N°d'ordre NNT : 2019LYSEI023

THÉSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de **l'INSA**
En cotutelle internationale avec **l'INRS-EMT**

École Doctorale N° EDA 034
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 22/03/2018, par :
Victor Vanpeene

Etude par tomographie RX d'anodes à base de silicium pour batteries Li-ion

---

Devant le jury composé de :

Président du jury et examinateur interne :
Daniel Guay, Professeur, INRS-EMT, Canada

Rapporteurs externes :
Jean-Yves Huot, Chef technique, Conseil National de Recherches Canada (CNRC), Canada
Fannie Alloin, Directrice de recherche CNRS, Laboratoire d'Électrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI), France
Mickaël Dollé, Professeur, Université de Montréal, Canada

Directeurs de thèse :
Lionel Roué, Professeur, INRS-EMT, Canada
Eric Maire, Directeur de recherche CNRS, Laboratoire MATEIS, INSA-Lyon, France

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

Tout d'abord mes remerciements vont au Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) pour avoir supporté financièrement ces travaux de recherche. INSAVALOR est aussi chaudement remercié pour l'aide financière apportée lors des séjours en France.

Je voudrais prendre le temps de remercier tous les membres du laboratoire MATEIS ainsi que de l'INRS que j'ai eu la chance de côtoyer pendant ces années de thèse. Je remercie Aurélien Etiemble, en partie à la base de ce projet, qui a pris le temps au début du projet de m'encadrer lors des dépouillements d'images et de mes premières expériences au synchrotron. Je remercie aussi plus largement les membres de MATEIS pour leur bonne humeur et la motivation qu'ils ont pu m'inspirer au quotidien et qui ont fait qu'en plus du haut niveau scientifique général, j'ai pu m'épanouir dans cet environnement. En particulier je remercie Michel, pour son enthousiasme indéfectible au quotidien et surtout durant les sorties de course à pied à Fourvière. Mes remerciements vont aussi à Jérôme Adrien, pour son aide précieuse avec la tomographie RX tant bien au laboratoire qu'au synchrotron, et aussi à Joël Lachambre pour le temps qu'il a pu me consacrer pour l'analyse des données de tomographie. Je remercie Christophe Lebourlot pour avoir bien voulu m'accompagner au synchrotron et pour les discussions intéressantes paratgées au court de ces nuits parfois intérminables. J'ai une pensée aussi pour Patrice Chantrène, grâce à qui j'ai pu pratiquer pour la première fois l'escalade sur une grande voie, et Jean Yves Buffière pour cette magnifique sortie vélo dans la Bérarde. Je remercie Antonia Riccobene et Frida Tidadini, pour leur bienveillance et leur disponibilité. Ensuite je tiens à saluer tous les membres de l'administration de l'INRS, en particulier Louise Hudon et Hélène Sabourin pour leur conseil avisé. Je remercie aussi Julie Gaudet pour son aide au laboratoire et Claude Sirroi à l'atelier.

Merci tout particulièrement à mes directeurs de thèse pour le temps qu'ils ont su m'accorder au cours de ces années. Je les remercie pour le savoir qu'ils ont su me partager et le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de cette thèse. En particulier Lionel Roué pour sa disponibilité (à n'importe quelle heure) et Eric Maire pour ses conseils très avisés et le fait de m'avoir accompagné durant mes manips au synchrotron (dans un cadre purement scientifique), mais aussi pour les morceaux de guitare ensemble (dans un cadre un peu moins scientifique).

Je tiens aussi à remercier les scientifiques avec qui j'ai eu la chance de travailler sur les différentes lignes de lumière au synchrotron, Julie Villanova et Jussi Pettri Suuronen à l'ESRF, Anne Bonnin au SLS, Andrew King à Soleil, Francisco Garcia-Moreno à Bessy II. Ils ont contribué en grande partie à la réussite des expériences qui y ont été menées.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement tous les doctorants de MATEIS Métal et de l'INRS pour tous ces beaux moments passés ensemble au cours desquelles la décontraction de l'esprit n'était pas une philosphie à prendre à la légère. Merci à ceux qui sont venus prêter main forte durant les manips au synchrotron, Justine, Théo, Morgane, Ning, François, Lucile et plus

particulièrement Gwenaëlle et Quentin. Grâce à eux les expériences ont pu être menées à bien et parallèlement les nuits s'en faisaient plus courtes et plus agréables. Merci aussi à mes co-bureaux de l'INRS Mohamed, Saeed, Etienne, Sylvain (ton tour arrivera bientôt) dont le sens de l'humour et la spontanéité ont toujours su réchauffer l'atmosphère; et les autres collègues de l'INRS, Alix, Zouina, Cuau pour leur bonne humeur.

Pour finir je voudrais remercier de tout mon coeur mes proches, mes parents et ma soeur pour leur soutient tout au long de cette aventure. Je leur dois énormément. Merci à mes différents colocs qui ont su me supporter au quotidien. Aussi, je tiens à dire un grand merci à toutes ces belles personnes qui ont peuplé ses quatre dernières années de ma vie, les ont remplis de moments inoubliables et ont su enrichir ma vie comme je n'aurais jamais osé l'espèrer. Merci Aurélien, Meggane, Mickael, Guillaume, Maxime, Pierre, Gwenaëlle, Aléthéa, Nicolas, Charlotte, Jonathan, Léa, Anaëlle et surtout Audrey.

« Les mots peuvent ressembler aux rayons X : si l'on s'en sert convenablement, ils transpercent n'importe quoi. » Aldous Huxley, **Le meilleur des mondes**, 1932.

RÉSUMÉ

De par sa capacité spécifique théorique dix fois plus élevée que celle du graphite actuellement utilisé comme matériau actif d'anode pour les batteries Li-ion, le silicium peut jouer un rôle important dans l'augmentation de la densité d'énergie de ces systèmes. La réaction d'alliage mise en place lors de sa lithiation se traduit cependant par une forte expansion volumique du silicium (~300 % contre seulement ~10 % pour le graphite), conduisant à la dégradation structurale de l'électrode, affectant notablement sa tenue au cyclage. Comprendre en détail ces phénomènes de dégradation et développer des stratégies pour limiter leur impact sur le fonctionnement de l'électrode présentent un intérêt indéniable pour la communauté scientifique du domaine.

L'objectif de ces travaux de thèse était en premier lieu de développer une technique de caractérisation adaptée à l'observation de ces phénomènes de dégradation et d'en tirer les informations nécessaires pour optimiser la formulation des anodes à base de silicium. Dans ce contexte, nous avons utilisé la tomographie aux rayons X qui présente l'avantage d'être une technique analytique non-destructive permettant le suivi *in situ* et en 3D des variations morphologiques s'opérant au sein de l'électrode lors de son fonctionnement. Cette technique a pu être adaptée à l'étude de cas du silicium en ajustant les volumes d'électrodes analysés, la résolution spatiale et la résolution temporelle aux phénomènes à observer. Des procédures de traitement d'images adéquates ont été appliquées afin d'extraire de ces analyses tomographiques un maximum d'informations qualitatives et quantitatives pertinentes sur leur variation morphologique. De plus, cette technique a pu être couplée à la diffraction des rayons X afin de compléter la compréhension de ces phénomènes. Nous avons ainsi montré que l'utilisation d'un collecteur de courant 3D structurant en papier carbone permet d'atténuer les déformations morphologiques d'une anode de Si et d'augmenter leur réversibilité en comparaison avec un collecteur de courant conventionnel de géométrie plane en cuivre. Nous avons aussi montré que l'utilisation de nanoplaquettes de graphène comme additif conducteur en remplacement du noir de carbone permet de former un réseau conducteur plus à même de supporter les variations volumiques importantes du silicium. Enfin, la tomographie RX a permis d'étudier de façon dynamique et quantitative la fissuration et la délamination d'une électrode de Si déposée sur un collecteur de cuivre. Nous avons ainsi mis en évidence l'impact notable d'un procédé de « maturation » de l'électrode pour minimiser ces phénomènes délétères de fissuration-délamination de l'électrode.

ABSTRACT

Because of its theoretical specific capacity ten times higher than that of graphite currently used as active anode material for Li-ion batteries, silicon can play an important role in increasing the energy density of these systems. However, the alloying reaction set up during its lithiation results in a high volume expansion of silicon (~300% compared with only ~10% for graphite) leading to the structural degradation of the electrode, which is significantly affecting its cycling behavior. Understanding in detail these phenomena of degradation and developing strategies to limit their impact on the functioning of the electrode are of undeniable interest for the scientific community of the field.

The objective of this thesis work was first to develop a characterization technique adapted to the observation of these degradation phenomena and to draw the necessary information to optimize the formulation of silicon-based anodes. In this context, we have used X-ray tomography which has the advantage of being a non-destructive analytical technique allowing *in situ* and 3D monitoring of the morphological variations occurring within the electrode during its operation. This technique has been adapted to the case study of silicon by adjusting the analyzed electrode volumes, the spatial resolution and the temporal resolution to the phenomena to be observed. Appropriate image processing procedures were applied to extract from these tomographic analyzes as much qualitative and quantitative information as possible on their morphological variation. In addition, this technique could be coupled to X-ray diffraction to complete the understanding of these phenomena. We have shown that the use of a carbon paper structuring 3D current collector makes it possible to attenuate the morphological deformations of a Si anode and to increase their reversibility in comparison with a conventional copper current collector of plane geometry. We have also shown that the use of graphene nanoplatelets as a conductive additive to replace carbon black can form a conductive network more able to withstand the large volume variations of silicon. Finally, the X-ray tomography allowed studying dynamically and quantitatively the cracking and delamination of a Si electrode deposited on a copper collector. We have thus demonstrated the significant impact of a process of "maturation" of the electrode to minimize these deleterious phenomena of cracking-delamination of the electrode.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ……..……..……... v

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES……...……xi

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... 3

I. LE RÔLE DES BATTERIES DANS LE CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE ACTUEL 4

I.1 Consommation énergétique et stockage 4

I.2 De la pile de Volta aux défis actuels 7

I.2.1 De la pile au zinc aux accumulateurs au plomb 7

I.2.2 Les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique..... 10

I.2.3 Les accumulateurs au lithium 10

I.2.3.1 Système Li-S 11

I.2.3.2 Système Li-O2 11

I.3 Optimisation de l'architecture 2D/3D d'une batterie 12

II. LA BATTERIE LITHIUM-ION 14

II.1 Électrolyte 15

II.1.1 Généralités sur les électrolytes 15

II.1.2 Les électrolytes liquides 16

II.1.3 Les électrolytes solides 18

II.2 La SEI (Solide Electrolyte Interphase)..... 18

II.3 L'électrode positive 20

II.3.1 Matériaux d'insertion 20

II.3.2 Matériaux d'alliage 22

II.3.3 Matériaux de conversion..... 22

II.4 L'électrode négative 22

II.4.1 Matériaux d'insertion 23

II.4.2 Matériaux de conversion..... 24

II.4.3 Matériaux d'alliage 25

II.5 Le silicium comme matériau d'anode 26

II.5.1 Mécanisme de lithiation/délithiation *26*
II.5.2 La formation de la SEI sur les anodes de Si *30*
II.5.3 Les mécanismes de dégradation d'une anode à base de Si *32*
II.5.3.1 Pulvérisation des particules de Si *33*
II.5.3.2 La désintégration de l'électrode *34*
II.5.3.3 Instabilité de la couche de SEI *35*
II.6 Les stratégies développées pour atténuer les dégradations d'une anode à base de Si *36*
II.6.1 Rôle des additifs sur le contrôle de la SEI *36*
II.6.2 Impact de la taille du matériau actif *37*
II.6.3 Optimiser l'architecture des anodes de Si *38*
II.7 La formulation d'électrode composite *39*
II.7.1 Le liant *40*
II.7.2 L'additif conducteur *43*
II.7.3 Le matériau actif à base de silicium *44*
II.7.3.1 Les alliages de silicium *44*
II.7.3.2 Les matériaux composites de type Si-C *44*
II.7.4 Fonctionnement en cellule complète avec anode à base de Si *46*
III. LA TOMOGRAPHIE RX : UN OUTIL EFFICACE ET NON DESTRUCTIF POUR L'ANALYSE 3D 47
III.1 La tomographie aux rayons X *47*
III.1.1 Théorie *47*
III.1.2 La tomographie en faisceau conique *50*
III.1.3 Evolution de la résolution temporelle et spatiale *52*
III.2 La tomographie RX avec une source synchrotron et le contraste de phase *54*
III.2.1 Le rayonnement synchrotron *54*
III.2.2 La tomographie par contraste de phase *56*
III.3 Les limitations et artefacts de la tomographie RX *57*
III.3.1 Le durcissement du faisceau *58*
III.3.2 Les anneaux *59*
III.3.3 L'artefact en surbrillance *60*
III.3.4 La tomographie locale *61*

IV. LA TOMOGRAPHIE RX POUR LA CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POUR L'ÉNERGIE 61
IV.1 Application au domaine des batteries 62
IV.2 Intérêt de la technique illustré pour des systèmes complexes 63
IV.3 Étude de cas autour du silicium 65
IV.3.1 Dégradations au niveau de l'électrode 65
IV.3.1.1 Fracturation de l'électrode et délamination 65
IV.3.1.2 Formation de gaz 66
IV.3.2 Dégradations au niveau des particules de Si 66
IV.3.2.1 Fracturation des particules de Si 66
IV.3.2.2 Homogénéité de la lithiation 67
IV.3.3 Résumé 68
CONCLUSIONS 71
RÉFÉRENCES 73
CHAPITRE II MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 91
I. PRÉPARATION DE L'ÉLECTRODE COMPOSITE 92
I.1 Caractérisation des matériaux 92
I.1.1 Matériaux actifs 92
I.1.2 Additif conducteur 93
I.1.3 Polymère liant 94
I.1.4 Collecteur de courant en papier carbone 3D 94
I.2 De la confection de l'encre à l'enduction 97
I.2.1 Formulation de l'encre 97
I.2.2 Enduction sur cuivre 98
I.2.3 Imprégnation dans une structure 3D 98
I.2.4 Procédé de maturation 101
II. LES MESURES ÉLECTROCHIMIQUES 102
II.1 Demi-cellule 102
II.2 Protocole de cyclage 104
III. LES MESURES XRCT ET L'ANALYSE D'IMAGE 104

III.1 Les mesures en laboratoire *104*
III.2 La tomographie au synchrotron *106*
III.3 Le couplage DRX et XRCT *110*
III.4 Le traitement de l'image et la segmentation *112*
III.4.1 Prétraitement *113*
III.4.2 Les étapes de segmentation *114*
III.4.3 Analyses quantitatives *116*
IV. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN BALAYAGE ET POLISSAGE IONIQUE 118
V. LA DRX AU LABORATOIRE 119
VI. ÉTUDE DE LA GRANULOMÉTRIE DE POUDRE 120
RÉFÉRENCES 121
CHAPITRE III RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 124
I. INTRODUCTION 125
II. RÉSUMÉ DES RÉSULTATS 126
II.1 Étude in situ des déformations morphologiques d'une anode composite Si/C par tomographie RX (article 1) *126*
II.2 Étude de l'impact de l'additif conducteur par couplage tomographie RX et diffraction des rayons X (article 2) *129*
II.3 Étude de la dynamique de fracturation/délamination des électrodes et d'un procédé de maturation pour augmenter les performances des anodes à base de Si par tomographie RX (article 3) *132*
REFERENCES 135
III. ARTICLES PUBLIÉS 136
III.1 Article 1: '' In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries'' *136*
III.2 Article 2: ''In situ characterization of Si-based anodes by coupling X-ray tomography and diffraction'' *166*
III.3 Article 3: ''Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ X-ray tomography'' *199*
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 235

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Evolution de la consommation énergétique mondiale depuis 1820 [2] 4
Figure I.2: Exemple d'une configuration de "smart grid" mettant en jeu des sources d'énergies intermittentes [4] 5
Figure I.3: Répartition énergétique pour le domaine des moyens de transports [6] 6
Figure I.4: Diagramme de Ragon pour divers systèmes de stockage énergétique [10] 7
Figure I.5: Schéma des exigences industrielles pour la fabrication des batteries [18] 9
Figure I.6: Principales configurations de cellules Li-air [24] 12
Figure I.7: Schéma en coupe d'un assemblage 2D (a) plan et (b) cylindre pour un système de batterie 13
Figure I.8: Schéma de différentes configurations possibles pour des modèles de batteries 3D [26] 14
Figure I.9: Schéma fonctionnel d'une batterie Li-ion classique avec électrode positive de $LiMO_2$ et négative de graphite [30] 15
Figure I.10: Evolution de la rétention de capacité en fonction de l'efficacité coulombique pour une batterie complète [40] 19
Figure I.11: Modèle de la SEI illustré sur une anode de graphite [adapté de 45, 46] 20
Figure I.12: Table des différents matériaux de cathode et d'anode pour les batteries au lithium en termes de potentiel en fonction de leur capacité massique [48] 21
Figure I.13: Représentations schématiques du (a) graphite théorique, (b) réel ordonné, (c) désordonné et (d) nanotubes 24
Figure I.14: Capacités (a) massiques et (b) volumiques de différents matériaux d'alliage pour batteries lithium-ion [40] 25
Figure I.15: Table périodique de Mendeleïev ajusté en fonction de la disponibilité des éléments sur terre [66] 26
Figure I.16: Diagramme de phase Li-Si [67] 27
Figure I.17: Courbe de cyclage d'une anode à base de Si durant sa première lithiation/délithiation à température ambiante (rouge, vert) et 400°C (noir) [70] 27
Figure I.18: (a) Courbe de cyclage d'une électrode de poudre c-Si et (b) le diagramme de phase schématisé correspondant [71] 28

Figure I.19: Mise en évidence du mécanisme cœur-coquille par MET sur des particules de Si nanométriques [74] 29
Figure I.20: Molécule chimique de (a) $LiPF_6$ (b) éthylène carbonate (EC) et (c) diméthyle carbonate (DMC) 30
Figure I.21: Réaction de réduction du FEC en VC [89] 32
Figure I.22: Carte 3D d'une nanoparticule de Si et sa SEI observée en MET-EELS basse dose [90] 32
Figure I.23: Principaux mécanismes de dégradation des anodes à base de Si [91] 33
Figure I.24: (a) Evolution de la taille des particules de Si et (b) volumes 3D en niveau de gris et carte de taille pour l'état initial, après le 1ercycle, 10ème cycle and 100ème cycle [100] 34
Figure I.25: Images MEB d'un film de Si de 250 nm d'épaisseur cyclé à un courant de C/2.5 après (a) le 1er et (b) 30ème cycle [102] 35
Figure I.26: Schéma de formation continu de la SEI sur des particules de Si [adapté de 105] 36
Figure I.27: Vue schématique de la lithiation/délithiation de nanotube de Si [adapté de 112] 37
Figure I.28: Lithiation de différent type de particule (a) macro; (b) mesoporeuse et (c) nanoporeuse [123, 124] 39
Figure I.29: Schéma de la structure d'une électrode composite 40
Figure I.30: Formules chimiques des polymères liants (a) PVDF, (b) PAA, (c) CMC et (d) SBR 41
Figure I.31: Schéma illustrant la fracturation du liant polymère à gauche, et le maintien de la cohésion grâce à un meilleur attachement à droite [148] 42
Figure I.32: (a) Structure cœur Si-coquille de C; (b) structure Si-C nanocomposite granulaire [168, 169] 45
Figure I.33: (a) Particule de Si sur collecteur poreux fixée par du graphène (b) et avec une couche additionnelle de graphène [172] 46
Figure I.34: (a) Vue schématique d'un échantillon exposé à un faisceau de RX et (b) les projections et coupes correspondantes après imagerie par tomographie RX [191] 48
Figure I.35: Illustration de la pénétration d'un faisceau RX dans un échantillon de distribution de coefficient d'atténuation $\mu(x, y)$ (en rouge) dans l'espace réel, avec la projection

correspondante, vue à l'angle θ (au milieu), et la transformée de Fourier 2D de $\hat{\mu}(k_x, k_y)$, et 1D $\hat{P}_\theta(z)$ de $P_\theta(z)$ (à droite) [191] 49
Figure I.36: Schéma d'un tomogramme 3D, composé de coupe 2D et de voxels 3D [194] 50
Figure I.37: Schéma du grandissement optique par tomographie RX avec une source conique [194] 51
Figure I.38: Coefficient d'atténuation massique en fonction de l'énergie de faisceau pour le silicium, carbone, lithium, cuivre [198] 52
Figure I.39: Evolution de la résolution spatiale et temporelle en fonction de la source RX [190]53
Figure I.40: Schéma d'un synchrotron de troisième génération [203] 55
Figure I.41: Evolution de la brillance de source sur les dernières années [200] 55
Figure I.42: Observation du contraste de phase pour plusieurs distances échantillon-détecteur [209] 56
Figure I.43: Coupe reconstruite en tomographie RX d'une électrode composite Si/C en (a) contraste d'atténuation et (b) contraste de phase 57
Figure I.44: Paramètres influençant les mesures en tomographie RX [194] 58
Figure I.45: Coupes d'un tomogramme présentant (a) un effet de durcissement du faisceau et (b) après filtration avec un feuillet de cuivre de 1mm d'épais 59
Figure I.46: (a) Coupe de XRCT reconstruite avec des anneaux et (b) après filtration; (c) et (d) leur sinogrammes respectifs [215] 60
Figure I.47: Coupe XRCT reconstruite en absorption d'une électrode à base de Si/C au niveau de l'interface avec son collecteur de courant 60
Figure I.48: Imagerie XRCT globale à gauche et locale à droite [217] 61
Figure I.49: Evolution du nombre de publications sur le thème des batteries impliquant de l'imagerie par tomographie RX et le nombre de citations correspondants (incluant les autocitations) au cours des 30 dernières années 62
Figure I.50: (a) Rendu 3D du mécanisme de sodiation/désodiation de particules de Sn au cours du premier cycle, la coloration indique le taux de sodiation (taille de voxel ~50/100 nm); (b) Evolution du coefficient moyen d'atténuation des particules de Sn et (c) quantification des histogrammes du graphique b [244] 63
Figure I.51: Rendu 3D d'électrode à base de soufre sur collecteur de courant d'Al à l'état initial et après 10 cycles; et de carbone non tissé à l'état initial, 1er, 2ème et 10ème cycle [245] 64

Figure I.52: (a) Distribution de la taille des cavités au sein de l'électrode et (b) leur position suivant l'épaisseur; (c) image d'une coupe reconstruite et (d) interconnexion des cavités [246] 66
Figure I.53: Rendu 3D de l'évolution de la distribution de taille de particule de Si (rouge) au cours de la lithiation (0; 25; 50; 75; 100%) [242] 67
Figure I.54: (a) Évolution moyennes des diffractogrammes pour une électrode de Si au cours de la première lithiation ; carte de densité en fonction de la distance au collecteur de courant (b du Si cristallin, (c) de la phase lithiée c-$Li_{15}Si_4$ et (d) Si amorphe [254] 68
Figure II.1: (a) Diffractogrammes (Cu $K_{\alpha 1}$ λ=0,15406 nm) de la poudre à l'état initial (en noir) et après 20h de broyage mécanique (en bleu); et (b) leur spectres respectifs par spectroscopie Raman 93
Figure II.2: Image MEB de (a) noir de carbone, (b) nanoplaquettes de carbone 94
Figure II.3: Formule développée de la carboxyméthylcellulose 94
Figure II.4: (a) Image MEB du papier carbone EP40 et (b) zoom de l'image (a) 95
Figure II.5: Distribution de taille des (a) fibres de carbone et (b) et des pores de l'EP40 ; Porosité (c) dans le plan et (d) suivant l'épaisseur ; (e) et carte 3D en couleur de la tortuosité locale du réseau poreux 96
Figure II.6 : Distribution de taille de particules de Si (a) après 20 h de broyage mécanique au SPEX et soit suivi (b) de 1 h au mélangeur planétaire Fritsch ou (c) 1 h d'agitation magnétique 97
Figure II.7: Images obtenues par tomographie RX (EasyTom, RX Solutions taille de voxel 0.7 µm) de la partie supérieure, milieu et inférieure de l'électrode préparée (a) sans isopropanol (c) et avec; (b) et (d) les distributions de Si latérale et transversale au sein de l'électrode .. 99
Figure II.8: (a) Image MEB d'une électrode composite Si/C avec CMC et GnP polie par polissage ionique; (b) et (c) zoom de l'image (a) 100
Figure II.9: Evolution de la porosité et du taux de remplissage calculés en fonction du loading de Si dans l'électrode pour (a) une épaisseur de 144 µm initialement et (b) après assemblage de la cellule 105 µm 101
Figure II.10: (a) Capacités en charge/décharge pour le papier carbone EP40 cyclé à C/20 (soit 180 mA g^{-1} d'électrode) et (b) évolution de la capacité massique et surfacique d'électrode en fonction du loading pour une épaisseur de 105 µm 101

Figure II.11: Évolution de la capacité normalisée d'une électrode à base de Si déposée sur un collecteur de cuivre avec en bleue l'étape de maturation de 3 jours sous 80% RH et en noir sans maturation 102
Figure II.12: Schémas des cellules électrochimiques en (a) inox et (b) PFA 103
Figure II.13: Représentation schématiques des cellules utilisées pour la tomographie à très haute résolution..... 103
Figure II.14: Photo du montage in situ de XRCT avec une cellule de 1mm diamètre au tomographe EasyTom (Rx Solutions) MATEIS 105
Figure II.15: Coupes reconstruites d'une anode Si/C avec une taille de voxel de 0,8 µm en mode (a) « triggered » et (b) continu; (c) et(d) les valeurs normalisées de niveaux de gris le long de la ligne bleue de l'encadré..... 106
Figure II.16: Montage expérimental de tomographie RX sur (a), (b) Tomcat SLS et (c), (d) sur Psiché, Soleil..... 109
Figure II.17: Bras articulé utilisé pour le montage d'holotomographie sur ID16B (ESRF)..... 109
Figure II.18: Montage pour XRCT in situ sur ID16B (ESRF) 110
Figure II.19: Schéma du montage expérimental in-situ réalisé au synchrotron Soleil pour coupler XRCT/DRX 111
Figure II.20: Spectre en énergie du faisceau synchrotron non-filtré (noir) après filtration pour la diffraction (rouge) et polarisation avec des miroirs pour les mesures XRCT (bleu)..... 111
Figure II.21: Diffractogrammes des différents composants de la cellule électrochimique 112
Figure II.22: Alignement des histogrammes des coefficients d'atténuation pour le séparateur. 113
Figure II.23: Vue schématisée de la sélection du sous-volume au sein d'un tomogramme (ID16B, ESRF, taille de voxel 200 nm)..... 114
Figure II.24: Illustration de la procédure de segmentation sur une anode Si/C imagé sur Tomcat, SLS (taille de voxel 0,163 µm)..... 115
Figure II.25: Illustration de la différence entre chemin direct et chemin réel dans un milieu poreux 117
Figure II.26: Connexion de voxel entre voisin pour les calculs de tortuosité..... 118
Figure II.27: (a) Schéma du polisseur ionique Ilion^{+II} Gatan et sa chambre de travail, (b) zoom sur l'échantillon lors du polissage et (c) résultat en fin de polissage..... 119

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales caractéristiques de différentes technologies de batteries (*) la durée de vie est estimée quand la capacité descend en dessous de 80% de sa valeur nominale [13-17] 9
Tableau I.2: Composition des électrodes à base d'hydrure métallique pour accumulateur Ni-MH [19] 10
Tableau I.3: Paramètres des principaux composés organiques et esters des solvants d'électrolyte [30] 17
Tableau I.4: Caractéristiques des principaux sels de lithium [30] 18
Tableau I.5 : Caractéristiques principales des matériaux d'insertion pour les batteries Li-ion [47] 21
Tableau I.6: Propriétés mécaniques des liants polymères usuels des anodes de Si 41
Tableau I.7: Principales caractéristiques des additifs conducteurs 43
Tableau I.8: Comparaison des différentes études menées grâce à la tomographie RX sur des anodes à base de silicium en termes de résolution spatiale, temporelle et d'analyses effectuées 70
Tableau II.1: Paramètres structuraux issus des analyses XRD 93
Tableau II.2: Paramètres structuraux du papier carbone EP40 95
Tableau II.3 : Comparaison des sources RX utilisées synchrotron et laboratoire 107

INTRODUCTION

L'émergence de l'ère industrielle au XIXème siècle a entraîné une hausse sans précédent de la consommation énergétique mondiale. Cette croissance exponentielle a aujourd'hui des conséquences importantes en termes de changement climatique. Récemment la 24ème conférence des parties (COP24) s'est tenu à Katowice (Pologne) par la convention-cadre des nations Unis sur les changements climatiques (CCNUCC) et s'est achevée sur la mise en application des directives précédemment mise en place lors de l'accord de Paris engageant 195 pays à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre (GES). Cette conférence n'a pas permis de rehausser les ambitions des États, notoirement insuffisantes d'après un rapport émis par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) appelant les pays à diviser par deux leurs émissions d'ici à 2030. Une solution pour y arriver réside dans la diminution de la dépendance aux énergies fossiles dans le domaine des transports particulièrement énergivore, en optant pour une électrification du parc automobile. Un tel remaniement n'est justifiable qu'à condition que l'électricité produite en amont soit à faible émission de GES, ce qui est le cas de l'hydro-électricité comme au Québec, ou des sources alternatives de production d'énergies renouvelables telles que l'éolien et le solaire. Ces types de sources renouvelables présentent un réel intérêt à condition de travailler en amont sur la problématique de stockage de l'énergie ainsi produite. Éventuellement celle-ci pourrait être stockée de façon stationnaire en couplant des batteries à haute densité d'énergie aux systèmes de production, ou bien en se servant de l'énergie directement produite pour charger les batteries de véhicule électrique, qui représenteraient alors une solution pour stocker l'énergie produite à un moment inopportun. La problématique du recyclage du lithium, à la base des technologies actuelles de batterie, doit aussi être prise en compte afin d'assurer un usage pérenne de ces technologies. À cela s'ajoute le défi de produire et utiliser des composants de batterie à faible empreinte écologique. D'après l'Agence Internationale de l'Énergie, le parc automobile électrique mondial a augmenté de façon importante depuis 2015, mais il ne représente toujours qu'une faible part (moins de 1%) du parc automobile total. Différents facteurs sont à l'origine de la réticence du consommateur à investir dans un véhicule électrique avec en premier lieu l'autonomie de la batterie et dans un second temps son coût. Ces deux points représentent les défis technologiques majeurs à relever pour rendre le véhicule électrique plus accessible et attractif.

La technologie lithium-ion a su s'imposer auprès des constructeurs automobiles de par ses bonnes performances en termes de durée de vie et de densité d'énergie. Cependant, en comparaison des moteurs thermiques traditionnels, les batteries lithium-ion offrent toujours une autonomie insuffisante aux regards du consommateur. L'augmentation de la densité d'énergie des batteries Li-ion permettrait à la fois d'augmenter l'autonomie et de diminuer le coût des véhicules électriques. Pour ce faire, de nouveaux matériaux d'électrodes peu couteux et plus performants doivent être développés. A ce titre, de nombreux groupes de recherche à travers le monde travaillent à remplacer le graphite, actuellement utilisé en tant que matériau actif à l'anode, par le silicium qui dispose d'une capacité spécifique théorique dix fois supérieure, pour un potentiel équivalent. Cependant, l'utilisation du silicium en tant que matériau d'anode reste très limitée à l'échelle industrielle en raison des différents problèmes inhérents à sa réaction d'alliage avec le lithium. En effet, celle-ci s'accompagne d'une expansion volumique très marquée à l'échelle des particules de silicium (de l'ordre de ~300 % contre ~10 % pour le graphite) conduisant à leur pulvérisation après des cycles répétés d'expansion/contraction. De plus, la réduction de l'électrolyte à la surface des particules de silicium, qui est responsable de la formation de la couche de SEI (Solid Electrolyte Interphase), se produit de façon répétée au cours du fonctionnement de l'électrode, suite à la fracturation de cette couche lors des cycles d'expansion/contraction des particules. Cela a pour conséquences de consommer du lithium de

façon irréversible. A plus large échelle, la fissuration de l'électrode ainsi que sa délamination du collecteur de courant, entraînent des déconnexions électroniques, réduisant la durée de vie des anodes à base de silicium.

L'amélioration des performances de ces électrodes passe d'abord par une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation mis en jeu lors de leur fonctionnement. L'objectif de cette thèse est donc d'utiliser une technique de caractérisation permettant de rendre compte de ces différents phénomènes, à différentes échelles et *in situ*, et d'utiliser les informations retirées de ces observations pour optimiser la formulation des anodes à base de silicium.

L'étude de ces phénomènes de dégradation au travers d'observations *post mortem*, par exemple par microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) permet difficilement de rendre compte du processus dynamique de ces dégradations et de son impact au cœur de l'électrode. Dans ce contexte, la tomographie aux rayons X présente l'avantage d'être un outil de caractérisation non-destructif permettant l'analyse *in situ*, et en 3D, qui est ajustable en fonction des résolutions spatiales recherchées. De plus, cet outil peut être couplé à d'autres méthodes expérimentales *in situ* comme la diffraction des rayons X permettant de compléter ces analyses. Le traitement des images 3D obtenues permet alors de remonter à de nombreux paramètres structuraux de l'électrode ainsi qu'à leur évolution au cours du cyclage.

Cette thèse s'articule selon trois chapitres. Le premier chapitre de cette thèse est une synthèse bibliographique sur les batteries lithium-ion et plus particulièrement sur les électrodes à base de silicium, en incluant les différents phénomènes de dégradation observés ainsi que les solutions existantes pour y remédier. Les principes fondamentaux de la tomographie aux rayons X sont par la suite exposés avec une mise en application détaillée pour le domaine des batteries et plus particulièrement pour l'étude des électrodes de silicium. Le second chapitre expose les différentes procédures expérimentales mises en place au cours de ces travaux de thèse, en partant de la formulation des électrodes pour aller jusqu'aux différentes procédures d'acquisition des images par tomographie aux rayons X, ainsi que leur traitement. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sous forme d'une brève synthèse des résultats suivie des trois articles rédigés au cours de cette thèse. La conclusion met en exergue les principaux résultats obtenus et dégage certaines perspectives pour la suite de ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Le rôle des batteries dans le contexte énergétique actuel

I.1 Consommation énergétique et stockage

Depuis bientôt plus d'un siècle la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter et ce en grande partie originellement grâce à la révolution industrielle de 1840. A l'heure actuelle cette consommation est de l'ordre de 14 TW et prévoit de tripler d'ici à l'horizon 2050 **[1]**. Dans ce contexte, les énergies fossiles sont en grande partie responsables de l'industrialisation de nombreuses zones recluses et de l'augmentation du niveau de vie d'une partie importante de la population mondiale. Cependant, il va sans dire que la consommation d'énergie, au sens large du terme, implique nécessairement des conséquences néfastes sur l'environnement. Ceci est d'autant plus vrai en considérant des énergies fossiles telles que le gaz, le charbon et le pétrole, qui au regard du mix énergétique global représentent actuellement plus de 80% du total (cf. Fig.I.1) **[2]**. Une forte augmentation de la demande en énergie, et par conséquent des émissions de gaz à effet de serre, est attendue dans un futur proche sachant que 1.1 milliard de personnes sur terre n'a toujours qu'un accès limité à des sources d'énergies modernisées **[3]**. Les conséquences à court ou moyen termes, comme les modifications profondes et irrémédiables du climat et les extinctions massives d'espèces, font émerger de nouvelles initiatives pour réduire la part d'énergie fossiles dans la consommation globale. L'un des plus grands défis technologiques de notre ère est d'assurer notre accès à des énergies moins émettrices de gaz à effet de serre.

<u>Figure I.1 Évolution de la consommation énergétique mondiale depuis 1820</u> **[données de 2]**

Ces différentes alternatives sont présentées comme des façons de produire ou de stocker l'énergie grâce à des sources dites renouvelables ou « vertes ». Le vent, le soleil ou les marées sont autant de sources intermittentes qui peuvent permettre de produire de l'énergie de façon plus raisonnée. Cependant, au vu de leur aspect intermittent, il est difficile d'assurer de façon pérenne un approvisionnement énergétique stable et de grande ampleur. Pour ce faire, une infrastructure plus complexe doit être imaginée, en mettant en relation différentes sources intermittentes interconnectées afin de répondre à la demande et de pallier les aléas de consommation. Les énergies renouvelables sont donc en partie une solution pour relever ce défi technologique, à condition d'arriver à améliorer leur stockage. Le domaine des batteries en parallèle intéresse de plus en plus de gens, et de nombreux efforts sont employés au niveau de la

communauté scientifique pour augmenter leur capacité de stockage d'énergie. D'autant plus que depuis les batteries au plomb, les capacités de stockage ont pu au moins être multipliées par cinq avec les nouvelles technologies lithium-ion (Li-ion). Le rôle des batteries, tel qu'imaginé dans une configuration de type « smart grid » présenté en figure I.2, peut se présenter comme une solution viable au stockage de ces énergies intermittentes et ainsi assurer un apport régulier au réseau, les rendant relativement intéressantes.

Figure I.2: Exemple d'une configuration de "smart grid" mettant en jeu des sources d'énergies intermittentes **[4]**

En 2016 la barre des 35 gigatonnes de CO_2 rejetées par an a été atteinte et depuis le début de l'année 2018 cela peut déjà être estimé autour de 24 gigatonnes **[5]**. Cela a des conséquences dramatiques sur l'environnement **[5, 6]**. En particulier le transport automobile à lui seul est responsable de 46,6 % de ces émissions (cf. Fig.I.3). En 2009 les émissions moyennes d'un conducteur en Europe étaient aux alentours de 130 g de CO_2/km, ce qui est bien au-dessus de la valeur cible de 95 g de CO_2/km préconisée par la commission européenne pour 2021 **[7]**. C'est majoritairement dans ce contexte que le marché des véhicules électriques et hybrides s'est fortement agrandi au cours des dix dernières années. Cet engouement est appuyé en partie par le développement de batteries plus performantes et sûres. Il y avait en 2016 sur le marché automobile mondial plus de deux millions de véhicules électriques, soit une augmentation de plus de 100% depuis 2015, lorsque le seuil d'un million de véhicules électriques avait été franchi **[8]**.

<u>Figure I.3: Répartition énergétique pour le domaine des moyens de transports</u> **[6]**

En étudiant plus en détail les différentes technologies utilisées pour stocker l'énergie d'un véhicule électrique plusieurs alternatives existent comme les batteries Ni/Zn, Zinc-air, lithium-ion, les piles à combustibles (PAC) à membranes échangeuse de proton (cf. Fig.I.4). Ces différentes technologies sont représentées en termes de puissance spécifique en fonction de leur énergie spécifique dans le diagramme de Ragon de la figure I.4. D'un côté, les supercapacités et volants d'inertie ont une très forte puissance spécifique et sont capables de restituer une quantité importante d'énergie en très peu de temps. De l'autre, les PAC et moteurs thermiques présentent une forte densité d'énergie les rendant plus intéressant pour des utilisations en durée prolongée traduisant une forte autonomie de ces systèmes. A l'intersection de ces deux domaines extrêmes se trouvent les batteries et plus particulièrement les batteries Li-ion. Une augmentation de leur énergie spécifique est à envisager afin de les rendre compétitives par rapport aux moteurs thermiques et aussi attrayantes aux yeux des constructeurs automobiles. Le rendement énergétique varie suivant le cas et peut aller jusqu'à 92% pour un véhicule tout électrique et 35% pour un hybride. En comparaison, un moteur thermique possède un rendement de 21%. Lorsque l'intégralité du processus de fabrication est prise en compte, ces chiffres doivent être revus à la baisse résultant un rendement de 67%, 25% et 12% respectivement pour un véhicule tout électrique, hybride et avec moteur thermique **[9]**. Cela montre à quel point la technologie peut impacter le bilan carbone global d'un véhicule, même considéré comme « vert ».

Figure I.4: Diagramme de Ragone pour divers systèmes de stockage énergétique **[10]**

I.2 De la pile de Volta aux défis actuels

I.2.1 De la pile au zinc aux accumulateurs au plomb

Au cours du XIXème siècle, un article scientifique novateur publié par Alessandro Volta a montré qu'il était possible de produire un courant électrique et d'imposer une tension à un circuit extérieur par le biais d'éléments de cuivre et de zinc séparés par des cartons imbibés de saumure. Et cette tension pourrait même être augmentée en empilant ces « cellules » élémentaires zinc/carton saumuré/cuivre **[11]**. Ce système a par la suite été amélioré par John Danielle (1836) et après lui par Georges Leclanché (1866). Bien que ce soit la première avancée majeure dans le domaine des batteries, ce système appelé « cellule primaire » ou pile, n'est pas rechargeable à cause de la consommation irréversible du zinc lors de son fonctionnement. La réaction principale mise en jeu se décompose entre l'oxydation du zinc à l'anode suivant $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ et la réduction d'un proton de la saumure à la cathode tel que $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Globalement il résulte :

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

Le premier système rechargeable a été mis en évidence par Gaston Planté au travers du mécanisme d'oxydoréduction du plomb en 1859 **[12]** :

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Ce type de système a rencontré un vif succès avec le développement du marché automobile au cours du XXème siècle. Les batteries aux plombs sont alors utilisées pour démarrer les moteurs thermiques des véhicules et sont jusqu'à aujourd'hui le type de batteries le plus répandus au monde **[13]**. Ce système, baptisé « cellule secondaire » ou batterie rechargeable, repose sur la conversion d'énergie chimique en énergie électrique par le biais d'une réaction chimique réversible ayant une certaine efficacité et une durée de vie. Il est principalement composé d'une électrode positive et d'une électrode négative, jouant successivement le rôle de cathode et d'anode, et constituant les réserves d'énergies chimiques du système. Ces électrodes sont isolées l'une de l'autre par un séparateur poreux de façon à éviter tout court-circuit. L'électrolyte, qui est un milieu le plus souvent liquide et conducteur d'ions, assure le transport ionique d'une électrode à l'autre au travers du séparateur qui en est imbibé. Deux états caractérisent l'utilisation de ce système :

- L'étape de décharge, consistant en la décharge de l'énergie électrique dans une résistance, se traduit par une réaction d'oxydation à l'électrode négative appelée à ce moment-là anode ($Red_1 \rightarrow Ox_1 + ne^-$) et dans le même temps, la réaction de réduction à l'électrode positive, ici cathode ($Ox_2 + ne^- \rightarrow Red_2$).
- L'étape de charge, qui est l'étape réversible opposée de la décharge, où l'électrode négative siège de la réduction joue le rôle de cathode et inversement l'électrode positive l'anode.

Les électrons produits par les réactions, ou inversement récupérés, sont collectés par les collecteurs de courant pour être envoyé vers le circuit extérieur. Les principaux paramètres qui définissent une batterie sont :

- Sa capacité massique ou volumique ($mAh.g^{-1}$ ou $mAh.cm^{-3}$) définissant la capacité stockée à l'électrode en termes de masse ou volume.
- Sa tension de cellule (U_{cell}), ou la différence de potentiel entre les deux électrodes, exprimée en volt.
- Sa densité d'énergie ($Wh.g^{-1}$ ou $Wh.cm^{-3}$) ou de puissance ($W.g^{-1}$ ou $W.cm^{-3}$), qui est la quantité d'énergie stocké en termes de masse ou volume et la vitesse avec laquelle il est possible de la restituer.
- Sa durée de vie, qui est le nombre de cycles de charge/décharge que la batterie peut effectuer sans baisse notable sur la capacité restituée.

La densité d'énergie E est directement corrélée à la capacité de stockage C_{th} et à la tension de fonctionnement U_{cell} d'après la relation : $E = U_{cell}.C_{th}$. Depuis le développement des premières batteries au plomb, divers technologies bien plus performantes ont vu le jour, comme par exemple les batteries au nickel et les batteries au lithium. Comme indiqué par le diagramme de Ragon présenté en figure I.4, ces différents systèmes présentent dans tous les cas un ratio puissance spécifique sur énergie spécifique assez similaire. Leurs principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau I.1 ci-après.

Technologie		Tension (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité d'énergie (Wh/L)	Densité de puissance (W/kg)	Durée de vie (*)
Plomb	Pb	2	30-50	60-100	50-120	250
Nickel	Ni-Cd	1.3	45-80	60-180	40-110	1500
	Ni-MH	1.3	60-120	120-300	60-200	300-500
Lithium	Li-ion	3.6	120-150	200-380	200-300	500-2000
	Li-S	2.2	2600	2800		-
	Li-O_2	3	11400			-

Tableau I.1 : Principales caractéristiques de différentes technologies de batteries (*) la durée de vie est estimée quand la capacité descend en dessous de 80% de sa valeur nominale **[13-17]**

Au sein d'une batterie, six principaux facteurs sont à considérer pour le développement de batteries plus performantes comme résumé sur la figure I.5. Tout d'abord la batterie ne doit pas être excessivement chère à produire en termes d'investissements, coût de production et recyclage et aussi avoir une durée de vie la plus élevée possible. En parallèle, les matériaux utilisés aux électrodes doivent posséder une capacité massique et/ou volumique importante, ainsi qu'une tension d'utilisation élevée ; tout en étant peu coûteux, disponible à large échelle, et surtout non toxique et respectueux de l'environnement. Tous ces critères sont des verrous technologiques dans la course au développement de batteries plus performantes.

Figure I.5: Schéma des exigences industrielles pour la fabrication des batteries **[18]**

I.2.2 Les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique

Les batteries nickel-cadmium ont été inventées en 1899. Ces systèmes possèdent des densités d'énergie et des durées de vie plus élevés que les modèles au plomb (cf. tableau I.1). Ils peuvent donc être conçus de façon à être plus léger et moins volumineux. Cependant, la toxicité du cadmium représentait un frein à son développement et a entraîné son remplacement par la suite par un hydrure métallique moins toxique et fournissant une densité d'énergie légèrement plus élevée. La réaction principale mise en jeu est la suivante :

$$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$$

Le métal utilisé à l'électrode négative est un composé intermétallique que l'on retrouve la plupart du temps sous la forme d'un alliage hydrurable de type AB_5 ou AB_2 **[19]**. Les principales compositions sont listées dans le tableau I.2 ci-après. Le potentiel de la cellule et par définition la densité d'énergie, dépendent directement du choix du composé. Par ailleurs, leur facilité d'utilisation ainsi que leur large gamme d'utilisation en température leur confèrent une garantie de fonctionnement et ont permis leur implémentation dans un large panel d'outils portables et même sur les premiers modèles de véhicules hybrides développés par Toyota (Prius) et encore très récemment.

Type	**Composés**
AB_5	A: La, Ce, Nd, Pr B: Ni, Co, Mn, Al
AB_2	A: Zr, Ti B: V, Ni (+Cr, Co, Fe, Mn)

Tableau I.2: Composition des électrodes à base d'hydrure métallique pour accumulateur Ni-MH **[19]**

I.2.3 Les accumulateurs au lithium

La technologie au lithium a vu le jour dans les années 70 et s'est principalement développée suivant quatre configurations, à savoir le lithium-ion (Li-ion), le lithium métal polymère (LMP), le lithium-soufre (Li-S) et le lithium-air (Li-O_2). A ce jour, ces technologies possèdent les densités d'énergie et de puissance les plus élevées du marché, même si les deux dernières font encore l'objet de nombreuses études pour dissiper les verrous empêchant leur commercialisation. Depuis leur premier lancement sur le marché par Sony en 1991, les batteries Li-ion ont permis l'émergence de nombreux domaines d'application. Ces systèmes peuvent être fabriqués pour des tailles allant du micron jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres afin d'assurer l'alimentation de puces informatiques, mais aussi tout aussi bien de véhicules électriques (VE) **[20]**. Leur succès est directement lié à l'incroyable augmentation de la demande en applications portables au cours du XXème et XXIème siècle. Cependant, le marché des véhicules électriques (VE) et hybride (VEH), plus gourmand en termes de densité d'énergie, a fait que leur utilisation dans ce domaine soit plus limitée. Malgré le fait qu'il soit possible de

nommer quelques modèles de VE et VEH qui ont été commercialisés largement, comme la Zoé de Renault, la Nissan Leaf, la Tesla et Chevrolet Volt etc. La technologie Li-ion sera présentée à part pour plus de détail dans le paragraphe II.

I.2.3.1 Système Li-S

L'étude du système lithium soufre repose sur un besoin d'augmentation de la densité d'énergie, mais fait face à de nombreuses questions quant à des mécanismes complexes et souvent mal compris mis en jeu au niveau de l'électrode. Il ressort que le S_8 sous forme cristal est dissous de façon successive en chaîne de polysulfures durant la décharge :

$$S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_3 \rightarrow Li_2S$$

Ces polysulfures sont réversiblement réduits sur la surface de la cathode lors de la charge suivante. Ce qui fait que chaque atome de soufre peut accueillir jusqu'à deux ions lithium. Mais une perte de capacité importante est à déplorer due à la dissolution des polysulfures et limitant ainsi la commercialisation de ce type de système. Ces anions polysulfures peuvent aussi migrer à travers l'électrolyte et réagir à la surface de l'anode de lithium en formant des produits insolubles **[21]**. Récemment, il a été prouvé que remplacer le cristal de S_8 par du Li_2S comme matériau actif permet l'utilisation de cathode de soufre plus sûre **[22]**. De plus, la taille de cristallite du Li_2S est à l'origine du contrôle du mécanisme de première charge, qui est le plus problématique dans ce système **[22]**.

I.2.3.2 Système Li-O_2

Le lithium-air est apparu approximativement dans les années 70 aussi pour des applications automobiles. Ces systèmes présentent, de façon théorique, la plus haute valeur de densité d'énergie atteignable. Tout au cours du XXIème siècle de nombreux attraits de la communauté scientifique se sont portés sur cette idée de pouvoir développer des batteries avec des autonomies de fonctionnement qui les rendraient comparables aux véhicules à moteur thermique actuels **[17, 23, 24]**. Mais l'extrême réactivité du lithium à l'air rend très difficile sa mise en place. L'état de l'art actuel recense néanmoins quatre principales configurations dans lesquelles le système peut opérer comme présentés sur la figure I.6.

Dans un milieu aqueux acide (a), la réaction qui a lieu est la suivante:

$$2Li + (½)\ O_2 + H^+ \rightarrow 2Li^+ + H_2O$$

Dans un milieu alcalin (a):

$$2Li + (½)\ O_2 + H_2O \rightarrow 2LiOH$$

Pour des configurations aprotiques (b, c) la réaction de décharge à la cathode serait:

$$2Li + O_2 \rightarrow Li_2O_2$$

Et potentiellement,

$$2Li + (½)\ O_2 \rightarrow Li_2O$$

Figure I.6: Principales configurations de cellules Li-air **[24]**

Dans une configuration tout solide, comme exposée en Fig. I.6.d, les réactions mises en jeu ne sont pas encore clairement explicitées, même s'il est convenu que le comportement général se rapprocherait de la configuration aprotique. Les principaux problèmes existants sont la formation de dendrites, les réactions électrolyte/lithium et l'obstruction des sites réactionnel par Li_2O_2. De plus, comme indiqué auparavant la très forte réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau et de l'air remet grandement en question l'aspect sécuritaire et fiable d'un tel système **[17, 23]**.

I.3 Optimisation de l'architecture 2D/3D d'une batterie

Dans la mesure où assembler des cellules permet d'augmenter la tension de fonctionnement, comme indiqué au paragraphe I.2, il apparaît clairement que le conditionnement de la batterie impactera la densité d'énergie et de puissance de celle-ci. En général l'agencement le plus communément retrouvé dans les systèmes de batterie se présente sous forme d'assemblage 2D plan (cf. Fig. I.7.a) ou enroulé sur lui-même en spirale (cf. Fig. I.7.b). La configuration globale est de type 3D, mais les échanges et réactions au niveau des différentes interfaces auront toujours lieu en 2D. La configuration de type cylindre est la plus présente parmi les systèmes commercialisés (accumulateur 18650) car il permet d'obtenir la plus grande densité d'énergie. Afin de préserver son intégrité structurale, chaque électrode doit être mécaniquement suffisamment résistante pour résister à cette étape d'enroulement.

Figure I.7: Schéma en coupe d'un assemblage 2D (a) plan et (b) cylindre pour un système de batterie

Pour atteindre des densités d'énergie encore plus élevées et ainsi réduire le volume de la batterie, ce qui est un point crucial dans le cas en particulier des VE, il convient d'étudier des systèmes 3D plus complexe. L'idée est d'avoir un mono-volume constitué à la fois de l'électrode positive, l'électrode négative, le séparateur et l'électrolyte intriqué l'un dans l'autre de telle sorte que tous les échanges qui aient lieu au niveau des différentes surfaces actives aient lieu en 3D. A ce moment-là différentes configurations peuvent être imaginées, comme indiqué sur la figure I.8 **[25]**:

- Les électrodes positive et négative sont insérées dans l'électrolyte (Fig. I.8.a).
- Les électrodes positive et négative sont emboîtées l'une dans l'autre avec l'électrolyte présent à l'interface (Fig. I.8.b).
- L'électrode négative insérée dans la cathode, l'électrolyte et le séparateur au niveau de l'interface pour éviter les courts-circuits (Fig. I.8.c).
- Les deux électrodes sont incluses l'une dans l'autre de façon stochastique comme dans une éponge (Fig. I.8.d).

L'idée en amont est de diminuer la distance de diffusion qui contrôle de façon limitante la cinétique des réactions mises en jeu. Cependant, ce type de géométrie est souvent difficile à produire de façon industrielle, à grande échelle et bas coût **[26]**. Et cela est d'autant plus vrai pour une structure de type « éponge » qui nécessite un procédé optimisé de dépôt du séparateur en 3D sur l'électrode négative, souvent de manière électrochimique **[26]**.

Figure I.8: Schéma de différentes configurations possibles pour des modèles de batteries 3D **[25]**

II. La batterie lithium-ion

Les matériaux utilisés aux électrodes impactant fortement la densité d'énergie de la batterie, comme indiqué dans le paragraphe I.2, il est crucial de convenablement les choisir. Le lithium est actuellement l'agent réducteur le plus puissant connu et son potentiel par rapport à l'électrode normal à hydrogène est très bas (E_{Li} = -3,045 V *vs* ENH). En l'associant avec un agent oxydant, il est donc possible d'avoir une énergie et force électromotrice supérieure à un grand nombre d'autres couples. S'ajoute à cela sa faible masse volumique (ρ_{Li}=0.534 g cm^{-3}) qui lui confère l'une des capacités massiques les plus élevées avec 3860 mAh g^{-1}, expliquant le vif intérêt porté à ce métal alcalin et les nettes avancés qui ont été effectuées dans le domaine des batteries récemment. Il ne faut cependant pas omettre de prendre en compte les réserves de lithium sur terre, qui sont assez limitée. L'utilisation du lithium dans le secteur des batteries compte déjà pour 31% du lithium produit, le reste étant partagé entre les secteurs de la production de verre (35%) et la médecine (5%) **[27]**. En prenant en compte le fait qu'une batterie de véhicule électrique contient au moins 10 000 milles fois plus de lithium que celle d'un smartphone classique, il apparaît clairement que l'électrification du parc automobile actuel entraînera un problème de surconsommation du lithium. De plus, les électrodes de lithium métal sont particulièrement sujettes à la formation de dendrites entraînant la formation de courts-circuits **[28]** et hautement réactives avec l'air **[17]**. C'est dans ce contexte que le lithium-ion a pu s'imposer comme technologie faisant le compromis entre sureté et performance **[29]**. Le concept sous-jacent est d'échanger de manière réversible les ions lithium entre les électrodes d'où ils sont produits par conversion, alliage ou insertion dépendamment du matériau considéré. Le modèle de batterie le plus répandu à l'heure actuelle est composé d'une électrode positive faite à partir d'un oxyde de métal lithié $LiMO_2$ et d'un matériau graphitique comme électrode négative présenté en figure I.9. Les électrodes sont séparées l'une de l'autre par un séparateur poreux principalement fait de polyéthylène / polypropylène ou encore d'un verre amorphe de

borosilicate, qui sera rempli d'électrolyte jouant le rôle de milieu conducteur d'ions lithium. Les ions lithium sont produits de part et d'autres au niveau des électrodes suivant le mode de charge/décharge imposé et sont guidés à travers l'électrolyte comme décrit sur la figure I.9.

