, **33**, 72 (2013).

Article 3

**Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes
evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission**

A. Tranchot^{a,b}, P-X. Thivel^c, H. Idrissi^b, L. Roué^{a,*}

^a *INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2,
Canada*

^b *INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France*

^c *Université Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France*

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.09.017

*Corresponding authors:

E-mail address: roue@emt.inrs.ca (L. Roué)

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse visait en premier lieu à démontrer l'intérêt de l'émission acoustique et de la dilatométrie comme méthodes de caractérisation in operando pour étudier la dégradation morphologique d'anodes composites à base de Si. Cet objectif a été pleinement atteint. Ainsi, grâce à ces outils analytiques, nous avons pu mettre en évidence les faits suivants.

Tout d'abord, la décrépitation des particules micrométriques de Si dès le premier cycle de lithiation/délithiation a été confirmée. De plus, nous avons montré que la fissuration de l'électrode se produit au cours de la lithiation. Lors de la délithiation suivante, les fissures, déjà créées, s'ouvrent sous l'effet de la contraction des particules de Si. Les déconnexions électroniques induites par la fracturation des particules de Si et la fissuration (inter-particule) de l'électrode expliquent en grande partie la chute importante de capacité observée au 1^{er} cycle; l'autre facteur important de cette chute étant la formation de la SEI. Cependant, la formation de la SEI est très peu émissive d'un point de vue acoustique. Au-delà du 1^{er} cycle, la décrépitation des particules de Si et la fissuration de l'électrode diminuent fortement.

Ces dégradations sont dues à l'expansion volumique inhérente à la lithiation du silicium. En début de lithiation, l'expansion des particules est absorbée par la porosité de nos électrodes. A mesure que la lithiation se poursuit, la porosité ne suffit plus et l'expansion de l'électrode s'accélère. En fin de lithiation, une deuxième accélération a lieu. Celle-ci est probablement causée par une rupture des liaisons Si-CMC. Ce phénomène a été particulièrement mis en évidence pour des électrodes dont la cohésion est plus faible, à savoir les électrodes préparées à pH 7 (ainsi que les électrodes utilisant du silicium de 85 nm). En effet ces électrodes présentent une très faible tenue mécanique, due au manque de liaisons fortes entre les particules de silicium et le liant CMC. Cette faible cohésion, mise en évidence par des mesures d'indentation, engendre une très forte accélération de l'expansion en fin de lithiation, pouvant conduire à un effondrement de l'électrode. Cet effondrement est probablement causé par un réarrangement des particules, rendu possible à cause de la grande mobilité des particules (due à leur faible cohésion). Lors de la délithiation, toutes les électrodes conservent une expansion irréversible, témoignant d'une modification irréversible de l'architecture de l'électrode et/ou d'une délithiation incomplète du silicium. Pour les électrodes préparées à pH 7, cette irréversibilité est trois fois plus importante que pour les électrodes à pH 3.

Par ailleurs, l'accumulation de la SEI au fur et à mesure du cyclage a été mise en évidence par dilatométrie lors d'un cyclage prolongé à capacité limitée. En limitant la lithiation à 1200 mAh/g, nous avons en effet observé une augmentation

progressive de l'expansion irréversible (~15% après 45 cycles) attribuée à l'accumulation des produits de la SEI au sein de l'électrode.

Enfin, nous avons montré que les électrodes ayant des particules d'environ 85 nm ont une très faible tenue mécanique et conduit à une faible tenue au cyclage. Ces électrodes se fissurent très fortement lors du 1^{er} cycle, et subissent un effondrement en début de chaque délithiation. D'importantes exfoliations sont aussi détectées au 2^{ème} cycle (confirmées par observations MEB). Ces phénomènes d'effondrement et d'exfoliation sont associés à une activité acoustique intense. La faible cohésion de ces électrodes est due à une quantité insuffisante de liant, étant donné la grande surface spécifique des nanoparticules de Si. Ainsi augmenter la quantité de liant CMC et sa longueur de chaîne améliore notablement sa tenue au cyclage. Ceci tend à confirmer que l'amélioration de la résistance mécanique (forces de cohésion et d'adhésion) de l'électrode composite, plus que celle des particules de Si (résistance à la décrépitation), est essentielle pour obtenir des électrodes stables en cyclage.

Nous avons démontré au cours de cette thèse l'intérêt de la dilatométrie et de l'émission acoustique dans l'évaluation de la dégradation morphologique d'électrodes pour batterie Li-ion. Ainsi, il serait intéressant d'étendre leur domaine d'application à d'autres technologies de batterie telle que les batteries lithium-soufre. Les batteries Li-S sont très prometteuses car leur densité d'énergie théorique est nettement supérieure à celle des batteries Li-ion. De plus, le soufre est un élément abondant et peu cher. Cependant, les électrodes à base de soufre, comme les électrodes de silicium, subissent d'importantes variations morphologiques ce qui nuit à leur tenue au cyclage. Par conséquent, leur étude par des techniques d'analyse *in operando* telles que l'émission acoustique et la dilatométrie nous semblent tout à fait pertinent. A notre connaissance, elles n'ont à ce jour jamais été appliquées aux batteries Li-S.