Figure I.9: Schéma fonctionnel d'une batterie Li-ion classique avec électrode positive de $LiMO_2$ et négative de graphite **[30]**

II.1 Électrolyte

II.1.1 Généralités sur les électrolytes

Dans le cas particulier de la batterie au lithium, l'électrolyte est composé d'un solvant organique afin d'éviter toute réaction avec l'eau **[17]**, qui est saturé d'un sel de lithium. Globalement la solution est électriquement neutre, mais les gradients de potentiels font que les cations et anions peuvent respectivement se déplacer librement vers l'électrode négative ou l'électrode positive en charge et inversement lors de la décharge. Ce qui compte dans le cas de la batterie lithium-ion, c'est le mouvement des ions lithium (Li^+), qui se déplacent d'une électrode à l'autre avec leur cortège de solvatation, comme indiqué sur la figure I.9. Il faut alors ajuster la conductivité de la solution, notée Λ_0, qui se déduit de la contribution des cations et des anions **[31]** :

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Cette conductivité, d'après la loi de Kohlrausch **[31]**, est directement proportionnelle aux concentrations en solution de chacun de ces ions; les valeurs des conductivités molaires ioniques à dilution infinie de chaque espèce λ_{i° étant répertoriées:

$$\Lambda_0 = \sum_i C_i \lambda_{i^\circ}$$

Le paramètre clé régulant le transport des ions lithium est le nombre de transport de cette espèce. Le global dépend des contributions des anions et des cations suivant :

$$t = t^{+} + t^{-}$$

et pour chaque espèce *i*, on exprime $t_i^{+} = \nu_i \frac{\lambda_i^{+}}{\Lambda_i}$ et $t_i^{-} = \nu_i \frac{\lambda_i^{-}}{\Lambda_i}$ qui représente la quantité de courant portée par une espèce *i*, avec ν_i le nombre de cations/anions entrant dans la composition chimique de l'électrolyte. Plus ce nombre de transport est élevé pour Li^{+} plus efficace sera le transport ionique au sein de la batterie.

Les ions au sein de l'électrolyte peuvent se déplacer grâce au phénomène de convection, de migration et de diffusion. La convection, qui traduit le mouvement de l'électrolyte liquide, n'est absolument pas prépondérante dans le cas d'une batterie lithium-ion classique. En effet, le gradient de vitesse de déplacement de l'électrolyte peut être négligé face aux gradients importants de concentration et de potentiel. Les deux phénomènes principaux qui rentrent en jeu sont alors la migration et la diffusion, qui sont des phénomènes lents et limitants. La migration apparaît lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à travers l'électrolyte, où les particules chargées seront alors attirées vers les électrodes **[31]**. La force appliquée est alors directement proportionnelle à cette différence de potentiel B et à la charge F portée par la particule suivant la loi suivante :

$$\mu^{+/-} = \pm FeB$$

la valeur de *e* étant la charge d'un électron. La diffusion, quant à elle, se traduit suivant la première loi de Fick, qui stipule que le flux d'une espèce *i* est directement proportionnel au gradient de concentration de cette espèce :

$$\overrightarrow{J_i} = -D_i \, \overrightarrow{grad}(C_i)$$

où D_i représente le coefficient de diffusion de l'espèce *i*. Le flux d'espèce sera donc plus important là où la concentration de cette espèce sera localement plus faible.

II.1.2 Les électrolytes liquides

Les électrolytes peuvent être de type liquide, gélifié ou solide, même si le plus communément ils sont liquides. Le solvant constituant est souvent un mélange binaire ou ternaire de divers solvants organiques, esters ou éthers. Les principaux d'entre eux sont listés dans le tableau I.3 ci-dessous, avec leurs principales caractéristiques, à savoir leur température de solidification (T_s), leur température d'ébullition (T_b), leur point éclair (T_f), leur constante diélectrique (ε_r) et leur viscosité cinématique (η). Ainsi l'électrolyte adéquat doit répondre aux critères suivants :

- Être capable de pouvoir dissoudre en quantité suffisante le sel de lithium, *i.e.* avoir une constante diélectrique ε_r importante.

- Être aussi fluide que possible afin de pouvoir permettre un transport optimal des ions, *i.e.* une faible viscosité cinématique η.
- Conserver son statut liquide sur la plus large plage de température possible, *i.e.* une température de solidification T_s la plus basse possible et une température d'ébullition T_b la plus haute possible.
- Être sécuritaire (avoir un point éclair élevé), non-toxique et économique au possible.

Solvant	**Masse molaire (g. mol^{-1})**	**T_s (°C)**	**T_b (°C)**	**T_f (°C)**	**ε_r (25°C)**	**η (cP, 25°C)**	**d (g.cm^{-3}, 25°C)**
EC	88	36,4	248	160	89,78	1,9 (40°C)	1,321
PC	102	-48,8	242	132	64,92	2,53	1,200
BC	116	-53	240	97	53	3,2	1,199
DMC	90	4,6	91	18	3,107	0,59 (20°C)	1,063
DEC	118	-74,3	126	31	2,805	0,75	0,969
EMC	104	-53	110		2,958	0,65	1,006
EA	88	-84	77	-3	6.02	0,45	0,902
DMM	76	-105	41	-17	2,7	0,33	0,86
THF	72	-109	66	-17	7,4	0,46	0,88

Tableau I.3: Paramètres des principaux composés organiques et esters des solvants d'électrolyte **[30]**

Le sel de lithium qui est dissous dans le solvant doit présenter la meilleure mobilité possible pour les ions lithium, c'est-à-dire la conductivité ionique σ la plus élevée possible. Parmi les différents sels de lithium qui existent, les plus courants sont listés dans le tableau I.4 avec leur température de fusion (T_f), de décomposition (T_d) et leur conductivité σ respectives. La température de décomposition représente par exemple dans le cas du sel $LiPF_6$ la décomposition des carbonates par l'acide PF_5. Ce sel présente d'excellentes propriétés de conductivité, semblable à son homologue le $LiAsF_6$, qui est cependant plus toxique et plus coûteux à produire. Les anions provenant de la dissolution du sel, doivent rester stables face à l'oxydation à la cathode, tout en étant compatibles avec les matériaux d'enveloppe de la batterie, et rester stables vis-à-vis d'éventuelles réactions d'emballement thermique suite à des dégradations de l'électrolyte **[32]**.

Sel	**Masse molaire**	**T_f (°C)**	**T_d (°C)**	**Al corrosion**	**σ (mS.cm^{-1}, 1M, 25°C)**	
					PC	**EC/DMC**

	(g. mol^{-1})					
$LiBF_4$	93,9	293	>100	Non	3,4	4.9
$LiPF_6$	151,9	200	~80	Non	5,8	10,7
$LiAsF_6$	195,9	340	>100	Non	5,7	11,1
$LiClO_4$	106,4	236	>100	Non	5,6	8,4
Li triflate	155,9	>300	>100	Oui	1,7	-
Li Imide	286,9	234	>100	Oui	5,1	9,0

Tableau I.4: Caractéristiques des principaux sels de lithium **[30]**

II.1.3 Les électrolytes solides

L'emballement thermique et les questions de sécurité sont des points critiques pour les batteries lithium-ion comme l'atteste certains incidents isolés **[33-35]**. L'utilisation d'un électrolyte sous forme solide permet alors de limiter ces problèmes d'emballement. Il se compose d'un mélange de matériaux conducteurs appelés « superioniques » à l'état cristallin ou amorphe. Souvent ils se retrouvent sous la forme d'un sel de lithium ($LiClO_4$) dissous dans un polymère. L'électrolyte peut ainsi jouer à la fois le rôle de séparateur et de conducteur ionique par sauts successifs des ions le long du squelette cristallin rigide du polymère. La faible conductivité ionique de ces matériaux, limité à ~10^{-4} S.cm^{-1}, a cependant été un frein à leur développement. Il a été reporté récemment des valeurs maximales de 25 mS.cm^{-1} pour le $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ **[36]** et même 170 mS.cm^{-1} pour une céramique de Li_2S-P_2S_5 **[37]** qui vont venir nourrir les futures recherches sur ce thème.

II.2 La SEI (Solid Electrolyte Interphase)

Idéalement l'électrolyte se doit d'être inerte vis-à-vis des deux électrodes, mais en pratique au vue du caractère réducteur/oxydant très prononcé des matériaux d'électrode utilisés pour les systèmes à haute densité d'énergie comme les batteries lithium-ion, il est relativement difficile, voire impossible, de concevoir un électrolyte qui serait thermodynamiquement stable sur l'ensemble de la plage de potentiel de la batterie. En effet, le potentiel de réduction de la plupart des solvants d'électrolyte est supérieur à la valeur du potentiel d'anode. L'équilibre thermodynamique est alors obtenu après passivation sur la surface oxydante de la cathode, ou réductrice de l'anode, en formant une interface solide-électrolyte appelée la SEI (solid electrolyte interphase). Pendant longtemps il a été admis que cette couche ne se formait que sur l'anode, mais il a été prouvé aussi que la SEI se formait aussi sur la cathode **[38]**. Cette SEI est prédominante pour le bon fonctionnement de la batterie comme elle impacte l'autodécharge de celle-ci, mais aussi sa réponse en puissance, ses performances à basse température, son efficacité

coulombique, sa capacité irréversible cumulée et par conséquent sa durée de vie **[39]**. L'efficacité coulombique (EC) sur un cycle représente la quantité de courant produite par la batterie lors de sa décharge sur la quantité totale de courant consommée pour la charger, en incluant les réactions parasites. En effet, les ions lithium entrent directement en compte dans la formation de la SEI et sont alors consommé de façon irréversible, diminuant donc cette efficacité coulombique et donc la durée de vie de la batterie comme illustré par la figure I.10 **[40]**. Ainsi, une augmentation de l'efficacité coulombique de 99.90 à 99.99% entraîne une augmentation de la rétention de capacité de 60 à 95% à 500 cycles. Typiquement, une durée de vie de 500 cycles (correspondant à une perte de capacité de 20%) exige une efficacité coulombique minimale de 99.95% selon l'équation $EC^{n(=500)} = 0,8$.

Figure I.10: Évolution de la rétention de capacité en fonction de l'efficacité coulombique pour une batterie complète **[40]**

Cette couche, typiquement de quelques nm d'épaisseur, isolante aux électrons mais conductrice d'ions Li^+, se forme sur la surface du matériau actif. Bien que son processus de formation reste un sujet assez controversé, il est admis communément que les solvants organiques sont réduits selon une chaîne de réaction plus ou moins complexes et menant à la formation d'espèces carbonates minérales Li_2CO_3 et carbonates d'alkyl de lithium $ROCO_2Li$ **[41]**. Ces réactions s'accompagnent parfois par la formation de gaz d'éthylène C_2H_4 ou de dioxyde de carbone CO_2 **[42]**. En complément, le sel de lithium peut aussi se décomposer pour former une couche inorganique très dense à la surface de l'électrode, composée principalement de LiF et LiO_2. Ces réactions seront détaillées plus amplement dans la section II.5.3. Depuis cette première couche dense, vient croître une couche plus épaisse et poreuse de composé organique comme indiqué sur le schéma de la figure I.11. Le franchissement de cette SEI a donc un coût énergétique non négligeable suivant l'épaisseur de cette couche et sa composition. Le stratagème adopté en conséquence a été d'incorporer des composés organiques ou inorganiques en faible quantité (*i.e.* quelques $\%^m$) dans l'électrolyte afin de contrôler la formation de la SEI. Ces composés aideront à former une couche plus fine, plus stable et plus résistante mécaniquement grâce à leur potentiel de réduction plus élevé que les autres composés de l'électrolyte. Pour cela, la stratégie adoptée est basée sur la polymérisation d'un groupe fonctionnel, notamment celui du vinyle -CH=CH-, qui est retrouvé dans la plupart des molécules utilisées comme additif, par exemple le vinylène carbonate (VC), le vinyle éthylène carbonate

(VEC), allyle éthyle carbonate ou encore l'anhydride maléique **[43]**. Un autre composé, le fluoro éthylène carbonate (FEC), ne possédant pas de groupe fonctionnel vinyle, a su pourtant s'imposer dans la communauté scientifique de par les améliorations en termes de cyclage qu'il apporte seul ou en complément de VC **[44]**.

Figure I.11: Modèle de la SEI illustré sur une anode de graphite. **[Adapté de 45, 46]**

II.3 L'électrode positive

Du côté de l'électrode positive, trois principales classes de matériaux sont référencés dans la littérature : les matériaux d'insertion, d'alliage et de conversion selon le mécanisme de lithiation qu'ils mettent en place.

II.3.1 Matériaux d'insertion

Les matériaux d'insertion sont principalement des oxydes de métal de transition lithié, comme par exemple$LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ etc., capable d'insérer au sein de leur structure des ions lithium de manière réversible. Suivant leur structure, ils présentent des capacités spécifiques différentes et des tensions de fonctionnement plus ou moins élevées **[47]** et ces valeurs sont listées dans le tableau I.5 pour les matériaux les plus communément utilisés.

Matériau actif	Structure	Tension (V *vs* Li /Li^+)	Capacité spécifique (mAh/g)	Energie spécifique (Wh/kg)
$LiCoO_2$	Lamellar	3,9	140	546
$LiFePO_4$ (LFP)	Olivine	3,45	160	552
$LiMn_2O_4$ (LMnO)	Spinel	4,1	110	451
$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)	Lamellar	3,8	165	627

$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA)	Lamellar	3,8	190	722
$LiMnPO_4$ (LMnP)	Spinel	4,4	156	686,4
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMnO)	Spinel	4,7	140	658
$LiFeSO_4F$	Tavorite	3.9	120	468

Tableau I.5 : Caractéristiques principales des matériaux d'insertion pour les batteries Li-ion **[47]**

De façon plus visuelle, la figure I.12 présente les tensions de fonctionnement de ces matériaux en fonction de leur capacité massique, par rapport au lithium et autres matériaux d'anode, afin de mieux se rendre compte de la force électromotrice (f.e.m.) qui résulterait de l'utilisation d'un couple positive/négative en particulier. Il ressort que ces matériaux possèdent des tensions de fonctionnement élevées par rapport au lithium, surtout pour les technologies (LMnO, LNMnO et LMnP). Ils peuvent donc fournir une f.e.m. élevée à condition d'être en quantité suffisante par rapport à l'anode au vue de leur capacité spécifique bien plus faible.

Figure I.12: Gamme des différents matériaux de cathode et d'anode pour les batteries au lithium en termes de potentiel en fonction de leur capacité massique **[adapté de 48]**

Le plus courant est l'oxyde de cobalt lithié $LiCoO_2$ (LCO) étudié en premier lieu par Mizushima *et al.* **[49]**. Il possède une structure lamellaire, une capacité spécifique convenable pour une bonne durée de vie en cyclage. Son coût élevé et son manque de stabilité en température font cependant qu'il n'a pas été plus largement exploité pour les batteries de véhicules électriques ou hybrides. Pour répondre à ce besoin de stabilité, d'autres matériaux ont été développé en remplaçant en partie le cobalt par du manganèse ou du nickel. Mais leur constante dissolution dans l'électrolyte durant le fonctionnement de la batterie, ainsi que leur coût de production tout aussi élevé en ont limité l'utilisation. De nombreux efforts ont été mis en œuvre afin de limiter ce phénomène de dissolution en jouant en particulier sur le dépôt d'une couche protectrice ou sur la composition de la SEI formée **[50]**. Par la suite, il a été possible d'envisager la commercialisation de système avec une cathode de $LiMn_2O_4$ possédant une forte densité

d'énergie et un faible coût de production, comme sur les modèles de Nissan Leaf qui représentait en 2014 aux alentours de 19% du marché **[51]**. D'autres alternatives comme les technologies basées sur du $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) ou $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA) ont été envisagées afin d'apporter plus de densité d'énergie. En effet, la cathode NMC est un bon candidat pour remplacer le LCO, en particulier à cause de sa densité d'énergie plus élevée et son coût de fabrication plus faible. La technologie NMC compte pour 23% du marché contre 33% pour le LCO et seulement 8% pour le NCA, qui souffre de problème de sécurité ralentissant sa commercialisation **[52]**. A titre de comparaison, la technologie LFP comptant pour 17% du marché, est plus stable et sûre au dépend d'une baisse de sa densité d'énergie **[52]**.

II.3.2 Matériaux d'alliage

Il est aussi possible d'utiliser des matériaux d'alliage à la cathode comme le sélénium (Li_2Se) ou le tellure ($Li_{2n}Te_n$). Ces matériaux se lithient suivant la réaction: $Li^+ + M + e^- \rightarrow LiM(s)$. Malgré leur forte attractivité en termes de capacité volumique élevée, leur prix onéreux et leur faible disponibilité à l'état naturel en font des candidats moins étudiés.

II.3.3 Matériaux de conversion

Le dernier type est celui des matériaux de conversion, comme par exemple le FeF_2 ou AgCl. Ces matériaux interagissent avec le lithium suivant une réaction d'oxydo-réduction de telle façon que la phase de métal pure se retrouve ségrégée et qu'une phase LiX soit formée suivant la réaction suivante :

$$Li^+ + MX + e^- \rightarrow LiX + M(s) \text{ (M = Fe, Ag, Bi etc. et X = F, Cl, O, P etc.)}$$

Il est possible d'obtenir à partir de ces matériaux des capacités massiques intéressantes, mais au dépend de tension de fonctionnement assez basse. De plus, ils possèdent souvent une faible conductivité, ainsi que de forts taux d'expansion volumique (de 2 à 25%) à pleine lithiation pouvant conduire à des problèmes de délamination d'électrode et de ségrégation électronique du matériau actif **[47]**.

II.4 L'électrode négative

Comme il a été indiqué auparavant dans le paragraphe I.2.3, le lithium présente la capacité massique la plus élevée parmi tous les éléments. Cependant, comme son utilisation dans une batterie amène irrémédiablement à des redépositions inhomogènes lors de la charge en formant des dendrites **[28, 53]** qui entraînent des risques de court-circuit ainsi que de la perte irréversible de lithium induisant de faibles efficacité coulombiques. Même s'il existe des systèmes commercialisés utilisant des électrodes de lithium métal pure (ex : batteries Lithium Métal Polymère (LMP) commercialisées par la compagnie Blue Solutions), un nombre important de recherches ont été menées et sont encore en cours afin de trouver des substituts au lithium

métallique qui soient à la fois plus sûre et moins coûteux. Tout comme les matériaux de cathode, ceux de l'anode se rangent suivant les trois mêmes catégories.

II.4.1 Matériaux d'insertion

Le matériau d'insertion le plus présent dans les batteries lithium-ion est basé sur le graphite (à hauteur de 98% du marché en 2014 **[54]**). Les ions lithium peuvent être insérés de façon réversible entre les feuillets de graphène du graphite à hauteur d'un ion lithium pour six atomes de carbone (LiC_6) ce qui correspond à une capacité massique de 372 mAh g^{-1}, soit une des capacités les plus élevées pour un matériau d'insertion. Pour l'étape de délithiation la réaction qui se produit est la suivante :

$$LiC_6 \rightarrow Li^+ + C_6 + e^-$$

L'avantage de ce matériau est qu'il présente une faible expansion volumique, de seulement 7%, lorsque la phase la plus lithié est atteinte. De plus, la tension de fonctionnement du composé LiC_6 est de 0,02V *vs* Li/Li^+, lui conférant ainsi une force électromotrice aussi élevée que le lithium quand celui-ci est associé à un matériau de cathode. Les matériaux de type graphitique peuvent se retrouver sous différentes configurations, telles que les graphites ordonnés, désordonnés, ou sous forme de nanotubes correspondant à l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets simples de graphène, comme présenté par la figure I.13. La structure théorique du graphite est composée de feuillets ordonnés régulièrement espacés de 0,354 nm possédant une structure hexagonale dont le côté fait 0,142 nm (cf. Fig. I.13.a). En réalité, la structure du graphite présente des feuillets déformés, possédant des zones de contraintes faibles ou fortes comme indiqué en Fig. I.13.b. Plus ces structures désordonnées présentent des zones de contraintes importantes, moins la capacité liée à l'insertion des ions lithium sera élevée **[55]**. Pour des matériaux d'électrode graphitiques obtenus à partir d'une étape de pyrolyse ou d'un traitement thermique, le nombre de zones de fortes contraintes peut être important, tout comme le nombre de cavités et de désordre turbostratique, *i.e.* les feuillets de graphène sont décalés les uns par rapport aux autres ou inclinés (Fig. I.13.c).

Figure I.13: Représentations schématiques du (a) graphite théorique, (b) réel ordonné, (c) désordonné et (d) nanotubes

Ces défauts d'alignements auront pour résultats de fournir une capacité de première décharge plus importante, mais aussi une forte capacité irréversible et une efficacité coulombique plus faible **[56]**. En parallèle, il est possible d'augmenter cette capacité en utilisant des nanotubes ou nanofibres de carbone (cf. Fig. I.13.d). Leur incroyable performance provient de leur structure à caractère unique, leur importante conductivité électrique et module de Young **[57]**. Cependant, leur faible compacité, leur surface effective élevée, leur cout de production élevé et leur toxicité potentielle limitent fortement leur usage commercial.

D'autres matériaux d'insertion ont aussi été commercialisés, c'est le cas notamment du $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), qui présente une faible contrainte à l'insertion des ions lithium, une grande stabilité et d'excellentes réponses en puissance **[58]**. Malgré une capacité massique plus faible que celle du graphite (175 *vs* 372 mAh g^{-1}) et un coût élevé de production, les batteries à base d'anode LTO peuvent être envisagées pour le stockage d'énergie intermittentes en raison de leur très longue durée de vie.

II.4.2 Matériaux de conversion

La réaction de type conversion est mise en évidence dans un premier temps par Poizot *et al.* dans les années 2000 **[59]**, basé à l'origine sur la réaction des ions lithium avec des oxydes métalliques. Au moment de la lithiation un phénomène de broyage électrochimique a été observé, conduisant à la formation d'une phase de métal nanométrique et d'une phase de LiO_2 intimement liées, où le LiO_2 joue le rôle de soutien à la matrice de métal. Bien que d'importantes capacités, à la fois massiques et volumiques, soient attendues avec ces matériaux, la faible conductivité électrique de la phase LiO_2 conduit à des pertes de capacité importantes au cours du cyclage et à de mauvaises réponses en puissance **[60]**. S'ajoute à cela d'importants changements morphologiques, comme en prenant l'exemple des oxydes de fer Fe_3O_4 et Fe_2O_3 qui possèdent

des capacités massiques respectives de 924 et 1007 mAh g^{-1}, et présentent une expansion volumique irréversible de l'ordre de 200% après lithiation **[61, 62]**.

D'autres alternatives existent, comme les matériaux MgH_2 et $LiVO_2$, qui démontrent des valeurs très faibles d'hystérésis et un potentiel bas par rapport au lithium. Mais leur fonctionnement en cyclage se limite à un nombre de cycles bien insuffisant par rapport aux exigences élevées des batteries lithium-ion **[63, 64]**.

II.4.3 Matériaux d'alliage

Un grand nombre d'espèces chimiques peuvent former un alliage avec le lithium. Pour les plus répandues d'entre elles, les capacités théoriques massiques et volumiques ont été estimées par Obrovac et Chevrier **[40]** et comparées entre elles comme représentées sur la figure I.14. Il est important de noter que les capacités théoriques volumiques ont été calculées à partir du volume après expansion volumique de l'alliage. En raison de leurs valeurs très élevées de capacité massique et volumique, ces matériaux nourrissent beaucoup d'intérêts au sein de la communauté scientifique en vue d'un éventuel remplacement du graphite comme matériau d'anode. Le germanium (Ge) et le gallium (Ga) ne figurent pas sur ce graphe car ils ont été mis à l'écart à cause de leur prix de production trop élevé. De même que le coût de production, la disponibilité du matériau est un facteur crucial entrant en jeu. A ce titre, il est possible d'identifier les éventuels candidats en les comparant au sein de la table périodique de Mendeleïev modifiée de la figure I.15. Il ressort que les ressources en silicium sur terre sont nettement plus importantes que celles d'autres éléments étudiés en figure I.14 comme l'argent, le sélénium, l'étain ou encore le bismuth. De plus son prix sur le marché en tant que matériau brut est relativement bas (~ 1.5-2.5 US$ kg^{-1}) **[65]** et comparable à celui du graphite (~ 1-1.8 US$ kg^{-1}). Il est important de noter que ces prix augmentent de façon notable après purification et transformation des matériaux bruts, comme nécessaire pour obtenir des composés de grade batteries. Comme il est aussi non toxique et peut être inclus dans une boucle de recyclage, il est considéré comme un candidat prometteur pour détrôner le graphite.

Figure I.14: Capacités (a) massiques et (b) volumiques de différents matériaux d'alliage pour batteries lithium-ion **[40]**

Avant d'envisager sa commercialisation à large échelle un défi important doit être relevé, celui de limiter les dégradations importantes d'électrode qui ont lieu suite aux cycles de lithiation/délithiation de ce type de matériaux d'alliage. En effet, leurs forts réarrangements structuraux dus à des expansions volumiques importantes donnent naissance à de fortes contraintes au sein des particules et à plus large échelle au niveau de l'électrode. Cela se traduit le plus souvent par la délamination de l'électrode, la déconnection du réseau conducteur percolant et par voie de conséquence en des durées de vie en cyclage réduites. Tous ces facteurs rendent ce défi d'autant plus difficile à relever et seront présentés plus en détail dans les paragraphes II.5. et II.6.

Figure I.15: Table périodique de Mendeleïev ajusté en fonction de la disponibilité des éléments sur terre **[66]**

II.5 Le silicium comme matériau d'anode

En considérant les candidats potentiels de remplacement du graphite, le silicium introduit dans le paragraphe II.4.4 précédent, ressort du lot de par sa capacité massique dix fois supérieure à celle du graphite, son faible cout de production, sa grande disponibilité et sa non toxicité. Son mécanisme de lithiation/délithiation est cependant complexe et s'associe à des phénomènes de dégradation à différentes échelles. Le mécanisme de formation de l'alliage de Li-Si est détaillé dans les paragraphes qui suivent, ainsi que les différents types de dégradations relatives, en particulier au niveau de la formation de la SEI. Ces phénomènes dépendent de divers facteurs tels que la taille des particules de silicium, leur morphologie/structure, des conditions limites utilisées en cyclage etc. et sont détaillées dans la section II.6 subséquente.

II.5.1 Mécanisme de lithiation/délithiation

Des études électrochimiques ont tout d'abord étaient menées dans les années 1970 **[67]** sur le système Li-Si à des températures proches de 400°C, révélant la formation de différentes

phases binaires cristallines Li-Si qui allaient dans le sens du diagramme de phase Li/Si (cf. Fig. I.16) **[68]**. Théoriquement la phase la plus lithié $Li_{22}Si_5$ correspondrait à une capacité massique de 4200 mAh g^{-1}, mais à température ambiante cette phase n'étant pas atteignable, seule une capacité de 3579 mAh g^{-1} a pu être recueillie **[69]**. Ce qui correspond à une phase $Li_{15}Si_4$, où 3.75 atomes de lithium sont alliés avec un atome de silicium **[70, 71]**.

Figure I.16: Diagramme de phase Li-Si **[68]**

Lors de sa lithiation, le silicium devrait présenter différents plateaux successifs correspondants aux transitions de phases $Li_{12}Si_{17}$, Li_7Si_3, $Li_{13}Si_4$ et $Li_{22}Si_5$, comme indiqué par le diagramme de phase de la figure I.16. Cependant, en pratique un seul plateau aux alentours de 100 mV *vs* Li/Li^+ est obtenu comme le montre la courbe en cyclage de la figure I.17. Ce plateau est associé à un système biphasé résultant de la transformation du silicium cristallin en silicium amorphe se lithiant progressivement **[72]**.

Figure I.17: Courbe de cyclage d'une anode à base de Si durant sa première lithiation/délithiation à température ambiante (rouge, vert) et 400°C (noir) **[71]**

Le silicium cristallin c-Si coexiste alors avec une phase amorphe a-Li_xSi jusqu'à atteindre le potentiel le plus bas (~ 0 V *vs* Li/Li^+) en fin de lithiation, où une phase cristalline c-$Li_{15}Si_4$ est formée **[70]**. Ce mécanisme complexe peut être décrit intégralement en quatre étapes majeures comme présenté par Li et Dahn (cf. Fig. I.18) **[72]**.

Figure I.18: (a) Courbe de cyclage d'une électrode de poudre c-Si et (b) le diagramme de phase schématisé correspondant **[72]**

- ***Première étape (I) : c-Si → a-Li_ySi → a-Li_xSi***

Lorsqu'un courant est imposé à une électrode de silicium cristallin, le potentiel de la cellule chute rapidement depuis la tension en circuit ouvert (OCP~3 V *vs* Li/Li^+) pour arriver sur un plateau à pente douce. Dans cette gamme de tension (3-0,2 V) les produits de l'électrolyte sont réduits à la surface des particules de silicium pour former la couche de SEI **[73]**. S'ensuit la formation d'une couche amorphe hautement lithié de a-Li_ySi à partir de 170 mV tout au long de l'étape « I », en débutant par la création en surface d'une fine couche de a-Li_ySi **[74]**. Durant toute l'étape de transformation les deux phases coexistent dans chaque grain cristallin de c-Si. La phase amorphe a-Li_ySi progresse vers le cœur cristallin par un mécanisme cœur-coquille **[75]** le long d'une interface de l'ordre ~1 nm **[76]** relativement bien observable au microscope électronique en transmission (MET) comme illustré sur la figure I.19.

Figure I.19: Mise en évidence du mécanisme cœur-coquille par MET sur des particules de Si nanométriques **[75]**

Plus la lithiation progresse, plus la coquille amorphe de a-Li_xSi s'épaissit jusqu'à ce que la valeur de x = 3,75 soit atteinte, qui représente la phase amorphe la plus lithié (3579 mAh g^{-1}).

- ***Deuxième étape (II) : a-Li_xSi → c-$Li_{15\pm w}Si_4$***

Lorsque le potentiel de l'électrode descend en dessous de la valeur ~50 mV *vs* Li/Li^+ (« II ») la phase a-$Li_{3.75}Si$ obtenue au cours de l'étape (« I ») cristallise pour former une nouvelle phase c-$Li_{15}Si_4$, comme cela a été prouvé par des mesures de DRX *in situ* par Li & Dahn **[72]**. La phase c-$Li_{15}Si_4$ observée en premier lieu par Christensen et Obrovac est métastable et est obtenue uniquement à partir de la lithiation du c-Si à l'ambiante **[74]**. Dans cette structure chaque atome de Si se retrouve isolé pour des positions cristallographiques équivalentes. D'après certaines études, il serait possible d'observer la phase $Li_{22}Si_5$ correspondant à 4200 mAh g^{-1} comme état le plus lithié, en se basant sur les données du diagramme de phase Li-Si. Mais il convient de prendre en compte et de soustraire la capacité résultant de la formation de la SEI **[73]**. Ce n'est que grâce à un cyclage en température qu'il est possible d'observer la formation des composés du diagramme de phase Li-Si **[73]**.

- ***Troisième étape (III) : c-$Li_{15\pm w}Si_4$ → a-Li_2Si → a-Si***

Lors de l'étape de délithiation, un large plateau est obtenu aux alentours de 450 mV *vs* Li/Li^+ (« III »), traduisant un mécanisme biphasé de conversion du c-$Li_{15}Si_4$ en a-Li_xSi avec une valeur de x~2 **[72]**. Par la suite, la hausse soudaine du potentiel indique la réaction solide amenant à la délithiation du composé a-Li_2Si en a-Si. En maintenant le potentiel de l'électrode en dessous de la valeur limite de 1 V *vs* Li/Li^+, le silicium reste sous forme amorphe avec une structure indépendante de l'état initial **[74]**. Ceci étant d'autant plus favorable pour le bon cyclage de l'électrode.

- ***Quatrième étape (IV) : a-Si → a-Li_xSi***

La lithiation suivante présente, quant à elle, deux quasi-plateaux à légère pente, indiquant pour le premier la pénétration des ions lithium dans un environnement principalement composé de liaison Si-Si, alors que pour le deuxième les atomes de Si sont majoritairement adjacent à des atomes de lithium comme démontré par des résultats de simulation **[77]**. De façon générale, la

décroissance du potentiel durant cette phase de lithiation correspond à une transformation solide indiquant une lithiation progressive des particules d'a-Si. A nouveau, si le potentiel de la cellule passe en dessous de la valeur critique de ~50 mV *vs* Li/Li^+, la phase cristalline c-$Li_{15}Si_4$ se formera (« VI »), comme indiqué par l'apparition d'un plateau lors de la délithiation suivante (« VII ») sur la figure I.18.a. Cependant, en ne dépassant pas cette valeur, il est possible d'éviter la formation de cette phase et de ne pas observer de plateau lors de la délithiation comme montré dans l'étape (« V ») de la figure I.18.a.

- ***Cinquième étape (V) : a-Li_xSi → a-Si***

Durant cette étape de transformation solide, le a-Li_xSi précédemment obtenu est homogènement délithié, avec en premier lieu la rupture des liaisons Li-Li, puis Li-Si afin d'obtenir à nouveau le a-Si.

II.5.2 La formation de la SEI sur les anodes de Si

Comme indiqué dans le paragraphe II.2, la couche de SEI dans les batteries lithium-ion est un constituant essentiel et il convient de présenter les différents paramètres dont sa formation dépend. La composition de l'électrolyte, comme les différents additifs présents, ainsi que la taille et forme des particules de silicium ont une influence toute particulière sur sa structure. De manière idéale, cette couche doit recouvrir l'intégralité des particules de silicium tout en permettant une diffusion efficace des ions Li^+. Pour ce faire, elle doit être suffisamment fine et contenir des espèces telles que LiF, Li_2CO_3 et LiO_2 afin d'assurer la conduction ionique. S'ajoute aussi à cela le fait qu'elle doit être suffisamment stable et mécaniquement résistante pour supporter les contraintes provenant de l'expansion volumique importante des particules de Si.

L'électrolyte le plus fréquemment utilisé est une solution d'éthylène carbonate (EC, cf. Fig. I.20.b) et diméthyle carbonate (DMC, cf. Fig. I.20.c) en ratio massique (1:1) avec un sel de lithium $LiPF_6$ à 1 $mol.L^{-1}$ (cf. Fig. I.20.a).

<u>Figure I.20: Molécule chimique de (a) LiPF6 (b) éthylène carbonate (EC) et (c) diméthyle carbonate (DMC)</u>

D'après la littérature les différents mécanismes réactionnels de dégradation de l'électrolyte pour chaque composé ont été listés ci-après, avec les espèces les plus présentes apparaissant en gras.

➢ Concernant la réduction du EC et DMC **[78,80-84]**:

$$2EC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow \mathbf{(CH_2\ OCO_2Li)_2} + CH_2{=}\ CH_2\uparrow$$

$$EC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow \mathbf{Li_2CO_3} + CH_2{=}\ CH_2\uparrow$$

$$nEC \rightarrow \underset{\text{PEO}}{\mathbf{(CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}O)_n}} + n\ CO_2\uparrow$$

$$n(x+y)EC \rightarrow [(CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}O)_x\text{-}\ (CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}\ CO_2\text{-})_y]_n + nx\ CO_2\uparrow$$

$$DMC + Li^+ + e^- \rightarrow \mathbf{CH_3OLi} + CH_3OCO\bullet$$

$$CH_3OCO\bullet + Li^+ + e^- \rightarrow \mathbf{CH_3OLi} + CO\uparrow$$

$$2DMC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow 2\ \mathbf{CH_3O\ CO_2Li} + CH_3\text{-}\ CH_3\uparrow$$

$$DMC + Li^+ + e^- \rightarrow \mathbf{CH_3O\ CO_2Li} + CH_3\bullet$$

$$n\ CH_3\bullet \rightarrow (CH_3)_n$$

$$n\ CH_3\bullet + Li^+ + e^- \rightarrow CH_3Li$$

$$DMC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow \mathbf{Li_2CO_3} + CH_3\text{-}\ CH_3\uparrow$$

➢ Pour la décomposition du sel LiPF6 **[79, 83, 85-88]**:

$$LiPF_6 \rightarrow \mathbf{LiF} + PF_5$$

$$LiPF_6 + nLi^+ + ne^- \rightarrow LiF + Li_xPF_y$$

$$PF_5 + 2xLi^+ + 2xe^- \rightarrow xLiF + Li_xPF_{5\text{-}x}$$

$$LiPF_6 + Li_2CO_3 \rightarrow 3LiF + POF_3 + CO_2\uparrow$$

$$PF_5 + Li_2CO_3 \rightarrow 2LiF + POF_3 + CO_2\uparrow$$

La dégradation des solvants organiques de l'électrolyte a lieu à haut potentiel (1-0,3 V *vs* Li/Li^+) et conduit à la formation d'une couche relativement épaisse et poreuse couvrant les particules de Si, pouvant aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Cet aspect poreux serait lié, entre autres, à l'échappement des différents gaz formés lors de la réduction des composés organiques de l'électrolyte **[78]**. La porosité de la SEI modifiera localement son homogénéité, mais n'affectera en rien le taux de recouvrement des particules de Si, ce sera plus le rôle des additifs ajoutés dans l'électrolyte. Zheng *et al.* ont reporté une valeur de ~40 nm d'épaisseur et un taux de recouvrement de 52% pour une SEI formée sans additifs, et ~60 nm avec un taux de 95%, après ajout de $2\%^m$ de VC dans l'électrolyte **[88]**. Cela implique

que l'ajout d'additif a pour rôle d'homogénéiser la SEI et d'augmenter son taux de recouvrement de façon isotropique. Comme autre additif, le fluoroéthylène carbonate (FEC) est aussi souvent utilisé et Cresce *et al*. ont mesuré par microscopie à force atomique une épaisseur de ~25 nm en présence de 10%^{m} FEC dans l'électrolyte **[89]**.

Figure I.21: Réaction de réduction du FEC en VC **[90]**

Malgré que ce composé ne possède pas de groupe vinyl, comme habituellement observé pour les additifs, il est réduit en vinylène sur la surface des particules comme précisé par le schéma réactionnel de la figure I.21**[90]**. D'après une étude complémentaire menée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) à faible dose au microscope électronique en transmission (MET), il est possible d'obtenir d'après la dé-corrélation des spectres d'énergie, une carte des espèces en 3D à haute résolution, comme indiqué sur la figure I.22 **[91]**. Une épaisseur de SEI comparable est obtenue dans les deux cas, cependant la couverture en surface n'est homogène que pour les espèces Li_2CO_3, $(CH_2OCO_2Li)_2$, CH_3OLi, CH_3OCO_2Li, VC. Le LiF se retrouve localisé en agglomérats sur la surface des particules de Si **[91]**.

Figure I.22: Carte 3D d'une nanoparticule de Si et sa SEI observée en MET-EELS basse dose **[adapté de 91]**

II.5.3 Les mécanismes de dégradation d'une anode à base de Si

Trois différents types de dégradation sont principalement observés suite aux importantes déformations morphologiques des électrodes à base de silicium, comme indiqué sur la figure I.23: la pulvérisation des particules de silicium (Fig. I.23.a), la délamination de l'électrode du

collecteur de courant et la décohésion au sein de l'électrode composite qui conduisent à la déconnexion électronique du matériau actif (Fig. I.23.b) et à l'instabilité de la couche de SEI (Fig. I.23.c).

Figure I.23: Principaux mécanismes de dégradation des anodes à base de Si **[92]**

II.5.3.1 Pulvérisation des particules de Si

Le silicium subit d'importants changements volumiques lors de sa lithiation, jusqu'à 280% en théorie **[40]**, ce qui conduit inévitablement à l'apparition de contraintes en surface très importantes pour l'enveloppe de a-Li_xSi et une compression du cœur de c-Si **[93]**. En effet, lors de la lithiation du silicium cristallin, l'apparition de craquelures en surface a été mis en évidence par des observations en MET *in situ* **[94]** et aussi par des mesures d'émissions acoustiques **[95]**. Il est toutefois possible de mitiger ce phénomène de pulvérisation sur le cyclage prolongé en remplaçant le silicium cristallin par du silicium amorphe, évitant ainsi la réaction biphasée et rendant la lithiation plus homogène **[96]**. La taille des particules de silicium joue aussi un rôle déterminant sur ce dernier point. Il a été montré qu'un diamètre médian de particule inférieur à ~150 nm pour des particules cristallines c-Si **[94]** et ~870 nm pour des particules amorphes a-Si **[97]** est suffisant pour limiter la pulvérisation de ces dernières. Ceci peut être expliqué en partie par la lithiation préférentiel suivant les directions cristallines <110> du c-Si, qui mène à l'apparition de contraintes plus importantes au niveau de l'interface c-Si/a-Li_xSi **[98, 99]**. Donc même si le silicium amorphe a tendance à être plus facilement oxydé en SiO_2, qui est moins actif électrochimiquement **[100]**, il est préférable de l'utiliser en comparaison du silicium cristallin. Plus de détails sur les solutions pour limiter le phénomène de pulvérisation des particules de Si sont exposés dans le paragraphe II.6.2. Lors de l'étape de délithiation, des contraintes très importantes conduisant à la fracturation des particules de Si sont mises en évidence par une forte augmentation de l'activité acoustique autour du plateau ~ 450 mV *vs* Li/Li^+, où la transition c-$Li_{15}Si_4$→ a-Li_xSi a lieu **[94, 95]**. De ce fait, après un cyclage prolongé et une succession importante de cycles d'expansion/contraction au niveau des particules de Si, celles-ci se retrouvent fragmentées sous forme filamentaire comme illustré sur la figure I.24.b **[101]**. En

effet, une baisse importante de leur taille médiane a pu être évaluée par tomographie FIB/MEB par A. Etiemble *et al.*, indiquant une diminution de 0,34 µm à leur état initial, à 0,14 µm après 100 cycles (Fig. I.24.a) **[101]**. De plus, la fragmentation des particules entraîne l'apparition de nouvelles surfaces réactives pour la formation de SEI, conduisant ainsi à la diminution de la porosité et la consommation irréversible de plus d'ions lithium **[101]**.

Figure I.24: (a) Évolution de la taille des particules de Si et (b) volumes 3D en niveau de gris et carte de taille pour l'état initial, après le 1^{er}cycle, 10ème cycle and 100ème cycle **[adapté de 101]**

II.5.3.2 La désintégration de l'électrode

Lorsque les particules de silicium sont lithiées, elles augmentent de volume et en conséquence celui de l'électrode de façon globale aussi. A. Tranchot *et al.* ont montré par des mesures de dilatométrie *in situ* qu'une électrode à base de silicium sans optimisation présentait

des valeurs d'expansion en épaisseur pouvant aller jusqu'à ~330% et une forte irréversibilité en expansion de l'ordre de ~180% **[102]**. Dans tous les cas, une expansion volumique de cet ordre conduit à la rupture du réseau liant/matériau actif garant de la stabilité mécanique et en cyclage de l'électrode. Une forte fissuration du film est effectivement observée par MEB (cf. Fig. I.25) sur des électrodes cyclées, ainsi qu'une délamination de l'électrode du collecteur de courant conduisant à l'isolation électrique des particules de Si par la rupture du réseau percolant **[103]**. En effet des îlots de ~3 µm de large se forment après un cycle séparés par des fissures de largeur 0,5 µm (cf. Fig. I.25.a) **[103]**. Après trente cycles dans les mêmes conditions leur largeur est multipliée par deux (cf. Fig. I.25.b). Cela a pour conséquence d'augmenter la perte de capacité et la chute ohmique, limitant ainsi la durée de vie des anodes à base de Si **[104]**. Au cours de chaque cycle le matériau d'électrode croît verticalement et latéralement en direction de l'espace libre l'entourant, jusqu'à atteindre le moment où le volume des fissures ne peut plus compenser l'expansion du matériau entraînant la subduction des différents îlots et la délamination de l'électrode du collecteur de courant **[105]**.

Figure I.25: Images MEB d'un film de Si de 250 nm d'épaisseur cyclé à un courant de C/2.5 après (a) le 1er et (b) 30ème cycle **[103]**

II.5.3.3 Instabilité de la couche de SEI

Après la formation de la première couche native de SEI, celle-ci se retrouve fortement sollicitée par l'expansion volumique des particules de Si et si elle n'est pas suffisamment résistante mécaniquement se retrouve à craquer. A la fin du premier cycle, la réduction de l'électrolyte se produit à nouveau lors de la 2ème lithiation suivante au niveau de ces fissures fraîchement créées (cf. Fig. I.26).

Figure I.26: Schéma de formation continu de la SEI sur des particules de Si **[adapté de 106]**

La pulvérisation répétée des particules de Si entraîne l'apparition de larges zones de surface réactionnelles (cf. Fig. I.24 et 26). Si rien n'est fait pour l'en empêcher, la réduction de l'électrolyte a alors de nouveau lieu à ces endroits, consommant ainsi de façon irréversible encore plus d'ions Li^+ et entraînant sur le long terme un abaissement conséquent de la durée de vie de la batterie **[107]**. En effet, un épaississement de la SEI est observé par A. Etiemble *et al.* et qui conjointement avec l'expansion des particules de Si va entraîner une diminution progressive de la porosité, limitant ainsi la diffusion des ions Li^+ au sein de l'électrode (cf. Fig. I.24) **[101]**.

II.6 Les stratégies développées pour atténuer les dégradations d'une anode à base de Si

Afin de répondre à ces différents problèmes de dégradations imputables aux fortes déformations morphologiques des anodes à base de Si, différentes solutions ont été reportées dans la littérature. Cela prend en compte le contrôle de la taille des particules du matériau actif, la composition de l'électrolyte ainsi que celle de l'électrode.

II.6.1 Rôle des additifs sur le contrôle de la SEI

Dans le but d'augmenter la ténacité de la SEI, de faibles quantités d'additifs sont ajoutées à l'électrolyte afin de se réduire avant les autres composés et de former une couche plus stable. De façon récurrente, les additifs FEC et VC sont souvent cités comme améliorant les performances des électrodes **[44]**. La couche de SEI qui est formée est alors plus homogène **[89]** et aussi plus résistante, comme illustré par la diminution du nombre de fractures après l'ajout de 10 $\%^m$ de FEC dans l'électrolyte **[108]**. En complément, une meilleure rétention de capacité (de 30 à 80% sur 100 cycles) et une efficacité coulombique plus élevée (~97%) sont obtenues grâce à l'ajout de FEC augmentant ainsi la durée de vie de l'électrode **[109]**.

Les liquides ioniques, de par leur faible volatilité, pression de vapeur saturante négligeable, stabilité thermique et conductivité ionique satisfaisante, font aussi partie des candidats pour améliorer le cyclage des anodes de Si **[110]**. Ces liquides ont néanmoins des structures relativement complexes. Par exemple, il est possible d'obtenir de bonnes propriétés de transport ionique (~10^{-3} S cm^{-1}) et une fenêtre de stabilité électrochimique extrêmement large de 5 V *vs* Li/Li^+ en utilisant un mélange ternaire ioniquement dissocié de liquides ioniques partageant le même cation (N-methyl-N-propyl, PYR_{13}) et des anions différents

bis(trifluoromethanesulfony)imide (TSFI) avec un sel de bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) **[111]**. Il a été reporté par D. M. Piper *et al.* que la formation de la SEI dans le cas d'un électrolyte à base de $PYR_{13}FSI$ (1.2 mol. L^{-1} LiFSI) est plus progressive et plus stable au cours du cyclage que celle obtenue à partir de LiPF6 1 mol.L^{-1} in EC/DEC (1:1) **[112]**. Des mesures en cellule complète Si/$PYR_{13}FSI$/ $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ démontrent une rétention de capacité de ~50% sur plus de 1000 cycles avec une efficacité coulombique de ~99.97% **[112]**. La limitation de ces liquides repose toutefois sur une conductivité ionique insuffisante pour satisfaire des critères en puissance qui soient industriellement satisfaisants.

II.6.2 Impact de la taille du matériau actif

Comme introduit dans le paragraphe II.5.4 ci-dessus, la taille du matériau actif est déterminante pour limiter les phénomènes de dégradation de l'électrode. Nombreux sont les travaux qui mettent en avant les nanofibres/nanotubes de Si comme étant une solution prometteuse en vue de développer des anodes performantes à base de Si **[113, 114]**. En effet, ces structures présentent un module de Young très élevé, permettant ainsi d'éviter la fracturation du Si, et une architecture contrôlant les chemins de diffusion des ions Li^+ (cf. Fig. I.27). De plus, elles peuvent être directement préparées sur le collecteur de courant renforçant leur accroche à celui-ci et limitant les phénomènes de délamination. Des résultats encourageants ont été obtenus par Wu *et al.*, avec des nanotubes capables de conserver jusqu'à 74% de leur capacité nominale sur 1000 cycles **[115]**. Cependant, la fabrication de nanofibres/nanotubes à des échelles industrielles peut devenir véritablement complexe et coûteuse, limitant de ce fait leur utilisation.

Figure I.27: Vue schématique de la lithiation/délithiation de nanotube de Si **[adapté de 113]**

Dans ce contexte, les nanoparticules de Si sont plus économiquement attractives. Elles peuvent être produites de diverses manières, par exemple à partir d'un simple broyage

mécanique d'une poudre commerciale de Si à taille plus élevée **[116]**. Elles peuvent aussi être obtenues après décomposition thermique des enveloppes de riz pour former du nano-SiO_2 qui est réduit en nano-Si après réduction magnesio-thermique **[117]**, ou par simple réduction magnesio-thermique à partir du sable **[118]**. En dessous d'une certaine taille critique de particule, de ~150 nm pour des particules cristallines c-Si **[94]** et ~870 nm pour des particules amorphes a-Si **[97]**, pas de fracturation/pulvérisation de ces dernières est observée, renforcant l'intérêt porté à ces particules pour développer des électrodes compétitives. Y. Yao *et al.* ont reporté des comportements prometteurs, avec plus de ~50% de rétention de capacité (~1500 mAh g^{-1}) sur 700 cycles pour des électrodes cyclées à une densité de courant de 2 A g^{-1} **[119]**. Et encore plus récemment, des valeurs inespérées avec des nanoparticules de Si couvertes d'un film polymère qui ont montrées 90% de rétention de capacité (~1600 mAh g^{-1}) sur plus de 5000 cycles à 6 A g^{-1} **[120]**.

De la même façon que la formation de fractures sur des particules de Si est observée en deçà d'une certaine valeur, les épaisseurs de films minces d'électrode ont une taille critique. En effet, la faible épaisseur et la meilleure accroche au collecteur de courant de l'électrode de Si déposée par « Chemical Vapor Deposition » (CVD) limitent la fracturation du film. Ohara *et al.* ont rapporté le maintien d'une capacité de 3500 mAh g^{-1} sur 200 cycles avec un film de 50 nm d'épais, alors que cette valeur est abaissée à 2200 mAh g^{-1} pour un film trois fois plus épais dans les mêmes conditions **[121]**. Le faible chargement (loading) surfacique en matériau actif et le coût de production important de ces électrodes en font néanmoins des solutions peu viables industriellement parlant.

II.6.3 Optimiser l'architecture des anodes de Si

Comme introduit dans le paragraphe II.3, l'architecture 3D d'une électrode peut modifier ces propriétés en termes de densité d'énergie, mais aussi peut servir à contenir une expansion volumique forte de l'électrode. Dans ce cadre, D. Mazouzi *et al.* se sont servi d'un collecteur de courant 3D architecturé en cuivre, de type mousse, pour l'électrode de Si. Ils ont obtenu une valeur de capacité surfacique élevée de ~10 mAh cm^{-2} avec un chargement important de matériau actif (10 mg cm^{-2} de Si) sur plus de 400 cycles **[122]**.

A une autre échelle, il est aussi possible de structurer le matériau actif en tant que tel. Le taux de porosité dans les particules de Si aide à compenser l'expansion volumique des particules, augmentant ainsi la durée de vie des électrodes. Ce résultat a été corroboré par plusieurs études réalisées à des échelles de particules/porosité différentes: avec des particules de Si macroporeuse **[123]**, mésoporeuse **[124]** ou encore nanoporeuse **[125]**. En effet, des particules larges de Si ne pourront pas supporter les déformations volumiques importantes lors de la lithiation (cf. Fig. I.28.a), alors que des particules mésoporeuses (cf. Fig. I.28.b) ou nanoporeuses (cf. Fig. I.28.c) pourront la supporter, à condition que leur volume de porosité soit supérieur au volume de déformation. Il ressort clairement que plus la taille de la porosité/particule est faible, moins les dégradations observées seront importantes. Cependant, ces particules présentent le désavantage d'avoir une surface spécifique importante, ce qui conduit à une formation excessive de SEI et afin d'éviter cela la déposition d'un film protecteur peut être une solution comme détaillé par la suite dans le paragraphe II.7.5.

Figure I.28: Lithiation de différent type de particule (a) macro; (b) mesoporeuse et (c) nanoporeuse **[124, 125]**

II.7 La formulation d'électrode composite

Le silicium est utilisé en tant que matériau actif dans une formulation d'électrode composite, comprenant un liant polymère et un conducteur électrique pour pallier sa faible conductivité électrique **[126]**. Le rôle du liant quant à lui, est d'assurer le maintien des bons contacts entre les différents constituants de l'anode. Il est essentiel de s'assurer de l'équilibrage parfait de chacun des constituants afin de maximiser la densité d'énergie de l'électrode tout veillant bien à ne pas le faire au détriment de la tenue au cyclage de celle-ci. Une vue schématique d'une électrode composite est représentée sur la figure I.29 ci-après. Au travers de l'intégralité de l'électrode, il est essentiel que le réseau d'additif conducteur assure la bonne conduction électrique et que de plus chaque particule de matériau actif soit accessible par diffusion des ions Li^+ dans l'électrolyte, au travers de la porosité de l'électrode. Outre le fait de chercher à optimiser les caractéristiques du silicium en vue d'un cyclage plus stable, il convient aussi d'étudier méticuleusement les propriétés des différents additifs conducteurs et liants polymères entrant dans la formulation d'une électrode composite.

Figure I.29: Schéma de la structure d'une électrode composite

II.7.1 Le liant

Le rôle du polymère liant est crucial afin de pouvoir maintenir la bonne cohésion/adhésion de l'électrode et différents choix de matériau sont répertoriés dans la littérature **[127-130]**. Celui-ci doit être compatible avec l'électrolyte, assurer une bonne adhésion de l'électrode au collecteur de courant ainsi qu'aux particules de matériau actif et être suffisamment résistant pour subir les déformations de l'électrode. En effet, la non-compatibilité d'un polymère liant avec l'électrolyte conduit en sa dissolution partielle, entraînant une baisse de sa tenue mécanique et la fragilité des liens créés avec le collecteur de courant et le matériau actif. Ceci a été observé avec le poly(fluorure de vinylidène) PVDF (cf. Fig. I.30.a) , un liant utilisé dans une large gamme de batteries, qui présente un amoindrissement de ces propriétés mécaniques suite à sa dissolution en présence de diéthylène carbonate (DEC) **[129]**. De plus, ce polymère est soluble uniquement dans un solvant organique hautement toxique le N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) **[131, 132]**. L'utilisation de solvants aqueux à l'inverse, aident à diminuer, jusqu'à les diviser par trois au maximum, les émissions de CO_2 équivalentes **[133, 134]**. D'autres polymères solubles dans l'eau, comme la carboxyméthylcellulose (CMC, cf. Fig. I.30.c), le poly(acrylic acide) (PAA, cf. Fig. I.30.b) ou le styrène butadiène rubber (SBR, cf. Fig. I.30.d) se sont alors démarqués. A titre de comparaison, leurs principales caractéristiques mécaniques sont listées dans le tableau I.6. Même s'ils présentent des contraintes à rupture similaires, ils ont une élongation à la rupture plus faible que leur concurrent le PVDF. Le PAA en particulier présente des propriétés mécaniques intéressantes et a démontré un impact positif sur le cyclage des anodes à base de Si **[135]**.

Figure I.30: Formules chimiques des polymères liants (a) PVDF, (b) PAA, (c) CMC et (d) SBR

Liants polymère	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)	Force moyenne à l'arrachement (N cm^{-1})	Résistance d'électrode (mΩ)	Solubilité dans l'eau
Na-CMC	30 **[136]**	6 **[136]**	~4000 **[129]**	0,2 **[135,139]**	0,0427 **[139]** 8 Ω cm^{-1} **[135]**	Oui
PAA	90 **[137]** 84 **[146]**	Low **[129]**	~4000 **[129,138]**	2,3 **[140]** 5,6 **[141]** 0,6 **[135]**	6Ω cm^{-1} **[135]**	Oui
PVDF	37 **[138]** 40,08 **[139]**	50 **[138]** 10,15 **[139]**	650 **[129]** 441,4 **[139]**	0,3 **[140]** 0,2 **[141]**	0,261**[138]** 5 Ω cm^{-1} **[142]**	Non
SBR	24.82 **[139]**	14,4 **[139]**	137,6 **[139]**	0,117 **[139]**	0,0427 **[139]**	Oui

Tableau I.6: Propriétés mécaniques des liants polymères usuels des anodes de Si

Malgré une contrainte à la rupture plus faible pour la CMC que pour le PAA, il a été montré qu'en utilisant l'un ou l'autre, un effet positif sur les performances en cyclage est obtenu **[130, 147, 148]**, ce qui indique que les seules propriétés mécaniques ne sont pas suffisantes pour expliquer ce résultat. En effet, le rôle des groupes carboxyles du liant est essentiel. D'après les travaux de D. Mazouzi *et al.* **[146]** et J. S. Bridel *et al.* **[128]** ce serait dû à une liaison covalente forte Si-CH_3COO-R formée à partir de la réaction d'estérification des groupes carboxyle du liant avec les groupes -OH présents sur la surface de SiO_2 des particules de Si. Les liaisons covalentes sont responsables de la bonne tenue mécanique de l'électrode et les liaisons plus faibles, de type hydrogène, sont capables de se faire et se défaire facilement donnant un caractère autorégénérateur au polymère et permettant une « respiration » de l'électrode résultant à des pertes de capacités plus faibles **[128, 146-148]**. Il convient alors de choisir le polymère liant avec la combinaison adéquate de propriétés mécaniques et chimiques afin d'éviter la désintégration de l'électrode, comme illustré sur la figure I.31.a. En choisissant un polymère plus adapté, avec une force d'attachement plus importante sur les particules de matériau actif et/ou un polymère plus réticulé, la cohésion d'électrode est maintenue (cf. Fig. I.31.b). L'effet de la réticulation a été mis en évidence en particulier par B. Koo *et al.* **[145]** qui ont utilisé un mélange PAA-CMC hautement réticulé, qui est capable de maintenir une bonne conductivité électrique et ionique, ainsi qu'une forte capacité de rétention. De la même façon, une combinaison de CMC et SBR est préférable au PVDF seul, car celle-ci favorise la stabilité en cyclage **[139]**. Dans ce cas particulier, il est possible d'attribuer cela aux bonnes propriétés rhéologiques de l'encre qui a conduit à la formation d'une architecture d'électrode de moindre résistance avec une réseau percolateur d'additif conducteur plus homogène **[135, 139]**.

Figure I.31: Schéma illustrant la fracturation du liant polymère à gauche, et le maintien de la cohésion grâce à un meilleur attachement à droite **[149]**

De plus, il est possible de contrôler le nombre liaisons hydrogène et covalentes en ajustant le pH du solvant et l'humidité ambiante lors du séchage de l'électrode. En abaissant le pH de 7 à 3, il est possible de faire passer les valeurs maximales en expansion au premier cycle de 330 à 170%, et l'irréversibilité résiduelle de 180 à 50% **[102]**. En effet, un pH ~3 est proche du point isoélectrique du Si et du pKa de la CMC ce qui a pour résultat de maximiser les interactions entre les groupes SiOH des particules de Si, et COOH de la CMC, responsables de la bonne cohésion de l'électrode et limitant ainsi la perte de capacité au cours du cyclage. L'humidité relative de l'environnement de séchage de l'électrode impacte aussi ces liaisons. En

effet, C. Hernandez *et al.* ont observé des performances accrues en cyclage, avec une rétention de capacité dix fois supérieure, après stockage sous atmosphère humide **[105]**. Ceci est attribué à la fois à la migration du polymère liant au niveau des contacts inter-particules, renforçant l'efficacité de ces liaisons pour le maintien de l'intégrité de l'électrode; ainsi que la formation de liaisons $Cu(OC(=O)\text{-}R)_2$ après corrosion du collecteur de courant en cuivre, renforçant la force d'adhésion de l'électrode sur le substrat **[105]**.

II.7.2 L'additif conducteur

Au vue de la faible conductivité électronique du silicium, l'ajout d'un additif conducteur est primordial afin de permettre la bonne percolation électronique au sein de l'électrode comme indiquée en figure I.29. Divers matériaux peuvent être utilisés dans ce cas, comme par exemple le noir de carbone, les nanotubes et nanofibres de carbone, ou encore les feuillets de graphène. De nature et de structures différentes, comme indiqué dans le tableau I.7 ci-dessous, ils permettent d'atteindre des performances d'électrodes différentes.

Additif conducteur	**Densité ($g\ cm^{-3}$)**	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**Dimensions**	**Conductivité (S/m)**
Noir de carbone (Super P, Timcal) **[150]**	0,160	59	~40nm	10^3
Graphite (SFG-6, Timcal) **[151]**	0,07	17	5,5-7,5 µm	10^3
Nanofibre (Showa Denko)**[150]**	0,04	21	~80nm × ~10µm	10^6
Nanotubes (Nanografi) **[152]**	0,15	370	~1nm × 1-3µm	10^4
Graphene (GM15, XGSciences) **[150]**	0,03	74	~5-10nm × ~15µm	10^7

Tableau I.7: Principales caractéristiques des additifs conducteurs

Le noir de carbone et les nanofibres/nanotubes de carbone ont des tailles nanométriques, ce qui conduit à la formation d'agglomérats (sphériques, ellipsoïdaux, linéaires et ramifiés) avec des interactions fortes à faible échelle. A plus large distance, des interactions plus faibles ont lieu entre les différents agglomérats. Ces super-agglomérats doivent être brisés afin de permettre une bonne homogénéité de l'encre et d'assurer un meilleur chemin de percolation au sein de l'électrode **[153, 154]**. Plus la surface de contact entre la phase percolante et les particules de matériau actif est grande, plus le chemin de conduction sera efficace. Ces additifs peuvent aussi apporter un rôle de maintien structural, en particulier dans le cas des feuillets de graphène et nanotubes/nanofibres, et ainsi améliorer les performances électrochimiques des électrodes **[107, 150, 155]**. Il peut être intéressant aussi de mélanger plusieurs additifs conducteurs, comme pour les polymères liants afin d'en augmenter l'efficacité, comme rapporté par B. Lestriez *et al.* **[156]**. Dans certains cas cependant, l'importante surface spécifique de ces additifs peut être préjudiciable au bon fonctionnement de l'électrode, en raison de réactions parasites **[157]**. Leur coût de production élevé, leur toxicité et leur faible compacité peuvent aussi être problématique.

II.7.3 Le matériau actif à base de silicium

Il est possible de choisir comme matériau actif du silicium pur, architecturé ou non, comme indiqué dans les paragraphes II.6.3 et II.6.4. Cependant, il existe aussi d'autres alternatives comme les alliages à base de silicium et les composés Si-C.

II.7.3.1 Les alliages de silicium

En prenant un alliage avec des nanoparticules de silicium dispersées dans une matrice active de type Si-M, avec M = Sn, Zn, Mg, Ag, Al ou Ca, il est possible d'obtenir un nouveau matériau actif d'anode et de modifier à la convenance les propriétés électrochimiques recherchées. La formation d'alliages ternaires de Li, Si, M peut conduire à de meilleures performances en cyclage, pour un pourcentage atomique en métal M suffisant **[158-160]**. Malgré une capacité massique supérieure à celle du graphite, la majorité de ces alliages disposent de durée de vie en cyclage bien trop faible pour pouvoir présenter un réel intérêt pour le moment. On notera cependant les performances remarquables obtenues avec un alliage nanostructuré/amorphe à base de Si, Al, Fe, Sn-RE développé par la compagnie 3M **[40, 161]**.

II.7.3.2 Les matériaux composites de type Si-C

Il est envisageable de concevoir des matériaux hybrides Si-C alliant la capacité volumique importante du silicium et la faible expansion volumique du graphite. Les deux matériaux sont actifs vis-à-vis du lithium et il est possible d'incorporer le silicium dans une matrice de carbone ou de l'encapsuler complètement dans du graphite, sans limiter la diffusion du lithium. Différentes méthodes sont alors à disposition pour créer des composites Si-C: par CVD **[162, 163]**, par pyrolyse de polymères contenant du silicium **[164]** ou d'un mélange de silicium-polymère **[165]**, broyage mécanique à haute énergie **[166]**, dispersion de nanoparticules de Si dans un aérogel **[167]** et déposition par sputtering **[168]**. Cependant, la pyrolyse comme le broyage mécanique impliquent un échauffement à 900°C ou plus, entraînant la formation d'une phase SiC qui est inactive électrochimiquement.

Figure I.32: (a) Structure cœur Si-coquille de C; (b) structure Si-C nanocomposite granulaire **[169, 170]**

Il reste que les configurations avec dépôt de carbone et encapsulation sont encore viables et peuvent représenter une solution intéressante afin de réguler l'expansion volumique et la formation de la SEI. Liu *et al.* ont pu démontrer qu'il était possible d'obtenir des capacités élevées (2800 mAh g^{-1} à C/10) et une longue durée de vie de 1000 cycles, avec seulement 26% de perte de capacité et une efficacité coulombique de 99,84%, en utilisant une structure cœur de silicium-coquille de graphite **[169]**. Les nanoparticules de Si sont encapsulées dans une enceinte de carbone dont le volume est conçu pour accommoder l'expansion du silicium, comme indiqué sur la figure I.32.a. En parallèle Magasinki *et al.* ont obtenu par CVD des particules de Si-C de type fractale (cf. Fig. I.32.b), capables de délivrer une capacité de ~1600 mAh g^{-1} pour au moins 100 cycles avec une efficacité coulombique de ~98% **[170]**. Ces structures très poreuses présentent l'avantage d'avoir de bonnes réponses en puissance de par le fait qu'elles sont moins limitées par la diffusion des ions Li^+.

Il est aussi possible de confiner les particules de Si dans du graphite comme Ko *et al.* l'ont rapporté sur des électrodes de nanocouches de Si insérées dans du graphite **[171]** ou encore des particules de Si de taille micrométrique dans des cages de graphène **[172]**. M.V. Shelke *et al.* ont démontré qu'il était possible de déposer des nanoparticules de Si sur un collecteur de courant poreux fixées par du graphène, comme schématisé en figure I.33.a, et de les couvrir d'une autre couche de graphène (cf. Fig. I.33.b) afin d'en contenir l'expansion et d'améliorer les performances électrochimiques **[173]**. Il est ainsi possible d'éviter la fracturation des particules de silicium après des cycles prolongés d'expansion/contraction (lithiation/délithiation) qui sont maintenues par les feuillets de graphène. Seulement 12% de perte de capacité a été mesuré sur 1000 cycles, avec une efficacité coulombique proche de 100% **[173]**. De plus, ce type de conformation a l'avantage d'être sans liant polymère, permettant de gagner en densité d'énergie.

Figure I.33: (a) Particule de Si sur collecteur poreux fixée par du graphène (b) et avec une couche additionnelle de graphène **[173]**

II.7.4 Fonctionnement en cellule complète avec anode à base de Si

De nombreuses avancées ont été effectuées sur les performances des anodes utilisant du silicium comme matériau actif. Cependant la part de capacité irréversible du premier cycle liée à la formation de la SEI reste très importante **[73, 74]**, entraînant une consommation d'ions Li^+ conséquente et réduisant les durées de vie en cellule complète. Dans l'objectif de réduire cette consommation irréversible des ions Li^+ de la cathode, M. Marinaro *et al.* présentent une technique de prélithiation du silicium par un liant lithié de type LiPAA **[174]**. Une baisse notable de 190 à ~30 mAh g^{-1} de capacité irréversible est alors mesurée sur le premier cycle, ce qui laisse entrevoir des résultats encourageant en cellule complète. En jouant sur la composition de l'anode et son architecture, K. Eom *et al.* ont utilisé des nanoparticules de Si enchevêtrées dans des nano-feuillets de graphène (XG-SiG™, XG Sciences) face à une cathode de NCA **[175]**. Leurs résultats en cyclage indiquent une capacité en cyclage de 129 à 107 mAh g^{-1} sur 50 cycles, avec une efficacité coulombique de 99.5%. De plus, le rôle bénéfique du FEC en tant qu'additif d'électrolyte est mis en évidence par une réduction de la capacité irréversible de premier cycle de 18 à 31% dans une solution de LiPF6 1 mol L^{-1} dans EC : DMC (1 :1) et une augmentation de 10% des performances en cyclage **[175]**. De façon encore plus surprenante, M. Park *et al.* ont réussi à maintenir une capacité de ~3000 mAh g^{-1} (89% de rétention sur 200 cycles) face à une cathode $LiCoO_2$, en utilisant des nanotubes de Si obtenus par réduction d'un alliage Al-Si **[176]**.

Des tests effectués avec des cathodes à base de soufre révèlent des performances intéressantes, à la fois pour les électrodes de Si et les cathodes Li_2S en développement. En effet, Y. Yang *et al.* ont menés des tests en cellule complète avec une cathode de Li_2S/carbone mésoporeux **[177]** et anode sous forme de nanofils de Si préalablement optimisée **[178]**. Une chute de capacité de 450 à 250 mAh g^{-1} sur 20 cycles est obtenue, constituant une baisse importante mais néanmoins présentant une avancée par rapport à d'autres études **[179, 180]**. Par le biais d'une matrice structurante de carbone contenant 65%^{m} de soufre, la réduction des polysulfides peut être contrôlée comme observé par A. Krause *et al.* **[181]**. Ainsi, une augmentation de la rétention de capacité de l'ordre de 80% sur 150 cycles avec une capacité surfacique de 2.4 mAh cm^{-2} est obtenue **[181]**. Ces derniers résultats semblent prometteurs,

quand bien même il reste de la place aux améliorations en termes de réduction de capacité irréversible perdue et tenue au cyclage

III. La tomographie RX : un outil efficace et non destructif pour l'analyse 3D

Afin de pouvoir développer des électrodes à base de silicium commercialement viables, il est nécessaire de pouvoir bien analyser et comprendre les mécanismes de dégradation ayant lieu dans ces électrodes au cours du cyclage. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation appropriées. Le plus souvent ces caractérisations sont effectuées grâce à des observations au microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique en transmission (MET), analyses dispersives en énergie (EDX), spectroscopie photoélectronique X (XPS) ou encore diffraction des rayons X (DRX), pouvant fournir des informations particulièrement utiles et complémentaires. Cependant, pour la plupart elles sont limitées à des observations post mortem et en surface seulement. Il faut aussi prendre en compte le fait que le lithium ainsi que la SEI qui recouvre les particules de Si après cyclage sont hautement réactifs à l'air et l'humidité, ce qui rend l'observation post mortem des électrodes d'autant plus délicate **[182]**. Des résultats de simulation menées en 3D ont par ailleurs permis d'appuyer le fait que la forme, la taille, la tortuosité et la surface spécifique des pores, et des particules de matériau actif, sont des paramètres clés entrant en jeu dans l'optimisation des électrodes **[183-188]**. Il est donc primordial d'avoir accès à la morphologie 3D de l'électrode dans l'optique de pouvoir comprendre les mécanismes qui limitent son bon fonctionnement. De nouveaux défis se posent alors dans la façon d'avoir accès à ces paramètres à haute résolution et en 3D. Dans ce contexte, l'imagerie 3D se présente comme étant la meilleure solution pour y arriver. La tomographie FIB/MEB permet par exemple la reconstruction à très haute résolution de faibles volumes d'électrode par imagerie MEB et abrasion successive couche par couche de l'échantillon. Cette technique a déjà été appliquée à un large panel de matériaux pour l'énergie **[101, 189, 190]**. Bien qu'elles permettent d'avoir accès à une très haute résolution, ainsi qu'à des cartographies EDX, elle en reste néanmoins sujette à l'exposition de l'échantillon à l'air lors du transfert dans le MEB, et à sa destruction par abrasion. De plus, le temps important d'acquisition (un jour ou plus suivant la taille du volume) et de traitement des images en font une technique relativement chronophage. En comparaison la technique d'imagerie par tomographie aux rayons X (XRCT) présente les avantages d'être plus rapide et surtout non destructive et non invasive, ce qui permet l'observation in situ de l'électrode.

III.1 La tomographie aux rayons X

III.1.1 Théorie

Depuis la découverte des rayons X (RX) par le physicien allemands Wilhelm Röntgen en 1895, leur utilisation a dévié du domaine médical initial pour se retrouver plus largement exploité en science des matériaux. Les RX sont produits par un métal bombardé par des électrons accélérés entre une anode et une cathode. La forme du spectre d'émission sera donc fortement dépendante de la cible bombardée par les électrons. Et sa capacité à pénétrer en profondeur dans un matériau dépendra à la fois de l'intensité des RX et de leur niveau d'énergie. Au plus ces

valeurs sont importantes, au plus les RX pénètrent en profondeur. Le tungstène correspond bien à ces critères, d'autant plus qu'il possède aussi une température de fusion élevée lui permettant de fonctionner sous des courant importants. Cependant d'autres éléments sont aussi utilisés, comme le LaB_6.

Le mot tomographie vient du grec *'tomos'*, coupe ou section, et *'graphein'* écrire pour une image ou une représentation. Lors du passage des RX au sein d'un échantillon, ceux-ci sont atténués en fonction de la densité et de l'homogénéité des milieux qu'ils traversent, conduisant à l'obtention d'une image 2D projetée en section de l'atténuation des RX par l'objet. Cependant, dans le domaine de la science des matériaux, le système a évolué depuis l'imagerie médicale en section, et s'attache désormais à reconstruire un volume en 3D de l'échantillon à partir de plusieurs images en section. Ce volume est appelé *'tomogramme'* par la suite et est obtenu le plus souvent à partir de centaines, voire milliers d'image 2D en section, qui sont communément appelées *'radiographies'* ou '*projections'*. Depuis les débuts de l'imagerie en tomographie RX le concept sous-jacent reste similaire, à savoir l'échantillon à scanner est placé sur une platine de rotation (cf. Fig. I.34.a) et *N* projections, correspondant à *N* positions angulaires (cf. Fig. I.34.b), sont acquises sur un détecteur, une caméra CCD ou CMOS par exemple, placée après un scintillateur qui convertit les RX en lumière visible par fluorescence X **[191]**. Lorsque le faisceau de RX est parallèle, une mesure sur une rotation de 180° est suffisante, dans le cas contraire une rotation complète de 360° doit être réalisée.

<u>Figure I.34: (a) Vue schématique d'un échantillon exposé à un faisceau de RX et (b) les projections et coupes correspondantes après imagerie par tomographie RX</u> **[192]**

Lorsqu'un faisceau de RX se propageant dans le plan (x,y) rencontre un objet, son intensité va décroître exponentiellement suivant la loi de Beer-Lambert et en fonction de la distribution du coefficient d'atténuation massique μ(x,y) de l'échantillon qu'il traverse et de sa répartition de masse. Pour un angle d'incidence θ cela se traduit par l'équation suivante **[193]**:

$$I_\theta(z) = I^\circ . \exp(-\oint \mu(x,y)\rho(x,y)ds)$$

Les projections $P_\theta(z)$ sont obtenues directement d'après cette même loi, et servent à calculer la distribution en 3D du coefficient moyen d'atténuation μ(x,y) du matériau, par le biais d'un algorithme de reconstruction **[193]**:

$$P_\theta(z) = \oint \mu(x(\theta,s,z),y(\theta,s,z))\rho(x,y)dx = -\ln\left(\frac{I_\theta(z)}{I^\circ}\right)$$

Les paramètres x et y, peuvent être exprimés réciproquement dans l'espace réel en fonction des variables s, z et θ, comme $x(\theta,s,z) = s\cos\theta + z\sin\theta$ et $y(\theta,s,z) = s\sin\theta - z\cos\theta$ (cf. Fig. I.35), afin de passer dans l'espace de Fourier. Et il s'agit d'évaluer la quantité $-\ln\left(\frac{I_\theta(z)}{I^\circ}\right)$ indiquant la projection sur une ligne de μ(x,y).

Figure I.35: Illustration de la pénétration d'un faisceau RX dans un échantillon de distribution de coefficient d'atténuation $\mu(x,y)$ (en rouge) dans l'espace réel, avec la projection correspondante, vue à l'angle θ (au milieu), et la transformée de Fourier 2D de $\hat{\mu}(k_x,k_y)$, et 1D $\hat{P}_\theta(z)$ de $P_\theta(z)$ (à droite) **[192]**

Le théorème de projection de Fourier stipule que la transformation de Fourier 1D $\hat{P}_\theta(z)$ d'une projection $P_\theta(z)$ est égale à la transformation 2D $\hat{\mu}(k_x,k_y)$ de la distribution du coefficient d'atténuation $\mu(x,y)$ mesuré suivant la projection perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau RX (cf. Fig. I.35). Donc pour tous les points de coordonnées (k_x,k_y) dans l'espace de Fourier, il existe un angle $0 < \theta < (\theta_{max} = \pi$ or $2\pi)$ tel que la projection définie par $(k_x = k_z\sin\theta, k_y = -k_z\cos\theta)$ passe par ce point. L'ensemble des transformées de Fourier des projections acquises $\{\hat{P}_\theta(k_z)\}_{0<\theta<(\theta max=\pi \text{ or } 2\pi)}$ constitue ce qui est communément appelé le *'sinogramme'*, et est nécessaire et suffisant pour la reconstruction de la distribution $\mu(x,y)$ car la fonction de Fourier est une fonction bijective **[193]**. En pratique, la reconstruction est obtenue à partir d'un ensemble de données discret, car seulement un certain nombre fini de positions angulaires sont parcourus. Le tomogramme final obtenu est composé d'un nombre fini de coupes 2D, elles-mêmes composées de pixel en 3D, appelés des voxels (cf. Fig. I.36). La résolution (Δx) de l'image 3D finale peut être approximée à partir de la taille de voxel (v_s), $\Delta x \sim 2\times v_s$ d'après

[194]. Cette taille de voxel dépend du grandissement de l'image (*G)*, et de la distance inter-pixel du détecteur *l*, dépendant de sa taille *D* et du nombre de pixel (l $=\frac{D}{n_p}$), avec:

$$v_s = \frac{l}{G} = \frac{D}{n_p G}$$

Figure I.36: Schéma d'un tomogramme 3D, composé de coupe 2D et de voxels 3D **[195]**

Le temps total d'acquisition est proportionnel au nombre de positions angulaires et au temps d'exposition de l'échantillon pour chacune des positions. Il est donc intéressant de chercher à minimiser ce nombre, en évitant toutefois de faire naître des artefacts lors de la reconstruction, comme le « view aliasing » **[196]**. Pour éviter cela, il convient de choisir correctement ce nombre et une règle simple revient à faire en sorte que la largeur de l'image en pixel multipliée par π/2 soit pratiquement égale au nombre de projections **[197]**. Une fois ces paramètres bien ajustés et le scan accompli, la reconstruction se fait le plus souvent en utilisant un algorithme de rétroprojection filtré. Pour plus de détails, se référer à l'ouvrage de Kak et Slaney **[198]**. Dans le cas d'un faisceau de type conique, un ajustement de l'algorithme doit être effectué afin de prendre en compte l'impact de la forme du faisceau **[198]**.

III.1.2 La tomographie en faisceau conique

Sur un tomographe de laboratoire le faisceau RX produit est de forme conique. Le grandissement optique est calculé géométriquement d'après la figure I.37, comme étant le rapport de la distance focale source-détecteur (FDD) sur la distance focale source-objet (FOD), soit:

$$G = \frac{FDD}{FOD}$$

D'après le théorème de Thalès, le grandissement maximal est calculé à partir de la taille de l'échantillon *d*, dans le cas présent la batterie, et de la largeur du détecteur *D* comme:

$$G_{max} = \frac{D}{d}$$

Figure I.37: Schéma du grandissement optique par tomographie RX avec une source conique **[195]**

La largeur d'échantillon à traverser par le faisceau RX, ainsi que sa densité, atténue les rayons suivant la loi de Beer-Lambert. En pratique une intensité transmise supérieure à ~10% est nécessaire afin d'avoir un ratio signal-sur-bruit (SNR) satisfaisant. Ce paramètre SNR, permet d'estimer la quantité d'information provenant de l'échantillon et restitué dans l'image, soit la quantité de photons détectés rapportée à l'écart-type de ce nombre de photons représentant l'incertitude de la mesure. Il peut être exprimé comme le rapport de la valeur moyenne des voxels d'intérêts sur la déviation standard du fond:

$$SNR \cong \frac{moyenne(voxels\ d'interêt)}{\sigma_{dev}(voxels\ de\ fond)}$$

Afin d'avoir une intensité transmise suffisante, il faut régler l'énergie et l'intensité du faisceau RX. En effet, l'atténuation d'un élément est proportionnel à son numéro atomique à la puissance quatre et à la longueur d'onde du faisceau au cube **[193]**:

$$\mu \propto Z^4\lambda^3 \propto \frac{Z^4}{E^3}$$

Ceci implique que le coefficient d'atténuation est inversement proportionnel à l'énergie de faisceau au cube, d'après l'équation de Planck-Einstein. Les faibles valeurs d'énergie seront donc plus adaptées pour les éléments disposant d'un faible numéro atomique, comme c'est le cas pour une électrode à base de Si (Z_{Si} = 14; Z_C = 6; Z_{Li} = 3; Z_{Cu} = 29). Le coefficient moyen d'atténuation de ces matériaux est tracé en figure I.38 en fonction de l'énergie de faisceau, sur une gamme de 1 à 100 keV, d'après les données tabulées de Hubbel et Seltzer **[199]**. A titre d'exemple si on considère le matériau composite d'étude Si-C développé dans le cadre de cette thèse de densité moyenne 0,43 g cm^{-3} enveloppé dans une cellule de PFA de 2,2 g cm^{-3}, avec des largeurs

effectives dans le sens de propagation du faisceau de respectivement 3 mm et 1 mm, il faut une énergie supérieure à 17 keV afin d'obtenir une valeur d'intensité transmise de plus de 10%. De plus pour avoir suffisamment de contraste entre ces différents constituants, il est primordial de ne pas trop augmenter l'énergie, d'où la nécessité d'effectuer un réglage précis de la valeur d'énergie choisie.

Figure I.38: Coefficient d'atténuation massique en fonction de l'énergie de faisceau pour le silicium, carbone, lithium, cuivre **[données de 199]**

III.1.3 Évolution de la résolution temporelle et spatiale

Le temps d'acquisition dépend du nombre de projections prises pendant le scan, du temps d'exposition à chaque étape ainsi que celui nécessaire pour récolter les informations au niveau du détecteur **[200]**. Il est possible de diminuer le nombre de projections nécessaire en réduisant la taille de l'échantillon, mais le temps d'analyse au niveau du détecteur dépend principalement de la technologie utilisée. Durant les dix dernières d'années des efforts considérables ont été menés afin de réduire ce temps, en combinant des écrans phosphorés de plus en plus performants et des capteurs à couplage de charge (CCD) ou des semi-conducteurs à oxyde métalliques complémentaires (CMOS). Pour venir appuyer ces développements, les sources de radiation synchrotron ont aussi été mises en place, dont le fonctionnement sera traité plus en détail dans le paragraphe III.2.1. Il est important de considérer que le caractère parallèle du faisceau des synchrotrons permet de limiter la plage angulaire à 180° pour la tomographie RX, en divisant ainsi le temps d'acquisition par deux. En termes de résolution spatiale, les tomographes de laboratoire sont plus limités par la taille de l'échantillon, alors que dans le cas des synchrotrons le grandissement est effectué de façon optique après l'objet. La figure I.39 recense les évolutions en termes de résolution spatiale et temporelle pour des sources de RX de laboratoire (symboles pleins) et synchrotron (symboles ouverts) **[191]**. Il ressort qu'il doit toujours y avoir un compromis entre temps d'acquisition et très haute résolution.

Figure I.39: Evolution de la résolution spatiale et temporelle en fonction de la source RX **[191]**

Il est important de voir aussi que le temps d'exposition nécessaire dépend du flux de photons (Φ) envoyé sur l'échantillon et donc de la brillance de la source, qui caractérise le flux par rapport à sa dispersion latérale (σ_x, σ_y) et angulaire ($\delta\theta_x$, $\delta\theta_y$) :

$$B \propto \frac{\Phi}{\sigma_x.\sigma_y.\delta\theta_x.\delta\theta_y} \text{ (ph/s/mm}^2\text{/mrad}^2\text{/0.1\%BW)}$$

Une source de laboratoire ne remplit pas les critères pour avoir une brillance importante: la zone d'émission est large et les émissions se font dans une large gamme de direction. Il sera donc possible d'avoir des temps très court d'acquisition avec de faibles résolutions, ou bien des résolutions intéressantes au détriment de temps d'acquisition bien plus longs. Dans ce contexte, les sources synchrotrons présentent un réel intérêt pour l'observation de phénomènes dynamiques comme ceux ayant lieu dans les batteries lors de leur fonctionnement. A l'heure actuelle la source la plus brillante est l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (France) et deviendra au moins 100 fois plus brillante à l'horizon 2022 grâce au programme EBS (Extremely Bright Source) **[201]**. Les meilleures résolutions sont donc obtenues grâce au rayonnement extrêmement brillant de l'ESRF. Il est important cependant de noter qu'il n'est pas possible d'améliorer indéfiniment la résolution spatiale et le temps d'acquisition sans impacter le contraste suivant les matériaux observés. En effet, ces paramètres sont reliés comme l'ont montré U. Bonse, et F. Busch **[202]**:

$$\Phi \propto \frac{SNR^2}{\Delta x^4.\Delta\mu^2} \text{ (ph/s)}$$

Afin de s'assurer que le contraste est satisfaisant sur les images reconstruites, le rapport contraste-sur-bruit (CNR) est utilisé. Il prend en compte le niveau de fond et se définit comme:

$$CNR \cong \frac{moyenne(voxels\ d'interêt) - moyenne(voxels\ de\ fond)}{\sigma_{dev}(voxels\ d'interêt)}$$

III.2 La tomographie RX avec une source synchrotron et le contraste de phase

III.2.1 Le rayonnement synchrotron

Les radiations synchrotrons sont produites à partir de l'accélération de particules chargées se déplaçant dans un champ magnétique le long d'une structure circulaire comme indiqué sur la figure I.40. Ces particules dans le cas présent sont des électrons. Et lorsque des électrons se déplacent selon une trajectoire circulaire, ils produisent des RX de façon radiale à leur trajectoire à chaque fois qu'ils ont une accélération non nulle **[203]**. La puissance rayonnée est alors proportionnelle au carré de cette accélération suivant l'équation de Larmor **[203]**:

$$P = \frac{q^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}\|\vec{a}\|^2$$

La conséquence est que des RX de très haute énergie peuvent être alors produits. Pour ce faire, les électrons sont tout d'abord générés dans un accélérateur linéaire (Linac ou système d'injection) en appliquant une tension de ~100 kV entre une anode et une cathode, puis injecté dans un premier anneau (Booster ring) qui va servir à fortement les accélérer. De façon régulière ces électrons sont alors injectés dans l'anneau secondaire ou de stockage où ils sont maintenus en paquets et régulièrement accélérés le long de leur trajectoire par des séquences d'aimants précisément placés. La force de Lorentz appliquée aux électrons les fait incurver légèrement leur trajectoire et les faits onduler en ligne droite. Il faut donc des longueurs d'anneaux de stockage suffisantes pour pouvoir maintenir un courant constant de faisceau sur un temps de vie prédéfini avant la prochaine injection d'électron depuis le premier anneau. Des stations de travail sont placées stratégiquement le long de l'anneau de stockage juste après les endroits où sont produits les RX. Et pour cela différents dispositifs existent, comme les onduleurs, aimants de courbure et les « wigglers », suivant le signal désiré: longue impulsion de signal, courte, ou encore une série de courtes impulsions.

Figure I.40: Schéma d'un synchrotron de troisième génération **[204]**

L'apport du rayonnement synchrotron repose vraiment sur les caractéristiques du faisceau de RX produit qui est parallèle, monochromatique (si souhaité), très cohérent et surtout très brillant comme indiqué dans le paragraphe III.1.3. Ces améliorations sont principalement dues à l'implémentation d'objets comme les wigglers et les onduleurs le long de l'anneau de stockage qui ont permis d'atteindre des brillances supérieures à 10^{21} comme montré sur la figure I.41. Les synchrotrons de troisième génération sont les sources les plus brillantes actuellement et cette brillance pourrait encore être augmentée dans un futur proche grâce au développement de laser à électrons libres **[205]**.

Figure I.41: Evolution de la brillance de source sur les dernières années **[201]**

III.2.2 La tomographie par contraste de phase

Les RX produisent un contraste dit de « phase » qui est particulièrement utile pour augmenter la résolution **[206, 207]**. En effet, le contraste de phase permet d'avoir accès à des détails que le contraste d'atténuation ne peut pas résoudre **[208]**. Le principe en amont est l'interaction des électrons du matériau avec les ondes électromagnétiques des RX, produisant un déphasage δ comme schématisé sur la figure I.42. En considérant une onde électromagnétique de longueur d'onde λ se propageant suivant l'axe *z* et traversant un milieu d'indice de réfraction $n(x,y,z) = 1 - \delta + i\beta$; la partie imaginaire correspond à l'absorption du matériau qui est proportionnelle au coefficient d'atténuation normalement reconstruit en tomographie RX. La partie réelle cependant représente le déphasage et il a été montré par P. Cloetens en utilisant la loi de Beer-Lambert, que l'intensité en transmission pour un angle d'incidence θ et un détecteur placé à une distance D de l'échantillon s'exprime suivant **[208]**:

$$\oint \mu(x,y,z)\rho(x,y,z)dz + D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\oint n(x,y,z)dz = -ln\left(\frac{I_\theta(z)}{I^o}\right)$$

Ainsi quand l'échantillon se retrouve proche du détecteur, *i.e.* D ≈ 0, seule la partie imaginaire d'absorption peut être reconstruite. Par contre, si le détecteur est positionné entre une valeur D non nulle et D < $\frac{d^2}{\lambda}$ alors des franges d'interférences se forment au niveau des interfaces entre les hétérogénéités et la matrice au sein de l'objet imagé (cf. Fig. I.42). C'est ce principe qui est exploité par la méthode dite de *'holotomographie'* **[206]**. Il faut donc trois distances spécifiques afin de reconstruire le déphasage dans un mode de propagation libre dans l'espace, comme l'équation ci-dessus permet d'obtenir la dérivée d'ordre deux de la phase **[207]**. Un nombre trop important de franges peut cependant conduire à une augmentation du bruit de fond, il faut donc choisir ces valeurs de distance de façon précises **[209]**.

Figure I.42: Observation du contraste de phase pour plusieurs distances échantillon-détecteur **[210]**

La reconstruction du déphasage ou plus communément de la phase, requiert que plusieurs scans soient effectués à différentes distances, ce qui augmente considérablement le temps d'acquisition. Ceci limite la mise en place d'expérience *in situ* à très haute résolution. Dans ce contexte, D. Paganin a développé un algorithme permettant d'approximer la reconstruction de phase avec seulement une distance échantillon-détecteur **[211]**. Un filtre 2D Ψ est appliqué aux

radiographies en tant qu'étape de prétraitement et ensuite une reconstruction classique est effectuée **[212]**:

$$\Psi(x,y) = \frac{\delta}{2\beta} ln\left(\mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\mathcal{F}[I_\theta(z)/I^\circ]}{1+\left[\frac{\lambda D\delta}{4\pi\beta}\right](u^2+v^2)}\right\}\right)$$

avec $\mathcal{F}$ et $\mathcal{F}^{-1}$, la transformée de Fourier et son inverse, et u et v les coordonnées complexes conjugués de x et y. Cette approximation de 'phase' est alors superposée au contraste d'absorption. Cet ajout a une importance toute particulière dans le cas des batteries lithium-ion où les matériaux d'électrodes ont des coefficients d'atténuation proches et des structures hétérogènes complexes, comme illustré sur l'image reconstruite en atténuation de la figure I.43.a et avec l'algorithme de Paganin sur la figure I.43.b.

Figure I.43: Coupe reconstruite en tomographie RX d'une électrode composite Si/C en (a) contraste d'atténuation et (b) contraste de phase

De plus en plus fréquemment, il est possible d'ajouter du contraste de phase sur des tomographes de laboratoire, à l'aide notamment de filtres de prétraitement et de sources plus cohérentes **[213]**.

III.3 Les limitations et artefacts de la tomographie RX

La tomographie RX est un outil efficace pour l'imagerie 3D non destructive des matériaux, cependant un certain nombre de facteurs peuvent influencer la qualité des reconstructions comme listés sur la figure I.44. Quatre catégories principales se dégagent alors: le 'hardware' et 'software', l'environnement de mesure et les paramètres physiques des RX. Les parties 'hardware' et les paramètres physiques des RX ont été abordés dans le paragraphe III.2. De même majoritairement pour la partie 'software', seulement la correction des données sera abordée par la suite et l'origine de la formation d'artefact sur les images.

Figure I.44: Paramètres influençant les mesures en tomographie RX **[195]**

L'environnement de mesure doit être contrôlé précisément car celui-ci peut influer grandement sur la qualité de l'image finale. Les vibrations du support, ou le déplacement de l'échantillon en raison d'une mauvaise fixation sur son support sont à l'origine du déplacement du centre de rotation de l'échantillon qui lui est utilisé par l'algorithme reconstruisant le tomogramme. Des artefacts en forme de lune sont observés sur les coupes et au sein du volume reconstruit. Une correction de la dérive du centre de rotation est alors implémentée dans l'algorithme de reconstruction et un prétraitement par filtration des sinogrammes est effectué pour corriger les éventuelles traces persistantes **[214]**.

Une dégradation de type réticulation a été observée sur des polymères après une exposition aux RX de manière prolongée **[215]**. Cependant, à ce jour aucun autre article de la littérature ne fait état de dégradation de matériau sous exposition aux RX. Par la suite, ce sont principalement les artefacts provenant de la nature de l'échantillon ou des défauts du système qui seront étudiés en détail.

III.3.1 Le durcissement du faisceau

Une analyse qualitative des images en coupe du tomogramme peut être réalisée directement après que celui-ci ait été reconstruit, alors qu'une analyse plus fine et quantitative est susceptible d'être influencée par les artefacts présents dans l'image. Le plus fréquemment rencontré est le phénomène de durcissement du faisceau, qui fait ressortir les bords d'un échantillon plus clair que son centre. Pour mieux visualiser cet effet, une image présentant du durcissement de faisceau est montrée sur la figure I.45.a, et la même image après correction en figure I.45.b. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un faisceau RX (polychromatique ou presque monochromatique) traversant un échantillon voit les énergies basses de son spectre plus atténuées que les fortes énergies, résultant en un 'durcissement' du faisceau. Il est difficile de façon générale de dire dans le cas d'un échantillon très hétérogène si les effets de bords apparaissant en surbrillance sont liés à son caractère inhomogène, ou à un effet de durcissement

du faisceau. La meilleure solution réside dans l'utilisation de filtres de cuivre, bronze ou aluminium placés devant le faisceau incident et agissant comme un filtre passe-bas pour les énergies.

Figure I.45: Coupes d'un tomogramme présentant (a) un effet de durcissement du faisceau et (b) après filtration avec un feuillet de cuivre de 1mm d'épais

III.3.2 Les anneaux

Les anneaux sont des artefacts très souvent rencontrés sur les tomogrammes. Ils peuvent provenir d'un léger déplacement du détecteur ou de pixels morts sur celui-ci, qui font apparaître des projections anormales. Les anneaux sont situés au niveau des régions où se recoupement le plus largement ces anomalies. Ils ont la forme de cercles ou d'arcs de cercle centrés sur l'axe de rotation de l'échantillon comme indiqué sur la figure I.46.a, et ont des formes de traits verticaux dans l'espace réciproque des sinogrammes (cf. Fig. I.46.c). Un prétraitement des sinogrammes est alors effectué, faisant disparaître cet effet de drapé comme visible en figure I.46.d et permettant de reconstruire un tomogrammes net (cf. Fig. I.46.b) **[216]**. Si cette étape n'est pas présente dans l'algorithme de reconstruction, ou que le résultat n'est simplement pas assez satisfaisant, il est toujours possible de l'effectuer après coup grâce à un algorithme variable basé sur l'utilisation de filtre de type « gabor » ou « dirac » pour supprimer le bruit stationnaire à partir de l'image en coordonnées polaires **[217]**. Le problème cependant de ce type d'algorithme est qu'il est susceptible de lisser ou faire disparaître les différents éléments constitutifs du matériau de forme circulaire situés à proximité des anneaux à supprimer. Il faut veiller alors à ne pas trop fortement dénaturer l'image.

Figure I.46: (a) Coupe de XRCT reconstruite avec des anneaux et (b) après filtration; (c) et (d) leur sinogrammes respectifs **[adapté de 216]**

III.3.3 L'artefact en surbrillance

Les artefacts en surbrillance sont observés dans le cas où le matériau présente des éléments de plus forte densité que leur entourage. Ils apparaissent sous forme de raies ou stries émanant de l'élément plus dense, obscurcissant ainsi les zones l'entourant. Ce phénomène est d'autant plus important dans le cas des batteries lithium-ion où le collecteur de courant est en cuivre à l'anode (Z_{Cu} = 29) en comparaison du matériau actif (graphite Z_C = 6 ou silicium Z_{Si} = 14) déposé à sa surface qui est bien plus léger. Le cuivre présente une atténuation 600 fois plus importante que le graphite et 20 fois plus importante que le silicium, ce qui fait apparaître ce type d'artefacts au niveau de l'interface avec le collecteur de courant comme illustré par l'image de la figure I.47. Malheureusement aucun algorithme n'existe à ce jour afin de pallier ce problème.

Figure I.47: Coupe XRCT reconstruite en absorption d'une électrode à base de Si/C au niveau de l'interface avec son collecteur de courant

III.3.4 La tomographie locale

La tomographie RX peut être appliquée dans l'intention d'imager l'intégralité de l'échantillon comme montré sur la figure I.48 à gauche, mais aussi parfois seulement une zone réduite appelée zone d'intérêt (ROI) est imagée, comme sur le schéma de droite de la figure I.49. Ce cas de figure est souvent rencontré lorsqu'il est difficile de réduire suffisamment la taille de l'échantillon afin de la faire correspondre à la taille du faisceau. Les reconstructions de tomogrammes sont tout de même possibles dans ce cas de tomographie locale comme démontré par A. Faridani *et al.* **[218]**. Cependant comme de la matière interagit avec le faisceau autour de la zone d'intérêt, une intensité diminuée peut être observée dans la ROI, ainsi qu'un effet de brouillage sur les bords du tomogrammes reconstruit **[218]**. Des algorithmes de plus en plus performants sont développés en vue de limiter ces influences et aussi de pouvoir diminuer les temps d'acquisition en ne reconstruisant qu'un volume représentatif du volume global **[219]**.

Figure I.48: Imagerie XRCT globale à gauche et locale à droite

IV. La tomographie RX pour la caractérisation des matériaux pour l'énergie

Depuis le développement de l'imagerie par tomographie RX en sciences des matériaux, le domaine de l'énergie s'est grandement approprié la technique afin de caractériser en 3D et de façon précise comme l'atteste les nombreux travaux publiés sur des électrodes de pile à combustible (PEMFC, SOFC) en *in situ* **[220-222]** ou *ex situ* **[223-225]**, des batteries commerciales complètes alcalines *in situ* **[226, 227]** ou lithium-ion **[228]**, ou simplement sur des matériaux de cathode et anode **[28, 229-236]**. Les résultats obtenus dans ces études, grâce à des analyses qualitatives et quantitatives accompagnées parfois de simulations, ont grandement aidé à comprendre les différents mécanismes de dégradation inhérents au fonctionnement des piles à combustible et batteries. Par la suite, le cas des batteries sera abordé et plus précisément les mesures réalisées autour du cas d'étude présent, le silicium.

IV.1 Application au domaine des batteries

Les premières observations sur des batteries en *in situ* remontent au début des années 2000, avec notamment l'application dans un cas concret avec comme échantillon d'étude une batterie de type commerciale **[227]**. Depuis ce moment-là, la technique d'imagerie RX a très vite gagné en ampleur. En suivant le nombre de travaux publiés depuis le début des années 1990 sur le thème des batteries mettant en jeu l'imagerie RX comme technique de caractérisation principale, il ressort qu'entre 2010 et 2018 ce nombre a été pratiquement multiplié par vingt, comme le précise la figure I.49, avec un nombre très important de citations reflétant un réel intérêt de la communauté scientifique sur cette thématique nouvelle. Parmi ces nombreux travaux, il est possible de recenser de façon non- exhaustive quelques résultats significatifs de l'apport apporté par la tomographie RX en termes d'observation 3D.

Grâce à des observations *ex situ* réalisées à l'aide d'un tomographe de laboratoire sur des batteries commerciale 18650 D. Kehrwald *et al.* ont observé que malgré une porosité dans l'ensemble homogène, une tortuosité trop hétérogène amène à des pertes de capacité importante lors du cyclage **[237]**. Ces problèmes d'hétérogénéité très localisés et particulièrement difficile à observer en 2D, ont des conséquences non négligeables sur les performances électrochimiques des électrodes. De même, C. Lim *et al.* ont reporté que l'inhomogénéité et la non-sphéricité des particules de $LiCoO_2$ de la cathode est à l'origine de contraintes jusqu'à quatre fois plus importantes que sur des particules parfaitement sphériques, amenant à des dégradations au sein de l'électrode **[238]**. Il ressort que l'architecture des électrodes doit être entièrement caractérisée en 3D pour comprendre les différents paramètres limitant les performances des électrodes afin de les optimiser. Ce qui peut être fortement appuyé par des tests de simulation menées à partir de l'analyse globale en volume de la porosité, tortuosité, ou surface spécifique et distribution de tailles de pores dans le cas d'anode de graphite **[239]**, ou de différents matériaux de cathode **[186, 240, 241]**.

Figure I.49: Evolution du nombre de publications sur le thème des batteries impliquant de l'imagerie par tomographie RX et le nombre de citations correspondants (incluant les autocitations) au cours des 30 dernières années

Outre les pronostics fournis par les simulations et modélisations à partir des volumes 3D reconstruits en tomographie RX, une étude *in situ* apporte des informations essentielles sur les phénomènes de dégradation ayant lieu au sein des matériaux d'électrodes. En effet, des études

plus récentes menées en *in situ* permettent d'attester du fait que le degré de lithiation dans une électrode de $LiMn_2O_4$ est fonction de la distance au collecteur de courant et que la conductivité électronique de ces électrodes est limitante pour la phase de décharge **[230]**. Par le biais d'observation *in situ*, il est possible de mettre en évidence la formation de dendrites à partir d'impuretés de surface **[28]**, ou encore de suivre les phénomènes d'expansion/contraction au niveau de différents matériaux d'alliage pour anode **[242, 243]**. Les résolutions atteintes en *in situ* peuvent aller d'une dizaine de micron (taille de voxel 9,3 µm) **[244]** jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres (taille de voxel 50 nm) **[245]**.

IV.2 Intérêt de la technique illustré pour des systèmes complexes

La tomographie RX a permis de suivre le fonctionnement complexe de nouvelles technologies, comme le lithium/soufre ou le sodium-ion dont les mécanismes réactionnels ne sont pas encore parfaitement compris à ce jour. J. Wang *et al.* ont réussi à suivre la progression de la sodiation/désodiation d'une électrode d'étain avec une taille de voxel comprise entre 50 et 100 nm **[245]**. Au cours de la sodiation, un gonflement des particules de Sn est visible, ainsi qu'un changement de coefficient d'atténuation de Na_xSn à Sn comme illustré sur la figure I.50. Une fracturation importante des particules de diamètre supérieur à ~1,5 µm est aussi observée, permettant d'estimer une taille critique aux alentours de 0,5 à 1,5 µm et de mieux comprendre les phénomènes de dégradations de ces électrodes de Sn **[245]**. Grâce au suivi *in situ* en cyclage, la cinétique de sodiation est analysée par rapport à la taille des particules de Sn.

Figure I.50: (a) Rendu 3D du mécanisme de sodiation/désodiation de particules de Sn au cours du premier cycle, la coloration indique le taux de sodiation (taille de voxel ~50/100 nm); (b) Evolution du coefficient moyen d'atténuation des particules de Sn et (c) quantification des histogrammes du graphique b **[adapté de 245]**

De façon surprenante, un équilibre de structure est révélé lors des cycles de sodiation/désodiation des particules de Sn qui est dû à un effondrement et une modification de la courbure des particules plutôt qu'à une pulvérisation de celles-ci, comme observé dans le cas de la

lithiation/délithiation **[40]**. Ces preuves corroborent les bons résultats en cyclage qui sont obtenus avec ces électrodes de Sn dans un système Na-ion et encouragent à considérer d'autres matériaux étudiés à l'anode dans les batteries Li-ion comme candidat potentiel d'anode des batteries Na-ion.

Dans le cadre d'un système comme le lithium/soufre qui commence à être de mieux en mieux compris **[22]**, la tomographie RX a montré un réel apport pour démontrer l'intérêt d'utiliser un collecteur de courant 3D structuré plutôt qu'un collecteur en aluminium plan **[246]**. L. Zielke *et al.* ont comparé une électrode composé de soufre/carbone/PVDF (80/10/10 $\%^{m}$) déposé sur collecteur d'aluminium et dans un papier de carbone non tissé en utilisant la source du synchrotron BESSY à Berlin (ligne de lumière BAMline) avec une taille de voxel en tomographie de 438 nm et une énergie de faisceau de 18,5 keV **[246]**.

Figure I.51: Rendu 3D d'électrode à base de soufre sur collecteur de courant d'Al à l'état initial et après 10 cycles; et de carbone non tissé à l'état initial, 1er, 2ème et 10ème cycle **[adapté de 246]**

Au cours du suivi en cyclage sur collecteur d'aluminium, la décohésion d'électrode observée est très forte, en particulier au niveau des contacts particules de soufre/ matrice conducteur carboné et polymère liant, et au niveau du collecteur de courant. Comme le montre les reconstructions 3D de la figure I.51, le soufre se retrouve alors étalé dans la structure d'électrode et par conséquent le chargement en matériau actif de la cathode diminue fortement. Dans le cas d'une architecture 3D aérée, le phénomène de nucléation du soufre se trouve facilité lors de la charge et une meilleure cohésion avec le réseau percolant est maintenu au cours du cyclage comme illustré sur la figure I.51. En effet, malgré une consommation importante du soufre lors du premier cycle, le chargement en soufre dans le papier carbone reste stable par la suite du cyclage, jusqu'à progressivement atteindre un équilibre morphologique. En termes d'électrochimie cela se traduit par une rétention de capacité de 63% après plus de 30 cycles dans le cas de l'électrode avec NWC contre seulement 45% dans l'autre cas **[246]**. L. Zielke *et al.* ont observé une réduction progressive de la taille des particules de soufre (cf. Fig. I.51) ainsi qu'une

diminution de l'intra-connectivité du réseau de matériau actif. Cette baisse est directement corrélée à la chute de capacité relevée au long du cyclage, indiquant que la taille des particules de soufre joue un rôle crucial dans l'optimisation des performances en cyclage d'une cathode à base de soufre **[246]**.

IV.3 Étude de cas autour du silicium

De par ses variations morphologiques importantes le silicium est un cas d'étude tout à fait adéquat. Ces changements morphologiques et les phénomènes de dégradation qui en résultent ont pu être observés grâce à la tomographie RX sur une large gamme de résolution allant de 9,3µm de taille de voxel **[244]**, à la plus faible taille reportée à ce jour qui est de 0,438 µm en analyse *in situ* **[247]**. Grâce à des mesures *ex situ*, il est possible d'atteindre des résolutions spatiales pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètre comme présenté par C. Zhao *et al.* avec une taille de voxel de 0,06 µm lors de l'étude du vieillissement en cyclage d'anode à base de Si **[248]**.

IV.3.1 Dégradations au niveau de l'électrode

Lors de la lithiation d'une électrode à base de Si, des contraintes importantes au sein de l'électrode entraînent des déformations importantes, comme mesuré par corrélation d'images en 3D par J.M. Paz-Garcia *et al.* à partir d'un volume d'électrode reconstruit de 3400×3400×800 μm^3 avec une taille de voxel de 1,7 µm **[249]**. Il ressort que ces déformations ne sont pas homogènes au sein de l'électrode, ce qui entraîne par la suite d'importantes dégradations. De plus, la forte expansion volumique du silicium (de taille < 50 µm), jusqu'à ~300 %, induit des contraintes mécaniques importantes au niveau du séparateur, entraînant sa détérioration ainsi que la formation d'éventuels court-circuits au cours du cyclage comme indiqué par J.M. Paz-Garcia *et al.* **[249]**. Ces dégradations entraînent une expansion volumique irréversible accumulée au cours du cyclage de l'électrode comme indiqué par les analyses *post mortem* conduites par F.R. Brushett *et al.* Sur un volume d'électrode 2200×2200×110 μm^3 avec une taille de voxel de 1,1 µm **[250]**.

IV.3.1.1 Fracturation de l'électrode et délamination

Dans un premier temps, F. Tariq *et al.* ont observé avec une large taille de voxel de 9,3 µm grâce à un tomographe de laboratoire une délamination importante de l'électrode de Si déposée sur une pointe en cuivre (jusqu'à 45% de la surface de contact) lors de sa 1ère lithiation. Celle-ci étant initiée après seulement une heure de fonctionnement de la cellule. En parallèle, des fractures se propagent au sein du matériau d'électrode suite à sa délamination, soutenant le fait que celles-ci sont liées au caractère d'adhésion de l'électrode à la surface du cuivre **[244]**. C. Zhao *et al.* ont pu suivre les dégradations progressives tout au long du cyclage grâce des images en nano-tomographie synchrotron (taille de voxel de 0,06 µm) réalisées à la fin du 1er, 2nd, 500ème et 1500ème cycle d'électrodes à base de Si nano-poreux **[248]**. Une augmentation progressive de l'épaisseur d'électrode est d'abord mesurée jusqu'à 500 cycles, avec une croissance cumulée irréversible de l'électrode de l'ordre de 400 % traduisant l'irréversibilité de la délithiation des particules de Si ainsi que la formation excessive de SEI au sein de l'électrode **[248]**. Par la suite,

une délamination importante est observée au 1500ème cycle, se traduisant par une diminution de ~350 % de l'épaisseur par rapport au 500ème cycle **[248]**. Cela permet de mettre en exergue que la délamination de l'électrode est un problème majeur pour la durée de vie des anodes à base de Si.

IV.3.1.2 Formation de gaz

En parallèle, la formation de gaz au sein de l'électrode lors du premier cycle a été mise en évidence, comme reporté sur des électrodes avec des particules de Si de diamètre médian ~10 µm par L. Zielke *et al.* (taille de voxel de 0,438 µm) **[247]** et F. Sun *et al.* (taille de voxel de 0,876 µm) **[251]**. Des zones de cavités sont formées au sein de l'électrode et sont principalement situées, après migration des gaz, au niveau de l'interface avec le séparateur comme le montre la figure I.52.a, b. Ces phases sont relativement bien connectées (cf. Fig. I.52.d) et présentent une taille médiane de 5 µm avec des valeurs maximales pouvant atteindre jusqu'à 18 µm (cf. Fig. I.52.a) **[247]**. Ce phénomène qui a été observé par l'intermédiaire d'autres techniques de caractérisation **[252, 253]** peut être attribué à la formation de la SEI sur les particules de Si, comme décrit suivant les réactions de décomposition de l'électrolyte présentées en II.5.3. Cependant, les études par tomographie RX ne font pas état de l'observation de la formation de la SEI en tant que tel.

Figure I.52: (a) Distribution de la taille des cavités au sein de l'électrode et (b) leur position suivant l'épaisseur; (c) image d'une coupe reconstruite et (d) interconnexion des cavités **[247]**

IV.3.2 Dégradations au niveau des particules de Si

IV.3.2.1 Fracturation des particules de Si

Outre les dégradations macroscopiques, il est possible de suivre la formation de fractures au sein de microparticules de silicium (~10 µm) avec une résolution de ~1 µm et d'observer que plus une particule est reliée au réseau percolant, plus elle aura de chance de présenter de la fissuration **[247]**. Ces fissurations ont tendance à apparaître en surface et se propager vers l'intérieur des particules **[243]**. De plus, la lithiation des particules de plus faible volume est plus rapide et des valeurs maximales d'expansion de ~290 % à l'échelle de la particule ont été relevées à une résolution de ~3,6 µm **[243]**. La lithiation des particules de silicium de taille suffisamment importante (< 105 µm) peut ainsi être suivi au cours du cyclage et permettre de rendre compte de l'inhomogénéité de ce phénomène. La figure I.53 montre ces particules de Si (en rouge) progressivement lithiées (en vert) tout en augmentant de volume et changeant de niveau d'atténuation moyen.

Figure I.53: Rendu 3D de l'évolution de la distribution de taille de particule de Si (rouge) au cours de la lithiation (0; 25; 50; 75; 100%) **[243]**

Un certain phénomène de désactivation a aussi été noté, entraînant l'apparition de « poids mort » rapidement au cours du cyclage **[249]**. En effet, certaines particules ne sont pas actives car mal reliées au réseau conducteur dès le départ ou perdent ces contacts à la suite de déformations morphologiques importantes, et ne présentent donc pas de traces de lithiation, comme cela a été observé sur des électrodes composites contenant des particules de Si de taille ~50 µm et avec liant PVDF (taille de voxel 1,7 µm) **[249]**. Ce taux est estimé à hauteur de 5 % par J. Gonzalez *et al.* **[243]** et 13 % par F. Sun *et al.* **[254]** avec des particules de Si de taille importante (*i.e.* ~100 µm). De plus, d'après F. Sun *et al.* seulement 24 % des particules totales ont pu être le siège d'une délithiation, alors que 87 % des particules de départ ont pu être lithiées, permettant de rendre compte d'un phénomène de désactivation au cours du cyclage **[254]**.

IV.3.2.2 Homogénéité de la lithiation

Au cours de la lithiation, le niveau d'atténuation moyen des particules de silicium varie de façon linéaire en fonction de leur expansion volumique, comme cela a été montré d'après les mesures de corrélation d'image en 3D par J.M. Paz-Garcia *et al.* **[249]**. De plus, F. Sun *et al.* ont suivi l'évolution de l'atténuation moyenne de larges particules de Si (~125-180 µm de diamètre) au cours de leur lithiation, montrant à la fois des particules inactives vis-à-vis de la lithiation et

des particules actives présentant la formation d'un système cœur-coquille **[254]**. Cela a été aussi mis en évidence par J. Gonzalez *et al.* sur des particules de silicium de diamètre ~105 µm **[243]**.

De manière générale, il ressort une certaine inhomogénéité du procédé de lithiation au niveau de l'ensemble des particules de silicium, comme cela a été observé par la formation de gradients de « state of charge » (SOC) dans l'électrode comme indiqué sur la figure I.54 au travers de l'étude menée par P. Pietsch *et al.* en combinant XRCT et DRX **[255]**. En cyclant l'électrode à un potentiel constant de 10 mV *vs* Li/Li^+, il apparaît que la formation de $Li_{15}Si_4$ cristallin ne concerne que certaines particules et qu'elle dépend des contraintes en diffusion et de la proximité des particules de Si avec la contre électrode de lithium métal **[255]**. Aucun pic de diffraction attribué à des produits entrant dans la composition de l'électrolyte (Li_2CO_3, LiF, etc.) n'a été cependant relevé (cf. Fig I.54).

Figure I.54: (a) Évolution moyennes des diffractogrammes pour une électrode de Si au cours de la première lithiation ; carte de densité en fonction de la distance au collecteur de courant (b) du Si cristallin, (c) de la phase lithiée c-$Li_{15}Si_4$ et (d) Si amorphe **[255]**

IV.3.3 Résumé

A titre de comparaison et pour résumer les différentes études menées sur le silicium en tant que matériau d'anode, le tableau I.8 ci-dessous rend compte des différentes mesures réalisées et résolutions, à la fois spatiales et temporelles, rapportées dans chaque publication. Lorsque l'énergie utilisée pour la mesure n'est pas donnée, la tension d'accélération des électrons est donnée à la place. Au travers de ces études, il ressort que principalement le premier cycle ou du moins la première lithiation sont analysés. Par ailleurs, ces mesures sont

exclusivement axées autour des observations qualitatives des phénomènes de dégradation des anodes Si. Cependant certaines se dégagent de par leur aspect quantitatif poussé, lorsque de la corrélation d'image 3D ou de la modélisation sont incorporés au cœur de l'étude.

Système	Diam. Si (µm)	Volume d'électrode Epaisseur	Taille voxel (µm)	Source Étude	E (keV)	t^{acq} (min)	Observations qualitatives	Observations quantitatives	Réf.
Si/CB/CMC (70/20/10%^{m}) sur pointe de Cu 1M LiPF6 EC:DEC (1:1) + 2% VC	0,03	8 mm^3 ~300 µm	9,3	Lab In situ 1ère lithiation	70 kV	-	- Expansion d'électrode et délamination - Fracturation associée	- Délamination électrode	**[244]**
Si/CB/PVDF (75/15/10%^{m}) sur Ti 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	125-180	200 µm*	5,76	Sync In situ 1er cycle	60 kV	28	- Particules de Si inactives à l'état initial - Désactivation durant lithiation/délithiation - Inhomogénéité de lithiation	- Expansion volume particule Si - Evolution coefficient d'atténuation du Si	**[254]**
Si/CB/PVDF (75/15/5%^{m}) sur Ti 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	180	-	5,76	Sync In situ 1ère lithiation	60 kV	-	- Particules de Si inactives - Formation de gaz - Inhomogénéité de lithiation - Mécanisme cœur-coquille	- Evolution coefficient d'atténuation du Si	**[258]**
Si/CMC+CB (22/78%^{m}) sur Cu 1M LiClO4 EC:DMC (1:1)	<105	1810×1810 ×1860 µm^3 ~2000 µm	1,89	Lab In situ 1ère lithiation	40	90	-Expansion et fracturation particule de Si - Mécanisme cœur-coquille - lithiation plus rapide des petites particules	-Expansion volumique du Si en fonction de leur distance au séparateur et taux de lithiation - Evolution coefficient d'atténuation du Si	**[243]**
Si/CB/PVDF (80/10/10%^{m}) sur Inox 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<50	3400×3400 ×800 µm^3 ~400 µm*	1,7	Lab In situ 1ère lithiation	45 kV	16h	- Expansion volumique - Lithiation particule de Si - Mécanisme cœur-coquille - rupture separateur	- Expansion volumique et contraintes par corrélation d'images 3D (DVC)	**[249]**
Si/CB/PVDF (50/25/25%^{m}) sur Cu 1M LiPF6 EC:DEC (1:1)	1- 20	1590×1590 ×930 µm^3 ~200 µm	1,55	Sync In situ 1ère lithiation	42	20	- Expansion volumique - Formation de $Li_{15}Si_4$ (DRX in situ) - Inhomogénéité de lithiation	- Gradient de SOC à partir du coefficient d'atténuation local	**[255]**

Si/CB/PVDF (70/20/10%^{m}) sur Cu 1,2M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<44	2200×2200 ×110 µm^3 ~200 µm	1,1	Sync Ex situ Etat initial et fin de vie	50	3	- Observation *post-mortem* - Pulvérisation Si - FormationmSEI	- Expansion volumique - Evolution porosité d'électrode	**[250]**
Si/CB/PVDF (80/10/10%^{m}) sur Inox 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	5-30		0,876	Sync In situ 1ère cycle + 2ème lithiation	-	8	- Formation de gaz	- Fraction volumique de gaz - Fraction de particule de Si	**[251]**
Si/CB/PVDF (80/10/10%^{m}) sur Inox 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<44	2100×2100 ×1800 µm^3	0,81	Sync In situ 1ère lithiation	-	8	- Si expansion/ fracturation	- Expansion volumique	**[257]**
Gr/Si/CB/PVDF (60/20/10/10%^{m}) sur Cu 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	1- 20	832×832×3 90 µm^3 140 µm	0,65	Sync In situ 1ère lithiation	25	17	- Si expansion linéaire avec la SOC		**[259]**
Si/CB/PVDF (30/60/10%^{m}) sur Inox 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	~50	1600×1600 ×1400 µm^3 54 µm*	0,65	Sync In situ 1ère lithiation	17	6	- Fracture Si en lithiation - Limitation par diffusion/inhomogénéité	- Evolution coefficient d'atténuation du Si - Surface spécifique, c-Si résiduel	**[256]**
Si/CB/PVDF (70/20/10%^{m}) sur Inox 1M LiPF6 EC:EMC (1:1)	~7*	1700×1700 ×200 µm^3 ~200 µm*	0,438	Sync In situ 1er cycle	20	110	- Fracturation Si hétérogène - Lithiation hétérogène - Formation de gaz	- Connectivité gaz - Distribution locale taille de Si - Fraction local gaz	**[247]**
Si/CB/PVDF (70/20/10%^{m}) sur Cu 1M LiPF6 EC:EMC (1:1)	~150*	1700×1700 ×200 µm^3 ~200 µm*	0,438	Sync Ex situ 2ème lithiation	20	92	- Formation gaz - Inhomogénéité flux lithium		**[260]**
Si/CB/PI (60/25/15%^{m}) sur Cu 1M $LiPF_6$ FEC	0,4	52×52×62 µm^3 ~2 µm	0,06	Sync Ex situ 1er, 2ème, 500 et 1500 cycles (*post mortem*)	8	-	- Evolution densité d'électrode - Formation de pores - Agglomération de Si - Délamination importante de matériau actif	- Evolution épaisseur d'électrode - Evolution coefficient d'atténuation du Si fonction du cyclage et distance au collecteur	**[248]**

(*) : Mesuré d'après les résultats fournis

Tableau I.8: Comparaison des différentes études menées grâce à la tomographie RX sur des anodes à base de silicium en termes de résolution spatiale, temporelle et d'analyses effectuées

CONCLUSIONS

Dans l'optique de développer des batteries avec une densité d'énergie plus élevée et mieux adaptées aux besoins actuels des véhicules électriques et hybrides, le remplacement du graphite par le silicium à l'anode représente une solution prometteuse mais aussi un défi majeur. A l'heure actuelle, le développement d'anode à base de silicium à l'échelle industrielle est très limité et n'inclut qu'une faible teneur en silicium dans la composition des électrodes. Cette limitation résulte des importantes variations morphologiques du silicium durant la formation d'un alliage avec les ions lithium. En effet, la déstructuration des anodes au cours du cyclage induite par la variation volumique des particules de silicium limite la durée de vie de ces anodes. Par ailleurs, la formation continue d'une couche de passivation sur la surface du matériau actif du fait de sa rupture répétée au cours du cyclage, augmente fortement la perte de capacité irréversible et limite l'efficacité coulombique de l'électrode. Ces différents phénomènes de dégradation ne sont encore à ce jour que partiellement maîtrisés et requièrent des analyses plus poussées, car la clé de l'amélioration de ces anodes réside dans la compréhension intégrale de ces phénomènes qui varient selon les conditions de cyclage et la formulation et méthode de préparation de l'électrode.

Tout d'abord, l'utilisation du silicium nanocristallin et/ou partiellement amorphe représente une solution envisageable à l'échelle industrielle car il peut être produit à bas coût par broyage mécanique, comme cela a été présenté précédemment. Quand bien même ce silicium présente des améliorations en termes de performances électrochimiques, il reste des verrous à lever au niveau des phénomènes de dégradation qui diminuent toujours les performances sur le long terme, en particulier dans le cadre de « loadings » important en Si exacerbant les dégradations. Cela passe par le développement de techniques de caractérisation non destructives et plus adaptées aux phénomènes à observer. Dans ce contexte la tomographie aux rayons X a su s'imposer depuis les années 2010 comme un outil puissant permettant d'analyser de nombreux paramètres structuraux et chimiques de l'électrode au cours du cyclage, autant qualitativement que quantitativement. Les développements mis en place autour de cette technique d'imagerie ont permis de réduire les résolutions temporelles et d'augmenter en parallèle les résolutions spatiales, notamment par le développement de sources synchrotron de plus en plus brillantes et énergétiques, la rendant plus adaptée pour des analyses *in situ* à très haute résolution.

A ce jour, les études menées autour du silicium sont limitées en termes de résolution spatiale et temporelle. De plus, les observations menées se cantonnent le plus souvent à l'étude de la première lithiation, ou du premier cycle. Ainsi, très peu d'études ont été effectuées au cours d'un vieillissement prolongé sur plusieurs cycles. De plus, ces études ont souvent été réalisées avec des électrodes incorporant des particules de Si de grande taille, ce qui permet de faciliter leur segmentation, mais qui s'éloignent d'électrodes plus réalistes. Dans ce projet de recherche doctoral, nous avons donc entrepris d'adapter les temps d'acquisition en tomographie RX à des conditions d'observations en temps réels (*in situ*), d'ajuster la résolution et le volume reconstruit en fonction des phénomènes de dégradation à observer. Ceci dans l'objectif de repousser les limites de l'observation en tomographie RX et d'appliquer cette technique à l'étude d'anodes

composites à base de silicium de taille micrométrique. Par ailleurs, l'étude d'électrodes de Si nanocristallin/amorphe incorporées au sein d'une matrice carbonée 3D (papier carbone) compatible avec l'observation aux rayons X et permettant de limiter les phénomènes de dégradation liés aux fortes variations volumiques du silicium prendra une place centrale dans cette étude. L'implémentation de la technique de caractérisation par tomographie RX sera aussi appliquée à des électrodes déposées sur collecteur de courant en cuivre, dans un souci d'étudier des systèmes plus représentatifs des batteries de type commerciales.

RÉFÉRENCES

[1] B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Savitz, D. Sperling, *Energy Future: Think Efficiency*; American Physical Society: College Park, MD, 2008.

[2] G. Tverberg, (2012), *World energy consumption since 1820 in* charts, Our Finite World, [Online], Disponible: https://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/ [Consulté: 25-09-2015].

[3] WEO-Special Report: Energy Access Outlook, International Energy Agency (2017).

[4] Smart Grid Communication Lab, Soongsil University (2018), [Online], Disponible : http://sgcl.ssu.ac.kr/?page_id=52 [Consulté : 24-09-2018].

[5] Planétoscope, *Emissions mondiales de CO_2 dans l'atmosphère,* [Online], Disponible : https://www.planetoscope.com/co2/261-emissions-mondiales-de-co2-dans-l-atmosphere.html [Consulté: 24-09-2018].

[6] B. Multon, G. Robin, M. Ruellan, H. Ben Ahmed, *Situation énergétique mondiale à l'aube du 3ème millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelables*. Revue 3EI, 2004, 20-33.

[7] J. Dornoff, J. Miller, P. Mock, U. Tietge, *The European commission regulatory proposal for post-2020 CO_2 target for cars and vans: a summary and evaluation.* The International Council on Clean Transportation (2018).

[8] Global EV Outlook, International Energy Agency (2017) [Online], Disponible: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/GlobalEVOutlook2017.pdf [Consulté: 27-08-2018].

[9] B. Wu and G. J. Offer, *Environmental impact of hybrid and electric vehicles*, Issues in the Environmental Science and Technology (2017).

[10] Le stockage de l'énergie, Pédagogie Nantes, Disponible : http://www.pedagogie.ac-nantes.fr/physique-chimie/enseignement/ressources-documentaires/stockage-de-l-energie-682359.kjsp?RH=1161017660890 [Consulté : 28-08-2018].

[11] A. Volta (1800). *On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London (in French). 90: 403–431 (1800).

[12] P. Kurzweil, *Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery- The genesis of the first practical rechargeable battery*, Journal of Power Sources, 195, 4424-4434 (2010).

[13] M. S. Whittingham, *History, evolution, and future status of energy storage*, Proceedings of the IEEE, 100 (Special Centennial Issue), 1518-1534 (2012).

[14] BU (2016), BU-107: Comparison Table of Secondary Batteries, [Online], Disponible: Battery University, [Consulté: 27-08-2018].

[15] H. A. Kiehne, *Battery technology handbook*, (2003).

[16] A. Etiemble, *Étude de matériaux hydrurables par émission acoustique: Application aux batteries Ni-MH*, Ph.D. thesis, INSA-Lyon, (2013).

[17] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *Lithium−Air Battery: Promise and Challenges*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (14), 2193-2203 (2010).

[18] Renault, Forum SMART GRIDS-CRE (2010).

[19] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska, *Electrochemical behavior of metal hydrides*, Journal of Solid State Electrochemistry, 5 (4), 229-249 (2001).

[20] M. Wakihara, *Recent developments of lithium-ion batteries*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 33 (4), 109-134 (2001).

[21] B. Scrosati & J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, Journal of Power Sources, 195 (9), 2419-2430 (2010).

[22] A. Robba, *Développement et comprehension des mécanismes électrochimiques des accumulateurs Lithium-ion/Soufre*, PhD thesis, LEPMI, Grenoble (2018).

[23] A. Laforgue, M. Toupin, A. Mokrini, M. Gauthier, C. Bock, M. Ionescu, B. Luan, X.Z. Yuan, W. Qu, J.Y. Huot, *Assessment of the Li-air battery technology for automotive applications through the development of a multi-electrode solid-state prototype*, World Electric Vehicle Journal, 8 (2), 398-409, (2016).

[24] Md. A. Rahman, X. Wang, C. Wen, *A review of high energy density lithium-air battery technology*, Journal of Applied Electrochemistry, 44 (1), 5-22 (2014).

[25] S. Holmberg , A. Perebikovsky, L. Kulinsky, M. Madou, *3D micro and nano technologies for improvements in electrochemical power devices*, Micromachines 5 (2), 171-203 (2014).

[26] M. Roberts, P. Johns, J. Owen, D. Brandell, K. Edstrom, G. El Enany, C. Guery, D. Golodnitsky, M. Lacey, C. Lecoeur, H. Mazor, E. Peled, E. Perre, M. M. Shaijumon, P. Simon, P. L. Taberna, *3D lithium ion batteries- from fundamentals to fabrication*, Journal of Material Chemistry**,** 21**,** 9876-9890 (2011).

[27] E. Eason, *World lithium supply*, Coursework Standford university (2010) [Online], Disponible: http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/eason2/ [Consulté: 27-08-2018].

[28] K. J. Harry, D. T. Hallinan, D. Y. Parkinson, A. A. MacDowell, N. P. Balsara, *Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes*, Nature Materials, 13, 69-73 (2014).

[29] S. Abada, G. Marclair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet *Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review*, Journal of Power Sources, 306, 178-192 (2016).

[30] K. Xu, *Electrolyte for lithium based rechargeable batteries*, Chemical Reviews, 104 (10), 4303-4417, (2004).

[31] R.A. Robinson & R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Second Revised Edition), 2002.

[32] T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, *Decomposition of $LiPF_6$-based electrolytes for lithium ion cells*, Journal of Power Sources, 156 (2), 547-554 (2006).

[33] N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht, *Lessons learned from the 787 dreamliner issue on lithium-ion battery reliability*. Energies, 6 (9), 4682–4695, (2013).

[34] K. J. Nicoll, A. M. Rose, M. A. A. Khan, O. Quaba, A.G. Lowrie, *Thigh burns from exploding e-cigarette lithium ion batteries: First case series*. Burns, 42 (4), e42–e46, (2016).

[35] Samsung Expands Recall to All Galaxy Note7 Devices. [Online], Disponible: http://www.samsung.com/us/note7recall/ [Consulté : 27-08-2018].

[36] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors*, Nature Energy, 1, 16030 (2016).

[37] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries*, Energy & Environmental Science, 7, 627-631, (2014).

[38] M. Balasubramanian H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, A. R. Moodenbaugh, J. McBreen, D. A. Fischer, Z. Fub, *Formation of SEI on cycled lithium-ion battery cathodes: soft X-ray absorption study*, Electrochemical Solid-State Letter, 5 (1), A22-A25 (2002).

[39] E. Peled, D. Golodnitsky, J. Penciner, in *Handbook of Battery Materials*, 2nd edition, 2011, Eds. C. Daniel and J. O. Besenhard, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

[40] M.N. Obrovac & V.L. Chevrier, *Alloy Negative electrodes for Li-ion batteries*, Chemical Review, 114 (23), 11444-11502 (2014).

[41] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems*, Journal of Power Sources, 68 (1), 91-98, (1997).

[42] P. Novak, F. Joho, R. Imhof, J.C. Panitz, O. Haas, *In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions*, Journal of Power Sources, 81, 212-216, (1999).

[43] S.S. Zhang, *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources 162 (2), 1379–1394, (2006).

[44] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, C. P. Grey, B. L. Lucht, *Fluoroethylene Carbonate and vinylene carbonate reduction: Understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation*, Chemistry of Materials, 28 (22), 8149–8159, (2016).

[45] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Kinetics of Lithium Ion Transfer at the Interface between Graphite and Liquid Electrolytes: Effects of Solvent and Surface Film*, Langmuir 25, 12766-12770 (2009).

[46] G. Ramos-Sanchez, F. A. Soto, J. M. Martinez de la Hoz, Z. Liu, P. P. Mukherjee, F. El-Mellouhi, J. M. Seminario and P. B. Balbuena, *Computational Studies of Interfacial Reactions at Anode Materials: Initial Stages of the Solid-Electrolyte-Interphase Layer Formation*, Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 13 (3), 031002 (2016).

[47] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, Materials Today, 18 (5), 252-264 (2015).

[48] J.M. Tarascon & M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Materials for Sustainable Energy, 171-179 (2010).

[49] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Li_xCoO_2 ($0<x<-1$): A new cathode material for batteries of high energy density*, Materials Research Bulletin, 15 (6), 783-789 (1980).

[50] Z. Zhang, S. Chou, Q. Gu, H. Liu, H. Li, K. Ozawa, J. Wang, *Enhancing the high rate capability and cycling stability of $LiMn_2O_4$ by coating of solid state electrolyte $LiNbO_3$*, ACS Applied Materials Interfaces, 6 (24), 22155-22165 (2014).

[51] G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, J. V. Mierlo, *Cost projection of state of the art lithium-ion batteries for electric vehicles up to 2030*, Energies, 10 (9), 1314, (2017).

[52] M. Moragues, *Le roi Li-ion*, L'usine nouvelle, 08/12/2016, [Online], Disponible : https://www.usinenouvelle.com/editorial/le-roi-li-ion.N473148 [Consulté : 27-08-2018].

[53] A. Aryanfar, D. Brooks, B. V. Merinov, W. A. Goddard, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *Dynamics of lithium dendrite growth and inhibition: Pulse charging experiments and monte carlo calculations*, Journal of Physical Chemistry Letters, 5 (10), 1721-1726 (2014).

[54] M. Sanders, *Lithium-ion battery raw material supply and demand 2016-2025*, Advanced Automotive Battery Conference (2017).

[55] J. Dahn, A. K. Sleigh, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong, B. M. Way, *Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of carbon*, Electrochemica Acta, 38 (9), 1179-1191 (1993).

[56] Z. Ogumi & I. Minoru, *Electrochemical lithium intercalation with carbonaceous materials: intercalation process, surface film formation and lithium diffusion*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 71 (3), 521-534, (1998).

[57] C. de Las Casas & W. Li, *A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material*, Journal of Power Sources, 208 (15), 74-85 (2012).

[58] Y.Q. Wang, L. Gu, Y. Guo, H. Li, X. He, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, L. Wan, *Rutile-TiO_2 Nanocoating for a high-rate $Li_4Ti_5O_{12}$ anode of a lithium-ion battery*, Journal of American Chemical Society, 134 (18), 7874–7879 (2012).

[59] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries*, Nature, 407, 496-499 (2000).

[60] M.V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries*, Chemical Review, 113(7), 5364-5457 (2013).

[61] Y. Wu, Y. Wei, J. Wang, K. Jiang, S. Fan, *Conformal Fe_3O_4 sheath on aligned carbon nanotube scaffolds as high-performance anodes for lithium ion batteries*. Nano Letters, 13 (2), 818−823, (2013).

[62] J. Lin, A.-R. O. Raji, K. Nan, Z. Peng, Z. Yan, E. L. G. Samuel, D. Natelson, J. M. Tour, *Iron Oxide Nanoparticle and Graphene Nanoribbon Composite as an Anode Material for High-Performance Li-Ion Batteries*, Advanced Functional Materials, 24 (14), 2044−2048, (2014).

[63] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J. M. Tarascon, L. Aymard, *Metal hydrides for lithium-ion batteries*, Nature Materials, 7 (11), 916-921, (2008).

[64] A.R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. Saiful Islam, P. G. Bruce, *The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode $Li_{1+x}V_{1-x}O_2$*, Nature Materials, 10 (3), 223-229, (2011).

[65] Cours du silicium (masse), Les Échos investir (2018), [Online], Disponible: https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-silicone-masse,wmpcb,sil,sil,opid.html [Consulté : 24-09-2018].

[66] T. Helmenstine (2018), Scientific Notes, [Online], Disponible: https://sciencenotes.org/abundance-of-elements-in-earths-crust-periodic-table-and-list/ [Consulté : 27-08-2018].

[67] C. J. Wen & R. J. Huggins, *Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system*, Journal of Solid State Chemistry, 37 (3), 271-279, (1981).

[68] H. Okamoto, *Li-Si (Lithium-Silicon)*, Journal of Phase and Equilibria and Diffusion, 30 (1), 118-119 (2009).

[69] M.N. Obrovac & L. Christensen, *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (5), A93-A96, (2004).

[70] 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).

[71] H. Wu & Y. Cui, *Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries*, Nano Today, 7 (5), 414-429 (2012).

[72] J. Li & 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).

[73] S. P. V. Nadimpalli, V. A. Sethuraman, S. Dalavi, B. Lucht, M. J. Chon, V. B. Shenoy, P. R. Guduru, *Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrode in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 215, 145-151 (2012).

[74] M.N. Obrovac & L.J. Krause, *Reversible cycling of crystalline silicon powder*, Journal of Electrochemical Society, 154 (2), A103-A108 (2007).

[75] L. Luo, J. Wu, J. Luo, J. Huang, V. P. Dravid, *Dynamics of electrochemical lithiation/delithiation of graphene-encapsulated silicon nanoparticles studied by in situ TEM*, Scientific Reports, 4, 3863 (2014).

[76] 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. Zhang, J. Li, T. Zhu, J. Y. Hunag, *In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon*, Nature Nanotechnology, 7, 749-756 (2012).

[77] V. L. Chevrier & J. R. Dahn, *First principles studies of disordered lithiated silicon*, Journal of Electrochemical Society, 157 (4), A392-A398, (2010).

[78] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries*, Electrochimica Acta, 45 (1-2), 67-86, (1999).

[79] A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop, K. Edström, *The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes*, Electrochimica Acta, 47 (12), 1885-1898, (2002).

[80] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. E. Ely, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, *Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems*, Journal of Power Sources, 54 (1), 76-84, (1995).

[81] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging*, Journal of Power Sources, 68 (2), 311-315, (1997).

[82] S. Geniès, R. Yazami, J. Garden, J. C. Frison, *SEM and FT-IR characterization of the passivation film on lithiated mesocarbon fibers*, Synthetic Metals, 93 (2), 77-82, (1998).

[83] A. M. Andersson & K. Edström, *Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite*, Journal of Electrochemical Society, 148 (10), A1100-A1109, (2001).

[84] R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *Characterization of lithium alkyl carbonates by X-ray photoelectron spectroscopy: experimental and theoretical study,* Journal of Physical Chemisrty B, 109 (33), 15868-15875, (2005).

[85] D. Aurbach & A. Zaban, *The application of EQCM to the study of the electrochemical behavior of propylene carbonate solutions,* Journal of Electroanalytical Chemistry, 393 (1-2), 43-53, (1995).

[86] S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *Identification of Li-based electrolyte degradation products through DEI and ESI high-resolution mass spectrometry*, Journal of Electrochemical Society, 151 (8), A1202-A1209, (2004).

[87] R. Naejus, D. Lemordant, R. Coudert, P. Willmann, *Nouveau procédé de synthèse de l'hexafluorophosphate de lithium*, Journal of Fluorine Chemistry, 90 (1), 81-85, (1998).

[88] J. Zheng, H. Zheng, L. Ben, W. Lu, L. Chen, L. Chen, H. Li, *3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium ion batteries*, Physical Chemisrty Chemical Physics, 16, 13229-13238, (2014).

[89] A.V. Cresce, S. M. Russell, D. R. Baker, K. J. Gaskell, K. Xu, *In situ and quantitative characterization of solid electrolyte interphases*, Nano Letters, 14 (3), 1405-1412, (2014).

[90] V. Etacheri, O. Haik, Y.Goffer, G. A. Roberts, I.C. Stefan, R.Fasching, 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).

[91] M. Boniface, L. Quazuguel, J. Danet, D. Guyomard, P. Moreau, P. Bayle-Guillemaud, *Nanoscale chemical evolution of silicon negative electrodes characterized by low loss STEM-EELS*, Nano Letters, 16 (12), 7381–7388, (2016).

[92] J. W. Choi & D. Aurbach, *Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities,* Nature Review Materials 1, 16013, (2016).

[93] K. Zhao, M. Pharr, L. Hartle, J.J Vlassak, Z. Suo, *Fracture and debonding in lithium-ion batteries with electrodes of hollow core-shell nanostructures*, Journal of Power Sources, 218, 6-14, (2012).

[94] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. H. Huang, *Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation*, ACS Nano, 6 (2), 1522-1531 (2012).

[95] A. Tranchot, A. Etiemble, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 279, 259-266, (2015).

[96] K.Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, *Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission*, Journal of Electrochemical Society, 157 (12), A1354-A1360, (2010).

[97] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui, *In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres*. Nano Letters, 13 (2), 758–764, (2013).

[98] K. Zhao, M. Pharr, Q. Wan, W.L. Wang, E. Kaxiras, J.J. Vlassak, Z. Suo, *Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 159 (3), A238-A243 (2012).

[99] V.B. Shenoy, P. Johari, Y. Qi, *Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si phases with increasing Li concentration: a first principle study*, Journal of Power Sources, 195 (19), 6825-6830, (2010).

[100] J. Sourice, *Synthèse de nanocomposites coeur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage : Application à l'anode de batterie lithium-ion*, Laboratoires édifices nanométriques (CEA Saclay, DSM/IRAMIS) et laboratoire des composants pour batteries (CEA Grenoble, DRT/LITEN) en collaboration avec l'école doctorale Chimie de Paris Sud, 2015.

[101] A. Etiemble, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire, L. Roué, *Evolution of the 3D microstructure of a Si-based electrode of Li-ion batteries investigated by FIB/SEM tomography*, Journal of Electrochemical Society, 163 (8), A1550-A1559, (2016).

[102] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel, L. Roué, *Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behaviour of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries*, Journal of Electrochem.ical Society, 163 (6), A1020-A1026 (2016).

[103] H. Haftbaradaran & H. Gao, *Ratcheting of silicon island electrodes on substrate due to cycle intercalation*, Applied Physics Letters, 100, 21907 (2012).

[104] M. E. Spahr, *Carbon-conductive additive for lithium-ion batteries*, Lithium-Ion Batteries, Springer, 117–154, (2009).

[105] C. Reale Hernandez, A. Etiemble, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, *A facile and very effective method to enhance the mechanical strength and the cyclability of Si-based electrodes for Li-ion batteries*, Advenced Energy Materials, 8 (6), 1701787, (2017).

[106] I. A. Profatilova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini, M. Winter, *Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate*, Journal of Power Sources 222, 140-149, (2013).

[107] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, 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).

[108] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, 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).

[109] K. Schroder, J. Alvarado, T. A. Yersak, J. Li, N. Dudney, L.J. Webb, Y. S. Ming, K. J. Stevenson, *The effect of fluoroethylene carbonate as an additive on the solid electrolyte interphase on silicon lithium-ion electrodes*, Chemistry of Materials, 27 (16), 5531-554, (2015).

[110] A. Balducci, S.S. Jeong, G.T. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G.B. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, V. Khomenko, I. Cantero, I. De

Meatza, M. Holzapfel, N. Tran, *Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project)*,Journal of Power Sources,196 (22), 9719-9730, (2011).

[111] M. Moreno, E. Simonetti, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Montanino, G.-T. Kim, N. Loeffler, S. Passerini, *Ionic liquid electrolytes for safer lithium batteries I. Investigation around optimal formulation*, Journal of Electrochemical Society, 164 (1), A6026-A6031, (2017).

[112] 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, S. Lee, *Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries*, Nature Communications, 6, 6230, (2015).

[113] T. Song, J. Xia, J. Lee, D. H. Lee, M. Kwon, J. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K. Hwang, J. A. Rogers, U. Paik, *Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries*, Nano Letters, 10 (5), 17010-1716, (2010).

[114] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, Nature Nanotechnology, 3 (1), 31-35, (2008).

[115] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control*, Nature Nanotechnology 7, 310-315, (2012).

[116] M. Maeda, K. Imamura, T. Matsumoto, H. Kobayashi, *Fabrication of Si nanoparticles from Si swarf and application to solar cells*, Applied Surface Science, 312, 39-42, (2014).

[117] N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui, *Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes*, Scientific Reports 3, 1919, (2013).

[118] Z. Favors, W. Wang, H.H. Bay, Z. Mutlu, K. Ahmed, C. Liu, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Scalable synthesis of nano-silicon form beach sand for long cycle life Li-ion batteries*, Scientific Reports 4, 5623, (2014).

[119] Y. Yao, M.T. McDowell, I. Ryu, N. Liu, W.D. Nix, Y. Cui, *Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life* , Nano Letters, 11 (7), 2949-2954, (2011).

[120] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M.T. McDowell, Z. Bao, Y. Cui, *Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conductive hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles*, Nature Communications, 4, 1943, (2013).

[121] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, 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).

[122] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Very high surface capacity observed using Si negative electrodes embedded in copper foam as 3D current collectors*, Advanced Energy Materials, 4 (8), 1301718, (2014).

[123] B. Y. Yu, L. Gu, C. Zhu, S. Tsukimoto, P.A van Aken, J. Maier, *Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon*, Advanced Materials, 22 (20), 2247-2250, (2010).

[124] X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M.J. Sailor, J. Zhang, J. Liu, *Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes*, Nature Communications, 5, 4105, (2014).

[125] T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato, *Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process*, Nano Letters, 14 (8), 4505–4510, (2014).

[126] S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, 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).

[127] C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider, 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).

[128] J. S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J. M. Tarascon, D. Larcher, *Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries*, Chemistry of Materials, 22 (3), 1229-1241, (2010).

[129] 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).

[130] J. Li, R. B. Lewis, 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).

[131] AM. Saillenfait, F. Gallissot, J.P. Sabaté , *Developmental toxic effects of N-ethyl-2-pyrrolidone administered orally to rats*. Journal of Applied Toxicology 27 (5), 491–497, (2007).

[132] C.H. Lan, C.Y. Peng, T.S. Lin, *Acute aquatic toxicity of N-methyl-2-pyrrolidinone to Daphnia magna*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 73 (2), 392–397, (2004).

[133] M. Zackrisson, L. Avellan, J. Orlenius, *Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles-critical issues*, Journal of Cleaner Production, 18 (15), 1519-1529, (2010).

[134] M.C. MacManus, *Environmental consequences of the use of batteries in low carbon systems: the impact of battery production*, Applied Energy, 93, 288-295, (2012).

[135] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes*, Electrochimica Acta, 258, 453-466, (2017).

[136] N. M. Antonova, *The mechanical properties of a composite coating with a polymer matrix based on sodium carboxymethylcellulose and aluminum powder*, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 50 (4), 419-423, (2009).

[137] X.-D. Fan, Y.-L. Hsieh, J. M. Krochta, 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).

[138] Z. H. Liu, P. Maréchal, R. Jérôme, *Blends of poly(vinylidene fluoride) with polyamide 6: interfacial adhesion, morphology and mechanical properties*, Polymer, 39 (10), 1779-1785, (1998).

[139] W.R. Liu, M. Yang, H. Wu, S.M. Chiao, N. 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).

[140] S. Komada, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno, *Study on polymer binders for high-capacities SiO negative electrodes of Li-ion batteries*, Journal of Physical Chemisrty C, 115 (27), 13487-13495, (2011).

[141] Z. Zhang, T. Zeng, C. Qu, H. Lu, M. Jia, Y. Lai, J. Li, *Cycle performance improvement of $LiFePO_4$ cathode with polyacrilic acid as binder*, Electrochimica Acta, 80, 440-444, (2012).

[142] Z. Chen, L. Christensen, J. R. Dahn, *Comparison of PVDF and PVDF-TFE-P as binders for electrode materials showing large volume changes in lithium-ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 150 (8), A1073-A1078, (2003).

[143] G. Ponchel, F. Touchard, D. Duchêne, N.A. Peppas, *Bioadhesive analysis of controlled release systems. Fracture and interpenetration analysis in poly(acrylic acid)-containing systems*, Journal of Controlled Release, 5, 129-141, (1987).

[144] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, 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).

[145] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, J. Cho, *A Highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries*, Angewandte Chemie, 124 (35), 8762-8767, (2012).

[146] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life*, Electrochemical Solid-State Letters, 12 (11), A215-A218, (2009).

[147] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, 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).

[148] C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao, *Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries*, Nature Chemistry, 5 (12), 1042-1048, (2013).

[149] M.T. Jeena, J.-I Lee, S.H. Kim, C. Kim, J.-Y. Kim, S. Park, J.-H. Ryu, *Multifunctional Molecular Design as an Efficient Polymeric Binder for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries*, ACS Applied Material Interfaces, 6, 18001–18007 (2014).

[150] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*, Electrochimica Acta, 215, 246-288, (2016).

[151] Matweb, Material Property Data, [Online], Disponible: http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=7ccdb40c6318412eb847b97a27876491[Consulté: 28-08-2018].

[152] Nanografi, Company website, [Online], Disponible: https://nanografi.com/carbon-nanotubes/cooh-functionalized-short-single-walled-carbon-nano-tubes-purity-92/[Consulté: 28-08-2018].

[153] W. Haselrieder, B. Westphal, H. Bockholt, A. Diener, S. Höft, A. Kwade, *Measuring the coating adhesion strength of electrodes for lithium-ion batteries*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 60, 1–8, (2015).

[154] T. Schott, J. L. Gómez-Cámer, P. Novák, S. Trabesinger, *Relationship between the properties and cycle life of Si/C composites as performance-enhancing additives to graphite electrodes for Li-ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 164 (2), A190–A203, (2017).

[155] B. P. N. Nguyen, N. A. Kumar, J. Gaubicher, F. Duclairoir, T. Brousse, O. Crosnier, L. Dubois, G. Bidan, D. Guyomard, B. Lestriez, *Nanosilicon-based thick negative composite electrodes for lithium batteries with graphene as conductive additive*, Advanced Energy Materials, 3 (10), 1351–1357, (2013).

[156] B. Lestriez, S. Desaever, J. Danet, P. Moreau, D. Plée, D. Guyomard, *Hierarchical and resilient conductive network of bridged carbon nanotubes and nanofibers for high energy Si negative electrodes*, Electrochemical Solid-State Letters, 12 (4), A76–A80, (2009).

[157] S. Ahn, Y. Kim, K. J. Kim, T. H. Kim, H.Lee, M. H Kim, *Development of high capacity, high rate lithium ion batteries utilizing metal fiber conductive additives*, Journal of Power Sources, 81-82, 896-901 (1999).

[158] G.A Roberts, E.J Cairns, J.A Reimer, *Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 110 (2), 424-429, (2002).

[159] T. D. Hatchard,M.N. Obrovac, J.R. Dahn, *A comparison of the reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn binary systems with L_3i*, Journal of Electrochemical Society, 153 (2), A282-A287, (2006).

[160] J. Wolfenstine, *$CaSi_2$ as an anode for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 124 (1), 241-245, (2003).

[161] V. L. Chevrier, L. Liu, D.B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L.J. Krausse, L.D. Jensen, E. Figgemeier, K.W. Ebermann, *Evaluating Si-based materials for Li-ion batteries in commercially relevant negative electrodes*, Journal of Electrochemical Society, 161 (5), A783-A791, (2014).

[162] A. M. Wilson & J.R. Dahn, *Lithium insertion in carbons containing nanodispersed silicon*, Journal of Electrochemical Society, 142 (2), 326-332, (1995).

[163] A. M. Wilson, B. M. Way, J.R. Dahn, *Nanodispersed silicon in pregraphitic carbons*, Journal of Applied Physics, 77, 2363, (1998).

[164] W. Xing, A. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J.R. Dahn, *Pyrolyzed polysiloxanes for use as anode materials in lithium-ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 144 (7), 2410-2416, (1997).

[165] J. Yang, B.F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J.Y. Xie, Z.S. Wen, *Si/C composites for high capacity lithium storage materials*, Electrochemical Solid-State Letters, 6 (8), A154-A156, (2003).

[166] I. Kim, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, *Si–SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling*, Journal of Power Sources, 130 (1-2), 275-280, (2004).

[167] S.-W. Song, K. A. Striebel, R. P. Reade, G. A. Roberts, E. J. Cairns, *Electrochemical studies of nanoncrystalline Mg_2Si thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition*, Journal of Electrochemical Society, 150 (1), A121-A127, (2003).

[168] A. Timmons, A. D. W. Todd, S. D. Mead, G. H. Carey, R. J. Sanderson, R. E. Mar, J. R. Dahn, *Studies of $Si_{1-x}C_x$ electrode materials prepared by high-energy mechanical milling and combinatorial sputter deposition*, Journal of Electrochemical Society, 154 (9), A865-A874, (2007).

[169] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, *A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery anodes*, Nano Letters, 12 (6), 3315–3321, (2012).

[170] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach*, Nature Materials, 9, 353-358, (2010).

[171] M. Ko, S. Chae, J. Ma, N. Kim, H. Lee, Y. Cui, J. Cho, *Scalable synthesis of silicon-nanolayer-embedded-graphite for high-energy lithium-ion batteries*, Nature Energy 1, 16113, (2016).

[172] Y. Li, K. Yan, H. Lee, N. Liu, Y. Cui, *Growth of conformal graphene cages on micrometer-sized silicon particles as stable battery anode*, Nature Energy 1, 15029, (2016).

[173] M.V. Shelke, H. Gullapalli, K. Kalaga, M.F. Rodrigues, R.R. Devarapalli, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Facile synthesis of 3D anode assembly with Si nanoparticles sealed in highly pure few layer graphene deposited on porous current collector for long life Li-ion battery*, Advanced Materials Interfaces, 4 (10), 1601043, (2016).

[174] M. Marinaro, M. Weinberger, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Toward pre-lithiatied high areal capacity silicon anodes for Lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 206, 99-107, (2016).

[175] K. Eom, T. Joshi, A. Bordes, I. Do, T. F. Fuller, *The design of a Li-ion full cell battery using a nano silicon and nano multi-layer graphene composite anode*, Journal of Power Sources, 249, 118-124, (2014).

[176] M. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Silicon Nanotube Battery Anodes*, Nano Letters, 9 (11), 3844-3847, (2009).

[177] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *New nanostructured Li_2S/silicon rechargeable battery with high specific energy*, Nano Letters, 10 (4), 1486-1491, (2010).

[178] L. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, *Crystalline-amorphous core−shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes*, Nano Letters, 9 (1), 491-495, (2009).

[179] Y. Zhou, C.Wu, H. Zhang, X. Wu, Z. Fu, *Electrochemical reactivity of Co–Li_2S nanocomposite for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 52 (9), 3130-3136, (2007).

[180] M. N. Obrovac& J. R. Dahn, *Electrochemically Active Lithia/Metal and Lithium Sulfide/Metal Composites*, Electrochemical Solid State Letters, 5 (4), A70–A73, (2002).

[181] A. Krause, S. Dörfler, M. Piwko, F. M. Wisser, T. Jaumann, E. Ahrens, L. Giebeler, H. Althues, S. Schädlich, J. Grothe, A. Jeffery, M. Grube, J. Brückner, J. Martin, J. Eckert, T. Mikolajick, W. M. Weber, High area capacity lithium-sulfur full-cell battery with prelitiathed silicon nanowire-carbon anodes for long cycling stability, Scientific Reports, 6, 27982, (2016).

[182] S. Malmgren, K. Ciosek, R. Lindbald, S. Plogmaker, J. Kühn, H. Rensmo, K. Edström, M. Hahlin, *Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI*, Electrochimica Acta, 105, 89-91, (2013).

[183] B. Yang, Y.-P. He, J. Irsa, C.A. Lundgren, J.B. Ratchford, Y.-P. Zhao, *Effects of composition-dependent modulus, finite concentration and boundary constraint on Li-ion diffusion and stresses in a bilayer Cu-coated Si nano-anode*,Journal of Power Sources, 204**,** 168-176, (2012).

[184] S. J. Cooper, D.S. Eastwood, J. Gelb, G. Damblanc, D.J.L. Brett, P.J. Withers, P.D. Lee, A.J. Marquis, N.P Brandon, P.R. Shearing, *Image based modeling of microstructural heterogeneity in $LiFePO_4$ electrodes for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 247, 1033-1039, (2014).

[185] C. L. Cobb, & M. Blanco, *Modeling mass and density distribution effects on the performance of co-extruded electrodes for high energy density lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 249, 357-366, (2014).

[186] Y. K. Chen-Wiegart, R. DeMike, C. Erdonmez, K. Thorton, S.A. Barnett, J. Wang, *Tortuosity characterization of 3D microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials*, Journal of Power Sources, 249**,** 349-356, (2014).

[187] M. Ebner, D. Chung, R.E. García, V. Wood, *Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes*. Advanced Energy Materials, 4 (5)**,** 1301278, (2014).

[188] G. M. Goldin, A. M. Colclasure, A. H. Wiedemann, R. J. Kee, *Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models*, Electrochimica Acta, 64, 118-129, (2012).

[189] T. Hutzenlaub, S. Thiele, N. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle, C. Walchshofer, *Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a $LiCoO_2$ cathode*, Electrochimica Acta, 115**,** 131-139, (2014).

[190] J. R. Wilson, J. S. Cronin, S. A. Barnett, S. J. Harris, *Measurement of three-dimensional microstructure in a $LiCoO_2$ positive electrode*, Journal of Power Sources, 196 (7), 3443-3447, (2011).

[191] E. Maire & P.J. Withers, *Quantitative X-ray tomography*, International Materials Review, 59 (1), 1-43, (2014).

[192] P. Pietsch & V. Wood, *X-ray tomography for lithium ion battery research: A practical guide*, Annual Review of Materials Research, 47, 451–479, (2017).

[193] C. Thierry, *Tomographie à rayons X- Principes physiques et mathématiques*, Techniques de l'ingénieur, P950, (2013).

[194] J.-Y. Buffiere, E. Maire, J. Adrien, J.-P. Masse, E. Boller, *In situ experiment with X-ray tomography: An attractive tool for experimental mechanics*, Experimental Mechanics, 50 (3), 289-305, (2010).

[195] Y. Wu, S. Saxena, Y.Xing, Y. Wang, C. Li, W.K.C. Yung, M. Pecht, *Analysis of Manufacturing-Induced Defects and Structural Deformations in Lithium-Ion Batteries Using Computed Tomography*, Energies, 11 (4), 925 (2018).

[196] J.F. Barrett, N. Keat, *Artifacts in CT: Recognition and avoidance*, Radiographics, 24, 1679–1691, (2004).

[197] J.-Y. Buffiere & E. Maire *Imagerie 3D en mécanique des matériaux*, Traité MIM, série Matériaux Lavoisier, (2014).

[198] A. C. Kak & M. Slaney *Principles of computerized tomographic imaging*. IEEE press, (1988).

[199] J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, *Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z= 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest*. National Institut of Standards and Technology-PL, Gaithersburg, MD (United States). Ionizing Radiation Division, (1995).

[200] L. De Chiffre, S. Carmignato, J.-P. Kruth, R. Schmitt, A. Weckenmann, *Industrial applications of computed tomography*, CIRP Annals, 63 (2), 655–677, (2014).

[201] P. Raimondi, *ESRF-EBS: The Extremely Brilliant Source Project*, Synchrotron Radiation News, 29 (6), 8-15 (2016).

[202] U. Bonse, & F. Busch, *X-ray computed microtomography (*CT) using synchrotron radiation (SR).* Progress in Biophysics and Molecular. Biology, 65 (1-2), 133-169, (1996).

[203] M.S. Longair, *High Energy Astrophysics*, (2nd edition), 1, 64 (1992).

[204] Synchrotron Soleil, [Online] Disponible : https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/recherche [Consulté : 28-08-2018]

[205] T. Ishikawa *et al. A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-angström region*, Nature Photonics, 6, 540-544, (2012).

[206] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, *Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation X rays*. Applied Physics Letters 75 (19), 2912, (1999).

[207] G. Martinez-Criado, J. Villanova, R. Tucoulou, D. Salomon, J.-P. Suuronen, S. Labouré, C. Guilloud, V. Valls, R. Barrett, E. Gagliardini, Y. Dabin, R. Baker, S. Bohic, C. Cohen, J. Morse, *ID16B: a hard X-ray nanoprobe beamline at the ESRF for nano-analysis*, Journal of Synchrotron Radiation, 23, 344–352, (2016).

[208] P. Cloetens, *Contribution to phase contrast imaging, reconstruction and tomography with hard synchrotron radiation: principles, implementation and applications*. Thèse de doctorat, PhD thesis, VUB (Faculteit Toegepaste Wetenschappen, Vakgroep Natuurkunde en Fotonica), (1999).

[209] J.-Y. Buffiere, E. Ferrie, H. Proudhon, W. Ludwig, *Three-dimensional visualisation of fatigue cracks in metals using high resolution synchrotron X-ray micro-tomography*. Materials Science and Technology, 22 (9), 1019–1024, (2006).

[210] A. Momose, *Recent advances in X-ray phase imaging*. Japanese Journal of Applied Physics, 44 (9A), 6355, (2005).

[211] D. Paganin, S. C. Mayo, T. E. Gureyev, P. R. Miller, S. W. Wilkins, *Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object*, Journal of Microscopy, 206, 33-40 (2002).

[212] T. Weitkamp, D. Haas, D. Wegrzynek, A. Rack, *ANKAphase: software for single-distance phase retrieval from inline X-ray phase contrast radiographs*. Journal of Synchrotron Radiation, 18 (4), 617–629, (2011).

[213] E. Pfeiffer, C. Kottler, O. Bunk, C. David, *Hard X-ray phase tomography with low-brillance sources*, Physical Review Letters, 98, 108105, (2007).

[214] J. Hsieh, *Computed tomography: principles, design, artifacts, and recent advances*. SPIE Bellingham, WA, (2009).

[215] L.G.C. Santos & Y. Kawano, *Degradation of polyacrylonitrile by X-ray radiation*, Polymer Degradation and Stability, 44 (1), 27-32, (1994).

[216] M.E. Eldib, M. Hegazy, Y. J. Mun, M. H. Cho, M. H. Cho, S. Y. Lee, *A ring artifact correction method: validation by micro-CT imaging with flat-panel detectors and a 2D photon-counting detector*, Sensors, 17 (2), 269, (2017).

[217] J. Fehrenbach, P. Weiss, C. Lorenzo, *Variational algorithms to remove stationary noise: applications to microscopy imaging*, IEEE Transactions on Image Processing, 21 (10), 4420, (2012).

[218] A.Faridani, E. L. Ritman, K. T. Smith, *Local Tomography*, SIAM Journal of Applied Mathematics, 52 (2), 459-484, (1992).

[219] P. Paleo & A. Mirone, *Efficient implementation of a local tomography reconstruction algorithm*, Advanced Structural and Chemical Imaging, 3:5, (2017).

[220] S.H. Lau, K.S. Chiu, F. Garzon, H. Chang, A. Tkachuk, M. Feser, W. Yun, *Non invasive, multiscale 3D X-Ray characterization of porous functional composites and membranes, with resolution from mm to sub 50 nm*, Journal of Physics, 152, 12059, (2009).

[221] J. Villanova, P. Cloetens, H. Suhonen, J. Laurencin. F. Usseglio-Viretta, E. Lay, G. Delette, P. Bleut, D. Jauffrès, D. Roussel, A.Z. Lichtner, C.L. Martin, *Multi-scale 3D imaging of absorbing porous materials for solid oxide fuel cells*, Journal of Material Science, 49 (16), 5626-5634, (2014).

[222] T. Mukaide, S. Mogi, J. Yamamoto, A. Morita, S. Koji, K. Takada, K. Uesugi, K. Kajiwara, T. Noma, *In situ observation of water distribution and behaviour in a polymer electrolyte fuel cell by synchrotron X-ray imaging*, Journal of Synchrotron Radiation, 15, 329-334, (2008).

[223] I. Manke, C. Hartning, M. Grünerbel, W. Lehnert, *Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography*, Applied Physics Letters, 90 (17), 174105, (2007).

[224] H. Ostadi, P. Rama, Y. Liu, R. Chen, X.X. Zhang, K. Jiang, *3D reconstruction of a gas diffusion layer and a microporous layer*, Journal of Membrane Science, 351 (1-2), 69-74, (2010).

[225] W. K. Epting, J. Gelb, S. Litster, *Resolving the three-dimensional microstructure of polymer electrolyte fuel cell electrodes using nanometer-scale X-ray computed tomography*, Advanced Functional. Materials, 22 (3), 555, (2012).

[226] A. Haibel, I. Manke, A. Melzer, J. Banhart, *In situ microtomographic monitoring of discharging processes in alkaline cells*, Journal of Electrochemical Society, 157 (4), A387-A391, (2010).

[227] I. Manke, J. Banhart, *In situ investigation of the discharge of alkaline Zn–MnO2 batteries with synchrotron x-ray and neutron tomographies*, Applied Physics Letters, 90, 214102, (2007).

[228] J. B. Robinson, J. A. Darr, D. S. Eastwood, G. Hinds, P. D. Lee, P. R. Shearing, O. O. Taiwo, D.J.L. Brett, *Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge – A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach*, Journal of Power Sources, 252, 51-57, (2014).

[229] Y.K. Chen-Wiegart, Z. Liu, K. T. Faber, S. A. Barnett, J. Wang, *3D analysis of a* $LiCoO_2$*–*$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ *Li-ion battery positive electrode using x-ray nano-tomography*, Electrochemistry Communications, 28, 127-130, (2013).

[230] D.S. Eastwood, V. Yufit, J. Gelb, A. Gu, R.S. Bradley, S.J. Harris, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, P.D. Lee, P.J. Withers, P.R. Shearing, *Lithiation-Induced Dilation Mapping in a Lithium-Ion Battery Electrode by 3D X-Ray Microscopy and Digital Volume Correlation*, Advanced Energy Materials, 4 (4), 1300506, (2013).

[231] P.R. Shearing, N.P. Brandon, J. Gelb, R. Bradley, P.J. Withers, A.J. Marquis, S. Cooper, S.J. Harris, *Multi Length Scale Microstructural Investigations of a Commercially Available Li-Ion Battery Electrode*, Journal of Electrochemical Society, 159 (7), A1023-A1027, (2012).

[232] S. A. Channagiri, S.C. Nagpure, S.S. Babu, G. J. Noble, R. T. Hart, *Porosity and phase fraction evolution with aging in lithium iron phosphate battery cathodes*,Journal of Power Sources, 243 ,750-757, (2013).

[233] D.S. Eastwood, R.S. Bradley, F. Tariq, S.J. Cooper, O.O. Taiwo, J. Gelb, A. Merkle, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, P.J. Withers, P.D. Lee, P.R. Shearing, *The application of phase contrast X-ray techniques for imaging Li-ion battery electrodes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 324, 118-123, (2014).

[234] Y.K. Chen-Wiegart, P. Shearing, Q. Yuan, A. Tkachuk, J. Wang, *3D morphological evolution of Li-ion battery negative electrode LiVO2 during oxidation using X-ray nano-tomography*, Electrochemistry Communications,21, 58-61, (2012).

[235] J. Wang, Y.K. Chen-Wiegart, J. Wang, *In situ three-dimentional synchrotron X-ray nanotomography of the (de)lithitation processes in Tin anodes*, Angewandte Chemie, 53 (17), 4460-4464, (2014).

[236] J.N. Weker, N. Liu, S. Misra, J.C. Andrews, Y Cui, M.F. Toney, *In Situ nanotomography and operando transmission X-ray microscopy of micron-sized Ge particles*, Energy & Environmental Science, 7, 2771-2777, (2014).

[237] D. Kehrwald, P.R. Shearing, N.P. Brandon, P.K. Sinha, S.J. Harris, *Local tortuosity inhomogeneities in a lithium battery composite electrode*, Journal of Electrochemical Society, 158 (12), A1393-A1399, (2011).

[238] C. Lim, B. Yan, L. Yin, L. Zhu, *Simulation of diffusion-induced stress using reconstructed electrodes particle structures generated by micro/nano-CT*, Electrochimica Acta, 75, 279-289, (2012).

[239] C. Lim, B. Yan, L. Yin, L. Zhu, *Geomteric charcateristics of three dimensional reconstructed anode electrodes of lithium ion batteries*, Energies, 7 (4), 2558-2572, (2014).

[240] Z. Liu, J. S.Cronin, Y.K. Chen-Wiegart, J. R. Wilson, K. J. Yakal-Kremski, J. Wang, K. T. Faber, S. A. Barnett,, *Three-dimensional morphological measurements of $LiCoO_2$-$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ lithium-ion battery cathodes*, Journal of Power Sources, 227, 267-274 (2013).

[241] B. Yan, C. Lim, L. Yin, L. Zhu, *Three dimensional simulation of galvanostatic discharge of $LiCoO_2$ cathode based on X-ray nano-CT images*, Journal of of Electrochemical Society, 159 (10), A1604-A1614, (2012).

[242] S. Chao, Y. Yen, Y. Song, Y. Chen, H. Wu, N. Wu, *A study on the interior microstructures of working Sn particle electrode of Li-ion batteries by in situ X-ray transmission microscopy*, Electrochemistry Communications, 12 (2), 234-237, (2010).

[243] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, *Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, 269, 334-343, (2014).

[244] F. Tariq, V. Yufit, D.S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freddman, G. Offer, E. Peled, P.D. Lee, D. Golodnitsky, 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).

[245] J. Wang, C. Eng, Y.K. Chen-Wiegart, J. Wang, *Probing three-dimensional sodiation–desodiation equilibrium in sodium-ion batteries by in situ hard X-ray nanotomography*, Nature Communications, 6, 7496, (2015).

[246] L. Zielke, C. Barchasz, S. Wallus, F. Alloin, J.-C. Leprêtre, A. Spetti, V. Schmidt, A. Hilger, I. Manke, J. Banhart, R. Zengerle, S. Thiele, *Degradation of Li/S battery electrodes on 3D current collectors studied using X-ray phase contrast tomography*, Scientific Reports 5, 10921, (2015).

[247] L. Zielke, F. Sun, H. Markötter, A. Hilger, R. Moroni, R. Zengerle, S. Thiele, J. Banhart, I. Manke, *Synchrotron X-ray tomographic study of a silicon electrode before and after discharge and the effect of cavities on particle fracturing*, Chem. Electro. Chem., 3 (7), 1170–1177, (2016).

[248] C. Zhao, T. Wada, V. De Andrade, D. Gürsoy, H. Kato, Y.K. Chen-Wiegart, *Imaging of 3D morphological evolution of nanoporous silicon anode in lithium ion battery by X-ray nano-tomography*, Nano Energy, 52, 381-390, (2018).

[249] J.M. Paz-Garcia, O.O. Taiwo, E. Tudisco, D.P. Finegan, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, S.A. Hall, *4D analysis of the microstructural evolution of Si-based electrodes during lithiation: Time-lapse X-ray imaging and digital volume correlation*, Journal of Power Sources, 320, 196-203, (2016).

[250] F. R. Brushett, L. Trahey, X. Xiao, J. T. Vaughey, *Full-Field Synchrotron Tomography of Nongraphitic Foam and Laminate Anodes for Lithium-Ion Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (6), 4524-4534, (2014).

[251] F. Sun, H. Markötter, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *Three-dimensional visualization of gas evolution and channel formation inside a lithium-ion battery*, ACS Applied Materials Interfaces, 8 (11), 7156-7164, (2016).

[252] J. Yang, N. Solomatin, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *In Situ spectro-electrochemical insight revealing distinctive silicon anode solid electrolyte interphase formation in a lithium–ion battery*, ChemistrySelect, 1 (3), 572-576, (2016).

[253] M. Holzapfel, H. Buqa, L.J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F.M. Petrat, *Nano silicon for lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 52 (3), 973-978, (2006).

[254] F. Sun, H. Markötter, K. Dong, I. Manke, A. Hilger, N. Kardjilov, J. Banhart, *Investigation of failure mechanisms in silicon based half cells during the first cycle by micro X-ray tomography and radiography*, Journal of Power Sources, 321, 174–184, (2016).

[255] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller, V. Wood, *Combining operando synchrotron X-ray tomographic microscopy and scanning X-ray diffraction to study lithium ion batteries*, Scientific Reports, 6, 27994, (2016).

[256] O. O. Taiwo, J. M. Paz-García, S.A. Hall, T. M.M. Heenan, D.P. Finegan, R. Mokso, P. Villanueva-Pérez, A. Patera, D.J.L. Brett, P. R. Shearing, *Microstructural degradation of silicon electrodes during lithiation observed via operando X-ray tomographic imaging,* Journal of Power Sources, 342, 904-912, (2017).

[257] O. O. Taiwo, D.S. Eastwood, P.D. Lee, J.M. Paz-Garcia, S.A. Hall, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, *In-Situ examination of microstructural changes within a lithium-ion battery electrode using synchrotron X-ray microtomography*, Journal of Electrochemical Society, 69 (18), A81-A85, (2015).

[258] F. Sun, H. Markötter, I.Manke, A.Hilger, S. S. Alrwashdeh, N. Kardjilov, J. Banhart, *Complementary X-ray and neutron radiography study of the initial lithiation process in lithium-ion batteries containing silicon electrodes,*Applied Surface Science, 399, 359-366, (2017).

[259] P. Pietsch, D. Westhoff, J.Feinauer, J. Eller, F. Marone, M. Stampanoni, V. Schmidt, V. Wood, *Quantifying microstructural dynamics and electrochemical activity of graphite and silicon-graphite lithium ion battery anodes*, Nature Communications, 7, 12909, (2016).

[260] F. Sun., L. Zielke, H. Markötter, A. Hilger, D. Zhou, R. Moroni, R. Zengerle, S. Thiele, J. Banhart, I. Manke, *Morphological Evolution of Electrochemically Plated/Stripped Lithium Microstructures Investigated by Synchrotron X-ray Phase Contrast Tomography,* ACS Nano 10 (8), 7990-7997, (2016).

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I. Préparation de l'électrode composite

Les électrodes étudiées sont basées sur une formulation d'électrode de type composite, incluant le matériau actif, le liant polymère et l'additif conducteur. Ces différents matériaux sont mélangés ensemble dans une solution afin de créer une encre qui sera enduite sur un collecteur de courant. La caractérisation de ces différents constituants et le procédé de fabrication des électrodes composites sont décrits précisément ci-après.

I.1 Caractérisation des matériaux

I.1.1 Matériaux actifs

Le matériau actif dans le cas présent est le silicium, qui a été utilisé sous différentes formes. Le silicium le plus utilisé dans l'étude a été obtenu par broyage mécanique d'une poudre de Si commerciale (99,999%, 20 mesh ~ 840 µm, Materion) sous atmosphère d'argon pendant 20 heures en utilisant un broyeur SPEX 8000 avec un ratio massique billes-poudre de 5:1. La poudre de silicium (4.5 g) est introduite avec 3 billes d'acier inoxydable (une de diamètre 14.3 mm et deux de diamètre 11.1 mm) dans un creuset en acier inoxydable (55 mL). Ce procédé de broyage mécanique à haute énergie permet de former des agglomérats de taille micrométrique composés de particules sub-micrométriques plus ou moins soudées les unes aux autres qui résultent des phénomènes répétés de fracturation/soudure à froid des particules de Si lors du broyage. Il a été observé par M. Gauthier *et al.* que ce procédé améliore grandement les performances en cyclage des électrodes de Si, en particulier grâce à la structure nanocristallin-amorphe de la poudre de matériau actif **[1]**. De plus ce procédé de broyage à haute énergie permet l'obtention à faible coût d'une poudre de silicium se comportant de façon similaire à un nano-Si commercialement disponible, et présente l'avantage d'avoir une certaine adaptbilité de mise en œuvre (choix des poudres de départ, quantité produite, etc.). A partir de mesures réalisées en diffraction RX, la taille des cristallites et le taux de micro-contraintes au sein des particules est estimé à l'aide de l'équation de Scherrer-Wilson **[2]** :

$$\frac{\beta^2}{tan^2(\theta)} = \frac{\lambda\beta}{Dtan(\theta)sin(\theta)} + 16\varepsilon^2$$

où D est la taille de cristallite, ε le taux de micro-contraintes, β la largeur à mi-hauteur et θ l'angle de Bragg. La longueur d'onde utilisée pour ces mesures est la longueur $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,15406 nm) et les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure II.1.a, avec en noir la poudre avant broyage mécanique et en bleu celle après broyage. Les résultats de quantification après soustraction de la contribution de l'instrument ($\Delta 2\theta$~0,02°), sont reportés dans le tableau II.1 ci-après. À noter qu'aucune trace de contamination provenant du creuset en acier inoxydable n'est observée sur le spectre de diffraction de la figure II.1.a. (confirmé par analyse EDX).

Poudre de silicium	*Taille de cristallite (nm)*	*Micro-contraintes (%)*
20h broyage mécanique	15±1	0,11
Etat initial (20 mesh)	40±1	0,015

Tableau II.1: Paramètres structuraux issus des analyses XRD

Figure II.1: (a) Diffractogrammes (Cu $K_{\alpha 1}$ λ=0,15406 nm) de la poudre à l'état initial (en noir) et après 20h de broyage mécanique (en bleu); et (b) leur spectres respectifs par spectroscopie Raman

Les données obtenues par spectroscopie Raman (cf. Fig. II.1.b) permettent de rendre compte plus facilement du fait qu'une amorphisation partielle du silicium a lieu pendant l'étape de broyage mécanique à haute énergie. En effet, seul un pic est discernable pour la poudre initiale aux alentours de 520 cm^{-1} indiquant un taux de cristallinité de 100%. Alors que dans le cas de la poudre obtenue après broyage mécanique deux pics sont observables, le premier à 520 cm^{-1} représentatif de la phase cristalline et l'autre plus large aux alentours de 470 cm^{-1} pour la phase amorphe **[3]**. En faisant le rapport de l'aire de ces deux pics corrigé d'un facteur de 0,85 pour prendre en compte la différence de section efficace entre la phase amorphe et la phase cristalline **[4]**, un taux d'amorphisation après broyage est estimé aux alentours de 63%. Cette amorphisation provient de différents phénomènes de dislocations, défauts d'empilement ou macle apparaissant durant le broyage à haute énergie **[5]**.

I.1.2 Additif conducteur

Au niveau de l'optimisation du réseau conducteur percolant, deux additifs conducteurs différents ont été testés. Le premier est une poudre de noir de carbone communément utilisée dans la formulation d'électrodes composites. Le grade Super P de chez Timcal a une taille médiane de particule de ~40 nm pour une surface spécifique de 62 m^2 g^{-1} et est constitué de micro agglomérats de nanoparticules comme le montre la figure II.2.a. Le second additif utilisé est de type nanofeuillets de graphène (GnP) avec une longueur moyenne de 15 µm, une épaisseur

de 6-8 nm et une surface spécifique de 120-150 m² g^{-1} (grade M-15 de XGSciences). La structure en feuillet est clairement reconnaissable sur la figure II.2.b, mais il apparaît que plusieurs feuillets sont agglomérés suivant l'épaisseur formant des empilements de ~0.1-1 µm d'épaisseur. L'effet bénéfique sur les performances en cyclage de ce conducteur a notamment été reporté par Z. Karkar *et al.* **[6]**.

Figure II.2: Image MEB de (a) noir de carbone, (b) nanoplaquettes de carbone

I.1.3 Polymère liant

Le liant polymère utilisé est la carboxyméthylcellulose avec un degré de substitution DS de 0,7 et une masse molaire de 90 000 g mol^{-1} de chez Sigma Aldrich (cf. Fig. II.3). Ce liant a été choisi de par sa compatibilité avec l'eau et les bonnes caractéristiques obtenues en cyclage **[7]**.

Figure II.3: Formule développée de la carboxyméthylcellulose

I.1.4 Collecteur de courant en papier carbone 3D

Un papier de carbone de type membrane à diffusion de gaz pour pile à combustible a été utilisé en guise de collecteur de courant à la place d'un simple feuillet de cuivre. Le papier carbone EP40 (AvCarb, Fuel Cell Store) est constitué de fibres de carbone non tissées et interconnectées collées par un liant contenant des particules micrométriques de carbone comme montré sur la figure II.4. Sa structure est hautement poreuse et une caractérisation précise a été entreprise grâce notamment à des mesures gravimétriques et en tomographie RX, comparées aux données du fabricant (cf. tableau II.2). Les mesures en tomographie RX ont été menées sur le tomographe Vtomex (GE systèmes) et les tomogrammes de l'échantillon ont été reconstruits avec une taille isotrope de voxel de 2 µm. Les valeurs de porosité sont estimées à partir de la densité du graphite d_C = 2,46 g cm^{-3}.

Figure II.4: (a) Image MEB du papier carbone EP40 et (b) zoom de l'image (a)

	Epaisseur moyenne (µm)	Masse surfacique (mg cm^{-2})	Densité (g cm^{-3})	Porosité (%)
Données AvCarb	200	4	0,2	91
Balance & micromètre	163 (±2)	3,37(±0,05)	0,21	90
XRCT	144	5,76	0,4	81,8

Tableau II.2: Paramètres structuraux du papier carbone EP40

Les valeurs obtenues pour l'épaisseur et la porosité sont estimées à partir des mesures en tomographie RX et la densité et masse surfacique à partir des mesures gravimétriques et par mesure au pied à coulisse. Ces valeurs calculées sont en accord avec les travaux menés par un autre groupe sur le même type de papier **[8]**. Une légère diminution de ces paramètres est observée par rapport aux données constructeur. Elle peut provenir du fait que l'échantillon est d'une taille assez petite, représentative des dimensions du collecteur de courant, ne prenant pas en compte les hétérogénéités mesurables sur de plus larges échantillons d'EP40.

Une étude plus poussée, portant sur les fibres de carbone en tant que telles, permet d'analyser la distribution de taille, qui est monomodale avec une taille médiane de ~8 µm (cf. Fig. II.5.a). En comparaison, une valeur mesurée sur les images MEB de ~10 µm est en accord avec ce résultat (cf. Fig. II.4.b). La distribution de taille de pores (cf. Fig. II.5.b) est aussi monomodale avec une valeur médiane de 36 µm et 80% des pores ont une taille en dessous de 64 µm, et une très forte connectivité proche de 100% indiquant une très faible proportion de pores fermés dans le papier carbone. La porosité dans le plan (cf. Fig. II.5.c) évalué par traitement d'image, apparaît homogène et de valeur moyenne 87%. A l'inverse la porosité dans l'épaisseur (cf. Fig. II.5.d) présente une faible hausse localisée vers le centre de l'échantillon, indiquant une structure en double feuillet, avec une valeur moyenne de 76%. Au total cela permet d'estimer une valeur de porosité de 82%. Des mesures complémentaires de tortuosité permettent d'évaluer le ratio entre la distance réelle entre deux points et la distance la plus courte géométriquement, *i*.e. au plus le résultat est proche de 1 au plus le pore est accessible. Une carte 3D en couleur de ces valeurs est présentée en figure II.6.e et une valeur moyenne de τ~ 1,06 est mesurée confirmant le fait que le réseau de pores est facilement accessible pour imprégnation par l'encre d'électrode. De plus, au vu de la taille des pores il est possible d'affirmer que les particules de silicium peuvent accéder sans entrave à l'intérieur de la structure 3D.

Figure II.5: Distribution de taille des (a) fibres de carbone et (b) et des pores de l'EP40 ; Porosité (c) dans le plan et (d) suivant l'épaisseur ; (e) et carte 3D en couleur de la tortuosité locale du réseau poreux

I.2 De la confection de l'encre à l'enduction

I.2.1 Formulation de l'encre

Les conditions de préparation de l'encre d'électrode sont essentielles pour ses caractéristiques structurales et ses bonnes performances électrochimiques. L'encre est obtenue à partir du mélange de 200 mg de poudre, composée de 80%^{m} de silicium, 12%^{m} d'additif conducteur (noir de carbone, GnP ou VGCF) et 8%^{m} de liant polymère CMC, et mélangée dans 500 µL d'une solution aqueuse tamponnée à pH 3 avec 0,17 mol.L^{-1} d'acide citrique et 0,07 mol.L^{-1} de KOH. Comme indiqué dans l'état de l'art, le pH 3 assure la formation de liaisons covalentes entre les groupes –OH de la surface des particules de Si et –COOH de la CMC de façon à améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode et ses performances en cyclage **[7, 9]**. Après que les poudres aient été préalablement mélangées grâce à un mortier et un pilon, la poudre et la solution taponnée sont mélangées dans un creuset en nitrure de silicium et trois billes de diamètre 9,5 mm à 500 rpm pendant 1 h à l'aide d'un Fritsch Pulverisette 7. Une autre alternative, moins énergétique, consiste à utiliser un agitateur magnétique avec un barreau aimanté et 2 billes de même diamètre pendant 1 h à 500 rpm. Suite à cette étape de mélangeage les micro-agglomérats de particules de silicium sont rompus pour la plupart, résultant en une diminution de la taille médiane des particules de Si comme présenté sur la figure II.6. La courbe noire indique une dispersion monomodale avec une taille après broyage mécanique à haute énergie de 6 µm et la courbe bleue une dispersion bimodale avec une taille de 0,8 µm pour les particules obtenues après passage au Fritsch. Lors de l'agitation magnétique certains agglomérats sont conservés, permettant d'avoir une taille médiane de particules légèrement plus importante de 2,4 µm, comme le montre la courbe rouge de la figure II.6.c. Cette valeur, qui est de l'ordre de 2 fois la taille de voxel atteinte en tomographie RX, permet de suivre la lithiation de ces particules en imagerie au dépend d'une légère baisse des performances électrochimiques.

Figure II.6 : Distribution de taille de particules de Si (a) après 20 h de broyage mécanique au SPEX et soit suivi (b) de 1 h au mélangeur planétaire Fritsch ou (c) 1 h d'agitation magnétique

I.2.2 Enduction sur cuivre

A partir de cette encre, deux différents types d'électrodes sont préparées. La première consiste en une enduction de cette encre sur un collecteur de cuivre plan (~1 mm de diamètre) et épais (~1 mm d'épais). Ces collecteurs de courant sont préparés individuellement avant déposition de l'encre et sont polis afin d'avoir le maximum de planéité possible. Ce caractère plan et l'épaisseur de ~100 µm du film d'électrode permettent de limiter l'artefact de type surbrillance provenant du cuivre détaillé dans le premier chapitre. Les électrodes ne sont pas calendrées pour assurer une épaisseur suffisamment importante d'électrode au dessus du collecteur de courant. Après dépôt de l'encre, l'électrode obtenue est séchée pendant 12 h à température ambiante, puis 2 h sous vide à 100°C.

I.2.3 Imprégnation dans une structure 3D

Afin de nous affranchir de l'artefact de surbrillance à l'interface avec le cuivre, une autre configuration est choisie. Celle-ci repose sur l'utilisation du papier carbone 3D détaillé en I.1.4, qui en plus de limiter la formation d'artefacts permet de tamponner la forte expansion volumique du silicium. L'électrode composite Si/papier C est obtenu par trempage successif du papier carbone dans l'encre homogénéisée (typiquement 2 à 3 fois). A chaque trempage, l'excès d'encre en surface est enlevé à l'aide d'un papier absorbant et une courte étape de séchage de 2 min à température ambiante est appliquée. Afin d'améliorer l'imprégnation du substrat carbone relativement hydrophobe, une faible quantité d'isopropanol (~150 µL) est ajoutée dans l'encre. En effet, lorsque la solution tamponnée à pH 3 est utilisée sans addition d'isopropanol les profils de matière active dans l'électrode semblent plus inhomogènes, comme le montrent les images de tomographie de la figure II.7.a, avec notamment une valeur moyenne de fraction volumique de Si de ~5%^{v} pour une déviation standard de 3% (cf. Fig. II.7.b). A l'inverse lorsque l'isopropanol est ajouté, la structure de l'électrode apparaît plus homogène (cf. Fig. II.7.c), avec une valeur moyenne de fraction volumique de Si de ~9,5%^{v} pour une déviation standard de 2%. Aussi l'électrode dans le cas de l'imprégnation sans isopropanol semble moins chargée en son centre comme le montre les profils suivant l'épaisseur des figure II.7.b et d.

Après cette étape d'imprégnation les électrodes sont séchées pendant 12 h à température ambiante et 2 h sous vide à 100°C. Dans le cas de l'enduction sur cuivre comme dans la structure de carbone 3D, la composition de l'encre après séchage est : Si 73,1 %^{m} / additif conducteur 11,0 %^{m} / CMC 7,3 %^{m} / acide citrique 7,6 %^{m} + KOH 1,0 %^{m}. Ces derniers constituants proviennent de la solution tampon dont les sels se retrouvent dans l'électrode après séchage. La structure de ces électrodes 3D après séchage est présentée sur les images MEB de la figure II.8. Il apparaît une structure poreuse de ~150 µm d'épais et un ensemble assez homogène de liant CMC, additif conducteur et particule de silicium connectés entre eux ainsi qu'aux fibres de carbone du papier EP40 (cf. Fig. II.8.b et c).

Figure II.7: Images obtenues par tomographie RX (EasyTom, RX Solutions taille de voxel 0.7 µm) de la partie supérieure, milieu et inférieure de l'électrode préparée (a) sans isopropanol (c) et avec; (b) et (d) les distributions de Si latérale et transversale au sein de l'électrode

Figure II.8: (a) Image MEB d'une électrode composite Si/C avec CMC et GnP polie par polissage ionique; (b) et (c) zoom de l'image (a)

Lorsque le papier carbone est rempli, sa porosité totale P_{tot} décroît suivant le taux de remplissage F. Cette porosité totale se décompose en deux contributions différentes, celle de la macroporosité du substrat P_{macro} et celle de la microporosité de l'encre P_{micro}. Il vient que :

$$Ptot = P_{micro} + P_{macro} = P_{coating}.F + P_{EP40} - F$$

avec F le taux de remplissage exprimé comme suit :

$$F = 100.\frac{V_{Si}}{V_{void}}$$

$$V_{void} = P_{EP40}.S.e \text{ et } V_{Si} = \frac{loading_{Si}.S}{d_{coating}.x_{Si}}$$

où $d_{coating}$ est la densité de l'encre (avec noir de carbone ~0,67 g cm^{-3}, estimée par pesée), x_{Si} la fraction massique de Si entrant dans la composition de l'électrode, *S* la surface de l'échantillon et *e* son épaisseur. Ainsi il est possible d'estimer la porosité de l'électrode à l'état initial à partir du chargement (loading) en matière active (cf. Fig. II.9.a), qui va impacter ses performances électrochimiques. Il a été observé de plus que l'épaisseur de l'électrode après montage de la cellule est réduite à ~105 µm en raison de la pression appliquée sur l'électrode lors de cette étape, ce qui a pour conséquence de modifier la porosité de l'électrode (cf. Fig. II.9.b). En effet, pour un taux de chargement en matière active (loading) de 2,65 mg $_{Si}$ cm^{-2} la densité apparente d'électrode augmente d'un facteur deux après compression (de 144 à 105 µm) pour passer de 0,32 à 0,66 g cm^{-3}, pour une porosité correspondante diminuée de 35% (de 73 à 48 %).

Figure II.9: Evolution de la porosité et du taux de remplissage calculés en fonction du loading de Si dans l'électrode pour (a) une épaisseur de 144 µm initialement et (b) après assemblage de la cellule 105 µm

L'électrode ainsi formée possède une capacité massique et surfacique théorique qu'il est possible d'évaluer, comme le montre le graphique de la figure II.10.b, à partir de la formule suivante :

$$C_{eq} = \frac{m_{Si}C_{Si}^{th} + m_{EP40}C_{EP40}}{m_{electrode}}$$

où C_{Si}^{th} est la capacité théorique du silicium (~3579 mAh g^{-1}), C_{EP40} celle du papier carbone évaluée à 225 mAh g^{-1} par cyclage électrochimique, comme représenté sur la figure II.10.a, et $m_{electrode} = \frac{m_{Si}}{x_{Si}} + m_{EP40}$ la masse totale d'électrode.

Figure II.10: (a) Capacités en charge/décharge pour le papier carbone EP40 cyclé à C/20 (soit 180 mA g^{-1} d'électrode) et (b) évolution de la capacité massique et surfacique d'électrode en fonction du loading pour une épaisseur de 105 µm

I.2.4 Procédé de maturation

Pour les électrodes déposées sur cuivre, un procédé de maturation peut être appliqué après la première étape de séchage de 12 h à l'ambiante, en stockant l'électrode sous atmosphère

humide (RH ~80%) pendant trois jours. Par la suite, l'étape de séchage de 2 h à 100°C sous vide est également appliquée. La tenue mécanique de l'électrode est accrue après cette étape, aussi bien au niveau des connexions inter-particules que son adhésion sur le collecteur de courant en cuivre **[11]**, augmentant ainsi les performances électrochimiques comme l'indique les courbes de cyclage de la figure II.11. Cet effet bénéfique de la maturation n'a pas été observé sur les électrodes enduites sur EP40 du fait de l'absence de cuivre.

Figure II.11: Évolution de la capacité normalisée d'une électrode à base de Si déposée sur un collecteur de cuivre avec l'étape de maturation de 3 jours sous 80% RH (en noir) et sans maturation(en bleu)

II. Les mesures électrochimiques

II.1 Demi-cellule

Les électrodes à base de Si sont montées en boîte à gants ([O_2] < 1 ppm and [H_2O] ~ 0 ppm) dans une cellule à 2 électrodes de type Swagelok® de diamètre 10 mm en acier inox (cf. Fig. II.12.a). Comme représenté au centre de la figure II.12, la demi-cellule électrochimique est composée de (i) l'électrode de travail à base de Si ; (ii) le séparateur GF/D en borosilicate imprégné d'électrolyte ; (iii) la contre-électrode et électrode de référence de lithium déposée sur un collecteur de cuivre (1 mm d'épais). Des connecteurs en inox sont disposés des deux côtés afin de faire le raccord avec le circuit électrique extérieur. Un ressort est aussi placé derrière le collecteur de courant en cuivre du lithium afin d'assurer un bon contact électronique tout au long du cyclage de la cellule. La pression appliquée est estimée à 6,2 N. La solution d'électrolyte utilisée est constituée de LP30, soit 1 mol L^{-1} $LiPF_6$ dans un mélange d'éthylène carbonate/diméthyle carbonate 1:1 (grade batteries, BASF), auquel est ajouté 10%^{m} de fluoroéthylène carbonate (FEC). L'étanchéité est assurée par des joints en Téflon® de chaque côté.

Figure II.12: Schémas des cellules électrochimiques en (a) inox et (b) PFA

Dans le but d'avoir des demi-cellules observables en tomographie RX, une enveloppe de polymère perfluoroalkoxy alkane (PFA) transparente aux rayons X a été choisie pour remplacer l'acier inox (cf. Fig. II.12.b). Le diamètre des cellules dans ce cas est réduit à ~5 mm (électrode de 3 mm) afin de diminuer l'atténuation aux RX causée par l'enveloppe externe de la cellule et le reste de l'électrode, et d'augmenter la qualité des images reconstruites en tomographie. En effet, les conditions de tomographie locale sont dépendantes de l'intégralité de la matière que le faisceau RX traverse et donc les cellules doivent être réduites **[12]**.

Figure II.13: Représentation schématiques des cellules utilisées pour la tomographie à très haute résolution

Dans le cas de la très haute résolution en imagerie RX, d'autres configurations de cellule de taille plus faible (1.2 mm de diamètre) ont dues être développées à partir des travaux de J. Gonzalez *et al.* **[13]** comme le montre la figure II.13. Soit l'électrode composite de Si de 1 mm de diamètre est déposée au sommet d'un fil de cuivre (cf. Fig. II.13.a), soit l'encre est directement déposée sur une pointe de cuivre préalablement taillée afin d'avoir une zone imagée réduite à ~100 µm (cf. Fig. II.13.b). Cette dernière configuration est réservée à la très haute

résolution. Les électrodes sont insérées dans un tube en Teflon® préalablement rempli d'électrolyte. L'étanchéité de la cellule est assurée en deux temps, d'abord par l'application d'un film de Téflon® de part et d'autre de la cellule et ensuite par le dépôt d'une couche de vernis BLOC JELT® anticorrosion par-dessus.

II.2 Protocole de cyclage

Les performances électrochimiques des électrodes de Si ont été évaluées à l'aide d'un cycleur Arbin BT2000. Les électrodes de Si sont chargées (délithiée) et déchargées (lithiées) galvanostatiquement entre 1 et 0,005 V *vs* Li/Li^+ à courant constant de 180 ou 400 mA g_{Si}^{-1} durant une cinquantaine de cycles. Ceci correspond à un régime de C/20 et C/9, respectivement. Pour les expériences de tomographie RX *in situ* un potentiostat portatif OrigaFlex OGF500 a été utilisé. Les bornes en tension appliquées sont les mêmes que précédemment, seul le courant peut varier avec des valeurs allant de 400 à 600 mA g_{Si}^{-1}, *i.e.* un régime de C/9 et C/6 respectivement, afin de limiter les temps d'expérience. Les acquisitions en tomographie RX sont réalisées à intervalle de temps régulier durant le cyclage et la cellule est maintenue à l'OCP (open circuit potential) pendant le temps de mesure.

III. Les mesures XRCT et l'analyse d'image

III.1 Les mesures en laboratoire

Afin d'éviter toute perturbation extérieure et de permettre de réaliser les mesures de tomographie RX dans les meilleures conditions, le protocole expérimental doit être établi en faisant bien attention à éviter tout mouvement de la cellule, ou interaction avec le faisceau. La tomographie au laboratoire a été effectuée grâce à un tomographe EasyTom (Rx Solutions) avec une cathode au LaB_6 comme source de rayons X, directement disponible au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. La taille physique de cette source est très petite (>0,3 µm) ce qui permet des images à très haute résolution sans flou géométrique. La tension d'accélération de 80 kV et le courant de 110 µA ont été préalablement réglés pour avoir suffisamment de pénétration de l'échantillon et une qualité d'image satisfaisante. Une caméra CCD Hamamatsu de 4000×2624 pixels a été utilisée comme détecteur, placée à environ 38 cm de la source de rayons X.

- Mesures *ex situ*

Pour l'imagerie réalisée sur les électrodes non cyclées et après cyclage (*post mortem*), des échantillons de 1 mm de diamètre poinçonnés à l'emporte-pièce ont été découpés et fixés sur la pointe d'une tige d'alumine de 1 mm de diamètre avec de la colle. Pour les échantillons *post mortem*, une étape de rinçage d'une trentaine de minutes dans le DMC est nécessaire afin d'éliminer les traces de sels de lithium, électrolyte et autre produits solubles présents en surface de l'électrode. Les échantillons ainsi fixés sont placés au plus proche de la source RX afin d'avoir la plus grande résolution possible, amenant à une taille de voxel isotrope de 0,7 µm. Tout

au long des 360° de rotation de l'échantillon, 995 projections sont acquises à partir d'une moyenne sur 3 projections à chaque position angulaire afin de limiter le bruit au moment de la reconstruction. Le détecteur est mis en mode 2000×1313 pixels et est déclenché (« triggered ») à chaque position angulaire avec un temps de pose de 0,6 s par projection pour avoir suffisamment de flux sur le détecteur. Le temps de mesure total qui en résulte est de 55 minutes pour un volume reconstruit de 1,4×1,4×0,25 mm^3.

- Mesures *in situ*

Pour les mesures *in situ*, des cellules de petit diamètre (~1 mm) sont préparées comme indiqué sur la figure II.13.a. La cellule est ensuite fixée sur une tige métallique maintenue à la bonne hauteur par un mors, comme le montre la photo du montage en figure II.14, et est connectée de chaque côté par des câbles électriques (en vert sur la figure II.14) reliés au potentiostat placé au plus proche du tomographe.

Figure II.14: Photo du montage in situ de XRCT avec une cellule de 1mm diamètre au tomographe EasyTom (Rx Solutions) MATEIS

L'acquisition de tomogrammes est réalisée de façon légèrement différente du mode *« triggered »* précédemment utilisé, en préférant une acquisition en continu afin de diminuer le temps de mesure. Le détecteur est mis en mode 2000×1313 pixels et va enregistrer en continu 1500 projections avec un temps de pose de 0,6 s par projection tout au long de la rotation de la cellule (360°). Le volume ainsi reconstruit est de 1,6×1,6×0,25 mm^3 et une taille de voxel de 0,8 µm. Le temps total de mesure est ainsi trois fois moins important que précédemment (~17 min), au dépend d'une légère baisse de résolution. Ceci est en particulier illustré par les images reconstruites en tomographie RX de la figure II.15 avec un mode « triggered » (Fig. II.15.a) et un mode continu (Fig. II.15.b). Le rendu global semble qualitativement identique, quand bien même un zoom sur l'échantillon, présenté dans l'encadré, permet d'apprécier l'aspect plus lissé du scan de la figure II.15.b. Ce caractère bruité ressort d'avantage avec le tracé des profils des niveaux

d'atténuation le long de la ligne bleue (tracée dans l'encadré) reportés sur les graphiques des figures II.15.c et d. Une estimation du SNR (signal-to-noise ratio) et CNR (contrast-to-noise ratio) permet de souligner la légère baisse de qualité de la mesure en mode continu en comparaison du mode « triggered », dû à l'absence de l'étape de moyenne sur les projections.

Figure II.15: Coupes reconstruites d'une anode Si/C avec une taille de voxel de 0,8 µm en mode (a) « triggered » et (b) continu; (c) et(d) les valeurs normalisées de niveaux de gris le long de la ligne bleue de l'encadré

La cellule est cyclée suivant le protocole détaillé I.3.2 et imagée à intervalle de temps régulier pendant que la cellule est maintenue à l'OCP. Un suivi morphologique peut être effectué au cours du cyclage puisque la plupart des éléments constitutifs de l'électrode sont visibles sur la reconstruction, comme par exemple les îlots de matériau actif plus clairs.

III.2 La tomographie au synchrotron

Il existe différentes sources synchrotrons dans le monde et celles utilisées durant ces travaux sont les suivantes :

- Le synchrotron Soleil proche de Paris, avec la ligne d'imagerie Psiché (Source Optimisé de Lumière d'Energie Intermédiaire de LURE).

- Le synchrotron SLS (Swiss Light Source) au centre PSI (Paul Scherrer Institut) de Villigen en Suisse, avec la ligne de lumière pour l'imagerie Tomcat.
- Le synchrotron BESSY II au centre HZB (Helmholtz Zentrum Berlin) à Berlin, avec la ligne EDDI pour les mesures en diffraction et imagerie.
- Le « European Synchrotron Radiation Facility » (ESRF) de Grenoble, avec la ligne de nano imagerie ID16B.

Les différentes caractéristiques de ces sources sont listées à titre informatif dans le tableau II.3 ci-dessous, et le détail des protocoles expérimentaux est exposé ci-après. La valeur notée (*) correspond aux projections suite aux différentes améliorations apportées sur la ligne Psiché.

Source RX	**Energie (keV)**	**Résolution Δx (µm)**	**Résolution temporelle max (s)**	**Monochromacité ΔE/E**	**Brillance**
Soleil Psiché **[14]**	15-100	0,2-100	5 – 0,5 (*)	$\pm10^{-2}$	$\sim10^{19}$
SLS Tomcat **[15]**	8-45	0,16-11	0,05 **[16]**	$\pm10^{-2}$	$\sim10^{19}$
EDDI BESSY II **[17]**	6-120	2-11	1	-	$\sim10^{10}$
ESRF ID16B **[18]**	6-65	0,025-1	7	$\pm10^{-3}$	$\sim10^{21}$
RX Solution, EasyTom **[19]**	10-20	0,25-400	~120	$\pm10^{-1}$	$<10^{8}$

Tableau II.3 : Comparaison des sources RX utilisées synchrotron et laboratoire

- Mesures *in situ*

De façon assez similaire au protocole expérimental présenté dans le paragraphe I.4.1, la cellule en PFA (cf. Fig. II.12.b) est disposée sur une tige en hauteur, fixée par un mors au niveau de la platine de rotation. Des fils de connections sont soudés à chaque extrémité de la batterie. Le fil du dessus est maintenu par un système de pince-poulie suspendu au plafond afin d'éviter tout passage de celui-ci devant le faisceau et toute tension parasite qui entraînerait des mouvements de la cellule. Les photos de la figure II.16 présentent le montage expérimental sur la ligne Tomcat (a, b) et Psiché (c, d). Le potentiostat est placé dans la chambre de mesure qui est fermée durant le fonctionnement des RX. Il est contrôlé depuis l'extérieur par un ordinateur relié par Ethernet.

Psiché- Les mesures XRCT sont réalisées en exposant la batterie à un faisceau monochromatique de 25 keV (I = 500 mA) et un flux de 10^{13} ph s^{-1}. Pour chaque scan enregistré durant l'expérience *in situ* 1500 projections sont prises avec un temps d'exposition de 45 ms tout au long des 180° de rotation de l'échantillon. 21 images de référence et blancs sont acquis au cours du scan. Le temps total d'acquisition est d'approximativement 1 min. Les reconstructions sont effectuées en utilisant l'algorithme de Paganin, avec un ratio delta sur beta de ~25 **[22]**. Les tomogrammes reconstruits sont redécoupés en des volumes de 943×943×208 μm^3 en 32-bit avec une taille de voxel isotrope de 0,65 µm.

Tomcat- Sur cette ligne le faisceau est monochromatique avec une énergie de 20 keV (I = 400 mA) et un flux de 10^{14} ph s^{-1}. Tout au long des 180° de rotation de l'échantillon, 1001 projections 2D sont enregistrées avec un temps d'exposition de 700 ms. De plus, 21 images de références et 11 blancs sont acquis en continu durant le scan, ce qui fait un temps total d'acquisition de ~17 min. Les reconstructions sont effectuées sur le site même de SLS, grâce à une interface ImageJ **[24]** et à un algorithme de type Paganin basé sur les méthodes de Fourier avec un ratio delta sur beta de ~180 **[25]**. Des volumes 3D de 293×293×137 μm^3 (après redimensionnement) et avec une taille de voxel isotrope de 0,163 µm sont obtenus en 32-bit **[26, 27]**.

ID16B- Sur la ligne de lumière pour la nano imagerie ID16B de l'ESRF **[20]**, la technique d'holotomographie **[21]** a été utilisée de la même façon que pour les observations *ex situ*. Un faisceau conique et monochromatique d'énergie 17,5 keV et de flux de 10^{12} ph s^{-1} est envoyé sur l'échantillon. 1499 projections, 20 références et 21 blancs sont enregistrés suivant quatre distances échantillon-détecteur sur un détecteur de type PCO caméra (2560×2160 pixels) pour 360° de rotation et 300 ms de temps d'exposition par projection. Le temps important de mesure dans le cadre de l'holotomographie éloigne cette technique de vraies conditions de mesure *in situ*. C'est pour cela qu'une stratégie de « binning » a été employée au niveau du détecteur, permettant de regrouper par deux les pixels de celui-ci. Ainsi, le flux reçu par pixel et par unité de temps est multiplié par quatre, divisant en conséquence le temps d'exposition théoriquement nécessaire par quatre. Un temps total d'acquisition de ~24 min est obtenu, contre ~97 min sans « binning ». Ces conditions sont plus représentatives d'un suivi *in* situ, au détriment d'une légère perte de résolution. Les reconstructions se font en deux temps, avec dans un premier temps l'obtention de la phase à partir d'un script développé sous Octave et d'une approche de type Paganin **[22]** (delta sur beta ~25) ; et ensuite la reconstruction par rétroprojection filtrée suivant le programme PyHST2 de l'ESRF **[23]**. Après reconstruction, des volumes de 256×256×108μm^3 en 32-bit avec une taille de voxel de 200 nm sont obtenus. Comme dans ce cas précis, la cellule a besoin d'être déplacée le long de l'axe de propagation des RX, une stratégie différente a été employée en plaçant un bras articulé (cf. Fig. II.17) au-dessus de la platine de rotation. Lors du déplacement de l'ensemble de la plateforme, aucun fils ne vient tirer ou déplacer la cellule électrochimique, évitant ainsi toute vibration parasite (cf. Fig. II.18). Les fils électriques sont reliés à une fiche connectique sur le support du bras articulé et sont reliés de l'autre côté au potentiostat pour éviter toute déconnexion éventuelle lors des scans.

Figure II.16: Montage expérimental de tomographie RX sur (a), (b) Tomcat SLS et (c), (d) sur Psiché, Soleil

Figure II.17: Bras articulé utilisé pour le montage d'holotomographie sur ID16B (ESRF)

Figure II.18: Montage pour XRCT in situ sur ID16B (ESRF)

III.3 Le couplage DRX et XRCT

Suivant la ligne de lumière utilisée au synchrotron, il est parfois possible de faire des mesures couplant deux techniques d'analyse différentes. Ainsi, sur la ligne Psiché une analyse couplée de DRX et XRCT a été mis en place. Grâce à ces deux techniques complémentaires, il est possible de suivre respectivement les différents changements cristallins ayant lieu au niveau du silicium et du graphite, ainsi que les déformations de l'électrode au cours du cyclage. En effet, cela permet de révéler la formation de c-$Li_{15}Si_4$ s'il y a lieu, ainsi que la disparition du c-Si **[28]**. Le montage expérimental est présenté sur le schéma de la figure II.19.

Figure II.19: Schéma du montage expérimental in-situ réalisé au synchrotron Soleil pour coupler XRCT/DRX

Figure II.20: Spectre en énergie du faisceau synchrotron non-filtré (noir) après filtration pour la diffraction (rouge) et polarisation avec des miroirs pour les mesures XRCT (bleu)

Pour chaque étape de mesure, l'acquisition du tomogramme est effectuée avec un spectre en énergie quasi-monochromatique (en bleu sur la figure II.20), puis le détecteur et le scintillateur sont écartés afin d'enregistrer la diffraction sur le détecteur DRX dispersif en énergie placé à un angle θ_{set} et à 1 m de la cellule. Dans ce mode l'échantillon est irradié par un faisceau polychromatique dont le spectre en énergie est transformé en un profil pratiquement gaussien avec une largeur à mi-hauteur de ~50 µm obtenu grâce à un jeu de lentilles de réfractions pour RX et illuminant l'intégralité de l'épaisseur de l'électrode. Ce spectre est compris entre 15-50 keV et est centré sur une valeur de 30 keV (en rouge sur la figure II.20). L'acquisition du diffractogramme est effectué en 2 min en intégrant le signal au long d'une rotation de 360° de la demi-cellule.

Figure II.21: Diffractogrammes des différents composants de la cellule électrochimique

La valeur de l'angle θ_{set} est calculée à partir des valeurs des distances inter réticulaires des phases d'intérêt présentes dans le matériau. Ces différentes valeurs ont aussi été mesurées en DRX conventionnelle à l'INSA pour tous les matériaux de la cellule (cf. Fig. II.21). Les valeurs les plus éloignées sont obtenues pour les phases Si <331> (*d*~0,172 nm) et LiC_6 <001> (*d*~0,37 nm) ce qui donne une plage $0{,}15nm \leq d \leq 0{,}4nm$. La relation de Bragg **[29]** exprime le lien entre la distance entre les plans cristallins, l'angle de Bragg et la longueur d'onde:

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

Et combinant cette formule à celle de Planck-Einstein **[30]** il vient :

$$\frac{nhc}{2d_{min}E_{max}} = sin\theta_{set}$$

Ce qui fait que l'angle du montage correspondant aux valeurs minimales et maximales de distances inter atomiques souhaitées est θ_{set} = 9.5°.

III.4 Le traitement de l'image et la segmentation

Le traitement d'image est effectué par des scripts et "plugin" développés sur le logiciel Fiji (ImageJ) **[24]**. Cette procédure au complet se sépare en trois étapes majeures:

- Le prétraitement
- La segmentation
- L'analyse quantitative

III.4.1 Prétraitement

Dans un premier temps, comme les conditions de tomographie RX peuvent éventuellement varier entre le premier scan et le $n^{ième}$ d'une série de mesure (avec par exemple la diminution progressive de l'intensité de synchrotron), il est nécessaire pour pouvoir comparer ces différents scans entre eux que leurs histogrammes de niveaux d'atténuation soient ajustés. Des modifications chimiques, comme la formation de l'alliage du lithium avec le silicium, ont pour conséquence d'entraîner des changements de densité dans l'électrode et de modifier la distribution de coefficient d'atténuation. Pour suivre ces modifications, il convient de choisir une référence stable chimiquement pour tous les scans, servant ainsi de point de référence pour aligner tous les histogrammes les uns par rapport aux autres. Le séparateur en borosilicate est choisi à ces fins, et les différents histogrammes sont ainsi alignés comme le montre la figure II.22.

Figure II.22: Alignement des histogrammes des coefficients d'atténuation pour le séparateur

Après cette étape de normalisation des niveaux de gris, les volumes sont redimensionnés en sélectionnant le plus large volume inclus dans les tomogrammes afin d'avoir exactement le même volume de suivi au sein de l'électrode, comme présenté sur la figure II.23. Cela permet d'éviter les effets de bords floutés, comme observés sur les tomogrammes en tomographie locale, et de compenser les éventuels déplacements de la zone d'intérêt au cours de l'expérience. Par la suite, ces sous-volumes sont convertis de 32-bit en 8-bit pour réduire le temps de calcul lors du traitement des images. Un filtre médian 3D avec un rayon de 2 pixels est aussi appliqué afin de limiter le bruit dans l'image au dépend d'une légère perte de résolution.

Figure II.23: Vue schématisée de la sélection du sous-volume au sein d'un tomogramme (ID16B, ESRF, taille de voxel 200 nm)

III.4.2 Les étapes de segmentation

Les différents composés de l'électrode ont différentes densités et donc différents niveaux d'atténuation moyen car ils absorbent plus ou moins de RX. Le contraste de phase peut venir renforcer cette différentiation en exploitant les diffractions de Fresnel, accentuant les interfaces entre ces différentes phases grâce à la haute cohérence du faisceau RX, en particulier sur les lignes synchrotron. A ce moment-là des reconstructions de type Paganin **[22]** ou en phase **[21]** sont effectuées afin d'avoir un contraste suffisant sur les images et de convenablement séparer ces différentes phases. L'étape de segmentation de ces phases se fait par identification successive des phases et soustraction de celles-ci des volumes comme indiqué sur la figure II.24. Les coupes reconstruites en tomographie RX suivant le plan (x,y) sont présentés à gauche avec les différentes phases mises en évidence à chaque étape en faisant apparaître leurs contours en rouge pour (a) le collecteur de courant en inox ; (b) le séparateur; (c) les pores remplis de gaz; (d) les pores remplis d'électrolyte et finalement la phase de matériau solide et les particules de silicium qui se déduit du reste. Les histogrammes sur lesquels les seuils sont estimés pour cette séparation sont présentés en regard du chaque image correspondant sur la droite de la figure II.24. Chacune de ces étapes est présentée en détail par la suite.

Figure II.24: Illustration de la procédure de segmentation sur une anode Si/C imagé sur Tomcat, SLS (taille de voxel 0,163 µm)

Le collecteur de courant en inox.- La première étape consiste en l'identification du collecteur de courant apparaissant au bas de l'électrode. Dû à son absorption plus importante des RX, l'acier inox apparaît plus brillant que le reste à cause de la LUT (look up table) inversée des images (cf. Fig. II.24.a). A partir d'une étape de seuillage sur les valeurs élevées de l'histogramme, le collecteur de courant est isolé du reste.

Le séparateur en borosilicate.- Le séparateur a aussi un niveau d'atténuation plus important que les matériaux qui l'entourent (principalement l'électrolyte). De plus, il a des bords relativement fins et bien définis ce qui permet de le faire ressortir grâce au contraste de phase. Un seuillage sur les valeurs les plus hautes de l'histogramme conduit à son identification. Après quelques opérations booléennes d'érosion/dilatation, une méthode de « labelling » est appliquée permettant de classer les différents objets interconnectés au sein du volume ainsi identifié. Le plus large volume interconnecté correspond ainsi au séparateur. Cette étape est nécessaire afin d'éviter de sélectionner d'autres objets hautement atténuants de l'électrode, les particules de silicium par exemple, qui sont englobées par la méthode de seuillage. Une fois le séparateur isolé, il convient d'effectuer des étapes de dilatation booléennes et de remplissage de façon raisonnable pour le soustraire de l'image et d'éviter tout recoupement avec les autres phases (cf. Fig. II.24.b).

La phase de gaz.- Par la suite, la phase de pores remplis de gaz, *i.e.* sans électrolyte, est sélectionnée en se basant sur les valeurs les plus basses de l'histogramme comme il s'agit de la phase la moins atténuante. Cette phase apparaissant en noir sur l'image de la figure II.24.d est d'abord identifiée au niveau de ces contours par la méthode de seuillage (cf. Fig. II.24.c). Il convient ensuite de remplir les pores par une méthode « filling » implémentée via un plugin Fiji. Les fibres de carbone plus brillantes incluses dans les porosités sont alors supprimées. Une étape additionnelle d'identification sur les valeurs hautes d'atténuation au sein de cette même phase remplie de gaz est nécessaire afin d'en soustraire ces fibres.

Les phases électrolyte et solide.- De manière itérative, les mêmes opérations sont reproduites pour chaque étape de la segmentation pour l'électrolyte (en rouge sur la Fig. II.24.d) et la phase solide. Comme pour ces deux phases les niveaux d'atténuations sont proches, les images présentant du contraste de phase sont nécessaires afin de convenablement les séparer (cf. Fig. II.24.d). Par une méthode de seuillage avec le niveau adéquat sur les images Paganin (ou en phase), l'électrolyte est séparé. Une fois cette phase soustraite, il reste une phase dite « solide » contenant le Si, la CMC, l'additif conducteur et le papier carbone EP40 (cf. Fig. II.24.d). Quand la résolution le permet ou que les particules de silicium ont une taille suffisante, ces particules peuvent être isolées dans une même phase par seuillage comme les autres phases.

III.4.3 Analyses quantitatives

Une fois que les différentes phases ont été dûment séparées, des analyses quantitatives sur les images binaires obtenues sont menées avec le logiciel Fiji **[24]** afin d'en retirer les différents paramètres constitutionnels comme la distribution de taille de particules/pores, ou leur distribution spatiale, les volumes ainsi que leur intra-connectivité, la porosité et la tortuosité.

Distribution spatiale.- La distribution spatiale des particules pour la phase de Si, ou de pores pour la phase électrolyte et de gaz, est estimée dans les coupes perpendiculaires aux directions *x, y* et *z* et est tracée comme fraction volumique suivant ces mêmes axes. Le nombre de voxel de chaque phase est compté coupe par coupe et divisé par le nombre total de voxel de chaque coupe. La valeur moyenne de fraction volumique et l'écart type est aussi calculé comme présenté plus haut sur la figure II.7.b, d.

Fraction volumique.- Le volume d'une phase segmentée $V_{phase}(t)$ est calculé par un algorithme de type marching cube **[31]**, c'est à dire correspondant au volume inclus dans l'isosurface de la phase segmentée. Par simple addition des différents volumes de pores (électrolyte et gaz) et de matériaux solides (Si, CMC, carbone), le volume complet de l'électrode $V_{electrode}(t)$ est calculé. Lorsque toutes les phases ont été identifiées, l'évolution de leur fraction volumique peut être suivie au cours du temps:

$$x_{\%v} = \frac{V_{phase}(t)}{V_{electrode}(t)}$$

Cela permet entre autres de remonter à la cinétique de lithiation du silicium et/ou de la formation de gaz au sein de l'électrode.

Distribution de taille.- La distribution en taille, représentée ici par le diamètre équivalent des pores et des particules de silicium est mesuré à l'aide d'une méthode mathématique de morphologie appropriée. Ce procédé est une combinaison entre étapes d'érosion suivies d'étapes de dilatation de l'image, de façon successive pour différents éléments de taille *n*. La différence entre l'image érodée et l'image dilatée permet d'obtenir la fraction d'éléments d'épaisseur *2n* dans l'image. Pour cette méthode, l'élément structural utilisé et approximant la forme des pores et des particules est une sphère.

L'intra-connectivité.- La connectivité d'une phase est estimée par une méthode de « labelling », permettant de référencer les différents objets 3D indépendants compris dans un volume. Chaque objet est défini comme un ensemble de voxels interconnectés et labellisés avec un niveau de gris différent. L'intra-connectivité d'une phase est alors calculée comme étant le rapport de la plus large phase interconnectée sur le volume total de la phase.

Tortuosité.- La tortuosité représente le ratio entre le chemin le plus court entre deux points L_s et celui qui est réellement parcouru L_e en prenant en compte les obstacles de l'électrode, comme illustré sur la figure II.25. Ce paramètre permet de rendre compte de l'accessibilité du réseau poreux. Cette valeur de tortuosité notée τ s'exprime comme: $\tau = \frac{L_e}{L_s} \geq 1$. Au plus cette valeur est proche de 1 au plus le réseau poreux est accessible et inversement, une valeur tendant vers l'infini représente un réseau fermé et difficilement accessible.

Figure II.25: Illustration de la différence entre chemin direct et chemin réel dans un milieu poreux

Afin d'évaluer la tortuosité géométrique en 3D, différentes trajectoires à travers le réseau poreux sont répertoriées à partir d'un plan de référence. Ce plan est positionné au niveau du collecteur de courant ce qui permet d'avoir accès à la tortuosité suivant l'épaisseur de l'électrode. Les voxels du plan de référence ont une valeur à 1 par défaut et de manière itérative les voxels voisins sont annotés d'une valeur correspondant à leur distance effective au plan de départ. Cette étape est répétée pour chaque plan à travers l'intégralité de l'épaisseur d'électrode. Suivant le niveau de connectivité choisi entre les différents voisins, comme présenté par la figure II.26, différentes valeurs de tortuosité sont obtenues. En effet, si les voisins sont connectés uniquement par les faces (cf. Fig. II.26.a) alors chaque voxel possède 6 voisins; si les arêtes sont considérées alors chaque voxel en a 18 (cf. Fig. II.26.b) et si les coins sont inclus alors chaque voxel possède 26 voisins (cf. Fig. II.26.c). Une valeur minimale est obtenue avec 26 voisins et une valeur maximale avec 6 voisins, permettant d'encadrer la valeur de tortuosité. Une moyenne est effectuée à partir de ces deux valeurs afin d'approximer au mieux la tortuosité du milieu **[32]**.

Figure II.26: Connexion de voxel entre voisin pour les calculs de tortuosité

IV. Microscopie électronique en balayage et polissage ionique

Le polissage ionique pour les observations transversales au MEB est effectué en utilisant un polisseur ionique Ilion+ II Gatan (cf. Fig. II.27.a). Les électrodes à l'état initial ou après cyclage sont découpées en forme de demi-disque avec un scalpel et collées sur une lame de titane par de la laque d'argent en boîte-à-gants (cf. Fig. II.27.b). Pour les échantillons cyclés, une étape de rinçage d'une trentaine de minutes dans le DMC est nécessaire afin d'éliminer les traces de sels de lithium, électrolyte et autre produit solubles présents en surface de l'électrode. L'électrode est positionnée de telle façon que ~70 µm dépassent du dessus du masque de titane. L'échantillon est ensuite inséré dans la chambre de polissage (cf. Fig. II.27.a) maintenue sous vide. L'électrode est exposée alternativement en rotation à des flux d'ions Ar^+ envoyés par des canons ioniques placés perpendiculairement au masque de titane et faisant un angle de 120° l'un par rapport à l'autre. Les canons sont activés successivement (gauche puis droite) afin de parcourir une surface angulaire de 90° à la vitesse de rotation choisie pour le polissage. En dehors de cette zone la vitesse de rotation est par défaut 12 rpm afin de limiter le temps de polissage. La surface de polissage a donc une forme parabolique comme indiqué en figure II.27.c. Pour un matériau fragile comme l'électrode composite de Si/papier C, une faible vitesse de polissage ainsi qu'une faible énergie est nécessaire pour éviter toute dégradation de l'échantillon. Les paramètres retenus sont donc une vitesse de 1 rpm et une énergie de 4 keV, pour un temps total de polissage de 4 h.

Figure II.27: (a) Schéma du polisseur ionique Ilion^{+II} Gatan et sa chambre de travail, (b) zoom sur l'échantillon lors du polissage et (c) résultat en fin de polissage

Les électrodes ainsi préparées sont imagées au microscope électronique à balayage (MEB) en utilisant un SEM FEG ZEISS Ultra 55 microscope au laboratoire MATEIS (France) et JEOL JSM-6300F à l'INRS (Canada). Dans ce type de microscope les électrons sont accélérés dans une colonne et condensés sur l'échantillon par un jeu de lentilles magnétiques. Ces électrons peuvent être diffusés de manière élastique en fonction de la composition chimique de l'échantillon et permettent de reconstruire une image en mode électrons rétrodiffusés (back scattered electron image, BSE). Les électrons réémis par l'échantillon, appelés électrons secondaires, sont représentatifs de sa topologie de surface (secondary electron, SE). La spectroscopie en dispersion d'énergie (EDX) permet de collecter des informations quantitatives sur la composition chimique de l'échantillon grâce à un détecteur X-max Silicon Drift Detector (SDD) de 80 mm² (Oxford Instruments) directement implémenté dans le MEB.

V. La DRX au laboratoire

Les mesures en DRX *ex situ* ont été réalisées au laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon à l'aide d'un Brüker D8 advance et une source de cuivre pour une longueur d'onde de $\lambda_{K\alpha 1}$=0,15406 nm.

VI. Étude de la granulométrie de poudre

Les mesures de granulométrie ont été réalisées par un granulométre Malvern Mastersizer 2000. Pour ce faire, les poudres de Si sont diluées dans une solution aqueuse injectée en faible quantité (quelques gouttes) dans le circuit hydraulique de l'appareil, afin d'avoir un seuil de détection de 35-45%. Des lasers bleus et rouges sont focalisés sur la poudre passant au niveau d'une fenêtre en verre et la déviation de la lumière permet de remonter à la taille de particule obscurcissant les lasers.

RÉFÉRENCES

[1] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, L. Roue, *A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries*, Energy Environmental Science, 6, 2145–2155, (2013).

[2] H.P. Klug & L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York, (1974).

[3] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, *Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, 78 (12), 6999-7006, (1995).

[4] C. Reale Hernandez, *Étude d'électrodes négatives à base de Si pour batteries Li-ion-Mise en évidence d'un processus de maturation du film sous atmosphère humide*, Mémoire de maîtrise en sciences (M. Sc.) de l'énergie et des matériaux, INRS-EMT, (2017).

[5] J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *Deformation-induced amorphization in ball-milled silicon*, Phil. Mag. Letters, 79 (6), 305-314, (1999).

[6] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*, Electrochimica Acta, 215, 246-288, (2016).

[7] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life*, Electrochemical Solid-State Letters, 12 (11), A215-A218, (2009).

[8] S. Odaya, R.K. Phillips, Y. Sharma, J. Bellerive, A.B. Phillion, M. Hoorfar, *X-ray tomographic analysis of porosity distributions in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells*, Electrochimica Acta, 152, 464-472, (2015).

[9] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel, L. Roué, *Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behaviour of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries*, Journal of Electrochemical Society, 163 (6), A1020-A1026 (2016).

[10] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui, *In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres*. Nano Letters, 13 (2), 758–764, (2013).

[11] C. Reale Hernandez, A. Etiemble, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, *A facile and very effective method to enhance the mechanical strength*

and the cyclability of Si-based electrodes for Li-ion batteries, Advanced Energy Materials, 8 (6), 1701787, (2017).

[12] A.Faridani, E. L. Ritman, K. T. Smith, *Local Tomography*, SIAM Journal of Applied Mathematics, 52 (2), 459-484, (1992).

[13] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, *Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, 269, 334-343, (2014).

[14] Synchrotron soleil, Psiché beamline, [Online], Disponible: https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/psiche [Consulté: 27-08-2018].

[15] Synchrotron SLS, Tomcat Beamline, [Online], Disponible: https://www.psi.ch/sls/tomcat/ [Consulté : 27-08-2018].

[16] E. Maire, C. Le Bourlot, J. Adrien, A. Mortensen, R. Mokso, *20 Hz X-ray tomography during an in situ tensile test*, International Journal of Fracture, 200 (1-2), 3-12, (2016).

[17] Synchrotron BESSYII, Helmholtz Zentrum Berlin, EDDI Beamline, [Online], Disponible: https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/em/mikro/methoden/eddi-diffr/imaging-setup_en.html [Consulté: 27-08-2018].

[18] Synchrotron ESRF, ID16B nano analysis beamline, [Online], Disponible : http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID16B [Consulté: 27-08-2018].

[19] Rx Solutions, data sheets of Easy Tom, [Online], Disponible: http://www.rxsolutions.fr/ct-systems [Consulté: 27-08-2018].

[20] G. Martinez-Criado, J. Villanova, R. Tucoulou, D. Salomon, J.-P. Suuronen, S. Labouré, C. Guilloud, V. Valls, R. Barrett, E. Gagliardini, Y. Dabin, R. Baker, S. Bohic, C. Cohen, J. Morse, *ID16B: a hard X-ray nanoprobe beamline at the ESRF for nano-analysis*, Journal of Synchrotron Radiation, 23, 344–352, (2016).

[21] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, *Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation X rays*. Applied Physics Letters 75 (19), 2912, (1999).

[22] D.M. Paganin, *Coherent X-Ray Optics*, Vol. 6 of Oxford series on synchrotron radiation, Oxford University Press, Oxford, (2006).

[23] A. Mirone, E. Brun, E. Gouillart, P. Tafforeau, J. Kieffer, *The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities*,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 324, 41-48, (2014).

[24] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein,

K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, Nature Methods, 9, 676-682, (2012).

[25] C. Hintermüller, F. Marone, A. Isenegger, M. Stampanoni, *Image processing pipeline for synchrotron-radiation-based tomographic microscopy*, Journal of Synchrotron Radiation, 17, 550-559, (2010).

[26] F. Marone, B. Münch, M. Stampanoni, *Fast reconstruction algorithm dealing with tomography artifacts*, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers Proceedings 7804, 780410, (2010).

[27] F. Marone & M. Stampanoni, *Regridding reconstruction algorithm for real time tomographic imaging*, Journal of Synchrotron Radiation, 19**,** 1029-1037, (2012).

[28] J. Li & 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).

[29] W.H. Bragg, W.L. Bragg, *The Reflexion of X-rays by Crystals*, Proceedings of the Royal Society A, 88 (605), 428–38, (1913).

[30] François Rothen, *Aux limites de la physique : les paradoxes quantiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, coll. « Focus Sciences », 47-50, (2012).

[31] WE Lorensen & HE Cline, *Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm*, ACM SIGGRAPH Computer Graphics, 21 (4), 163-169, (1987).

[32] Y. K. Chen-Wiegart, R. DeMike, C. Erdonmez, K. Thorton, S.A. Barnett, J. Wang, *Tortuosity characterization of 3D microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials*, Journal of Power Sources, 249**,** 349-356, (2014).

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sont présentés sous la forme d'article publiés ou soumis dans des journaux scientifiques à comité de relecture:

- **Article 1**: V. Vanpeene, A. Etiemble, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué, *In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 350 (2017) 18-27.
- **Article 2**: V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, *In situ characterization of Si-based anodes by coupling X-ray tomography and diffraction*, Nano Energy, 56 (2019) 799-812.
- **Article 3**: V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire, L. Roué, *Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ X-ray tomography*, Advanced Energy Material, (2019) 1803947.

Ces travaux ont aussi été présentés au cours de plusieurs conférences:

- V. Vanpeene, A. Etiemble, E. Maire, L. Roué, *Study of the morphological evolution of Si-based electrodes by means of in situ X-ray tomography.* International Battery Association, Symposium, Nantes, Frances, Mars 2016.
- V. Vanpeene, A. Etiemble, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué, *In situ study of the degradation phenomena induced by lithiation/delithiation cycle of a composite Si-based anode by the mean of X-ray tomography*. European Microscopy Congress, Symposium, Lyon, France, Septembre 2016.
- V. Vanpeene, A. Etiemble, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué, *Characterization of the 3D microstructure of battery electrodes by in situ X-ray tomography. Application to a Si-based anode for Li-ion batteries.* Centre Québecois des Matériaux Fonctionnels, Symposium, Montréal, Canada, Novembre 2016.
- V. Vanpeene, A. Etiemble, E. Maire, L. Roué, *Characterization of the 3D microstructure of battery electrodes by in situ X-ray tomography. Application to a Si-based anode for lithium-ion batteries*. European Congress for Stereology and Image Analysis, Symposium, Kaiseurslautern, Allemagne, Septembre 2017.
- V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, *Coupling X-ray computed tomography and X-ray diffraction for in situ analysis of degradation phenomenon of a Si-based anode for LiB*. International Society of Electrochemistry, Symposium, Bologne, Italie, Septembre 2018.
- V. Vanpeene, A. Etiemble, J. Villanova, A. King, E. Maire, L. Roué, *Monitoring the Si-based anode morphological changes by X-ray computed tomography: A multiscale approach*. International Society of Electrochemistry, Symposium, Bologne, Italie, Septembre 2018.
- V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, *In situ characterization of a Si-based anode by coupling X-ray tomography and diffraction*. Electrochemical Society Meeting- Canadian Section, Symposium, Montréal, Canada, Octobre 2018.

- V. Vanpeene, J. Villanova, J.P. Suuronen, A. King, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué, *Non-invasive and non-destructive 4D analysis of lithium-ion battery anodes by X-ray computed tomography*. Matériaux 2018, Symposium, Strasbourg, France, Novembre 2018.

II. Résumé des résultats

Les principaux faits saillants obtenus au cours de cette thèse, ainsi que la méthodologie scientifique mise en place, sont exposés tout au long des paragraphes ci-dessous résumant les différents articles scientifiques publiés. Comme détaillé dans l'introduction, l'objectif principal de ces travaux de thèse est d'adapter la technique de tomographie aux rayons X à l'observation des phénomènes de dégradation des anodes à base de Si. En premier lieu, l'utilisation d'une matrice carbonée 3D (papier carbone) pour l'incorporation d'un Si nanocristallin/amorphe s'est montrée beaucoup mieux adaptée à l'observation en tomographie aux rayons X qu'une électrode déposée sur un collecteur de cuivre 2D. Cette matrice structurante 3D, initialement utilisée pour réduire les artefacts d'imagerie liés à la forte atténuation des rayons X par la couche de cuivre, a eu le bénéfice collatéral de limiter les phénomènes de dégradation morphologique de l'électrode, en diminuant sa variation volumique et augmentant sa réversibilité (paragraphe II.1, article 1). D'après l'analyse de ces résultats, les électrodes composites Si/C ont été optimisées par l'ajout d'isopropanol dans l'encre et l'utilisation de feuillets de graphène comme additif conducteur, leur conférant ainsi une réversibilité morphologique accrue et une rétention de capacité plus importante (multiplié par deux sur 50 cycles). De plus, il a été possible de coupler l'analyse *in situ* par tomographie aux rayons X à de la diffraction des rayons X *in situ* et de l'appliquer à l'observation du 1er et du 10ème cycle d'une électrode ainsi optimisée (paragraphe II.2, article 2). La reproductibilité des résultats a été confirmée au cours de ces expériences et particulièrement en ce qui concerne la formation de gaz au début de la première lithiation. Finalement, la nano tomographie RX appliquée au cas d'électrodes de Si déposées sur cuivre, plus représentatives d'électrodes commerciales, a permis de mettre en exergue les bienfaits d'un procédé de maturation appliqué aux électrodes à base de Si et d'étudier la dynamique de fracturation/délamination des électrodes (paragraphe II.3, article 3).

II.1 Étude *in situ* des déformations morphologiques d'une anode composite Si/C par tomographie RX (article 1)

- <u>Contexte:</u>

De façon classique l'électrode composite est normalement enduite sur un collecteur de courant en cuivre d'épaisseur ~25 μm. Cependant, lors de la découpe des électrodes à l'emporte-pièce leurs bords s'en retrouvent incurvés, faisant apparaître le cuivre lors de leur observation par tomographie RX. Le contraste entre le cuivre fortement atténuant et les matériaux d'électrodes plus faiblement atténuant est à l'origine d'artefacts en surbrillance, limitant l'observation du matériau composite en surface pour des épaisseurs standard d'électrode de ~50-60 μm, comme précisé au paragraphe III.3.3 du chapitre I. Dans l'optique d'éviter l'apparition de

ces artefacts, un substrat 3D hautement poreux de type papier carbone a été utilisé en tant que collecteur de courant. Ses caractéristiques morphologiques sont présentées de façon détaillée au paragraphe I.1.4 du chapitre 2. Outre l'aspect plus favorable pour l'imagerie, l'objectif était aussi de limiter les phénomènes de dégradation des électrodes à base de Si, en tamponnant la forte expansion volumique du silicium par la porosité importante du collecteur de courant 3D et par son caractère structurant. L'enduction du papier carboné commercial poreux par une encre faite à base de silicium/noir de carbone/carboxymethylcellulose (Si/CB/CMC) et de solution tamponnée à pH3, a permis dans un premier temps l'obtention d'électrode de loading compris entre 1,4 et 2 mg_{Si} cm^{-2}. Les électrodes obtenues constituent un système hybride fonctionnel d'un point de vue électrochimique, où le silicium et le collecteur de courant carboné sont actifs vis-à-vis des ions Li^+. Cependant ces électrodes présentent des pertes de capacité importantes au cours de leur cyclage. L'objectif de cette étude est donc de développer un set up opératoire pour analyser en imagerie par tomographie RX les différentes causes de cette chute de capacité.

- Résultats:

La demi-cellule expérimentale transparente aux rayons X utilisée pour les observations *in situ* est celle présentée dans le paragraphe II.1 du chapitre II. Elle est placée perpendiculairement au faisceau de RX, comme indiquée sur le montage de la Fig. II.17, avec une électrode de Si/C chargée avec 1,4 mg_{Si} cm^{-2}. Ce montage expérimental a été développé au préalable au sein du laboratoire MATEIS (INSA- Lyon) sur le tomographe de laboratoire EasyTom (RX Solutions) et ajusté pour la ligne Tomcat (SLS) durant l'expérience. Les paramétrages du faisceau RX ont permis de reconstruire un volume de 293×293×137 μm^3 avec une taille de voxel de 0,163 μm au sein de l'électrode de Si/C.

Tout d'abord lors de l'observation à l'état initial, une compression de l'électrode par le ressort est mesurée qui induit que l'épaisseur initiale de 144 μm se retrouve réduite à ~90 μm. Différentes phases sont identifiées au sein de l'électrode: *(i)* une phase solide incluant les fibres de carbone du papier carbone et la matrice composite de l'électrode (Si/CB/CMC), *(ii)* une phase liquide constituée par l'électrolyte et *(iii)* une phase de gaz, *i.e.* constituée de pores exempt d'électrolyte. Chacune de ces trois phases est isolée grâce à une procédure de segmentation implémentée sur le logiciel de traitement d'image Fiji **[1]**. La mesure de leurs fractions volumiques respectives permet d'estimer la composition de l'électrode à 55 $\%^v$ de phase solide et 45 $\%^v$ de porosité, se décomposant suivant 44 $\%^v$ d'électrolyte et 1 $\%^v$ de gaz. Les pores remplis d'électrolyte et ceux remplis de gaz ont une taille médiane respective de 6.1 μm et 4,7 μm. Cette phase de gaz est principalement constituée de larges pores fermés et isolés les uns des autres (intra-connectivité de 14 %) dispersé au sein de l'électrode. De plus, sa très faible fraction volumique confirme la bonne imprégnation de l'électrode par l'électrolyte (intra-connectivité de 93 %). Cependant, la distribution spatiale de la porosité au sein de l'électrode dénote une certaine inhomogénéité suivant son épaisseur avec une hausse importante proche du milieu de l'électrode (50 % contre 25 % ailleurs).

La cellule a effectué un premier cycle de lithiation/délithiation, ainsi qu'une 2ème lithiation. Au cours de ces différentes étapes, des capacités respectives de 1030, 685 et 770 mAh g^{-1} sont

estimées à partir de la masse totale d'électrode et incluant la contribution du papier carbone. Pour la première lithiation la capacité obtenue correspond à un taux de lithiation du silicium de l'ordre de 81 %, et en termes de capacité surfacique et volumique, les valeurs correspondantes sont de 4,9 mAh cm^{-2} et 544 mAh cm^{-3}. La chute de capacité observée durant la 1ère délithiation et 2ème lithiation (~55 % de taux de lithiation du Si), traduit la formation de SEI ainsi que l'isolement de particules de Si suite aux déconnexions au sein de l'électrode durant sa contraction. Son évolution morphologique est suivie en détail en 3D par tomographie RX au travers des coupes transversales suivant l'axe *z* en épaisseur et suivant le plan horizontal *x,y*. Le film complet est accessible au travers du lien QR code ou lien drive ci-dessous, avec les coupes suivant l'axe *z* au-dessus et *x, y* en dessous.

Lien vidéo: https://drive.google.com/open?id=1WQK8hUsrKgLJj10ZP7vieDcPCEFnFGwt

En premier lieu un dégagement important de gaz au sein de l'électrode a été mis en évidence en début de 1ère lithiation, entraînant une augmentation de la fraction volumique de la phase gaz de 1 à 10 %v. De plus il est possible d'affirmer que ce gaz est formé exclusivement durant la première étape à 5 % de lithiation, car cette valeur reste constante tout au long du 1er cycle. L'hypothèse mise en avant est que ce dégagement gazeux est un résultat de la formation d'une couche de SEI au sein de l'électrode. Ce qui est appuyé d'une part par la capacité et le potentiel atteints à cette étape, respectivement de 175 mAh g^{-1} et 250 mV *vs* Li/Li^+, correspondant à des valeurs communément rapportées pour l'étape de formation de la SEI. D'autre part, il a été aussi possible d'observer qualitativement la formation d'une couche plus atténuante en certains endroits de l'électrode, pouvant correspondre à de la SEI.

Dans un second temps, les phénomènes d'expansion/contraction mesurés sur l'électrode ont démontré un comportement anisotrope fortement orienté suivant l'axe en épaisseur. Par ailleurs, au sein même de l'épaisseur de l'électrode une certaine inhomogénéité a pu être mise en évidence, indiquant une expansion plus importante au niveau de la partie proche du collecteur de courant de l'électrode. Cependant, l'expansion mesurée en fin de 1ère lithiation de 64 % est bien inférieure à celle de 170 % relevée par dilatométrie sur des électrodes conventionnelles sur collecteur de cuivre. De plus, la réversibilité de l'expansion/contraction de l'électrode est accrue, i.e. ~40 % d'expansion résiduelle dans le cas présent contre ~50 % pour une configuration conventionnelle. Ceci permet d'affirmer que la structure 3D du collecteur de courant en carbone remplit bien son rôle de matrice structurante permettant de limiter l'expansion volumique de l'électrode composite.

Malgré tout, il a été possible d'assigner la perte de capacité de l'électrode (~33 %) au fort taux de fracturation de l'électrode résultant en la déconnexion irréversible du réseau percolant additif conducteur/matière active. De plus, la non-homogénéité d'imprégnation à l'état initial et l'inhomogénéité des dégradations au sein de l'électrode, permet de soutenir l'idée qu'un travail d'homogénéisation lors de la confection des électrodes composites Si/C est nécessaire. En dernier lieu, ce travail a permis de démontrer que la tomographie aux rayons X est un outil puissant et tout à fait approprié à l'étude *in situ* et en 3D des électrodes à base de silicium.

II.2 Étude de l'impact de l'additif conducteur par couplage tomographie RX et diffraction des rayons X (article 2)

- Contexte:

Suite aux résultats présentés dans le paragraphe ci-dessus, différentes stratégies ont été mises en place afin d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes composites Si/C. Dans un premier temps, l'ajout d'isopropanol, en proportion de 150 µL pour 500 µL de solution tampon pH3, a été utilisé afin de diminuer les forces de tension superficielles du substrat carbone hydrophobe et par conséquent d'améliorer l'homogénéité de l'imprégnation des électrodes comme indiqué au paragraphe I.2.3 (Fig. II.7). Les résultats en cyclage étaient ainsi plus reproductibles. De plus, différents additifs conducteurs ont été testés en rapport avec les travaux qui avaient lieu en parallèle sur l'optimisation de l'encre des électrodes **[2]**. Ainsi comme présenté au paragraphe I.1.2 du chapitre II, des nanoplaquettes de graphène ont été étudiés en substitution du noir de carbone.

Par ailleurs, afin d'avoir une vision plus complète des transformations ayant lieu au sein de l'électrode, il a été entrepris de coupler la diffraction des rayons X avec la tomographie RX. La diffraction des rayons X par dispersion en énergie s'effectue en fixant un angle d'observation, et regardant pour chaque valeur d'énergie du spectre polychromatique incident les pics de diffraction observés, comme indiqué au paragraphe III.3 du chapitre II. Dans un premier temps l'expérience a été testée, mais sans succès, sur la ligne EDDI du synchrotron BESSY II (Berlin, Allemagne). En effet le bruit ambiant de la mesure (incluant la fluorescence parasite) et le protocole d'acquisition, ainsi que l'angle d'observation choisi et la gamme d'énergie du spectre incident, sont autant de paramètres différents rentrant en compte dans la bonne marche de l'expérience. La valeur d'angle de 6° ajustée initialement par rapport au spectre en énergie incident ne permettait pas d'observer les phénomènes de lithiation/délithiation du silicium. De plus des pics importants de fluorescence du plomb et un bruit ambiant élevé limitaient la résolution en énergie de la mesure. Cette valeur d'angle a donc été ajustée à 9,5° et le bruit de fond a été réduit en choisissant une autre ligne de lumière (Psiché, Synchrotron Soleil, France). Une procédure d'acquisition par intégration sur 360° de rotation de la cellule électrochimique, pour un temps total d'acquisition de ~1 min, a été préférée à l'acquisition statique de ~45s utilisée au préalable. L'objectif principal de l'expérience réalisée sur la ligne Psiché était alors d'à la fois suivre les phénomènes de dégradation d'une électrode composite Si/C optimisée et de valider le protocole expérimental de couplage DRX/XRCT *in situ*.

- Résultats:

Les résultats électrochimiques des électrodes préparées avec des nanoplaquettes de graphène GnP (loading de 2 mg_{Si} cm^{-2}, D50 Si = 0,8 µm) ont démontré une nette amélioration de la tenue en cyclage, avec une rétention de capacité estimée à 50 cycles qui double par rapport à une formulation classique utilisant du noir de carbone à des taux de silicium similaires. En effet la

capacité à 50 cycles reste de l'ordre de 800 mAh g^{-1} (4,3 mAh cm^{-2}) pour les électrodes avec GnP contre seulement 330 mAh g^{-1} (1,7 mAh cm^{-2}) pour celles avec du noir de carbone. Les efficacités coulombiques des deux types d'électrode sont similaires au 1er cycle (85 % pour l'électrode avec GnP et 81 % pour celle avec CB). Cependant les électrodes avec les nanoplaquettes atteignent 99,2 % d'efficacité coulombique au bout du 10ème cycle, valeur qui reste stable à 99,5 % après 25 cycles alors que ceci est observé seulement à partir de 40 cycles pour les électrodes avec noir de carbone. La différence observée a pu être expliquée au regard d'une capacité irréversible cumulée liée aux déconnexions électroniques plus importantes dans le cas de l'électrode avec noir de carbone. Par ailleurs, il est important de souligner le fait que les taux de déconnexions obtenues sur collecteur de courant en carbone 3D sont au moins deux fois plus faibles que celles mesurées sur des électrodes sur collecteur de cuivre **[2]**.

La demi-cellule dédiée aux observations *in situ* est préparée avec une électrode optimisée de Si/C chargée avec 2,6 mg cm^{-2} de Si (D50 Si = 2,4 μm) (cf. paragraphe II.1 du chapitre II). La segmentation du volume initial reconstruit par tomographie RX a permis d'identifier quatre phases principales : *(i)* une phase riche en carbone (incluant les fibres de carbone du collecteur de courant ainsi que les plus petites particules de Si), *(ii)* une phase de silicium (incluant les plus grosses particules et agglomérats de Si), *(iii)* une phase de porosité remplie d'électrolyte, ainsi *(iv)* qu'une phase de gaz. La phase de silicium peut être identifiée en partie grâce à la taille légèrement plus élevée des particules dans ce cas de figure. L'homogénéité de la phase de matériau (carbone 43,5 %^{v} + Si 8,2 %^{v}) est confirmée par les profils lissés de distribution des fractions volumiques suivant les trois axes (*x*,*y* et *z*). La porosité totale d'électrode est estimée à 48,3 %v et inclut une part importante de gaz (35,0 %^{v}, D50 = 27,2 μm) ainsi qu'une part d'électrolyte (13,3 %^{v}, D50 = 7,3 μm). Cette dernière valeur étonnamment faible, indique une imprégnation incomplète de l'électrode par l'électrolyte, qui a pu affecter le bon cyclage électrochimique de la cellule. En effet, une capacité en première lithiation de 1090 mAh g^{-1} et une efficacité coulombique de 68 %, ainsi que des valeurs de 580 mAh g^{-1} et 95 % au 10ème cycle, indiquent des performances inférieures à celles obtenues avec des cellules électrochimiques conventionnelles à l'INRS.

La vidéo tomographique montrant l'évolution morphologique de l'électrode (au 1er et 10ème cycle) en coupes transversales (*x*,*z*) et latérales (*x*,*y*) est disponible par le biais du QR code ou lien drive ci-dessous.

Lien vidéo: https://drive.google.com/open?id=1TrXp21HUNqYa31E4kc140BSQz77_EMjq

Durant la première lithiation, l'expansion volumique d'électrode se distingue majoritairement au travers des coupes transversales où l'expansion en épaisseur se traduit par un régime en deux temps: une première phase jusqu'à 4,5 h de lithiation avec une pente moyenne de 5,9 % h^{-1} d'expansion, suivie d'une phase plus rapide au-dessus de 6h avec une pente deux fois plus importante de 11,6 % h^{-1}. L'expansion atteinte en fin de lithiation de 59% est nettement plus faible que la valeur de 91 % reportée précédemment pour l'électrode avec noir de carbone. Après

une étape de contraction plus linéaire (-8,5 % h^{-1}) lors la délithiation, la réversibilité morphologique mesurée est accrue, avec une valeur de ~20 % d'expansion volumique résiduelle en fin de premier cycle contre ~40 % précédemment mesuré sur une électrode avec CB. De façon encore plus marquante, il est important de souligner le fait que pratiquement aucune macro-fracture n'est présente au sein de l'électrode en fin de 1er cycle. Ceci est clairement mis en évidence par le film (disponible avec le QR code ou lien drive ci-dessous) comparant les évolutions au cours du premier cycle à volume égal d'une électrode avec GnP et avec CB.

Lien vidéo: https://drive.google.com/open?id=13PfPHnVyPa6-PnTt7G9tOXw8yxBkFNqb

Par la suite, lors du 10ème cycle l'expansion/contraction volumique de la phase solide présente une expansion irréversible cumulée importante de l'ordre de 54 % à la fin du 10ème cycle contre 20 % à la fin du premier, se traduisant par une forte baisse de l'ordre de 50 % de la porosité de l'électrode. En parallèle, en considérant l'électrode incluant la porosité, un comportement plus réversible est observé, avec seulement 25 % d'expansion volumique résiduelle cumulée contre 12 % à la fin du premier cycle. Cela permet de consolider l'idée que le papier carbone joue le rôle de matrice structurante tamponnant l'expansion volumique du matériau d'anode. L'expansion irréversible de la phase de matériau solide est très probablement due à la délithiation incomplète des particules de Si, visible par la diminution de leur coefficient d'atténuation moyen, ainsi qu'à la formation excessive de SEI sur et autour de ces particules.

Grâce aux mesures réalisées en DRX, il a été possible d'observer la variation d'intensité des pics de diffraction de la phase cristalline du Si. Il est observé que lors de la 1ère lithiation, la lithiation du silicium cristallin en a-Li_xSi se déroule après celle du silicium amorphe de départ, qui a lieu à plus haut potentiel. En effet, ceci peut s'expliquer par une barrière énergétique abaissée pour briser les liens Si–Si dans le matériau amorphe par rapport au matériau cristallin. De plus, aucun pic cristallin associé à la formation d'une phase cristalline $Li_{15}Si_4$, préjudiciable au cyclage, n'a été mise en évidence. Ceci est aussi confirmé d'après le profil des courbes dQ/dV ne présentant pas de plateau significatif à 0,45V. En parallèle, la lithiation du graphite est observée dès le début de la 1ère lithiation, avec notamment le déplacement du pic C (002) de 0,337 nm à 0,353 nm en fin de première lithiation, indiquant un taux de lithiation de l'ordre de 0,5 atome de Li par 6 atomes de carbone. A la fin du premier cycle, aucune ré-augmentation des pics de silicium n'est observée et le pic de graphite revient à sa position initiale de façon réversible. Cependant, l'augmentation des pics C (101) et C (100) en fin de premier cycle est observé, traduisant certains réarrangements structuraux par glissement et/ou sollicitation mécanique des feuillets de graphite.

Lors du 10ème cycle, des pics de diffraction apparaissent à 0,218; 0,246 et 0,249 nm, pouvant correspondre à des produits de la SEI, cependant ils ne sont pas corrélés aux valeurs du LiF et Li_2CO_3 normalement attendus. Étonnamment, il n'a pas été possible d'expliquer clairement pourquoi aucun déplacement du pic du graphite C (002) n'est observé à ce cycle ainsi que la raison pour laquelle son intensité augmente en parallèle. Cela appuierait le fait que le

graphite présent ne participe plus à la réaction d'intercalation du lithium, ce qui va en contradiction avec les courbes dQ/dV. Des études complémentaires doivent être réalisées afin de pouvoir déterminer l'origine de ce comportement. Cependant, il s'avère que la DRX couplée à l'XRCT présente des possibilités prometteuses pour mieux cerner les phénomènes de dégradation des électrodes à base de Si et plus largement des batteries lithium-ion.

II.3 Étude de la dynamique de fracturation/délamination des électrodes et d'un procédé de maturation pour augmenter les performances des anodes à base de Si par tomographie RX (article 3)

- Contexte:

L'optimisation des propriétés mécaniques d'une électrode à base de Si est un point primordial à aborder afin d'en améliorer les performances en cyclage. À la suite de travaux menés en parallèle au sein du laboratoire, il a été observé qu'un processus simple de stockage des électrodes sous atmosphère humide (80 % d'humidité relative) pendant quelques jours permettait d'augmenter de façon extrêmement efficace la tenue au cyclage des électrodes de Si **[3]**. Ce procédé présenté dans le paragraphe I.2.4 du chapitre II, permettrait de renforcer les contacts entre les particules de Si et le liant polymère et ainsi de diminuer les pertes de capacités par fissuration et déconnexion de l'électrode **[3]**. Il a été aussi utilisé pour permettre de calandrer des électrodes à base de silicium à fort taux de silicium sans en altérer les performances **[4]**. Cependant, il a été montré que ce procédé de maturation est uniquement viable sur des électrodes préparées sur collecteur de cuivre, qui forment des liens cuivre-carboxylates aidant à renforcer l'attache de l'électrode sur la surface du collecteur de courant suite à son oxydation en surface. Des substrats spécifiques de cuivre de 1 mm d'épaisseur (3 mm de diamètre) ont été prédécoupés et polis afin d'avoir une interface la plus plane possible avant enduction, ceci afin de diminuer l'impact des différents artefacts pouvant se manifester à l'interface entre le cuivre et l'anode au moment de l'imagerie par tomographie RX. Lors de cette étude, la tomographie RX a été appliquée à un cas d'étude se rapprochant plus de la réalité industrielle, tout en mettant en avant les effets positifs du procédé de maturation sur les anodes à base de silicium. L'analyse des images 3D permet de suivre l'évolution de la surface de délamination, le volume de fracture au sein de l'électrode ainsi que les distances inter-particulaires du silicium, afin de soutenir les différentes observations réalisées au travers de méthodes d'analyse complémentaires **[3]**.

- Résultats:

Deux études ont été conduites en parallèle, à savoir en premier lieu le suivi *in situ* en tomographie RX d'une électrode standard, *i.e.* ne présentant pas d'étape de maturation, sur la ligne Psiché du synchrotron Soleil. Et dans un second temps, celui d'une électrode maturée sur la ligne ID16B du synchrotron ESRF (cf. paragraphe III.2 du chapitre II). Pour l'électrode standard (loading de 5,6 mg $_{Si}$ cm^{-2}) un volume de 1333×1333×210 µm^3 avec une taille de voxel de 650 nm a été reconstruit d'après les acquisitions effectuées toutes les 60 min sur la ligne Psiché. En parallèle, pour l'électrode maturée (loading de 5,2 mg $_{Si}$ cm^{-2}) un volume plus faible de 256×256×210 µm^3 avec une taille de voxel de 200 nm a été reconstruit suite aux scans réalisés

toutes les 60 min sur la ligne ID16B. Les temps d'acquisition par scan étaient respectivement 1min pour l'électrode standard et 24 min pour l'électrode maturée (cf. paragraphe III.2 du chapitre II). Les deux électrodes ont été comparées en termes de volumes identiques de 190×190×210 μm^3, représentatif de l'électrode dans son ensemble. Ceci a été justifié par une étude sur la représentativité de la taille de volume, réalisée à partir du volume de 1333×1333×210 μm^3 de l'électrode standard. À l'état initial les deux électrodes sont comparables de par leur épaisseur (respectivement 94 et 102 µm) et leur porosité de (39,3 % et 38,4 %). De plus, une faible quantité de gaz de 2,1 $\%^v$ pour la standard et 3,1 $\%^v$ pour la maturée permet d'affirmer leur quasi-totale imprégnation par l'électrolyte.

Lors du premier cycle l'électrode standard est lithiée/délithiée à courant constant de 180 mA g^{-1} pendant respectivement 18/10 h, délivrant une capacité de 1311 mAh g^{-1} et une efficacité coulombique de 56,0 %. En comparaison l'électrode maturée délivre une capacité de 1801 mAh g^{-1} pour une efficacité coulombique de 60,5 % avec un courant de 600 mA g^{-1} imposé durant 4,6 et 2,7 h de lithiation/délithiation. Le courant plus fort imposé à l'électrode maturée provient du fait que le temps de faisceau était limité lors de cette expérience. Malgré que ceci devrait être préjudiciable à la batterie, une capacité plus forte est obtenue pour l'électrode maturée. En termes de variations morphologiques, les deux électrodes présentent une forte expansion en épaisseur suivant l'axe perpendiculaire au collecteur de courant comme présenté au travers de la vidéo suivante.

Lien vidéo: https://drive.google.com/open?id=1W7G6f_1jj7M4F3LHU0VNMqIE2PVpmXng

Cependant, l'expansion maximale est plus faible pour l'électrode maturée que pour l'électrode standard (de l'ordre de 48 % contre seulement 72 %). Cette différence est attribuée à la délamination de l'électrode observée après 70 % de lithiation, entraînant une hausse subite de l'épaisseur de l'électrode standard et correspondant à une augmentation importante de la surface de délamination de l'électrode. Lors de la délithiation, une contraction plus ou moins réversible avec une expansion résiduelle de 25 % (standard) et 21 % (maturée) est mesurée, indiquant des réarrangements structuraux importants au sein de l'architecture des électrodes, ainsi qu'une délithiation partielle de certaines particules de silicium inactive électroniquement suite à la fracturation de l'électrode.

En effet au cours de la délithiation, une quantité importante de fractures se forme au sein de l'électrode de silicium. Cependant, de façon notable celles-ci occupe seulement 3,5 % du volume dans le cas de l'électrode maturée contre 11,6 % pour l'électrode standard. Un suivi au cours du temps du schéma de formation de ces fractures a permis de révéler une orientation différente d'une électrode à l'autre. Ceci est clairement illustré au travers des vidéos 1 (électrode standard) et 2 (électrode maturée) ci-dessous présentant respectivement les fractures formées à chaque étape de la délithiation en rouge et celles précédemment formées en gris.

Lien vidéo 1: https://drive.google.com/open?id=1RvTW9Yl-xODVR_-rRp_Gep3m9kRxBSfi

Lien vidéo 2: https://drive.google.com/open?id=13yL3TG_UvZigOTs0Je7wt-S3jHXtQXdO

Il ressort que dans le cas de l'électrode standard les fractures sont plus larges (~13 µm contre 4,8 µm pour la maturée), traversent l'intégralité de l'épaisseur de l'électrode (~130 µm contre 45 µm) et sont beaucoup plus interconnectées entre elles (74,5 % contre 31,8 %). Cette différence importante est due en partie à la meilleure accroche de l'électrode maturée au collecteur de courant ainsi qu'à sa plus grande élasticité en déformation. Ces observations sont complétées par le fait que l'électrode maturée ne présente pas de signe distinctif de délamination particulier tout au long du premier cycle alors que l'électrode standard possède 17,4 % de surface délaminée dès la fin de la première lithiation comme le montre les vidéos 3 (électrode standard) et 4 (électrode maturée) ci-après.

Lien vidéo 3: https://drive.google.com/open?id=1AjwmsQFvKz7xjNeyyC4sn3m_aIZ19eQr

Lien vidéo 4: https://drive.google.com/open?id=1BXku5pbDlOBndAiaUTja_JdxBxl7mi5h

Dans le même temps, une déformation plus homogène de la matrice de particules de silicium est observée dans le cas de l'électrode maturée. Ceci se manifeste par une variation de distance inter-particules moyenne trois fois plus importante en fin de 1ère lithiation pour l'électrode standard, ainsi qu'une irréversibilité accrue (9 % contre seulement 1 % pour la maturée). Tous ces arguments permettent de corroborer le fait que le procédé de maturation a des actions bénéfiques sur la tenue mécanique des électrodes de silicium, en réduisant leurs déformations morphologiques, diminuant la quantité de fractures formées, limitant la délamination du collecteur de courant et aidant à renforcer la flexibilité du réseau de particules de silicium.

REFERENCES

[1] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, Nature Methods, 9, 676-682, (2012).

[2] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*, Electrochimica Acta, 215, 246-288, (2016).

[3] C.R. Hernandez, A. Etiemble, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, *A Facile and very effective method to enhance the mechanical strength and the cyclability of Si-based electrodes for Li-ion batteries*, Advanced Energy Material, 8, 1701787, (2017).

[4] Z. Karkar, T. Jaouhari, A. Tranchot, D. Mazouzi, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué. *How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical strength and cycle life*, Journal of Power Sources, 371, 136, (2017).

III. Articles publiés

III.1 Article 1: ‘’ In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries’’

Auteurs: V. Vanpeene [a, b], A. Etiemble [b], A. Bonnin [c], E. Maire [b], L. Roué [a].

[a] INRS-Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada
[b] Univ Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621, Villeurbanne, France
[c] Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, 5232, Villigen, Switzerland

Revue: Journal of Power Sources
Publié en Janvier 2017
doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.044

Contributions:
L’acquisition des données expérimentales ainsi que leur analyse ont été effectuées principalement par l’auteur de ce mémoire. Aurélien Etiemble a assisté dans les mesures de tomographie RX et la mise en place du protocole opératoire sur la ligne TOMCAT du synchrotron SLS. Anne Bonnin est l’opérateur de la ligne de lumière TOMCAT responsable des mesures d’imagerie en tomographie (ajustement des paramètres du faisceau RX et reconstruction des volumes en 32-bits). Eric Maire a participé aux expériences synchrotron. Eric Maire et Lionel Roué ont contribué à l’interprétation des résultats présentés et ont corrigé les différentes versions de l’article rédigées par l’auteur de ce mémoire.

Résumé en français

L'évolution morphologique en 3D d'une électrode à base de Si a été étudiée au cours de son cyclage (1ère décharge, 1ère charge et 2nde décharge) par le biais de la tomographie RX synchrotron *in situ*. L'électrode à base de Si est composée d'un mélange de silicium/noir de carbone/carboxymethylcellulose (Si/CB/CMC) imprégné sur un substrat commercial en papier carbone, jouant le rôle de collecteur de courant 3D flexible. Sa capacité surfacique initiale est 4,9 mAh cm^{-2}. Un volume reconstruit de 293×293×137 μm^3 est analysé avec une résolution de ~0,3 μm. Trois phases sont identifiées : *(i)* la phase solide (fibre de C+ Si + CB +CMC), *(ii)* la phase électrolyte (pores remplis d'électrolyte) et *(iii)* la phase de gaz (pores sans électrolyte). Leur fraction volumique, leur distribution en taille et leur intra-connectivité, ainsi que les déformations de l'électrode suivant les trois axes cartésiens sont quantifiés tout au long du cyclage. Au début de la 1ère décharge (lithiation), la formation de canaux de gaz attribués à la décomposition par réduction de l'électrolyte est observée. Durant la 1ère charge, des fractures importantes sont formées au sein de l'électrode, qui se referment lors de la décharge suivante. L'expansion/contraction de l'électrode, due aux changements de volume du silicium, est partiellement irréversible et se manifeste principalement suivant l'axe transverse de l'électrode, avec une tendance accentuée dans la région proche du collecteur de courant.

Mots clés: Batteries Li-ion; anode de silicium; *in situ* tomographie RX; morphologie 3D.

Manuscript

ABSTRACT

The evolution of the three-dimensional (3D) morphology of a Si-based electrode upon cycling (1st discharge, 1st charge and 2nd discharge) is studied by *in-situ* synchrotron X-ray tomography. The Si-based electrode is constituted of silicon/carbon black/carboxymethyl cellulose (Si/CB/CMC) embedded in a commercial carbon fiber paper, acting as a flexible 3D current collector. Its initial areal discharge capacity is 4.9 mAh cm^{-2}. A reconstructed volume of 293×293×137 µm^3 is analyzed with a resolution of ~0.3 µm. Three phases are identified: *(i)* the solid phase (C fibers + Si + CB + CMC), *(ii)* the electrolyte phase (pores filled with electrolyte) and *(iii)* the gas phase (electrolyte-free pores). Their respective volume fraction, size distribution and connectivity, and also the dimensional changes of the electrode along the three axes are quantified during cycling. At the beginning of the 1st discharge (lithiation), the formation of gas channels attributed to the reductive electrolyte decomposition is observed. During the 1st charge, large cracks are formed through the electrode, which reclose during the subsequent discharge. The electrode expansion/contraction due to the Si volume change is partially irreversible, occurs mainly in the transverse direction and is much larger in the bottom part of the electrode.

Keywords: Li-ion batteries; silicon anode; *in situ* X-ray tomography; 3D morphology.

1. Introduction

One of the biggest technological challenges facing the human race is probably to secure its future access to carbon free energy. Renewable energy is part of the solution to secure this access provided that we improve our ability to store this energy. The Li-ion battery is one of the most efficient technologies for electric energy storage. However, the energy density needs to be enhanced, especially for transport applications, and for that purpose alternative electrode materials must be considered. In this context, silicon is a very promising anode material due to its high theoretical gravimetric capacity of 3579 mAh g^{-1} ($Li_{15}Si_4$) compared to the 372 mAh g^{-1} of graphite (LiC_6) **[1,2]**. However, it is very challenging to obtain stable Si-based anodes due to the large volume change of silicon during its lithium alloying (up to ~280% for $Li_{15}Si_4$) **[1,3]**, which induces the disintegration (cracking, peeling-off) of the electrode, and leads to the instability of the solid electrolyte interphase (SEI). In the last years, different strategies have been evaluated to solve these issues, especially by using nanosized Si materials (nanoparticles, nanowires, nanocomposites, nanoporous structures, thin films…) **[4-6]**, which are able to accommodate a large volume change without extensive cracking. The production of such materials at low cost and large scale as required for commercial implementation is however challenging. Moreover, their high surface area, which enhances SEI reactions and related irreversible Li consumption, and their low compactness resulting in low volumetric and areal electrode capacities are major drawbacks for their practical application.

We have recently shown that the cycle life and power performance of micrometric Si-based electrodes with large Si mass loadings (up to 10 mg Si cm^{-2}) can be greatly improved by using a copper foam (3D geometry) instead of conventional copper foil (2D geometry) as the current collector **[7]**. The small thickness of the composite Si coating on the Cu foam walls compared to that on a flat Cu substrate is assumed to favor a better preservation of the electronic wiring upon cycling. As a result, we have shown that an areal electrode capacity as high as 10 mAh cm^{-2} can be maintained for more than 400 cycles. However, our calculation based on a virtual stack consisting of a Si/Cu foam negative electrode and a $LiFePO_4$-based positive electrode indicates that thinner and lighter Cu foam (*e.g.* ≤125µm thick rather than the 300 µm thick Cu foam that was used) is required to get a significant gain in gravimetric and volumetric energy densities compared to the traditional $LiFePO_4$/graphite cell. However, the production of thin (<300 µm) and highly porous (>80%) Cu foams is not an easy task.

In this context, the use of carbon fiber papers as 3D current collectors appears highly relevant since such materials are thinner and lighter than Cu foams in addition to being commercially available at low cost and large scale. For instance, these carbon papers have been commonly used for decades as gas diffusion layers for fuel cell applications. In the last years, various Si/3D carbon substrate architectures have been evaluated as anodes for Li-ion batteries but only a few studies have been published on Si materials supported on commercial carbon papers **[8-10]**. Moreover, the morphological evolution with cycling of such complex 3D microstructures has never been investigated in detail, which is essential for a better comprehension of their failure mechanisms and for optimizing their formulation and architecture.

In recent years, X-ray computed tomography (XRCT) has been used to characterize the porous microstructure of various Li-ion battery electrodes, including Si-based anodes **[11-16]**. However, these latter have been performed with a conventional electrode architecture (*i.e.* by

casting the slurry on a 2D rigid current collector such as a steel or Cu rod) in contrast to the present study in which the slurry is embedded in a 3D and flexible C paper current collector. The XRCT technique permits 3D imaging of the analyzed electrodes with a quantification of key morphological parameters of the constitutive solid and pore phases (tortuosity, connectivity, volume fraction, size distribution…). Moreover, *in situ* acquisition can be performed with an appropriate setup in order to assess the morphological evolution of the electrode upon cycling. In a conical beam configuration, the XRCT spatial resolution is determined by the X-ray spot size, which depends on the X-ray source and the source-sample working distance. Micrometric spatial resolution is usually obtained with a conventional laboratory X-ray source whereas tens of nm resolution can be reached with a synchrotron X-ray source. The main limitation of the XRCT technique is the difficulty to distinguish materials having low and/or similar X-ray attenuation coefficients. In that case, phase-contrast XRCT may be required **[17]**.

In the present work, synchrotron XRCT analyses are performed to visualize and quantify the morphological changes occurring during the first lithiation/delithiation stage of a Si/C paper electrode. It is shown that major changes in the 3D structure of the Si/C paper electrode occur upon cycling due to the electrolyte decomposition, electrode volume expansion/contraction and electrode cracking.

2. Experimental

2.1. Materials

Ball-milled Si powder was used as active material. Si powder (99.999%, 20 mesh, Materion) was milled under argon atmosphere for 20 h using a SPEX 8000 mixer with a ball-to-powder mass ratio of 5:1. The as-milled Si powder consists of micrometric agglomerates (median size ~6 µm) made of sub-micrometric particles more or less welded together. More details on the characteristics of the as-milled Si powder are presented elsewhere **[18]**. During the slurry mixing for the electrode preparation (see below), the Si agglomerates are broken, resulting in a Si powder with a median diameter of ~0.2 µm **[19]**. Super P carbon black (CB) (particle size ~40 nm, Timcal) was used as the conductive additive. Carboxymethyl cellulose (CMC) (DS = 0.7, Mw = 90 000 g mol^{-1}, Sigma-Aldrich) was used as binder. Citric acid and KOH salts (Sigma-Aldrich) were used to prepare a pH3 buffer solution (0.17 M citric acid + 0.07 M KOH) as slurry medium. As previously shown, the pH3 buffering promotes covalent bonding between -OH groups present on the surface of the Si particles and -COOH groups of CMC, which improves the mechanical strength and cycling performance of the Si electrode prepared on a conventional copper foil **[20,21]**. AvCarb EP40 carbon paper (Fuel Cell Store) was used as 3D current collector. The EP40 carbon paper consists of non-woven carbon fibers bound by a binder filled with micrometric carbon particles (see supplementary **Fig. S1**). Its mean thickness measured with a micrometer is 163±2µm and its areal weight is 3.37±0.05 mg cm^{-2}. According to its characterization by standard laboratory XRCT, its mean porosity is ~82% with a median pore size of 36 µm and a median fiber diameter of 8 µm (see supplementary **Fig. S2**).

2.2. Electrode preparation and cell assembly

A slurry was prepared by mixing 200 mg of 80 wt.% Si, 8 wt.% CMC and 12 wt.% CB in a 0.5 ml pH3 buffer solution. Mixing was performed at 500 rpm for 1 h using a Fritsch

Pulverisette 7 mixer with 3 silicon nitride balls (9.5 mm diameter). The Si composite electrode was obtained by successive soakings (typically 2-3 times) of the carbon paper (0.3 cm diam. disc) in the slurry. Slurry excess was removed from the carbon paper surface by using an absorbent paper. This was followed by a short drying period of ~2 min in air at each step of impregnation. Finally, the electrode was dried at room temperature for 12 h and then at 100°C in vacuum for 2 h. Electrodes with a Si mass loading of 1.39 mg cm^{-2} were selected for the present study.

A two-electrode Swagelok® cell made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer was designed for *in situ* XRCT experiments. A schematic representation of the cell is shown in supplementary **Fig. S3**. The cell was assembled in an argon-filled glove box and included: *(i)* a Si/C paper (3 mm diameter disc) working electrode; *(ii)* a Whatman GF/D borosilicate glass-fiber separator soaked with 20 µl of LP30 electrolyte made of 1M $LiPF_6$ in 1:1 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (battery grade from BASF); *(iii)* a lithium foil (3 mm diameter, 1 mm thick) as counter and reference electrode. In order to ensure a better contact between the cell components, the cell was slightly compressed with a spring installed on the counter electrode side (load estimated at 6.2 N).

2.3. SEM characterization after ion polishing

Ion beam cross sectioning of the pristine Si/C paper electrode was performed using an $Ilion^+$ II Gatan apparatus and then characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a SEM FEG ZEISS Ultra 55 microscope.

2.4. In-situ synchrotron XRCT measurements

In-situ synchrotron XRCT analyses were performed on the SLS TOMCAT beamline at the Paul Scherrer Institut facility (Villigen, Switzerland). The synchrotron beam was monochromatized to 20 keV. The Si/C paper electrode was cycled at room temperature in galvanostatic mode at full capacity between 0.005 and 1 V *vs* Li/Li^+ at a current density of 400 mA g^{-1} of Si both in discharge (lithiation) and charge (delithiation) using a OrigaFlex OGF500 potentiostat/galvanostat. The electrode cycling was limited to the first discharge, first charge and second discharge. Longer cycling was not possible due to a limited amount of beam time allocated for these experiments. XRCT analyses were performed at successive intervals of 30 min. During these acquisition periods, the cell was left at the open circuit potential. A set of 1001 2D projections along a 180° cell rotation with 700 ms of exposure per projection was acquired for each XRCT scan, corresponding to a scan duration of ~12 min. 3D tomographic volumes of $417\times417\times170$ μm^3 were collected with an isotropic voxel size of 0.163 µm (meaning a resolution of 0.326 µm). They were reconstructed in 32 bit floating point representation from 2D projections using optimized software based on Fourier methods and an ImageJ plug-in user interface **[22-24]**. For each collected tomographic volume, a sub-volume of $293\times293\times137$ μm^3 was chosen in order to consider the exact same volume during the cycling. The look up table (LUT) is inverted on images, meaning that a voxel gets brighter when it attenuates the beam. Image processing and analysis were realized with the Fiji software **[25]**. The procedure is detailed in the Supporting Information (SI).

3. Results and discussion

3.1. Morphology of the pristine electrode

Fig. 1 shows cross-sectional SEM micrographs at low and high magnifications of the pristine Si/C paper electrode before cell assembly. At high magnification (**Fig. 1b**), the carbon fibers and irregular shaped Si particles are well discernable. The CMC binder and CB particles are hardly identifiable. The Si particles seem to be rather well dispersed within the C paper porous matrix and well connected to the carbon fibers. Pores of various sizes are also observed.

Fig. 1. Cross-sectional SEM images at (a) low and (b) high magnifications of the pristine Si/C paper electrode

In order to characterize the 3D morphology of the pristine Si/C paper electrode, synchrotron XRCT analysis has been performed after cell assembly. According to the image segmentation procedure as described in SI, three phases can be identified: *(i)* the solid phase (*i.e.*, C fibers + Si + CB + CMC). Note that this phase also includes some pores at the interstices between the Si and CB particles, which cannot be segmented due to their size lower than the present XRCT resolution of 0.3 µm; (*ii)* the electrolyte phase (*i.e.,* the pores filled with electrolyte); and *(iii)* the gas phase (*i.e.,* the electrolyte-free pores). 3D views of these 3 phases for a reconstructed volume of about 300x300x100 μm^3 are shown in **Fig. 2a, b, and c**, respectively. Their respective volume fractions in the pristine electrode are estimated to be 55, 44 and 1%. The median diameter of the electrolyte-filled pores and electrolyte-free pores is 6.1 and 4.7 µm, respectively. The very low (1%) volume fraction of electrolyte-free pores in the pristine electrode confirms its nearly total impregnation by the electrolyte. Curves showing the distribution of the total pore volume fraction along the *x*, *y* and *z* axes are plotted in **Fig. 2d**. One can first note that the thickness (*z* axis) of the pristine electrode is reduced to ~90 µm after the cell assembling (as against ~160 µm before assembling), indicating that the Si/C paper electrode is compressed by the cell spring. Some inhomogeneity in the pore volume distribution is also observed, especially along the electrode thickness. The increase of the porosity in the middle part of the electrode thickness may be attributed to the inhomogeneous filling of the C paper by the (Si+CB+CMC) slurry, which tends to accumulate into the outermost parts of the C paper. This suggests that further work should be done for optimizing the filling procedure (soaking) of the hydrophobic C paper by the water-based (Si+CB+CMC) ink.

Fig. 2. 3D views of the (a) solid phase (C fibers + Si + CB + CMC), (b) electrolyte filled pores, (c) electrolyte-free pores and (d) distribution of the total pore volume fraction along the x, y, and z axes.

3.2 Qualitative analysis of the morphological evolution of the electrode upon cycling

Fig. 3a shows the evolution of the potential of the Si/C paper electrode upon cycling. During the first discharge, a potential plateau ascribed to the Si lithiation is observed at ~0.1 V whereas a more sloping curve centered at ~0.4 V corresponding to the Si delithiation is observed during the first charge, as usually observed with ball-milled Si-based electrodes **[18]**. During the second discharge, the decrease of the potential is more gradual than during the first discharge, indicative of a more progressive lithiation process due to the amorphization of Si during the first

cycle **[2]**. The periodic slight increases (decreases) of the discharge (charge) potential observed in **Fig. 3a** are due to the current interruptions during the XRCT acquisition periods. From **Fig. 3a**, a capacity of 1030, 685 and 770 mAh g^{-1} of electrode is determined for the first discharge, first charge and second discharge, respectively. The areal and volume capacities of the electrode for the first discharge are 4.9 mAh cm^{-2} and 544 mAh cm^{-3}, respectively. After subtraction of the capacity originating from the C paper (see the SI for more detail), the first discharge capacity is estimated to be 2884 mAh g^{-1} of Si, corresponding to 81% of the theoretical specific capacity of Si (3579 mAh g^{-1} for $Li_{15}Si_4$). This suggests that initially, a large number of the Si particles are electrochemically accessible in the 3D C paper substrate. However, it decreases to ~55% during the subsequent 1st charge and 2nd discharge because of the electronic or ionic isolation of some Si particles associated with the morphological change of the electrode upon cycling as described below.

Fig. 3b shows XRCT slice images acquired at different cycling times identified by the numbers 1 to 8 in **Fig. 3a**. For each of these different lithiation or delithiation states, images in the transversal (x,z) plane (*i.e.* thought the electrode thickness) and in the lateral (x,y) plane are shown in **Fig. 3b**. At the bottom of the electrode, *i.e.* at z = 0, the stainless steel connector is recognizable as the bright spot. The interface between the top of the electrode and the bottom of the separator is represented by the red dashed line on the transversal images. The green dashed line corresponds to the z position of the lateral images presented below. The corresponding XRCT video in the through-thickness plane is available in the SI (see **movie 1**). On the basis on the XRCT analysis, the following phenomena can be highlighted.

Fig. 3. (a) Evolution of the potential of the Si/C paper electrode during the 1st discharge, 1st charge and 2nd discharge; (b) XRCT slice images in the transversal (x,z) and lateral (x,y) planes of the Si/C paper electrode for different cycling stages corresponding to the numbers 1-8 indicated on the potential curve. The red dashed line on the transversal (x,z) images sets the interface between the top of the electrode and the bottom of the separator. The green dashed line corresponds to the z position of the lateral (x,y) images shown below. The images are in Paganin phase contrast mode, except for step (1) images which are in attenuation contrast mode.

Electrode expansion/contraction.– As seen in **Fig. 3b**, the displacement of the red dash line, indicating the top of the electrode, allows us to visualize the electrode thickness expansion/contraction resulting from its lithiation/delithiation (this is also clearly observable in **movie 1)**. One can note that at the end of the first cycle (step 7), the red dash line does not come back to its initial (step 1) position indicated by the black dash line. This means that an irreversible expansion of the electrode occurs. A precise quantification of the electrode expansion/contraction is presented later. The darkening of the solid phase upon discharging (steps 1-4) is also visible on the images, indicating a decrease of the X-ray absorption of the solid phase which becomes less dense as the electrode is lithiated. As expected, the reverse is observed during the charge (steps 5-7).

Gas evolution.– At the beginning of the discharge, darker zones (see yellow arrows on step 2 images in **Fig. 3b**) appear in some porous regions initially filled with the electrolyte. These low X-ray absorbing zones may be attributed to the formation of gas bubbles (*e.g.*, H_2, C_2H_4, CO_2) related to the electrolyte decomposition [**26,27**]. The formation of gas bubbles and channels was also recently observed by Sun et al. from *in-situ* synchrotron XRCT with a conventional Si/Cu foil electrode [**13**]. As seen on the transversal images in **Fig. 3b**, the gas channels seem to be essentially formed during the first stage of the discharge, which is consistent with the fact that the reductive electrolyte decomposition is well known to occur in this potential range. They tend to accumulate in the middle part of the electrode thickness, *i.e.* where the electrode is initially more porous (see **Fig. 2d**). These gas channels can be observed during all the electrode cycling in **Fig. 3b**, which suggests that the produced gas bubbles do not escape from the electrode and thus are not replaced with electrolyte. However, this may not occur at the edges of the electrode (zones no imaged here), where the generated gas would more easily migrate out of the electrode.

SEI formation.– The electrolyte decomposition also results in the formation of solid compounds, such as $(CH_2OCO_2Li)_2$ and Li_2CO_3 **[28]**. These products accumulate in the electrode pores at each cycle since the SEI layer is mechanically unstable due to the Si volume change **[29]**. In order to visualize this process, XRCT images have been focused in an electrode zone displaying large electrolyte-filled pores and for different cycling stages as shown in **Fig. 4a-d**. At 5% of lithiation (**Fig. 4b**), the formation of a large gas pore is noticeable as reported before. We can also observe the formation of a thin brighter (denser) layer at the interface between the electrolyte and the Si-based composite at the end of the 1st lithiation, indicated by the green arrow on **Fig. 4c**. It is hazardous to give a precise value of its thickness due to edge effects. However, it is possible to observe qualitatively the growth of this SEI layer between the 1st lithiation (**Fig. 4c)** and the 2nd lithiation (**Fig. 4d**). A thin SEI layer must also be formed around the Si particles dispersed in the solid phase of the electrode but it is not visible here due to the insufficient resolution of the present XRCT analysis.

Fig. 4. XRCT slice images in the (x, y) plane of the Si/C paper electrode at different cycling stages: (a) pristine state; (b) after 5% lithiation; (c) at the end of the 1st lithiation; (d) at the end of the 2nd lithiation The images are in X-ray attenuation contrast mode.

Electrode cracking.– As seen in **Fig. 3b**, cracks first appear in the bottom part of the electrode after 40% of delithiation (see blue arrows on step 5 images). Additional XRCT images acquired for different delithiation states at the top, middle and bottom parts of the electrode (**Fig. 5**) confirm that the cracks are initially formed in the bottom part of the electrode. This may be due to the nearby presence of the rigid stainless steel connector and to the larger volume change in the bottom part of the electrode (see **Fig. 6b**), accentuating the mechanical constraints on this part of the electrode. After 75% of delithiation, the cracks spread across the entire volume of the electrode and their density increases drastically until reaching a significant part of the total electrode volume at the end of the charge. Noticeably, cracks are either filled with electrolyte (in dark gray) or with gas (in black). However, in the top area of the electrode, all the cracks are filled with electrolyte (**Fig. 5**) as the latter can easier percolate from the separator. After the second discharge (see step 8 images in **Fig. 3b**), the electrode has expanded again and the cracks formed during the previous charge are reclosed by the Si volume expansion. Such a behavior has also been observed from *post-mortem* SEM observations on some conventional Si/Cu foil electrodes [**30**]. Actually, the electrode cracking observed during its delithiation (volume contraction) can be interpreted as the consequence of the rupture of Si-CMC bonds upon its lithiation (volume expansion). The resulting less cohesive electrode then becomes unable to mechanically resist the Si volume contraction and its cracking occurs upon charging. Nonetheless, it is important to stress that this cracking process is reversible since the electrode recovers the same morphology after the 1st and 2nd lithiation (see step 8 images *versus* step 4 images in **Fig. 3b**). However, it must be noted that the irreversible cracking of the Si particles (assumed to mainly occur during the first discharge from acoustic emission measurements [**31**]) as well as their irreversible disconnection from the C fibers and CB particles (electrical network rupture) are not discernable here due to the insufficient resolution of the present XRCT analyses

Fig. 5. XRCT images acquired for different delithiation states at the top, middle and bottom parts of the Si/C paper electrode. The dash lines on the transversal (x,z) images (at left) set the different *z* positions of the lateral (x,y) images (at right). The images are in Paganin phase contrast mode.

3.3 Quantitative analyses of the morphological evolution of the electrode upon cycling

3.3.1 Electrode dimensional changes

As reported before, the Si/C paper electrode undergoes important thickness variation during cycling. **Fig. 6a** describes the dimensional change of the Si/C composite electrode along the three Cartesian axes. The relative changes in lateral (*x*, *y*) directions are calculated from the displacement of reference points taken inside the electrode volume at different z values. The relative change in the transversal (*z*) direction is calculated from the displacement of the separator / electrode interface. First, it appears that the dimensional change of the electrode is anisotropic. At the end of the 1st lithiation a relative expansion $\frac{dz}{z_0}$ = 64% in the transversal direction, compared to $\frac{dx}{x_0}$ = 21% and $\frac{dy}{y_0}$ = 11% in the lateral directions. The lower lateral expansion of the electrode can be explained by the fixed lateral dimensions of the electrochemical cell restricting the electrode in-plane displacement. By contrast, the out-of-plane expansion of the electrode is easier due to the flexibility of the separator. This can also be partially explained by an anisotropic structuring effect of the carbon paper fibers as they are primarily parallel to the plane of the carbon paper (see **Fig. S2**). This can strengthen the electrode in the (*x*, *y*) plane and thus lower the dilatation in these directions. At the end of the 1st

delithiation, a residual expansion of $\frac{dz}{z_0}$ = 24%, $\frac{dx}{x_0}$ = 11% and $\frac{dy}{y_0}$ = 6% is observed, confirming that the electrode expansion is partially irreversible. However, it must be noted that the expansion/contraction of the presence 3D Si/C paper electrode is lower and more reversible than with a conventional 2D Si/Cu foil electrode configuration. Indeed, from electrochemical dilatometry measurements, the latter displayed a maximal thickness expansion of ~170% and an irreversible thickness expansion of ~50% for the first cycle, despite its ~40% lower Si areal mass loading (0.9 mg cm^{-2}) [**21**].

Fig. 6b shows the relative change with cycling of the electrode volume for different zones along its thickness as shown in the transversal (*x, z*) image of the electrode at the initial state in **Fig. 6c,** namely *(i)* a bottom zone (*i.e.* between z_0 = 0 and ~25 µm), (ii) a middle zone (*i.e.* between z_0 = ~25 and ~65 µm), and (iii) a top zone (*i.e.* between z_0 = ~65 and ~90 µm). Their pore volume fractions in the initial state are *ca.* 20, 50 and 20%, respectively. The volume change with cycling of these different parts of the electrode is determined from the displacement of the reference planes z_0 = 25, 65 and 90 µm identified from the characteristic shape of some objects (*e.g.* C fibers) present in these reference planes. Displacements in the *x* and *y* directions are also considered for calculation of the volume changes in these three zones. The total volume change of the electrode is also presented in **Fig. 6b**. It appears that the relative volume expansion of the bottom part of the electrode during the 1st discharge is much larger than for the middle and top parts, with maximum volume expansions of 151, 73 and 73%, respectively. The higher volume expansion of the bottom zone may be due its low initial porosity of 20% (meaning a higher volume fraction of Si active material) but also because of the nearby presence of the rigid stainless steel connector, which constrains its transversal expansion only towards the top of the electrode. In contrast, the volume expansion of the initially more porous (50%) middle part of the electrode can be significantly buffered by the surrounding large pores. Regarding the top part of the electrode, its transversal expansion is probably limited by the compressive strain exerted from below by the electrode expansion and from above by the presence of the separator. This limitation is highlighted by the presence of a plateau in the volume expansion of the top zone from ~8 h of discharge. At the end of the 1st charge, an irreversible expansion is observed for the three zones but it is larger for the bottom zone (71%) than for the middle and top zones (~33%). This suggests that irreversible change in the electrode structure and the related disconnections of the Si particles (preventing their delithiation) are more intense in the bottom part of the electrode.

Fig. 6. Relative change with cycling of (a) the lateral and transversal dimensions of the electrode, and (b) the electrode volume for different zones along its thickness represented in (c) from a transversal (x,z) image of the electrode in its initial state.

3.3.2 Phase volume fraction changes

Fig. 7 shows the evolution upon cycling of the volume fractions of the solid, electrolyte (electrolyte-filled pores) and gas (electrolyte-free pores) phases in the Si/C electrode. During the first 30 min of discharge, one can observe an abrupt decrease of the electrolyte volume fraction from 44 to 23%, while the volume fractions of the gas phase and solid phase increase from 1 to 11% and from 55 to 66%, respectively. As previously discussed, this can be attributed to the reductive electrolyte decomposition occurring in this potential range (*i.e.* between 1 and 0.25 V) that induces the formation of gaseous and insoluble products. Nearly no change in the volume

fraction of the gas phase is observed during the rest of the 1st discharge, confirming that the electrolyte decomposition mainly occurs during the initial stage of the discharge. On the other hand, the volume fraction of the solid phase progressively increases during the discharge due to the Si volume expansion induced by its lithiation. The reverse is observed for the electrolyte phase, reflecting the decrease of the electrode porosity by the swelling of the Si particles. Note that an abrupt increase (decrease) of the solid (electrolyte) volume fraction is observed at t ~7.5 h (E ~50 mV). However, the reproducibility of this event needs to be confirmed. If significant, it may originate from an intensification of the Si particle cracking due to the formation of the well-known crystalline $Li_{15}Si_4$ phase at 50 mV [**2**]. However, it should also result in a sudden increase of the gas volume fraction due to the formation of fresh reactive Si surface, which is not observed here.

During the charge, one can observe as expected an overall decrease of the volume fraction of the solid phase (from 72 to 57%) as the Si particles deflate with their delithiation while the opposite is observed for the electrolyte phase (increase from 19 to 29%). However, sudden variations in the volume fractions of the electrolyte and solid phases can be detected, especially around half of the charge. An increase of the gas volume fraction is also observed from half of the charge. These variations may be related to the electrode cracking inducing major changes in the electrode morphology as previously discussed**.** At the second discharge, the solid volume fraction increases again (from 57 to 82%) concomitantly to the decrease of the electrolyte volume fraction (from 29 to 11%).

Fig. 7. Evolution with cycling of the volume fractions of the solid, electrolyte and gas phases in the Si/C paper electrode.

3.3.3. Evolution of the pore size and connectivity

As previously shown, major changes in the porous structure of the Si/C paper electrode occur upon cycling due to the electrolyte decomposition (gas evolution), electrode volume change and electrode cracking. In order to characterize the morphological evolution of the electrode porous network, the size (diameter) and connectivity of the electrolyte-filled and gas-filled pores have been evaluated at different cycling stages as summarized in **Table 1**. Pore size and connectivity were calculated according to the procedure detailed in SI. Remember that this

characterization is limited to the pores having a diameter ≥ ~0.3 µm. **Fig. 8** presents the size distribution curves and corresponding 3D views of the electrolyte-filled pores (**Fig. 8a-b**) and electrolyte-free pores (**Fig. 8c-d**) of the Si/C paper electrode before cycling and after the 1st discharge, 1st charge and 2nd discharge. Regarding the electrolyte-filled pores, they maintain a high connectivity (≥80%) upon cycling despite major changes in the electrode morphology. However, a significant decrease of their size and volume fraction can be observed with cycling. For the electrolyte-free pores, their connectivity is lower (≤61%) and thus a significant part of these pores are closed in contrast to the electrolyte-filled pores. Their size stabilizes at ~9 µm from the 1st discharge whereas the size of the electrolyte-filled pores fluctuates with cycling.

	Electrolyte-filled pores			**Electrolyte-free pores**		
	Median size (µm)	Connectivity (%)	Vol. fraction (%)	Median size (µm)	Connectivity (%)	Vol. fraction (%)
Pristine	6.1	93	44	4.7	14	1
1st discharge	2.7	80	20	8.9	61	9
1st charge	3.4	98	29	8.9	45	14
2nd discharge	2.4	83	10	8.9	53	8

Table 1. Median size, connectivity and volume fraction of the electrolyte-filled and electrolyte-free pores in the Si/C paper electrode before cycling and after the 1st discharge, 1st charge and 2nd discharge.

Fig. 8. (a, c) Size distribution curves and (b, d) corresponding color-scale 3D views of the electrolyte-filled pores (a, b) and electrolyte-free pores (c, d) of the Si/C paper electrode before cycling and after the 1st discharge, 1st charge and 2nd discharge.

4. Conclusion

This study has shown that valuable information on the morphological changes upon cycling of a flexible 3D Si/C paper electrode can be obtained by *in-situ* XRCT. For the pristine electrode, it appears that the (Si+CB+CMC) loading is lower in the center part of the electrode thickness, the electrode is compressed in thickness during the cell assembling, and the filling of its porous network by the electrolyte is nearly complete. The formation of gas channels attributed to the reductive electrolyte decomposition is observed at the beginning of the 1st discharge. The growth of an SEI layer is also discernable. The electrode cracking initiates during the 1st charge from the bottom of the electrode. These large cracks, filled with electrolyte or gas, close during the subsequent discharge. The dimensional expansion/contraction of the electrode is anisotropic with a much larger variation in the transverse direction. Moreover, it is larger and less reversible in the bottom part of the electrode, suggesting that irreversible change in the electrode structure and the related disconnections of the Si particles are more intense in this part of the electrode.

The cracking of the Si particles and their disconnection from the electronic or ionic network could not be characterized here due to the insufficient spatial and phase-contrast resolutions of the present XRCT experiments. Further work at higher XRCT resolution is planned in the near future for this purpose. Multiscale XRCT data will be highly useful for optimizing the Si electrode formulation and processing as well as the electrolyte composition.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada for supporting this work. The authors also thank J. Adrien and M. Mokhtari for their precious help during the *in-situ* XRCT measurements at the Tomcat beamline (SLS facility, Villigen Switzerland) and N. Vaché for the electrode ionic polishing.

References

[1] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion-extraction*, J. Electrochem. Soc. 7 (2004) A93-A96.

[2] J. Li, J.R. Dahn, *An in situ x-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A156-A161.

[3] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *Reversible cycling of crystalline silicon powder*, J. Electrochemical Soc. 154 (2007) A103-A108.

[4] J.R. Szczech, S. Jin, *Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes*, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 56-72.

[5] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, J. Wu, *Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A Review*, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1300882.

[6] T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato, *Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process*, Nano Lett. 14 (2014) 4505−4510.

[7] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Very high surface capacity observed with Si negative electrodes embedded in copper foam as 3D current collector*, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301718.

[8] H. Wolf, Z. Pajkic, T. Gerdes, M. Willert-Poroda, *Carbon–fiber–silicon-nanocomposites for lithium-ion battery anodes by microwave plasma chemical vapor deposition*, J. Power Sources 190 (2009) 157-161.

[9] Y. Fu, A. Manthiram, *Silicon nanoparticles supported on graphitic carbon paper as a hybrid anode for Li-ion batteries*, Nano Energy 2 (2013) 1107-1112.

[10] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Haynerb, H. H. Kung, *Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes*, Chem. Commun. 46 (2010) 2025–2027.

[11] F. Tariq, V. Yufit, D. S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freedman, G. Ofeer, 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 Electrochem. Lett. 3 (2014) A76-A78.

[12] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, *Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries*, J. Power Sources 269 (2014) 334-343.

[13] F. Sun, H. Markötter, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *Three-Dimensional Visualization of Gas Evolution and Channel Formation inside a Lithium-Ion Battery*, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 7156–7164.

[14] F. Sun, H. Markötter, K. Dong, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *Investigation of failure mechanisms in silicon based half cells during the first cycle by micro X-ray tomography and radiography*, J. Power Sources 321 (2016) 174-184.

[15] J.M. Paz-Garcia, O.O. Taiwo, E. Tudisco, D.P. Finegan, P.R. Shearing, D.J.L Brett, S.A. Hall, *4D analysis of the microstructural evolution of Si-based electrodes during lithiation: Time-lapse X-ray imaging and digital volume correlation*, J. Power Sources 320 (2016) 196-203.

[16] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller, V. Wood, *Combining operando synchrotron X-ray tomographic microscopy and scanning X-ray diffraction to study lithium ion batteries*, Sci. Rep. 6 (2016) 27994.

[17] D.S Eastwood, R.S. Bradley, F. Tariq, S.J. Cooper, O.O. Taiwo, J. Gelb, A. Merkle, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, P.J. Withers, P.D. Lee, P.R. Shearing, *The application of phase contrast X-ray techniques for imaging Li-ion battery electrodes*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 324 (2014) 118-123.

[18] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, *A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries*, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2145-2155.

[19] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*, Electrochim. Acta 215 (2016) 276-288.

[20] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life*, Electrochem. Solid-State Lett. 12 (2009) A215-A218.

[21] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel, L. Roué, *Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries*, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A1020-A1026.

[22] C. Hintermüller, F. Marone, A. Isenegger, M. Stampanoni, *Image processing pipeline for synchrotron-radiation-based tomographic microscopy*, J. Synchrotron Rad. 17 (2010) 550-559.

[23] F. Marone, B. Münch, M. Stampanoni, *Fast reconstruction algorithm dealing with tomography artifacts*, Proc. SPIE 7804, Developments in X-Ray Tomography VII, 780410 (2010).

[24] F. Marone, M. Stampanoni, *Regridding reconstruction algorithm for real time tomographic imaging*, J. Synchrotron Rad. 19 (2012) 1029-1037.

[25] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, Nat Methods 9 (2012) 676-682.

[26] J. Yang, N. Solomatin, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *In Situ spectro–electrochemical insight revealing distinctive silicon anode solid electrolyte interphase formation in a lithium–ion battery*, ChemistrySelect 3 (2016) 572-576.

[27] M. Holzapfel, H. Buqa, L.J. Hardwick, M Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F.M. Petrat, *Nano silicon for lithium-ion batteries*, Electrochim. Acta 52 (2006) 973-978.

[28] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Exceptional electrochemical performance of Si-nanowires in 1,3-dioxolane solutions: a surface chemical investigation*, Langmuir 28 (2012) 6175-6184.

[29] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method*, J. Power Sources 220 (2012) 180-184.

[30] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel, L. Roué, *Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission*, J. Power Sources 330 (2016) 253-260.

[31] A. Tranchot, A. Etiemble, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries*, J. Power Sources 279 (2015) 259-266.

SUPPORTING INFORMATION

Movie 1: https://drive.google.com/open?id=1ZIUZyxwhubfilaKc6MX9Dwclc4AXC2Ai

1. Characterization of the as-received carbon paper

The EP40 carbon paper consists of non-woven carbon fibers bound by a binder filled with micrometric carbon particles, as shown from surface SEM images (**Fig. S1**).

Fig. S1. Surface SEM images at low (a) and high (b) magnifications of the as-received carbon paper

XRCT analysis was performed on the as-received carbon paper EP40 using a Pheonix Vtomex high resolution CT & X-ray system from Ge Oil & Gas, operating at an acceleration voltage of 90 kV and a current of 240 µA. The voxel size was 2.5 µm. The exposure time was 200 ms per projection and 1200 projections along 360° rotation of the sample were recorded on a CCD camera. The image analysis was performed using the software Fiji®. The XRCT imaging (**Fig. S2a-b**) reveals a porous open structure made of well interconnected carbon fibers with a median diameter of 8 µm (**Fig. S2c**). The mean porosity is ~82% with a median pore size of 36 µm (**Fig. S2d**). As the carbon fibers are primarily parallel to the plane of the sheet, the in-plane porosity (**Fig. S2e**) is higher and more homogeneous than the through-plane porosity (**Fig. S2f**).

Fig. S2. (a,b) XRCT reconstructed 3D views, (c) carbon fiber diameter distribution curve, (d) pore diameter distribution curve, (e) in-plane pore volume fraction distribution curves and (f) through-plane pore volume fraction distribution curve of the as-received EP40 carbon paper.

2. Design of the electrochemical cell used for in-situ XRCT experiments

The two-electrode Swagelok-type cell (**Fig. S3**) is made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer, which is compatible with the electrolyte and also X-ray transparent. The thickness of the cell walls is reduced to 2.5 mm near the electrodes to ensure better image quality.

Fig. S3. Schematic representation of the electrochemical cell used for *in-situ* XRCT experiments

3. Capacity of the bare carbon paper

Electrochemical cycling was performed on a bare EP40 carbon paper in order to estimate the amount of lithium inserted by the carbon substrate. The electrode was cycled at room temperature in LP30 electrolyte between 1 and 0.005 V *vs* Li/Li^+ at a constant current of 180 mA g^{-1}. The evolution of the discharge and charge capacities over 50 cycles are presented in **Fig. S4**. At the first cycle, a discharge capacity of 342 mAh g^{-1} and a charge capacity of 222 mAh g^{-1} were measured, corresponding to a coulombic efficiency (CE) of 65%. After a few cycles, the electrode displays a stable capacity of ~230 mAh g^{-1} with a CE of ~98%.

Fig. S4. Evolution with cycling of the discharge and charge capacities of the bare EP40 carbon paper electrode

4. Calculation of the Si/C paper electrode capacity expressed in mAh per g of *Si.*

The Si/C paper electrode capacity expressed in mAh per g of Si (C_{Si}) is calculated according the relation:

$$C_{Si} = \frac{(m_{el} \times C_{el}) - (m_c \times C_c)}{m_{Si}}$$

where m_{el} is total mass of the electrode (3.4 10^{-4} g), C_{el} is the electrode capacity expressed in mAh g^{-1} of electrode, m_c is the C paper mass in the electrode (2.06 10^{-4} g), C_c is the capacity of the bare C paper expressed in mAh g^{-1} of C paper and m_{Si} is the silicon mass in the electrode (9.7 10^{-5} g). This gives an electrode capacity of 2884, 1930 and 2002 mAh g^{-1} of Si for the 1st discharge, 1st charge and 2nd discharge, respectively.

5. XRCT image processing and analysis

5.1. Pre-processing

The grey level histograms of the XRCT images are first adjusted together by considering the grey level of the separator as a reference. Moreover for each collected tomographic volume (417×417×170 μm^3), a sub-volume of 293×293×137μm^3 is chosen in order to consider the exact same volume during the cycling. These sub-volumes are then converted from 32 bit floating point representation to 8 bit representation in order to reduce the calculation time. A 3D median filtering of these volumes is also applied with a radius of 2 pixels in order to reduce the noise in the image and to facilitate the segmentation process, at the expense of a slight resolution loss.

5.2. Identification and segmentation of the different phases

Some constituents of the electrode present no large differences in their grey level, as they attenuate the beam almost similarly. To accentuate their differentiation, phase contrast can be used, but only when the spatial coherence of the X-ray beam is high enough and this is the case on a synchrotron beam line. It exploits the Fresnel diffraction of X-rays to enhance the visibility of edges and boundaries within an object. Therefore for the present synchrotron XRCT imaging, the use of the Paganin phase contrast mode **[1]** is possible in addition to the conventional attenuation mode in order to ease the segmentation procedure. Typical XRCT images of the electrode in X-ray attenuation mode and in Paganin phase-contrast mode are shown in **Fig. S5a** and **Fig. S5b**, respectively. They are treated using a Fiji software macro of several steps in order to identify the different parts of the electrode. As shown in **Fig. S5b,** six "objects" are identifiable: (1) the (Si + CB + CMC) material; (2) the carbon fibers of the EP40 carbon paper; (3) the electrolyte; (4) the gas phase (*i.e.* pores emptied of electrolyte); (5) the borosilicate separator; (6) the stainless steel current collector. **Fig. S6c** shows the image at the end of the segmentation procedure. Nonetheless, the difference in grey level between the EP40 carbon fibers, Si, CB and CMC materials is not sufficient to isolate each of them, thus they are gathered in one segmented part, labelled as the solid phase and represented in red on **Fig. S5c**.

Fig. S5. XRCT images of the Si/C paper electrode (a) in X-ray attenuation mode, (b) in Paganin phase-contrast mode and (c) the corresponding segmented images (in red is the solid phase, in blue is the gas phase, in black is the electrolyte phase, in white is the separator and in green is the stainless steel connector)

The successive steps of the image segmentation procedure were performed as follows:

Stainless steel current collector.– As a first step, the stainless steel connector at the bottom of the electrode is isolated. As steel absorbs more X-rays than the electrode, its mean attenuation coefficient is higher and it appears brighter because of the inversed look up table (LUT). Therefore, it can be easily separated by thresholding on the high grey values of the attenuation contrast images (see **Fig. S6a**).

Borosilicate separator.– The separator attenuates the beam more than the electrode and has very well defined edges. It is isolated by thresholding on the high grey values of the Paganin phase contrast images as shown in **Fig. S6b**. By selecting the high grey value, some of the brightest part of the electrode are selected as well, corresponding to the abrupt edges of the electrode. In order to eliminate them, a labeling step is additionally used. This procedure classifies the different interconnected objects in the volume. The biggest inter-connected part of the volume corresponds to the separator.

Gas phase.– Then the gas phase (*i.e.* electrolyte-free pores), which is the lowest attenuating part of the electrode, is isolated by thresholding on the low grey values of the Paganin phase-contrast images as shown in **Fig. S6c**. Only the outlines of the gas phase are identified and thus an additional step is added for filling the "holes" using a dedicated plugin on the Fiji software.

Electrolyte and solid phases.– For the electrolyte and solid phases, the mean attenuation coefficients are close. It is probably caused by the submicrometric porosity of the solid phase at the interstices between the Si and CB particles, which contains electrolyte. Thus the separation could not be achieved by only using the X-ray attenuation contrast images. Thresholding of the Paganin phase-contrast images allows us separating the two phases as shown in **Fig. S6d**. Furthermore, the density (and thus the attenuation coefficient) of the solid phase changes due to the Si lithiation/delithiation. Therefore, the thresholding level is adjusted by considering the XRCT images at each step of cycling. Within the solid phase, the Si, CB, CMC and formed SEI layer cannot be differentiated as their respective sizes are lower than the present voxel resolution of 0.326 µm. Moreover, CB, CMC and SEI products have nearly the same mean attenuation coefficient.

Fig. S6. Description of the image segmentation procedure by thresholding from the greyscale histograms for (a) the stainless steel collector; (b) the separator; (c) the electrolyte-free pores; (d) the electrolyte-filled pores and the remaining solid part

5.3. XRCT quantitative analyses

After segmentation, binary images are used for quantitative analysis of the morphological characteristics of the different identified phases.

The spatial distributions of the electrolyte-filled pores, electrolyte-free pores and solid phase are calculated in slices perpendicular to the *x*, *y* and *z* directions and plotted as volume fraction profiles along these axes. The voxel number of the different parts is counted on each slice and divided by the slice voxel number. Their average volume fraction and relative standard deviation are then calculated. The volume of a segmented part is calculated using the marching cube algorithm. Thus the volume corresponds to the number of voxels included inside of the isosurface of the considered segmented part. By adding the volumes of the different electrode parts, the total electrode volume can be calculated and the fraction of each part is obtained by dividing the corresponding volume by the total electrode volume.

The sizes (diameter) of the electrolyte-filled and gas-filled pores are measured using a dedicated mathematical morphology operation. This process consists in a combination of image erosion followed by dilation with successive structural elements of size *n*. The difference between the dilated and the initial image allows retrieving the fraction of elements of thickness 2*n* in the image. In the present study, the structural element used for the pores is a sphere.

The connectivity of an identified phase can be determined by a counting procedure detecting the 3D independent objects. Each object, defined as a cluster of connected voxels, can then be labelled by a different grey level on resulting tomographic slices. The connectivity of the electrolyte-filled and gas-filled pores is calculated in this work as the ratio of the volume of the largest cluster divided by the volume of all the clusters in the electrode.

Reference

[1] D. Paganin, S.C. Mayo, T.E. Gureyev, P.R. Miller, S.W. Wilkins, Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object, J. Micro. Soc. 206 (2002) 33-40.

III.2 Article 2: ‘’In situ characterization of Si-based anodes by coupling X-ray tomography and diffraction’’

Auteurs: V. Vanpeene [a, b], A. King [c], E. Maire [b], L. Roué [a].

[a] INRS-Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada
[b] Univ Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621, Villeurbanne, France
[c] Synchrotron Soleil, Psiché beamline, F-91190 Gif-sur-Yvette, France

Revue: Nano Energy
Publié en Novembre 2018
doi: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.079

Contributions:
Le travail expérimental ainsi que l’analyse des données ont été effectuées principalement par l’auteur de ce mémoire. Andrew King est l’opérateur de la ligne de lumière Psiché au synchrotron Soleil. Il a notamment aidé sur la mise au point de la méthode opératoire de DRX couplée à la tomographie RX (ajustement des paramètres du faisceau RX) et reconstruction des volumes en 32-bits. Eric Maire a participé aux expériences synchrotron. Eric Maire et Lionel Roué ont contribué à l’interprétation des résultats présentés et ont corrigé les différentes versions de l’article rédigées par l’auteur de ce mémoire.

Résumé en français

Dans cette étude, des analyses couplant la tomographie et la diffraction RX sont réalisées au cours des 1er et 10ème cycles sur une anode à base de Si nanocristallin/amorphe synthétisé par broyage mécanique. Un papier carbone poreux est utilisé comme collecteur de courant à la place d'un feuillet de cuivre traditionnel et des nano-feuillets de graphène sont utilisés comme additif conducteur en remplacement du noir de carbone. Il est montré que cette formulation spécifique a un impact majeur sur les déformations morphologiques de l'électrode ayant lieu lors de son cyclage par le fait de *(i)* prévenir sa macro-fracturation et les déconnexions électroniques qui en résultent, *(ii)* limiter son expansion volumique et augmenter sa réversibilité, impliquant une diminution des dommages permanents au sein de l'électrode, *(iii)* éviter la formation de la phase c-$Li_{15}Si_4$, préjudiciable au bon cyclage de l'électrode. Cependant, la perte de capacité au cours du cyclage demeure importante. Cela peut provenir de l'accumulation des produits de la SEI au cours du cyclage obstruant progressivement le réseau poreux de l'électrode, comme démontré par la chute importante de porosité de 48 à 21 % entre le 1er et 10ème cycle. Le déplacement et/ou la micro-fracturation des particules de Si peut aussi conduire à des déconnexions électroniques et à une irréversibilité de la réaction de lithiation. Cependant, ce phénomène de dégradation ayant lieu à l'échelle de la particule, il n'a pu être clairement caractérisé par les mesures *in situ* de XRCT présentées ici, en raison de la limite imposée par la résolution spatiale des mesures.

Mots clés: Batteries Li-ion; anode de silicium; in-situ tomographie RX; in-situ diffraction RX.

ABSTRACT

In the present work, combined synchrotron X-ray tomography/diffraction analyses are performed along the 1st and 10th cycles of a Si-based anode made with nanocrystalline/amorphous Si particles synthetized by ball-milling. We are using a porous C paper as a current collector instead of a conventional Cu foil and graphene nanoplatelets as a conductive additive instead of usual carbon black. It is shown that this specific formulation has a major impact on the structural changes of the electrode occurring upon cycling by (i) preventing its macroscopic cracking and related electrical disconnections, (ii) limiting its volume expansion and improving its reversibility, indicative of limited permanent damage in the electrode architecture, (iii) preventing the formation of c-$Li_{15}Si_4$ which is known to be detrimental for the electrode cyclability. However, the capacity fade with cycling remains significant. It can result from the accumulation of SEI products with cycling, progressively obstructing the porous network of the electrode, as supported by a significant decrease of the electrode porosity from 48 to 21% between the 1st and 10th cycle. The displacement and/or micro-cracking of the Si particles can also induce some electrical disconnections and irreversibility of the lithiation reaction. However, this degradation process occurring at the particle scale cannot be clearly identified from the present in-situ XRCT measurements due to spatial resolution limitation.

Keywords: Li-ion batteries; silicon anode; in-situ X-ray tomography; in-situ X-ray diffraction.

GRAPHICAL ABSTRACT

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) are presently the best performing technology for powering electrical vehicles (EVs). However, the energy density, charge rate and cost of the LIB need to be improved to compete with internal-combustion engine vehicles. Indeed, although the cost of the LIB pack for EVs has been reduced from $1000 to $268 per kWh with a simultaneous increase in their energy density from 55 to 295 Wh L^{-1} between 2008 and 2015, the current LIB pack cost is still >2 times higher than the United States Advanced Battery Consortium (USABC) target ($125 kWh^{-1}) **[1]**. A promising and moderate risk pathway to meet this target is to use a high-capacity silicon anode paired with a high-capacity/voltage cathode (*e.g.* Li and Mn-rich (LMR) layered oxide) instead of the common graphite anode / lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide (NMC) cathode system **[2]**.

Silicon is a very attractive LIB anode material due to its specific capacity 10 times higher than graphite (3579 mAh g^{-1} for $Li_{15}Si_4$ *versus* 372 mAh g^{-1} for LiC_6). However, the use of Si-based anodes for LIBs remains a challenge. This is related to the huge volume change of Si upon its lithiation (up to 280% for $Li_{15}Si_4$ *versus* ~10% for LiC_6), which causes deterioration of the architecture of the electrode (rupture of the conductive network) and destabilizes the solid electrolyte interphase (SEI). Despite significant progress in recent years to solve these issues **[3,4]**, the implementation of Si in commercial LIBs is presently limited to low Si contents (a few wt% in graphite anodes) and for electronic devices that do not require a long cycle life.

To optimize the electrochemical performance of Si-based anodes, it is highly relevant to characterize in detail their morphological evolution upon cycling, and how this depends on their composition and manufacture. For this purpose, X-Ray computed tomography (XRCT) is certainly one of the most powerful analytical tools **[5]**. This technique permits non-destructive 3D imaging of objects with complex and porous morphologies such as LIB electrodes. Using appropriate image processing, segmentation and analysis procedures, quantitative parameters can be extracted such as the volume fraction, the size distribution, the connectivity and the geometrical tortuosity of the constitutive phases of the LIB electrodes. The differentiation (segmentation) of the individual phases (*e.g.* active material, carbon additive, binder, electrolyte) within LIB electrodes can be however difficult due to their small size or when they have low and/or similar X-ray attenuation coefficients. To accentuate their differentiation, phase contrast can be used, which requires a synchrotron X-ray source. A spatial resolution of a few tens of nm can be reached with a synchrotron X-ray source compared to a few µm with a conventional laboratory X-ray source. Moreover, the acquisition time of synchrotron XRCT is typically 2-3 orders of magnitude faster than with a laboratory source, enabling imaging of a dynamically evolving system.

Recently, *in situ* XRCT has been successfully used for studying Si-based anodes **[6-13]**. These studies have given qualitative and quantitative information (with a voxel size ranging from 9.3 µm **[6]** to 0.16 µm **[12]**) on various morphological changes occurring upon cycling such as the electrode delamination **[6]**, Si particle volume change and cracking **[7]**, formation of gas channels **[8]**, Si particle disconnection **[9]**, electrode volume change and lithiation extent of the Si particles **[10]**, fracture propagation in Si particles **[11]**, variation of the size, connectivity and volume fraction of the solid, electrolyte and gas phases **[12]**. XRCT analyses can also be combined with other characterization techniques like X-ray diffraction (XRD) in order to have

complementary information about the lithiation mechanism of the electrode **[13]**. Note that all these XRCT studies on Si-based anodes have been focused on the first cycle.

In the present work, combined synchrotron XRCT / XRD analyses are performed along the 1st and 10th cycles of a Si-based anode made with nanocrystalline/amorphous Si particles and using a porous C paper as a current collector instead of a conventional Cu foil and with graphene nanoplatelets as a conductive additive instead of usual carbon black. It is shown that this specific electrode formulation has a major impact on the structural changes of the electrode occurring upon cycling.

2. Experimental

2.1. Materials

Ball-milled Si powder was used as active material. Si powder (99.999%, 20 mesh, Materion) was milled under argon atmosphere for 20 h using a SPEX 8000 mixer with a ball-to-powder mass ratio of 5:1. As a result of the repeated particle fracturing and cold-welding events occurring during the ball-milling process, the as-milled Si powder consists of micrometric agglomerates made of sub-micrometric particles more or less welded together (**Fig 1a**). The ball-milling also results in a partial amorphization of the Si powder as confirmed from Raman spectroscopy analysis (**Fig. 1b**). The Raman spectrum of the Si powder before milling displays only a narrow peak centered at 520 cm^{-1} characteristic of crystalline silicon whereas after 20 h of milling two peaks are discernable, one related to crystalline Si (c-Si) at 520 cm^{-1} and a second broader peak centered at about 470 cm^{-1} characteristic of amorphous Si (a-Si) **[14]**. From the integrated intensity of these two peaks determined after appropriate deconvolution of the spectrum and according to the calculation procedure detailed in ref. **[14]**, the fraction of amorphous Si in the milled powder was estimated at 63%. From the XRD patterns of the as-received and milled Si powders (see supplementary **Fig. S1)** and using the Scherrer-Wilson formula **[15]**, the crystallite size and the lattice strain of the c-Si phase were estimated at 15 nm and 0.11% for the milled Si powder versus 37 nm and 0.015% for the as-received Si powder. The amorphization of Si originates from the high density of defects such as deformation twins, stacking faults and lattice dislocations generated by the high-energy ball milling process **[16]**.

Graphene nanoplatelets (GnP) (M grade from XGSciences, average diameter = 15 µm, average thickness = 6-8 nm, surface area = 120-150 m^2 g^{-1} according to the supplier's data) was used as conductive additive (**Fig. 1c**). For comparison, some electrodes were also prepared with carbon black (CB) (Super P grade from Imerys Graphite & Carbon, particle size ~40 nm, S_{BET} = 62 m^2 g^{-1} according to the supplier's data) as conductive additive. Carboxymethyl cellulose (CMC) (DS = 0.7, Mw = 90 000 g mol^{-1}, Sigma-Aldrich) was used as binder. A carbon paper (AvCarb EP40 from Fuel Cell Store) was used as 3D current collector (**Fig. 1d**). It consists of non-woven carbon fibers (~10 µm diam.) bound by a binder filled with micrometric carbon particles. Its mean thickness is 163±2 µm, its areal weight is 3.37±0.05 mg cm^{-2} and its mean porosity is ~82% with a median pore diameter of 36 µm **[12]**. Citric acid and KOH salts (Sigma-Aldrich) were used to prepare a pH3 buffer solution (0.17 M citric acid + 0.07 M KOH) as slurry medium.

Fig. 1. (a) SEM image of the milled Si powder. (b) Raman spectra of as-received and milled Si powder. (c) SEM image of the graphene nanoplatelets. (d) SEM image of the C paper.

2.2. Electrode preparation and cell assembly

A slurry was prepared by mixing 200 mg of 80 $\%^{wt}$ Si, 8 $\%^{wt}$ CMC and 12 $\%^{wt}$ GnP in 0.5 ml pH3 buffer solution. The use of a buffered pH3 solution instead of neutral water as slurry medium promotes covalent bonding between OH groups present on the Si particles and COOH groups of CMC, which improves the mechanical strength and cycling performance of the electrode **[17,18]**. 150 µL of isopropanol was added to the slurry, which favors a homogeneous impregnation of the hydrophobic C paper by the aqueous slurry. This is highlighted in supplementary **Fig. S2**, which compares the volumetric distribution profiles of the Si particles along the *x*, *y* and *z* axes of the electrode prepared with or without isopropanol in the slurry.

The slurry mixing was performed at 500 rpm for 1 h using a Fritsch Pulverisette 7 mixer with 3 silicon nitride balls (9.5 mm diameter). During this mixing step, there is a de-agglomeration of the as-milled Si powder, resulting in a significant decrease of the Si particle size with a median diameter of 0.8 µm *versus* 6 µm in the as-milled state (see their respective particle size distribution curve in supplementary **Fig. S3**). In order to have a larger fraction of Si particles discernible by *in situ* XRCT (*i.e.* having a diameter larger than the present XRCT resolution of 1.3 µm), a less intensive slurry mixing procedure consisting in a magnetic stirring at 500 rpm for 1 h was used for the preparation of the electrode analysed by *in situ* XRCT/XRD. The resulting Si powder has a median diameter of 2.4 µm and about 70 vol.% of the particles have a diameter >1.3 µm (see curve *c* in supplementary **Fig. S3)**.

The composite electrode was obtained by successive soaking (typically 2-3 times) of the carbon paper (3 or 10 mm diam. disc) in the slurry. Slurry excess was removed from the carbon paper surface by using an absorbent paper followed by a short drying period of ~2 min in air at each step of impregnation. The electrode was dried at room temperature for 12 h and then at 100°C under vacuum for 2 h. The Si areal mass loading was 2-2.6 mg cm^{-2}. For a loading of 2.6 mg Si cm^{-2}, its weight composition was 47.4% C paper, 38.5% Si, 5.8% GnP, 3.8% CMC, 4.0% citric acid (CA) and 0.5% KOH (the two latter are the residual salts from the pH3 buffer solution).

The cycling performance of the Si/C paper electrode was evaluated using a conventional two-electrode Swagelok® cell made of stainless steel, in which the electrodes have a diameter of 10 mm. For the *in situ* XRCT/XRD experiments, a smaller two-electrode Swagelok® cell with an electrode diameter of 3 mm was designed. A schematic representation of the cell is shown in supplementary **Fig. S4**. The cell was made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer with a wall thickness reduced to 2.5 mm near the electrode to ensure a lower X-ray attenuation and better image quality. In order to facilitate a good contact between the cell components, the cell was slightly compressed with a spring installed on the counter electrode side. A borosilicate glass-fiber (Whatman GF/D) was used as a separator and was soaked with an electrolytic solution of 1 M LiPF6 in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1) with 10 wt. % fluoroethylene carbonate (FEC). A lithium foil was used as the counter and reference electrode.

The electrodes were cycled in galvanostatic mode at full capacity between 0.005 and 1 V *vs* Li/Li^+ at a current density of 400 mA g^{-1} of Si (C/9) both in discharge (lithiation) and charge using an OrigaFlex OGF500 potentiostat/galvanostat for the *in-situ* XRCT/XRD experiments or an Arbin BT2000 cycler for the conventional cycling tests. All electrode capacities are given per gram of electrode (*i.e.* including the mass of the C paper current collector).

2.3. SEM characterization

Ion beam cross sectioning of the pristine electrode was performed using an $Ilion^+$ II Gatan apparatus and then characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a SEM FEG ZEISS Ultra 55 microscope.

2.4. In situ synchrotron XRCT/XRD measurements

In situ synchrotron XRCT/XRD measurements were performed on the Psiché beamline at the Soleil Synchrotron (Gif-sur-Yvette, France). The experimental setup is schematized in supplementary **Fig. S4**. XRCT and XRD analyses were successively carried out at regular intervals (typically every hour) during the 1st and 10th cycles. During these acquisition periods (~1 min for XRCT and ~2 min for XRD) plus ~1 min for switching from the tomography to the diffraction configuration of the beamline (moving the detectors and changing the beam focusing), the cell was let to the open circuit potential.

For the XRCT measurements, the synchrotron beam spectrum was restricted to 25±1 keV using an x-ray mirror and Ag filters (see supplementary **Fig. S5**) **[19]**. A set of 1500 2D projections along a 180° cell rotation with 45 ms of exposure per projection was acquired for each XRCT scan, corresponding to a scan duration of ~1 min. 3D tomographic volumes of 1333

× 1333 × 208 μm^3 with an isotropic voxel size of 0.65 μm (corresponding to a true spatial resolution of around 1.3 μm) were reconstructed in 32 bit floating-point representation from 2D projections using the PyHST2 software **[20]**. An analyzed volume of 943 × 943 × 208 μm^3 was extracted from the total volume. In the reconstructed volumes, the grayscale value represents the attenuation coefficient, so more attenuating (usually denser) regions are brighter. Image processing and analysis were performed with the Fiji software **[21]**. Image greyscale alignment was performed by taking the grey level of the separator as a reference. The image segmentation steps are presented in supplementary information (see **Fig. S6** and related comments**)** and more details on the image processing can be found in our previous work **[12]**.

For the XRD measurements, the tomography detector was moved out of the beam and the XRD detector was positioned at an angular position of 9.5° and 1 m away from the sample. The incident beam was defined using slits to give a FWHM of 50 μm. The entire thickness of the electrode was exposed to the beam. The Ag filters were removed, to leave a broad band polychromatic beam. A germanium energy dispersive detector was used to acquire energy spectra. A pair of slits between the sample and the detector define the diffraction angle, and collimate the signal to a defined gauge volume located in the sample. The energy spectrum was centered around 30 keV in the 15-60 keV range (see supplementary **Fig. S5**). The signal was integrated over 2 minutes during a 360° rotation of the electrochemical cell. The background signal measured without the electrochemical cell was fitted and then removed by subtraction from the XRD patterns as shown in supplementary **Fig. S7**. The XRD patterns, recorded as a function of energy at a fixed angle of 9.5°, were converted in d-spacing.

3. Results and discussion

3.1. SEM observation of the pristine electrode

Fig. 2 presents cross-sectional SEM images in backscattered-electron (BSE) mode of the pristine electrode before cell assembly. At low magnification (**Fig. 2a**), the fibers (~10 μm diam.) of the C paper current collector are discernible, between which the Si-based composite seems to be well dispersed. Pores of various sizes (from several μm to <1 μm) can also be seen. At higher magnification focused on a Si-rich zone (**Fig. 2b**), Si particles with irregular shape and different sizes (from ~5 μm to ~0.1 μm in diam.) and the GnP conductive additive consisting of stacks of graphene sheets (~5-15 μm in length and ~0.1-1 μm in thickness) are well discernible. The latter form a 3D conductive network between clusters of Si particles. CMC binder aggregates are not visible, suggesting that it is finely dispersed in the electrode.

Fig.2. Cross-sectional SEM images (in BSE mode) at low (a) and high magnifications (b) of the pristine electrode before cell assembly.

3.2 Electrochemical performance

Fig. 3a-d compare the cycling performance of Si/C paper electrodes (2 mg Si cm^{-2}) prepared with GnP (blue curves) and CB (black curves) as conductive additive. A much better capacity retention is observed with the GnP additive with a discharge capacity measured at the 50th cycle of 800 mAh g^{-1} of electrode (4.3 mAh cm^{-2}) compared to 330 mAh g^{-1} (1.7 mAh cm^{-2}) with CB additive (**Fig. 3c**). An improvement of the coulombic efficiency (CE) is also observed with an initial CE of 85%, reaching 99.2% at the 10th cycle and stabilizes at 99.5% from the 25th cycle for the GnP-based electrode whereas for the CB-based electrode, its initial CE is 81% and needs about 40 cycles to reach a nearly stable value of 99.5% (**Fig. 3d**). As shown in a previous study on Si based electrodes prepared with a conventional Cu foil current collector and using different conductive additives (CB, GnP and carbon fibers), the better cycling stability obtained with GnP additive can be explained by its 2D morphology and flexibility, forming a conductive network that is better able to withstand the high volume variations of Si particles. By acting as a lubricant, GnP is also likely to promote a more homogeneous deformation of the electrode during its expansion/contraction. The flaky morphology of the GnP additive, offering large contact surface areas, may also favor numerous interactions through the binder molecules with the silicon particles that increases the cohesion strength of the electrode. As a result, the mechanical degradation of the electrode and associated electrical disconnection of the Si particles are minimized with GnP additive **[22]**. This is also in agreement with the present data

showing a significant decrease of the relative irreversible capacity associated with the disconnection ($RIC_{discon.}$) defined as **[22]**:

$$RIC_{discon.} = \frac{C_{Cn} - C_{Cn+1}}{C_{Cn+1}} \quad (1)$$

where C_{Cn} and C_{Cn+1} are the charge capacities at cycle *n and n* + 1, respectively. This calculation, as detailed in Ref. **[22],** is based on the assumption that the electrical disconnections mostly occur during the deflation (delithiation) of the $SiLi_x$ particles inducing their irreversible displacement as well as the formation of cracks and delaminated zones in the electrode **[12,23]**. As shown in **Fig. 3d**, these disconnections are much lower with the GnP additive with a cumulated $RIC_{discon.}$ value at the 50th cycle of 0.3 *versus* 1.2 with the CB additive. Note that both these RIC_{dis} values are about 2 times lower than those measured with Si-based electrodes of similar composition and Si loading (2 mg Si cm^{-2}) but prepared with a conventional Cu foil current collector **[22]**, meaning that the present 3D and flexible C paper current collector also helps to maintain the electrical connections during cycling.

Fig. 3. Cycling performance of Si/C paper electrodes (2 mg Si cm-2) prepared with GnP (blue curves) and CB (black curves) as conductive additive: (a,b) discharge-charge curves at the 1st, 10th and 50th cycles and evolution with cycling of the (c) gravimetric and areal discharge capacities, (d) coulombic efficiency and cumulated relative irreversible capacity loss due to disconnection (RICdiscon.).

3.3. In situ XRCT analyses

In order to characterize the morphological changes occurring during the cycling of a Si/C paper electrode with GnP conductive additive, *in situ* XRCT analyses were performed during the 1st and 10th cycles. The Si areal mass loading of this electrode was 2.6 mg cm^{-2}.

After appropriate segmentation of the XRCT images as described in supplementary **Fig. S6**, four distinctive phases can be identified, namely *(i)* the C-rich solid phase (*i.e.* the C paper + GnP + CMC + CA). This phase also includes Si particles having a diameter lower than 1.3 µm, which cannot be segmented due to their size lower than the present XRCT spatial resolution; *(ii)* the Si phase (*i.e.* Si particles or clusters with a diameter > 1.3 µm); *(iii)* the electrolyte phase (*i.e.* pores filled with the electrolyte) and *(iv)* the gas phase (*i.e.* electrolyte-free pores). Pores with a diameter <1.3 µm cannot be accurately characterized here.

Fig. 4 shows 3D views and distribution profiles along the *x*, *y* and *z* axes of these four segmented phases for the pristine electrode. Their spatial distribution appears rather homogeneous along the three axes of the electrode. Note that the pristine electrode is compressed in the cell since its thickness is ~100 µm compared to ~160 µm before cell assembly. The mean volume fraction of the segmented Si phase in the electrode is estimated at 8.2%, which is lower than the value of 10.8% calculated from the electrode volume after cell assembly, the Si loading (2.6 mg cm^{-2}) and the true density of Si (2.33 g cm^{-3}). This tends to confirm that a fraction of the Si particles are included in the segmented C-rich solid phase due to their small size. The median diameter (D_{50}) of the detected Si particles is 6.5 µm. The porosity of the electrode is estimated at 48.3%, which includes the electrolyte-filled pores (13.3%, D_{50} = 7.3 µm) and the electrolyte-free pores (35.0%, D_{50} = 27.2 µm). The high volume fraction of electrolyte-free pores indicates that the impregnation of the electrode by the electrolyte is unfortunately incomplete. On the other hand, the volume fraction of electrolyte-filled pores may be underestimated due to resolution limitation, which does not permit the segmentation of the electrolyte phase located in the submicrometric interstices, *e.g.* between the Si particles or between the Si particles and the GnP flakes.

Fig. 5a shows the evolution of the electrode potential along the 1st and 10th cycles performed during the *in situ* XRCT/XRD experiments. The numbers 1 to 24 indicated on the discharge/charge curves correspond to the XRCT/XRD acquisition periods, during which the electrode is let to the open circuit potential for about 3 min. A discharge capacity of 1090 mAh g^{-1} of electrode and a CE of 68% are obtained at the 1st cycle. At the 10th cycle, the discharge capacity and CE are 580 mAh g^{-1} and 95%, respectively. These values are lower than those previously obtained using a conventional electrochemical cell (**Fig. 3**). The larger size of the Si particles (**Fig. S3**) as well as the incomplete impregnation of the electrode by the electrolyte (**Fig. 4**) may explain this lower electrochemical performance. Note that the C paper and GnP are also electrochemically active as confirmed in our previous works with a 1st discharge (charge) capacity of 342 (222) mAh g^{-1} measured at 180 mA g^{-1} for the C paper **[12]** and 1268 (336) mAh g^{-1} measured at 40 mA g^{-1} for the GnP additive **[22]**. Considering that the electrode contains 47.4 wt% of C paper and 5.8 wt% of GnP (see Experimental section), this means that about 22% of the 1st discharge capacity of 1090 mAh g^{-1} results from the lithiation of the C paper and GnP. This value of 22% may be overestimated because of the higher C-rate used in the present study (400 mA g^{-1} of Si, corresponding to 324 mA g^{-1} of C paper and 2655 mA g^{-1} of GnP), which

must decrease the lithiation level of the C paper and GnP in the Si-based electrode as confirmed below from *in-situ* XRD analyses. On the basis of the theoretical capacity of Si (3579 mAh g^{-1}) and its amount in the electrode (38.5 wt%), the weight fraction of electrochemical active Si particles can then be estimated in a first approximation at 62% for the 1st discharge and 45% for the 1st charge.

Fig. 4. 3D views and distribution profiles along the x, y and z (thickness) axes of the pristine electrode for the (a) C-rich solid phase, (b) Si phase, (c) electrolyte phase and (d) gas (electrolyte-free pore) phase.

Fig. 5b shows XRCT images in the transversal (*i.e.* orthogonal to the current collector) and lateral (*i.e* parallel to the current collector) sections of the electrode acquired at different

periods of the cycling, namely at the steps 1 (initial state), 9 (end of the 1st discharge), 16 (end of the 1st charge), 17 (beginning of the 10th discharge), 21 (end of the 10th discharge) and 24 (end of the 10th charge). The red dashed line on the transversal images highlights the interface between the top of the electrode and the bottom of the separator (see Supplemental information on the segmentation procedure for details to determine the position of the separator/electrode interface). The green dashed line corresponds to the *z* position of the lateral images, which is localized in the middle zone of the electrode thickness. The yellow dashed line in the lateral images corresponds to the *y* position of the transversal images. The morphological evolution of the electrode is also presented in the movie made from the XRCT images (see **Video 1** in Supplemental Information). As clearly evidenced by the displacement of the separator/electrode interface (red dashed line) on the transversal images, the electrode thickness increases during the discharge and decreases during the charge. This expansion/contraction of the electrode is not fully reversible since the dashed red line does not come back to its initial position. By comparing the lateral images, one can see that the electrode porosity (dark areas are electrolyte-free pores) varies a little during the electrode expansion/contraction. In contrast, a major decrease of the porosity is observed by comparing the images at the 10th cycle versus 1st cycle. Furthermore, no major cracking is observed upon cycling despite its significant volume variation. This strongly differs from our previous XRCT observations on a Si/C paper electrode with CB additive, showing the formation of large cracks during the charge (contraction) of the electrode **[12]**. This is highlighted in **Fig. 6**, which compares *in-situ* XRCT images of both electrodes at the end of the 1st cycle. Large cracks are formed in the Si-based electrode with CB additive whereas with GnP additive, the electrode is free of macrocracks. This is also evident by comparing XRCT movies recorded for a similar volume during the 1st cycle of Si/C paper electrodes made with CB or GnP conductive additive (see **Video 2** in Supplemental Information). The fact that no macrocracks are observed upon cycling with the electrode prepared with GnP in contrast to the electrode prepared with CB additive tends to confirm that The the mechanical strength of the electrode is increased with GnP additive. This is also supported by its lower and more reversible dimensional change (see below). This agrees with its higher capacity retention and lower electrical disconnections observed in **Fig. 3c** and **3d**, respectively. This is also in accordance with our previous study performed on Si/Cu electrodes showing a significant positive impact of the GnP additive on the mechanical strength and cyclability of the electrode **[22].**

Fig. 5. (a) Evolution of the electrode potential during the 1st and 10th cycles; (b) XRCT slice images in the transversal (x,z) and lateral (x,y) planes of the electrode for different cycling stages corresponding to the numbers 1, 9, 16, 17, 20 and 24 indicated on the potential curve. The red dashed line on the transversal images sets the interface between the top of the electrode and the bottom of the separator. The green dashed line corresponds to the z position of the lateral images. The yellow dashed line in the lateral images corresponds to the y position of the transversal images.

Fig. 6. Transversal and lateral XRCT images at the end of the 1st cycle of Si/C paper electrodes prepared with (a) CB and (b) GnP as conductive additive.

Representative areas of 280 × 280 µm² with discernible Si particles (in white at the pristine state) are chosen across the electrode thickness (at z_o ~ 5, 50 and 100 µm) in order to track their lithiation/delithiation along cycling as shown in **Fig. 7**. As the depth-of-discharge (DOD) increases, the brightness of the Si particles decreases since they become less dense due to their lithiation and thus they attenuate less the X-rays. At a DOD of 50%, only the larger Si particles are still discernible as they need a deeper discharge to be fully lithiated. The lithiation seems slightly slower at the bottom of the electrode as large Si particles are still visible at z = 5 µm for 80% DOD. This might be due to the longer diffusion path (*i.e.* larger kinetic constraints) for the Li ions to reach the bottom part of the electrode. During the 1st charge, the Si particles become again progressively visible due to their delithiation, but at the end of the 1st charge, some of them appear darker than at the initial state. Additionally, these ones present an irreversible volume expansion of ~30±5% (highlighted by the red dash lines around the large particles before and after the 1st cycle). It may reflect their uncomplete delithiation. No cracks are observed through the large detectable Si particles but note that if present, these would be hard to see due to resolution limitation. Furthermore, it should be considered that their poorly crystallized state at the initial state is likely to limit their fracturing by favoring a more homogeneous deformation of the Si particles during their lithiation **[24,25]**. However, as highlighted by the arrows, the formation of very thin cracks can be noticed between the Si particles from 80% SOC, which may be due to their displacement associated with the electrode volume change (see below). After 9-10 cycles, the Si particles are almost no longer discernible, except for a few larger ones. This may be caused by the accumulation of SEI products in the electrode and/or the increasing amount of irreversibly lithiated Si (less dense) particles with cycling, making them less absorbent and then

less distinguishable from the other components of the electrode. It is also possible that the size of the Si particles becomes smaller than the present XRCT resolution due to their pulverization upon prolonged cycling **[26]**. No evident increase of the density or size of the cracks can be observed after 9-10 cycles from the present XRCT analyses. Actually, the particle micro-cracking can be clearly observed by *in-situ* XRCT only when large active material particles are used in the electrode formulation (e.g. ~50-100 µm diam. Si particles **[7,11]**, ~20 µm diam. SnO particles **[27]**).

Fig. 7. (a) Transversal XRCT image of the electrode at the pristine state. (b) Lateral XRCT images focused on an area of 280×280 µm² at z ~ 5, 50 and 100 µm for different stages of cycling. The numbers (1) to (24) correspond to those indicated on the discharge/charge curves in Fig. 5a.

Fig. 8a presents the macroscopic dimensional variation of the electrode along the *x*, *y* and *z* directions during the 1st and 10th cycles. The relative transversal variation (dz/z_0) was determined from the displacement of the electrode/separator interface and the relative lateral variations (dx/x_0 and dy/y_0) were determined from the displacement of several reference points taken in the electrode at different *z* values. The relative dimensional variation of the electrode upon cycling is much larger in the transversal (vertical) direction than in the lateral (horizontal) ones. This is expected because the fixed lateral dimensions of the electrochemical cell and the presence of the carbon fibers restrict the in-plane expansion of the electrode, whereas the flexibility of the separator implies an easier out-of-plane expansion of the electrode. During the first discharge, the electrode thickness increases progressively but its expansion is more marked

from ~4.5 h (*i.e.* from a DOD of ~60%), with a slope of 11.6% h^{-1} compared to 5.9% h^{-1} from 0 to 4.5 h, as measured in **Fig 8a**. This may reflect an accentuation of the electrode decohesion due to the rupture of CMC chains. Its expansion reaches a maximum of 55% at the end of the 1st discharge. During the subsequent charge, the electrode thickness variation (contraction) is more linear than during its expansion, with a mean slope of 8.5% h^{-1}. At the end of the 1st charge, a residual thickness expansion of 11% is measured, which is indicative of irreversible changes in the electrode architecture (*e.g.* cracking, rearrangement/disconnection of some Si particles, SEI formation). However, this irreversible thickness expansion is two times lower than observed on a Si/C paper electrode with CB conductive additive and having a lower Si loading (1.4 mg cm^{-2}) **[12]**. This confirms the key role of the GnP additive to limit the occurrence of permanent mechanical damage in the electrode associated with its volume expansion/contraction. It must be noted that the flexibility and 3D geometry of the C paper current collector also favor a lower and more reversible expansion/contraction of the electrode since for a conventional Si/Cu foil electrode (2 mg Si cm^{-2}) with GnP additive, a maximal electrode expansion of 400% and an irreversible expansion of 170% were measured during the 1st cycle by *operando* dilatometry **[22]**. At the 10th cycle, the transversal expansion/contraction of the electrode is lower (35%) and more reversible (1.5% of irreversibility) than during the 1st cycle. However, a cumulated irreversible thickness expansion of 35% is observed after 10 cycles. This may originate from the growth of the SEI layer as well as from the increasing amount of partially delithiated (*i.e.* electrically disconnected) $SiLi_x$ particles with cycling.

As complementary information on the dimensional variation of the electrode with cycling, **Fig. 8b** compares the relative volume variation of the solid phase, pore phase (electrolyte-free pores + electrolyte-filled pores) and whole electrode during the 1st and 10th cycles. As the Si phase cannot be differentiated from the C-rich phase (C paper + GnP + CMC + CA) when it is lithiated due to the decrease of its X-ray attenuation coefficient **(Fig. 7b**), these two phases are included in the labelled ‘’solid phase’’. This latter also contains the insoluble SEI compounds formed upon cycling **[28]**. As shown in **Fig. 8b**, the expansion/contraction of the pore phase during the 1st discharge/charge is lower than for the solid phase, resulting in lower volume variation of the whole electrode. This suggests that the swelling of the Si particles is partially buffered by the electrode pores. This is also highlighted in **Fig. 8c**, which shows a decrease of the volume fraction of the pore phase (*i.e.* electrode porosity) during the 1st discharge. This decrease is accentuated at the end of the discharge, which may be due to the compression of the electrode against the separator when the electrode thickness expansion reaches about 50% (see **Fig. 8a**). One can also note a major decrease of the electrode porosity from 48 to 21% between the 1st and 10th cycle. This can be attributed to the continuous growth of the SEI layer with cycling, progressively obstructing the porous network of the electrode.

Fig. 8. (a) Relative variation of the lateral and transversal dimensions of the electrode, (b) Relative volume variation of the solid phase, pore phase and whole electrode, and (c) Variation of the electrode porosity during the 1st and 10th cycles.

3.4. In situ XRD analyses

Fig. 9a-c present the *in situ* XRD analyses performed during the 1st and 10th cycles. **Fig. 9a** is a color map representing the evolution of the XRD peak intensities upon cycling. On the left side, the discharge/charge curves are presented with the position of the successive XRD

acquisition steps (1 to 24) for greater clarity. The XRD patterns acquired during the 1st cycle (steps 1-16) and 10th cycle (steps 17-24) are shown in **Fig. 9b** and **9c**, respectively. From these XRD patterns, the evolution with cycling of the relative integrated intensity of the Si(111) peak and the d-spacing of the C(002) peak are highlighted in **Fig. 10a-d**.

Fig. 9. (a) Color map displaying the evolution of the XRD peak intensities upon cycling. On the left side, the discharge/charge curves are presented with the position of the successive XRD acquisition steps 1 to 24, (b, c) XRD patterns acquired during the 1st cycle (steps 1-16) and 10th cycle (steps 17-24).

At the initial state (step 1), three peaks of the crystalline Si phase can be detected at 0.164 nm (Si(331)), 0.192 nm (Si(220)) and 0.314 nm (Si(111)), in accordance with JCPDS 00-005-0565. Note that a large part of the Si material cannot be easily characterized from the XRD measurements, as the milled Si powder is 63% amorphous (**Fig. 1b)**. Several peaks attributed to the graphitic phase of the C paper and GnP additive are also detected at 0.337 nm (C(002)), 0.213 nm (C(100)), and 0.204 nm (C(101)), in accordance with JCPDS 00-056-0159. Note that the relative intensities of the C(100) and C(101) peaks detected around 0.20 nm are higher than expected from the JCPDS data because the incident intensity of the polychromatic X-ray beam is maximal in this region corresponding to an energy of ~30 keV (see Experimental section). The broad bump at 0.23-28 nm comes from the PFA polymer of the electrochemical cell as confirmed from XRD analysis of the PFA polymer alone (not shown).

As the DOD increases, one can see in **Fig. 9a-b** a decrease of the intensity of the c-Si peaks without modification of their position, whereas a broad bump in the 0.20-0.25 nm region increases in intensity and width, which can be related to the formation of a-Li_xSi from c-Si and a-Si **[29,30]**. As seen in **Fig. 10a**, the decrease of the intensity of the Si (111) peak becomes significant from a DOD of ~50%. This suggests that the lithiation of a-Si is initiated before that of c-Si, *i.e.* occurs at higher potential. Similar behavior has been recently observed with crystalline embedded amorphous Si nanoparticles **[31]**. This can be explained by the lower kinetic barrier for breaking Si-Si bonds in a-Si than in c-Si, which is the lithiation rate-determining step for both materials **[24]**. The Si peaks are still visible at the end of the 1st discharge (a remaining normalized integrated intensity of 0.4 is observed for the Si (111) peak as shown in **Fig. 10a**). This confirms that some Si particles are not electrochemically accessible. This observation agrees with the value of only 62 wt% of active Si particles estimated previously from the 1st discharge capacity of the electrode (**Fig. 5a**), which is mainly attributed to incomplete impregnation of the electrode by the electrolyte.

At the end of the 1st discharge (step 9), two small peaks emerge on the broad bump at about 0.214 nm and 0.234 nm. They cannot be assigned to c-$Li_{15}Si_4$ phase, which should display 3 intensive peaks at 0.208 nm (431), 0.227 nm (332) and 0.376 nm (220), according to JCPDS 01-083-9094. Moreover, they begin to appear from step 3 (DOD ~20% and E ~130 mV) whereas it is well known that c-$Li_{15}Si_4$ is formed at the end of the discharge (typically below 50 mV) **[29,30]**. Actually, these two peaks could be rather related to the lithiation of the C paper and GnP additive or to the degradation of the PFA polymer of the cell (see below). The assumption that there is no formation of c-$Li_{15}Si_4$ in the present case is also supported by the shape of the 1st charge curve (see **Figs. 3a** and **5a**) and corresponding dQ/dV curve (supplemental **Fig. S8**), displaying no discernible plateau (narrow peak on dQ/dV curve) at about 0.45V characteristic of the c-$Li_{15}Si_4$ phase **[32]**. This can be explained by the amorphous/nanocrystalline structure of the present ball-milled Si powder, favoring its more progressive and homogeneous lithiation likely to prevent the formation of the c-$Li_{15}Si_4$ phase **[33]**. It is well known that the formation of c-$Li_{15}Si_4$ phase has a detrimental effect on the electrode cyclability **[32]**. This is also in accordance with *in situ* TEM experiments on a-Si thin film electrode showing that the final stage of lithiation (from a-$Li_{\sim 2.5}Si$) sets in without a visible interface, resulting in the formation of a-$Li_{\sim 3.75}Si$ instead of c-$Li_{15}Si_4$ as final product **[34]**. No c-$Li_{15}Si_4$ phase was also observed by *in situ* synchrotron XRD with Si nanoparticles in contrast to micrometric Si particles discharged under

the same conditions **[35]**. Despite its micrometric size (D_{50} = 6 µm in as-milled state, **Fig. S3**), and thanks to its initial nanocrystalline/amorphous structure, the present ball-milled powder presents thus the benefits of nanosized Si powder but without the drawbacks as it is easy to handle and it can be produced at low cost and large scale **[33]**.

Fig. 10. Evolution of the relative integrated intensity of the Si(111) peak (a, c) and of the d-spacing of the C(002) peak (b, d) during the 1st cycle (a, b) and 10th cycle (c, d).

Regarding the C peaks of the graphitic phase, they are broadened and shifted towards higher d-spacing values from step 3 (DOD~20%) as highlighted in **Fig. 10b** for the C(002) peak. This confirms the lithiation of the C paper and GnP additive during the electrode discharge as this lithiation is an insertion reaction inducing an increase in the d-spacing of the carbon lattice. The (002) d-spacing reaches a maximum value of 0.353 nm at the end of the 1st discharge, corresponding to x = 0.5 in Li_xC_6 **[36,37]**. This means that the final stage-1 LiC_6 reaction does not occur here, probably because of kinetic limitation due the present high C-rate for the graphite phase as previously discussed from **Fig. 5a**. As shown in **Fig. 10b,** the C(002) peak goes back to its initial position (d= 0.337 nm) during the first charge steps (10-12), indicating that the delithiation of the Li_xC_6 phase occurs nearly completely in the first stage of the charge.

No notable change is visible for the intensity of Si peaks during the 1st charge (**Fig. 10a**), which is expected since these remaining peaks are associated with still inactive Si particles. On the other hand, a decrease of the intensity of the broad bump at 0.20-0.25 nm is observed in **Fig. 9b**, in accordance with the delithiation of a-Li_xSi in a-Si **[29,30]**. The peaks at 0.204 and 0.213 nm correspond to C(101) and C(100) of the graphite phase as previously argued. However, their

intensity is higher than at the initial state, especially for the C(101) peak. This higher intensity may reflect some irreversible structural rearrangement of the C paper and/or GnP additive induced by their lithiation and/or by their deformation and high strain generated by the volume change of the surrounding Si particles. This microstructural change of the carbon phase may also be at the origin of the broad peak at 0.234 nm, which becomes more visible as the SOC increases and which was already detected from step 3 in discharge.

At the 10th cycle, the XRD patterns show numerous and intensive peaks in the 0.19-0.25 nm region (**Fig. 9c**). New peaks appear at 0.218, 0.246 and 0.249 nm. They may correspond to crystalline SEI products accumulated with cycling. However, these peaks do not correspond to usual SEI products such as LiF (main peaks at 0.201 and 0.232 nm according to JCPDS 00-004-0857) or Li_2CO_3 (main peaks at 0.281 and 0.292 nm according to JCPDS 00-022-1141). The peaks of the c-Si phase attributable to inactive Si particles are still visible and do not change significantly in intensity upon discharge and charge (**Fig. 10c**). The electrode capacity is assured by the electrochemically accessible a-Si particles, which are not detectable by XRD. The C(002) peak of the graphite phase is also visible but its position (d = 0.336 nm) does not vary with cycling (**Fig. 10d**). This is unexpected and difficult to explain. Moreover, this is in contradiction with the dQ/dV curve at the 10th cycle, displaying a peak at ~0.18 V characteristic of the delithiation of the graphitic phase (see supplementary **Fig. S8**), and thus suggesting that the graphitic phase is still active. One can also note that the intensity of the C(002) peak largely increases during the discharge whereas the intensities of the C(100) and C(101) peaks seem to be unchanged. The origin of this behavior is presently unclear.

4. Conclusion

This study has shown that relevant qualitative and quantitative information on the structural variation of Si-based anodes induced by cycling can be obtained from *in situ* combined synchrotron XRCT/XRD analyses performed at different stages of the 1st and 10th cycles. It has been demonstrated that the use of graphene nanoplatelets as conductive additive instead of usual carbon black particles prevent the macroscopic cracking at the electrode upon cycling. In addition, the flexibility and 3D geometry of the C paper current collector favor a lower and more reversible expansion/contraction of the electrode compared to a conventional Si/Cu foil electrode. From the XRD data, it was established that the lithiation of amorphous Si is initiated before that of crystalline Si. Moreover, no formation of c-$Li_{15}Si_4$ was observed. However, the capacity fade with cycling remains significant. It may originate from the displacement and/or microcracking of the Si particles due to their volume change, inducing some electrical disconnections and irreversibility of the lithiation reaction. However, this degradation process occurring at the particle scale cannot be clearly identified from the present *in-situ* XRCT measurements due to spatial resolution limitation. The capacity fade may also result from the accumulation of SEI products with cycling, progressively obstructing the porous network of the electrode, as supported by a significant decrease of the electrode porosity from 48 to 21% between the 1st and 10th cycle.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04524) for supporting this work. We thank also the Soleil synchrotron's reviewing committee for the shifts allocation. A special thought for the precious help of Q. Lemarié, G. Meyruey and J. Adrien during the *in-situ* XRCT/XRD measurements.

References

[1] J. Li, Z. Du, R.E. Ruther, S.J. An, L.A. David, K. Hays, M. Wood, N.D. Phillip, Y. Sheng, C. Mao, S. Kalnaus, C. Daniel, D.L. Wood. *Toward Low-Cost, High-Energy Density, and High-Power Density Lithium-Ion Batteries*, JOM 69 (2017) 1484–1496.

[2] D. Howell, B. Cunningham, T. Duong, P. Faguy, *Overview of the DOE VTO Advanced Battery R&D Program*. US Department of Energy, Washington DC, 2016.

[3] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu. *Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery*. Adv. Energy Mater. (2017) 1700715.

[4] M.N. Obrovac, *Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries*, Curr. Opin. Electrochem. 9 (2018) 8-17.

[5] E. Maire, P.J. Withers. *Quantitative X-ray tomography*. Inter. Mat. Rev. 59 (2014) 1-43.

[6] F. Tariq, V. Yufit, D. S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freedman, G. Ofeer, 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 Electrochem. Lett. 3 (2014) A76-A78.

[7] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, *Three dimensional studies of particle failure in silicon based composite electrodes for lithium ion batteries*, J. Power Sources 269 (2014) 334-343.

[8] F. Sun, H. Markötter, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *Three-Dimensional Visualization of Gas Evolution and Channel Formation inside a Lithium-Ion Battery*, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 7156–7164.

[9] F. Sun, H. Markötter, K. Dong, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *Investigation of failure mechanisms in silicon based half cells during the first cycle by micro X-ray tomography and radiography*, J. Power Sources 321 (2016) 174-184.

[10] J.M. Paz-Garcia, O.O. Taiwo, E. Tudisco, D.P. Finegan, P.R. Shearing, D.J.L Brett, S.A. Hall, *4D analysis of the microstructural evolution of Si-based electrodes during lithiation: Time-lapse X-ray imaging and digital volume correlation*, J. Power Sources 320 (2016) 196-203.

[11] O. O. Taiwo, J.M. Paz-García, S. A. Hall, T. M.M. Heenan, D. P. Finegan, R. Mokso, P. Villanueva-Perez, A. Patera, D. J.L. Brett, P.R. Shearing. *Microstructural degradation of silicon electrodes during lithiation observed via operando X-ray tomographic imaging*. J. Power Sources 342 (2017) 904-912.

[12] V. Vanpeene, A. Etiemble, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué. *In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries*. J. Power Sources 350 (2017) 18-27.

[13] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller, V. Wood, *Combining operando synchrotron X-ray tomographic microscopy and scanning X-ray diffraction to study lithium ion batteries*, Sci. Rep. 6 (2016) 27994.

[14] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition*. J. Appl. Phys. 78 (1995) 6999-7006.

[15] H. P. Klug, L. E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[16] J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori. *Deformation-induced amorphization in ball-milled silicon*. Phil. Mag. Lett. 79 (1999) 305-314.

[17] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life*, Electrochem. Solid-State Lett. 12 (2009) A215-A218.

[18] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel, L. Roué, *Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries*, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A1020-A1026.

[19] A. King, N.Guignot, P. Zerbino, E. Boulard, K. Desjardins, M. Bordessoule, N. Leclerq, S. Le, G. Renaud, M. Cerato, M. Bornert, N. Lenoir, S. Delzon, J.-P. Perrillat, Y. Legodec, J.-P. Itié, *Tomography and imaging at the PSICHE beam line of the SOLEIL synchrotron*, Rev. Sci. Instrum. 87 (2016) 093704.

[20] A. Mirone, E. Brun, E. Gouillart, P. Tafforeau, J. Kieffer, *The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 324 (2014) 41–48.

[21] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis.* Nat. Methods 9 (2012) 676-682.

[22] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez. *Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive*. Electrochim. Acta 215 (2016) 276-288.

[23] C. Reale Hernandez, A. Etiemble, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué. *A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries*. Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1701787.

[24] M.T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui. *In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres*. *Nano Lett.* 13 **(**2013**)** 758–764.

[25] X. Wang, F. Fan, J. Wang, H. Wang, S. Tao, A. Yang, Y. Liu, H. B. Chew, S.X. Mao, T. Zhu, S. Xia. *High damage tolerance of electrochemically lithiated silicon*. Nature Comm. 6 (2015) 8417.

[26] M. Ebner, F. Marone, M. Stampanoni, V. Wood. *Visualization and Quantification of Electrochemical and Mechanical Degradation in Li Ion Batteries*. Science 342 (2013) 716-720.

[27] C. Zhao, T. Wada, V. De Andrade, D. Gursoy, H. Kato, Y-C. K. Chen-Wiegart. *Imaging of 3D Morphological Evolution of Nanoporous Silicon Anode in Lithium Ion Battery by X-Ray Nano-Tomography*. Nano Energy 52 (2018) 381-390.

[28] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach. *Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes*. Langmuir 28 (2012) 965-976.

[29] T. D. Hatchard, J. R. Dahn. *In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon*. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A838-A842.

[30] J. Li, J. R. Dahn. *An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si*. J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A156-A161.

[31] Y. Zhou, H. Guo, G. Yan, Z. Wang, X. Li, Z. Yang, A. Zheng, J. Wang. *Fluidized bed reaction towards crystalline embedded amorphous Si anode with much enhanced cycling stability*. Chem. Commun. 54(2018) 3755-3758.

[32] D.S.M. Iaboni, M.N. Obrovac. *$Li_{15}Si_4$ formation in silicon thin film negative electrodes*. J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A255-A261.

[33] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, *A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries*, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2145–2155

[34] 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, T. Zhu. *Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon*. Nano Lett. 13 (2013) 709−715.

[35] F. Wang, L. Wu, B. Key, X-Q. Yang, C.P. Grey, Yi. Zhu, J. Graetz, *Electrochemical Reaction of Lithium with Nanostructured Silicon Anodes: A Study by In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Electron Energy-Loss Spectroscopy*, Adv. Energy Mater. 3 (2013) 1324-1331.

[36] J. R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon. *Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host*. Phys. Rev. B 42 (1990) 6424-6432.

[37] J. R. Dahn. *Phase diagram of Li_xC_6*. Phys. Rev. B 44 (1991) 9170-9177.

SUPPORTING INFORMATION

Video 1: https://drive.google.com/open?id=1TrXp21HUNqYa31E4kc140BSQz77_EMjq

Video 2: https://drive.google.com/open?id=13PfPHnVyPa6-PnTt7G9tOXw8yxBkFNqb

Fig. S1. XRD patterns of the as-received and milled Si powders. The inset is focused on the Si (111) peak. XRD measurements were carried out with a Bruker D8 diffractometer using the Cu K_{α} radiation (λ = 1.5418 Å).

Fig. S2. Volumetric distribution profiles of the Si particles along the x, y and z (thickness) axes of the electrode prepared without (a) and with (b) isopropanol in the slurry. The distribution profiles were determined from XRCT analyses of the electrodes before cell assembly using a laboratory X-ray tomograph (Nano EasyTom model from RX Solutions) with a voxel size of 0.8 µm.

Fig. S3. Particle size distribution curves of the as-milled Si powder (curve *a*) and after a subsequent mixing for 1 h in water using a Fritsch mixer (curve *b*) or using a magnetic stirrer (curve *c*). Measurements were performed by laser scattering method using a Mastersizer 2000 Malvern analyser.

Fig. S4. Schematic representation of the experimental setup used for in-situ synchrotron XRCT/XRD measurement.

Fig. S5. Energy spectrum of the synchrotron beam (black), after filtering for the XRD measurements (red) and after polarization with mirrors for the XRCT measurements (blue).

Details on the image segmentation procedure

Some constituents of the electrode present no large differences in their grey level, as they attenuate the beam almost similarly. In order to ease the segmentation procedure, the Paganin phase contrast mode was used **[1]** in addition to the conventional attenuation mode. **Fig. S6a-d** shows the successive steps of the image segmentation procedure.

Separator. The determination of the thresholding level for the separator is not performed from the deconvolution of the grey-scale spectrum, but rather from the attenuation law of Beer-Lambert. For an energy of 25 keV, the mass attenuation coefficient of Si is 2.67 cm^2 g^{-1} **[2]**, thus by considering its volumetric mass of 2.33 g cm^{-3}, a mean attenuation coefficient (μ_{Si}) of 6.22 cm^{-1} is estimated. The Beer lambert law can be approximated as:

$$\ln\left(\frac{255-p_{Si}}{255}\right) = -\mu\, e\,(1-\varepsilon) \qquad (1)$$

where e is the length crossed by the beam, and ε the electrode porosity. The grey-scale value of silicon (p_{Si}) can thus be expressed as:

$$p_{Si} = 255\left[1 - e^{-\mu e(1-\varepsilon)}\right] \qquad (2)$$

For a length of ~0.3 cm and a mean porosity of 48.3%, the value estimated for p_{Si} is ~157. This value is used in a first approximation to estimate the threshold value for the separator. It is then adjusted to 160 by considering qualitatively the features in the image, as shown in **Fig. 6a**. By selecting the high grey value, some of the brightest parts of the electrode are selected as well, corresponding to the abrupt edges of the electrode. In order to eliminate them, a labeling step is additionally used. This procedure classifies the different interconnected objects in the volume. The biggest inter-connected part of the volume corresponds to the separator. Additionally, the interface between the electrode and the separator marked by the red line on the transversal image in Fig. **S6a** (and **Fig. 5b**) was manually determined by comparing similar horizontal slices (i.e. in the plane of the electrode) in this interfacial zone. In this region the separator appears clearly in bright on the greyscale images. As the electrode surface is not perfectly flat, the compared slices contain both separator and electrode. The separator/electrode interface is set by considering the mean z position where the electrode is not predominantly present.

Gas phase. Then the gas phase (*i.e.* electrolyte-free pores), which is the lowest attenuating part of the electrode, is isolated by thresholding on the low grey values of the Paganin phase-contrast images as shown in **Fig. S6b**. The thresholding level is placed qualitatively at 97 regarding the grey-value histogram and the features in the image. Only the outlines are obtained and an additional step was added for filling the "holes" using a dedicated plugin on the Fiji software.

Electrolyte and solid phases.– For the electrolyte and the solid phases, the mean attenuation coefficients are close. Thus the separation is achieved by thresholding of the Paganin phase-contrast images that allows separating the two phases as shown in **Fig. S6c**. Furthermore, the density of the solid part changes with cycling due to the Si lithiation/delithiation, thus its mean attenuation coefficient decreases while lithiated and increases otherwise. Therefore the

thresholding level was adjusted at each step of cycling by considering the grey level of the separator as a reference.

Si particles.– Within the solid phase, the C-rich components (*i.e.* C paper, GnP, CMC and SEI products) cannot be differentiated as they have nearly the same mean attenuation coefficient. Regarding the Si phase, only the largest Si particles/clusters, *i.e.* having a size higher than the present XRCT spatial resolution of ~1.3 µm, can be isolated by thresholding on the high grey value (p_{Si} ~172 for the pristine state) as shown in **Fig. S6d**.

References

[1] D. Paganin, S.C. Mayo, T.E. Gureyev, P.R. Miller, S.W. Wilkins, *Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object*, J. Micro. Soc. 206 (2002) 33-40.

[2] J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, *Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z= 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest*. National Institut of Standards and Technology-PL, Gaithersburg, MD (United States). Ionizing Radiation Division, (1995).

Fig. S6. Description of the image segmentation procedure by thresholding from the greyscale histograms for (a) the separator (white); (b) the electrolyte-free pores (black); (c) the electrolyte-filled pores (blue) and (d) the larger Si particles (yellow) and the remaining solid phase (red). The grey-scale XRCT images of the electrode with segmentation outlines (red) are on the left side and the same images after segmentation are on the right side.

Fig. S7. XRD patterns of the pristine electrode before and after subtracting the background signal.

Fig. S8. Differential capacity (dQ/dV) curves of the 1st and 10th cycles for the Si/C paper electrodes (2 mg Si cm^{-2}) prepared with GnP as conductive additive.

III.3 Article 3: ‘’Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ X-ray tomography’’

Auteurs: V. Vanpeene [a,b], J. Villanova [c], A. King [d], B. Lestriez [e], E. Maire [b], L.Roué [a].

[a] INRS-Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada
[b] Univ Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621, Villeurbanne, France
[c] ESRF-The European Synchrotron, ID16B, F-38000 Grenoble, France
[d] Synchrotron Soleil, Psiché beamline, F-91190 Gif-sur-Yvette, France
[e] Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502, Université de Nantes, Nantes, Cedex 3, France

Revue: Advanced Energy Material
Publié en Mars 2019
doi: https://doi.org/10.1002/aenm.201803947

Contributions:
L’acquisition des données expérimentales ainsi que leur analyse ont été effectuées principalement par l’auteur de ce mémoire. Julie Villanova est la scientifique dédiée à la nano analyse par tomographie RX sur la ligne de lumière ID16B du synchrotron ESRF. Elle a contribué à l’élaboration du protocole expérimental ainsi qu’à l’allocation du temps de faisceau sur la ligne ID16B. Andrew King est l’opérateur de la ligne de lumière Psiché au synchrotron Soleil responsable des mesures d’imagerie en tomographie (ajustement des paramètres du faisceau RX et reconstruction des volumes en 32-bits). Bernard Lestriez, Eric Maire et Lionel Roué ont contribué à l’interprétation des résultats présentés et ont corrigé les différentes versions de l’article rédigées par l’auteur de ce mémoire.

Résumé en français

La réaction d'alliage du silicium avec le lithium dans les électrodes négatives pour batteries lithium-ion cause des changements morphologiques brutaux qui dégradent de façon importante leur tenue au cyclage. Au cours de cette étude, l'aspect dynamique de leur expansion/contraction, de leur fracturation ainsi que de leur délamination du collecteur de courant est examiné par tomographie synchrotron RX *in situ* et quantifiés par des analyses appropriées des images 3D. Deux électrodes réalisées à partir d'un silicium identique ayant des tailles de particules compatible pour une utilisation commerciale sont comparées: la première préparée selon un protocole usuel et la seconde ayant subi une étape de maturation consistant au stockage de l'électrode sous atmosphère humide pendant quelques jours avant son séchage et son montage en cellule. Les dégradations morphologiques de l'électrode maturée sont minimisées, confirmant la grande efficacité du procédé de maturation pour obtenir une architecture d'électrode plus ductile et résiliente, qui est à l'origine de leurs meilleures performances en cyclage.

Mots clés: batterie lithium-ion; anode de silicium; tomographie RX; dynamique morphologique.

ABSTRACT

The alloying reaction of silicon with lithium in negative electrodes for lithium-ion batteries causes brutal morphological changes that severely degrade their cyclability. In this study, the dynamics of their expansion and contraction, of their cracking in the bulk and of their debonding at the interface with the current collector are visualized by *in-situ* synchrotron X-ray computed tomography and quantified from appropriate 3D imaging analyses. Two electrodes made with same silicon material having reasonable particle size distribution from applied point of view are compared: one fabricated according to a standard process and the other one prepared with a maturation step, which consists in storing the electrode in a humid atmosphere for a few days before drying and cell assembly. All morphological degradations are significantly restrained for the matured electrode, confirming the great efficiency of this maturation step to produce a more ductile and resilient electrode architecture, which is at the origin of the major improvement in their cyclability.

Keywords: lithium-ion battery; silicon anode; X-ray tomography; morphological dynamic.

1. Introduction

Because increasing the energy density of lithium-ion batteries is still a challenge especially for electric vehicle application, different anode materials with high theoretical capacities have been investigated.[1,2] Among them, silicon has drawn a lot of attention due to its gravimetric capacity ten times higher than graphite (3579 mAh g^{-1} for $Li_{15}Si_4$ versus 372 mAh g^{-1} for LiC_6). Si is also earth-abundant, low-cost and non-toxic. However, its use in commercial Li-ion batteries is challenging because the capacity retention and coulombic efficiency of Si electrodes are much lower than for graphite electrodes.[3,4] This is related to the important volume change of Si during its lithiation (up to 280% for $Li_{15}Si_4$ versus ~10% for LiC_6), which deteriorates the electrode architecture, and destabilizes the solid electrolyte interphase (SEI). The optimization of the mechanical properties of Si-based electrodes is thus a key issue to improve their electrochemical performances. This optimization must be done at the Si particle scale as well as at the composite electrode scale.

The use of nanosized Si materials (nanoparticles, nanowires, nanopillars, nanocomposites) has demonstrated a great efficiency for limiting the pulverization of the Si active material upon cycling as its fracturing resistance is size-dependent.[5] One must however note that the synthesis of such nanosized materials at industrial scale and competitive cost remains an issue, in addition to their low tap density and high surface reactivity. It thus appears more relevant to use micrometric particles, *e.g.* ball-milled nanocrystalline/amorphous Si[6] or nanostructured Si alloys[1,7] able to prevent the formation of crystalline $Li_{15}Si_4$, which is known to promote particle fracture due to its large phase boundary stress with amorphous LixSi during delithiation.

The mechanical properties (compliance) of the SEI layer must also be optimized to be able to tolerate the large volume variation of the Si particles. To date, the use of appropriate electrolytes or electrolyte additives such as fluoroethylene carbonate (FEC)[8] appears as the most judicious strategy.[9] However, this interfacial issue is still not fully resolved and is probably the most important obstacle for the implementation of Si-rich based anodes in commercial Li-ion batteries.

At a larger spatial scale, the volume change of the electrode is likely to induce its macrocracking, collapsing and/or delamination from the current collector, leading to electrical disconnection of some Si particles.[10] In order to limite these morphological degradations, the cohesion and adhesion strength of the Si electrodes needs to be improved. These have been shown to be highly dependent on the nature of the electrode binder.[7,11] The crucial role of the polymer binder has been brought to light by early studies aiming at comparing the performance of the commonly used polyvinylidene difluoride (PVDF) with those of alternative binders, such as carboxymethylcellulose (CMC).[12,13] It was shown that the chemical interaction of the CMC binder with the Si particles is responsible of its efficiency rather than its physical properties (flexibility).[13] This chemical bonding results from the condensation reaction between -OH groups present at the surface of the Si particles and -COOH groups of CMC, which is favoured using a buffered pH3 slurry media.[14] Since these observations, various functionalized and water-soluble binders have been investigated and some of them have shown promising performances for Si-based electrodes.[15,16] Note that these binders can also act as protective SEI layer, improving the initial coulombic efficiency.[17]

It was also shown that the efficiency of acidic aqueous binders can be greatly enhanced through a post-processing treatment (called maturation) consisting of storing the Si-based electrode in a humid atmosphere for a few days before drying and cell assembly.[18] During this maturation step, the binder tends to concentrate at the silicon interparticle contacts, which improves the cohesion strength of the electrode. At the same time, the corrosion of the copper current collector induces the formation of copper carboxylate bonds, improving the adhesion strength the electrode onto the current collector. The result is a significant electrochemical performance gain, up to a factor 10, compared to a standard (not-matured) electrode. This maturation procedure can also restore bonds that are broken during the calendering process, resulting in substantially improved cycling capability of calendered electrodes.[19]

A better comprehension of the morphological changes of the Si-based anodes with cycling, which occur at different scales (*i.e.* from the Si particle to the global electrode architecture as previously argued), requires powerful analytical tools. X-ray computed tomography (XRCT) is relevant for this purpose due to its ability to characterize complex structures in 3D. As listed in Table S1 (Supporting Information), this technique has been used for *in-situ*[20-30] and *ex-situ*[31-33] studies on various Si-based electrodes, with a reconstructed volume ranging from ~10-3 mm^3 [31] to ~10 mm^3 [20] and a voxel size ranging from 0.06 µm[31] to 9.3 µm[20] (the spatial resolution corresponds to about two times the voxel size). Relevant information on the electrode degradation process have been obtained such as its delamination[20], the Si particle cracking[21,25] and disconnections[23], the morphological evolution and connectivity of the pores and solid phases.[24,26,28] However, it must be noted that most of these XRCT studies have been performed on thick electrodes made with large Si particles (typically ≥ 20 µm in diam.), which are not very representative of a real electrode. Moreover, these previous studies are mainly focused on qualitative analyses.

In the present study, in-situ synchrotron XRCT characterization technique is implemented to monitor the morphological evolution with cycling of Si-based electrodes made with micrometric Si particles (d50 = 2.5 µm). The behaviour of two electrodes is compared: one prepared using a standard procedure and the other one prepared with a maturation step.[18] Various morphological parameters are quantified and followed during the 1st cycle, namely *(i)* the dimensional change of the electrode, *(ii)* the volume fraction, size and connectivity of the segmented solid, gas and electrolyte phases, *(iii)* the volume fraction, size and connectivity of the produced macrocracks, *(iv)* the surface area of the produced delaminated zones from the current collector and *(v)* the variation of the Si inter-particle distances. For the first time, the dynamics of the electrode macrocracking and delamination is clearly evidenced from in-situ qualitative and quantitative 3D imaging analyses. These morphological degradations are much less intensive for the matured electrode, confirming the efficiency of the maturation procedure to enhance the mechanical strength of the Si-based electrodes.

Figure 1. Evolution during the first cycle of the potential for the (a) standard and (b) matured electrode, (c) thickness change *(the theoretical variation in thickness assuming no change in percent porosity is shown for comparison (dotted lines))*, (d) crack volume fraction, (e) delaminated area and (f) Si interparticle distance variation for the standard (black curves) and matured (blue curves) electrodes. The analyzed volume is 190 x 190 x 210 μm^3 for both electrodes.

2. Results and discussion

Both standard and matured electrodes have the same composition, namely 73.1%^{wt} of ball-milled silicon (d_{50} = 2.5 µm) as active material, 11.0%^{wt} of graphene nanoplatelets (GnP) as conductive additive, 7.3%^{wt} of carboxymethylcellulose (CMC) as binder, and 7.7%^{wt} of citric acid and 0.9%^{wt} of KOH salts originating from the pH3 buffered slurry solution. Their active mass loading is 5.5 mg $_{Si}$ cm^{-2} and their pristine thickness is ~95 µm. Details on the electrode preparation and the maturation procedure are given in the Experimental section.

In-situ synchrotron XRCT measurements were performed during the 1st cycle on both electrodes using an X-ray compatible electrochemical cell (see **Figure S1a**, Supporting Information). The total imaged volume for the standard electrode is 1333×1333×210 µm^3 with a voxel size of 650 nm (see **Figure S1b**, Supporting Information), and 256×256×210 µm^3 with a voxel size of 200 nm for the matured electrode (see **Figure S1c**, Supporting Information). This difference is due to the fact that XRCT experiments were performed using two different synchrotron facilities: Soleil synchrotron for the standard electrode and ESRF synchrotron for the matured electrode (see the Experimental section for more detail). This is because the amount of beam time allocated on each beam-line was too short to perform both experiments at the same place. Nevertheless, the resolution change is not affecting our main conclusions, as the morphological changes analysed on both electrodes have dimensions higher than 600 nm. Moreover, both electrodes are compared from an identical reconstructed volume of 190×190×210 µm^3. Such a volume can be considered as representative of the whole electrode volume (see **Figure S2** and related comments, Supporting Information)

Using appropriate image processing, segmentation and analysis procedures as described in the Experimental section and Supporting Information, various morphological parameters of different identified domains and their evolution during the 1st cycle have been quantified and compared for both electrodes as presented hereafter. These parameters are listed in Table 1 for the pristine state, after the 1st discharge and after the 1st charge. The evolution during the first cycle of some key morphological features for both electrodes, namely their thickness expansion/contraction, the volume fraction of macrocracks, the coating / current collector delamination area and the mean Si interparticle distance variation are collected in **Figure 1**.

2.1. Pristine state

At the pristine state, both electrodes have a similar porosity of about 38-39 % (**Table 1**). Only 2-3 % of the pores contain gas (*i.e.* are electrolyte-free), confirming their nearly complete impregnation by the electrolyte. The median diameter of the pores is lower for the matured electrode (d_{50} = 2.6 µm) than for the standard one (d_{50} = 5.4 µm). This difference may partly result from the higher XRCT resolution for the matured electrode, permitting a better identification (segmentation) of the smallest pores. Note that the electrode porosities measured here may be underestimated as the reconstructed volumes do not permit the identification (segmentation) of the electrolyte phase located in the submicrometric interstices of the composite solid phase due to resolution limitation. The homogeneous distributions of the electrolyte-filled pores and solid phase in the electrodes are highlighted by their high intra-connectivity (about 98 and 100 %, respectively). Here, all the solid components of the electrodes (*i.e.* Si particles, GnP conductive additive, CMC binder and CA/KOH salts) are considered as a unique domain

labelled "solid phase" since they cannot be precisely differentiated due to their similar attenuation coefficient and/or too small size. Actually, only a few large Si particles can be clearly identified in the solid phase (see 3D views of the pristine standard and matured electrodes in **Figure S3**, Supporting Information). As expected, no macrocrack in the bulk of the electrodes and no significant delaminated zone at the electrode/current collector interface are detected at the pristine state.

Table 4. Main morphological characteristics (volume fraction ϕ_v, intra-connectivity *c*, median diameter d_{50}) of the different domains identified from XRCT analyses for the standard and matured electrodes at the pristine state, after the 1st discharge and after the 1st charge

		Pristine			**1st discharge**			**1st charge**		
		ϕ_v (%)	c (%)	d_{50} (µm)	ϕ_v (%)	c (%)	d_{50} (µm)	ϕ_v (%)	c (%)	d_{50} (µm)
Standard electrode	Solid phase	60.7	99.9	-	77.5	99.9	-	65.5	98.2	-
	Gas-filled pores	2.1	20.4	6.6	2.7	11.6	9.5	10.1*	42.9*	11.2*
	Electrolyte-filled pores	37.2	98.1	5.2	19.8	93.1	2.6	24.4*	95.3*	2.8*
	Total pores	39.3	95.4	5.4	22.5	93.3	7.7	34.5*	92.7*	10.3*
	Cracks	-	-	-	-	-	-	11.6	74.5	13.1
	Delaminated area**	0.1	-	-	17.4	-	-	12.5	-	-
Matured electrode	Solid phase	61.6	99.5	-	81.3	99.9	-	66.7	99.9	-
	Gas-filled pores	3.1	23.4	3.8	0.7	46.5	4.6	2.9*	12.7*	6.4*
	Electrolyte-filled pores	35.3	97.6	1.9	18.0	91.6	2.0	30.4*	98.1*	2.3*
	Total pores	38.4	97.9	2.6	18.7	91.8	2.9	33.3*	98.4*	3.2*
	Cracks	-	-	-	-	-	-	3.5	31.8	4.8
	Delaminated area**	0.2	-	-	0.2	-	-	1.6	-	-

* including cracks ** expressed in area fraction ϕ_s (%)

2.2. Electrochemical behavior

The potential evolution during the 1st cycle of the standard and matured electrodes is presented in **Figure 1a** and **1b**, respectively. The potential jumps correspond to XRCT acquisition steps where the cell was let to the open circuit potential. The electrochemical cells were galvanostatically discharged and charged between 1 and 0.005 V *vs* Li/Li^+. The applied current was 180 mA g^{-1} of Si (C/20) for the standard electrode. A higher current of 600 mA g^{-1}

Si (C/6) was applied for the matured electrode, as only one day of beam time was allocated for this experiment. A first discharge (charge) capacity of 1311 (734) mAh g^{-1} of Si, corresponding to an initial coulombic efficiency (CE) of 56.0%, are obtained for the standard electrode. For the matured electrode and despite its higher C-rate inducing a larger polarization, those values are better, respectively 1801 (1088) mAh g^{-1} and 60.4%. This already highlights positive impact of the maturation on the electrode performance. Note that the observed capacities are much less than the theoretical capacity of Si for both electrodes and are about 2 times lower than those previously observed with a lower areal mass loading of 1-2 mg $_{Si}$ cm-2. [18] Actually, this can be mainly explained by the fact that the Si particles are not fully lithiated when the present electrodes reach the discharge cut-off potential due to their high polarisation resistance resulting from their high mass loading (5.5 mg $_{Si}$ cm-2). Indeed, it is well known that the resistance to the electronic and ionic charge transport through the composite electrode increases with the electrode loading (thickness) as the lengths of the electronic and ionic paths increase with the electrode thickness.[34]

2.3. Electrode volume (thickness) variation

The dimensional changes of the electrode mainly occur in the vertical direction (electrode thickness) thanks to the flexibility of the separator whereas the in-plane expansion is constrained by the fixed dimensions of the Cu substrate. This is highlighted in **Figure S4** (Supporting Information) which shows the relative dimensional change of both electrodes along the three Cartesian axes.

Figure 1c shows the relative variation of the electrode thickness during the 1st cycle for the standard and matured electrodes. The theoretical variation in thickness assuming no change in percent porosity is also shown for comparison (dotted lines). This one is higher for the matured electrode due to its higher capacity as shown in **Figures 1a-b**. Details on the theoretical calculation are presented in Supporting Information. The experimental thickness variation is lower for the matured electrode despite its higher discharge capacity with a maximal expansion of 48% compared to 72% for the standard electrode. Moreover, the observed slope in thickness change is lower than the theoretical slope for the matured electrode, suggesting that its porosity is able to partially buffer the Si expansion in contrast to the standard electrode. This indicates that in the standard electrode the contacts between the Si particles are more rigid and non-slippery. Each particle expands, repels its neighbors and the porosity contained in the interstices between them increases at the same time. On the contrary, for the matured electrode, the contacts between the particles would be slippery, allowing the sliding of the particles and their displacement in the open spaces (porosity). This is consistent with a plastic behaviour in the case of the matured electrode, and a more fragile behaviour in the case of the standard electrode, accentuating its macrocracking upon charge as discussed below. Additionally, an abrupt increase in thickness is observed at a depth-of-discharge (DOD) of ~70% for the standard electrode. This can be correlated to the increase of the electrode delamination observed at the same discharge period (**Figure 1e)**. This event also induces a potential drop as seen in **Figure 1a**, reflecting an increase of the polarisation resistance since this delamination must induce the rupture of the electrical network in the electrode. For both electrodes, a residual thickness expansion is observed at the end of the charge (25 and 21% for the standard and matured electrode,

respectively). This indicates irreversible change in the electrode architecture. The incomplete delithiation (deflation) of some Si particles due to their electrical disconnection can contribute to this irreversible deformation.

Figure 2. XRCT slice images in the (a) transversal *x-z* plan and (b-d) lateral *x-y* plans at different *z* positions, namely (b) near the separator (z_1~90 µm), (c) in the middle zone (z_2~50 µm) and (d) near the current collector (z_3~15 µm) of the standard (on left) and matured (on right) electrodes at the end of the 1st cycle. The white dashed line on the transversal images sets the interface between the top of the electrode and the bottom of the separator.

2.4. Electrode macrocracking

The microcracks, likely to occur at the Si particle level[21,25], is not quantified here due to resolution limitation. **Figure 1d** shows the evolution of the volume fraction of macrocracks formed in the standard and matured electrodes. For both electrodes, the formation of macrocracks is only observed during the delithiation. This cracking is much more intense for the standard electrode, especially from a SOC of about 75% where an abrupt increase of the volume fraction of cracks can be observed. After the first delithiation, the amount of cracks reaches 11.6% and 3.5% for the standard and matured electrode, respectively.

As shown on the transversal and lateral XRCT images of the electrodes at the end of the 1st charge (**Figure 2a-d**), not only the amount but also the size (width) of the macrocracks are larger for the standard electrode. This is confirmed from their respective thickness distribution shown in **Figure 4c**, which indicates a median crack width of 13.1 μm for the standard electrode versus 4.8 μm for the matured electrode. The cracks are filled with electrolyte (in dark grey) or gas (in black). The fraction of gas-filled cracks seems to be larger for the standard electrode. Actually, the amount of cracks filled with electrolyte is close to ~2%^{v} in both cases, but the proportion of cracks filled with gas is five times higher for the standard electrode (**Figure 4d**). This difference can be explained by considering that the wider cracks in the standard electrode should lower the interfacial capillary forces. The density of cracks seems to be higher near the current collector (at z_3 ~15 μm). It is also possible to observe some large cracks going through the entire electrode thickness on the transversal image of the standard electrode and splitting the electrode along islands of several hundreds of microns in width, as seen in the lateral images of the standard electrode (**Figure 2 b-d**). These XRCT observations are in accordance with the morphological observations obtained at a larger scale by operando optical microscopy.[18]

Complementary to these analyses, it has been possible to follow the crack growth dynamics in the electrodes from 3D imaging acquired along the 1st charge. **Figure 3a-b** shows 3D views of the standard and matured electrodes at different state-of-charges (SOC) where newly formed cracks at a given SOC are in red and those previously formed are in grey. For clarity considerations, lateral (x,y) images corresponding to the dashed blue plane in the 3D views are also displayed. The dynamics of the electrode macrocracking is also highlighted from the XRCT movies (see **video 1** for the standard electrode and **video 2** for the matured electrode, Supporting Information).

For the standard electrode (**Figure 3a**), the first cracks (0.8%^{v}) are formed at 35% SOC. One major crack is formed near the current collector interface and is highly oriented along the electrode thickness (z axis). The other one is smaller and forms at a higher z position with the same orientation. While reaching 43% SOC, the length of these two cracks have increased in the direction perpendicular to the current collector. Also a new crack is formed at a higher z position in the electrode, doubling the total volume fraction of crack at this step (1.6%). From this step and until 71% of SOC, the three main cracks are growing mostly in the x,y directions. From 71 to 85% SOC, there is coalescence of the earlier cracks and formation of new cracks and thus the volume fraction of cracks and their intra-connectivity are drastically increased respectively from 2.0% to ~7.9% and from 45% to 90%. The initial isolated cracks clearly coalesce into a single fully connected macrocrack. This is particularly visible on the (x,y) lateral images. This might be due to the sudden breakage of the already weakened binding bounds of the composite structure at this moment. During the next charge steps and until the end of the charge, the crack growth continues (up to 11.6%^{v}) but in a more progressive way and mostly in the x,y lateral directions. Noteworthy, although the higher contraction occurs along the z axis during delithiation (see

Figure S4, Supporting Information), the cracks are all formed parallel to this z axis in the standard electrode. This can seem paradoxical from a mechanical point of view. To explain this, we believe that cracking during contraction is due to the constraint imposed by the current collector in the x and y directions. In these two directions, the electrode is strongly contracting but the collector is not. This leads to large deformation incompatibilities in the x and y directions while nothing constrains the electrode in the z direction. This is the reason why the cracks are occurring in planes perpendicular to x and y. This process is commonly known as "mud cracking" occurring when there is a biaxial stress in the film, which fractures into a series of islands similar to that seen in areas of drying mud. [35]

Figure 3. 3D rendering of the crack formation with increasing state-of-charge (SOC) for the (a) standard and (b) matured electrodes. The crack formation is also shown in 2D lateral (x,y) views corresponding to the dashed blue area displayed in the 3D views. The cracks formed at each charge step are highlighted in red and those formed during the previous steps are in grey in 3D views or white in 2D views.

In comparison, for the matured electrode (**Figure 3b**), the crack growth is more progressive and much less important. The cracks are randomly spread in the electrode volume with a low volume fraction and intra-connectivity. At the end of the charge, the volume fraction of macrocracks is only 3.5% with an intra-connectivity of 32%. One big single crack is observed in the diagonal of the observed region. The difference in the cracking pattern is highlighted in **Figure 4a-b**, which compares 3D views of the cracks formed for the standard (a) and matured (b) electrodes at the end of the 1st cycle. The largest intra-connected crack cluster is in green and the second one in blue on these 3D images. For the standard electrode, most of the volume of cracks is included in the largest interconnected cluster (74.5%), as the second one is counting for only 1.3%. In comparison, the cracks in the matured electrode form different clusters. The largest one represents 31.8% of the total crack volume. This crack is going through the entire analysed lateral dimension (~190 µm) but is limited along the thickness direction of the electrode (~45 µm) in contrast to the cracks of the standard electrode which cross all the electrode thickness (~130 µm). This could be explained by more compliant anchoring of the matured electrode to the current collector compared to the standard electrode, buffering the contraction incompatibility between the electrode and the collector and thus avoiding cracks initiating from this interface. Moreover, from a basic mechanical point of view, a crack is expected to propagate through a deformed material if the elastic energy released by the crack growth is greater than the energy required to create the fractured surfaces. [36] In other words, the mechanical energy of deformation associated with the contraction of the electrodes can be either released by macrocracking or/and dissipated by a combination of viscoelastic and plastic processes. The four

times higher volume fraction of cracks in the standard electrode indicates that the polymeric binding network is more likely to release energy by cracking in this case, which is indicative of a more fragile behaviour of the composite electrode. Therefore, according to basic mechanics, it can be said that maturation changes the fragile mechanical property of the electrode to a more ductile one, which must be related to a significant modification of the binder phase mechanical properties. [37]

Figure 4. 3D rendering of the cracks at the end of the 1st cycle for the (a) standard and (b) matured electrodes. The green islet is the largest intra-connected volume of cracks and the blue is the second largest one; (c) distribution of the crack width and (d) histograms of proportion of cracks filled with gas or electrolyte for the standard and matured electrodes at the end of 1st cycle.

Figure 5. XRCT lateral images of the Cu/electrode interface showing the formation of delaminated zones (highlighted in red) during the 1st discharge/charge for (a) the standard and (b) matured electrodes.

2.4. Electrode delamination from the current collector

Figure 5a-b presents (x,y) lateral images acquired at the electrode/current collector interface for the (a) standard and (b) matured electrodes at the initial state and for different DOD and SOC values. The delaminated areas are enlightened in red on the corresponding images. Here the entire imaged (x,y) lateral section of the electrodes is shown. Note that the black circle observed on some images of the standard electrode (at DOD 100%, SOC 30%, SOC 75%) corresponds to a ring artefact probably enhanced by the presence of the highly absorbent copper collector nearby.[36] It appears clearly from these images that the delamination of the Si-based coating from the Cu current collector is very limited for the matured electrode compared to the standard one. This is also visible in the corresponding XRT movies, highlighting the dynamics of the electrode delamination process (see **Video 3** for the standard electrode and **Video 4** for the matured electrode, Supporting Information). The quantification of their relative delaminated area with cycling is presented in Figure 1e. For the standard electrode, a significant and linear increase of the delaminated area is observed from 25% DOD. An abrupt increase is observed at ~70% DOD, which can be correlated to the abrupt increase of the electrode thickness (**Figure**

1c) and to the potential drop (**Figure 1a**) as previously discussed. At the end of the 1st discharge, the delaminated area reaches a maximal value of 17.4%. In comparison, no significant delamination is observed for the matured electrode. During the charge, the delamination area of the standard electrode is firstly reduced until reaching 50% SOC. This can be explained by the deformation of the electrode during shrinkage, restoring some contact with the current collector. This is supported by transversal (x,z) images of the standard electrode where partial restoration of the film/Cu substrate contact is discernible during the charge (see **Figure S5a**, Supporting Information). From ~50% SOC, the delamination area of the matured electrode increases again in accordance with the accentuation of its macrocracking (**Figure 1d**) which preferentially initiates from the film/current collector interface as previously argued. As shown in **Figure 1e**, for the matured electrode, an increase of the delamination area is observed during the charge to reach a maximum value of 1.6%, which is 8 times lower compared to the standard electrode (12.5%), confirming again its stronger adherence to the current collector. This can be explained by the formation of copper-carboxylate coordination bonds between the Cu current collector and the CMC binder, as a result of the atmosphere-induced corrosion of copper activated by the acidic functional groups of the binder during the maturation step.[18]

2.5. Silicon particle tracking

The tracking of three selected Si particles, sufficiently large to be discernible (segmented) in the solid phase, was performed along the 1st cycle for the standard and matured electrodes. **Figure 6a** and **6b** shows lateral(x,y) images of 20×20 μm^2 focused on one of these Si particles (~10 µm diam.) along the 1st cycle for the standard and matured electrodes, respectively. The equivalent images for the particles #2 and #3 are shown in **Figure S6a-b** (Supporting Information). For both electrodes, the large Si particle, initially well discernible, becomes increasingly greyish as the discharge progresses since its mean attenuation coefficient is reduced proportionally to its density, which decreases as its lithiation level increases. On can note that the surrounding smaller Si particles observed in **Figure 6a** seem to be fully lithiated earlier as they "vanish" at ~70% DOD whereas the large Si particle is still visible. In addition, for the standard electrode at 45% DOD, some pores initially filled with electrolyte become gas-filled. This indicates that the gas, present in the pristine electrode (2.1%^{v}, **Table 1**) or likely to be produced during the SEI formation[22,28], can move freely through the global porous network of the electrode. At 100% DOD, the large Si particle is nearly no longer distinguishable from its surrounding matrix (because highly lithiated) for both electrodes. During the charge of the standard electrode, the formation of a gas-filled macrocrack (in black) can be observed, which enlarges as the SOC increases. In comparison, no macrocracks are observed for the matured electrode (see **Figure 6b** and **S6b**). Note that for both electrodes, no microcracking of the Si particles is detected here despite their large size. If any, the opening of these microcracks, lower than the present XRCT resolution, may prevent their detection. Furthermore, it should be considered that the poorly crystallized state of the Si particles at the initial state (63% amorphous) is likely to limit their fracturing by favoring a more homogeneous deformation of the Si particles during their lithiation.[39,40] On the other hand, it is noticeable that the silicon particles do not recover their initial bright aspect at the end of the charge, which may indicate that their lithiation is not fully reversible. In addition, they do not recover their initial position, reflecting irreversible change in the electrode architecture.

Figure 6. Evolution during the 1st cycle of XRCT lateral images focused on a large Si particle for the (c) standard and (d) matured electrodes.

In order to quantify the distortion of the silicon particle network along cycling, the interparticle distances $d_{1\text{-}3}$ (between particles #1 and #3), $d_{1\text{-}2}$ (between particles #1 and #2), $d_{2\text{-}3}$ (between particles #2 and #3) have been measured along the 1st cycle for both electrodes. These distances are typically around 100±50 µm. Their respective relative evolution with cycling can be found in **Figure S7** (Supporting Information). The evolution of the Si inter-particle distance (expressed in relative variation) averaged from the displacements of the 3 particles is presented in **Figure 1f** for the standard and matured electrodes. The difference is strikingly visible between both electrodes. In fact, the variation of the inter-particle distance is much larger, less progressive and less reversible for the standard electrode. Maximum variations of 57 and 9% are reached at the end of the discharge and irreversible variations of 19 and 1% are observed at the end of the charge for the standard electrode and matured electrode, respectively. This confirms the higher cohesion strength of the binding matrix of the matured electrode[18], which limits the displacement of the Si particles during their expansion/contraction. These results obtained at the Si particle scale are in accordance with the volumetric (thickness) variations measured at the composite electrode scale (**Figure 1c**). By comparing **Figure 1f** and **1c**, one can however note some differences with lower and more reversible variations of the Si particle network compared to the electrode thickness for the matured electrode and more abrupt (less linear) variations at the Si particle network compared to the electrode thickness for the standard electrode. This can be explained by the fact that the relative distance variation between different expanding areas of the matured electrode are lowered compared to the standard electrode, due its more anisotropic expansion. This suggest that the matured electrode has a predisposition for maintaining the Si

inter-particle distance while the entire volume of the electrode is expanding, meaning that the different parts of the electrode are expanding at the same rate.

2.6. Variation of the electrolyte volume

During the discharge, electrolyte will be drawn into the negative electrode due to its volume expansion and will starve the rest of the cell of electrolyte. Additionally, some electrolyte will be consumed through the SEI formation. An excess of electrolyte is thus required in the cell to accommodate these effects.

The relative variation of the electrolyte volume in the anode during the 1st discharge is shown in **Figure 7**. It was established from the acquired XRCT images, in which the electrolyte phase can be segmented and quantified as detailed in Supporting Information. For the standard electrode (black curve), a sudden drop of ~30% of the electrolyte volume is observed during the initial stage of the discharge, which can be explained by the electrolyte consumption due to the SEI formation. From a DOD of 10%, the volume of electrolyte in the electrode is gradually increasing as the electrode volume expands to reach ~20% at the end of the 1st discharge. A similar behavior is observed for the matured electrode (blue curve) but the relative variation of the electrolyte volume is less marked, which is in accordance with the lower thickness expansion of the electrode observed in **Figure 1c**. Based on these data, one can estimate the excess of electrolyte required in a cell at 200 and 80 µL per cm^3 of anode (with an electrolyte-filled porosity of ~36% at the pristine state) for the standard and matured electrode, respectively. These values should differ with calendered (less porous) electrodes.

Figure 7. Relative variation of the electrolyte volume for the standard (black curve) and matured (blue curve) electrodes during the 1st discharge. The analyzed volume is 190 × 190 × 210 µm^3 for both electrodes.

3. Conclusion

This study has highlighted the ability of the X-ray computed tomography for imaging and quantifying morphological dynamics of Si-based anodes for Li-ion batteries. From these analyses, it has been demonstrated the great efficiency of a post-processing ‘’maturation’’ treatment for *(i)* limiting the macroscopic deformation (expansion/contraction) of the electrode, *(ii)* decreasing the formation of macrocracks in the composite electrode; *(iii)* preventing its delamination from the current collector and *(iv)* constraining the displacement of the Si particles during the discharge and charge of the electrode. All these observations support the fact that the maturation process brings considerable improvement in the cohesion and adhesion strengths of the Si-based electrode, inducing major gain in their cyclability as demonstrated in our previous work.[18] Moreover, the difference in the cracking pattern analysed for both electrodes indicates that the maturation process strongly modifies the mechanical properties of the binder phase in the composite electrode, allowing thus its network to better accommodate the volume variations. In other words, for the standard electrode, the binder acts as a "cement", and as a "plastic glue" for the matured electrode.

4. Experimental section

4.1. Materials

The active material was Si powder (99.999%, 20 mesh, Materion) ball-milled under argon atmosphere for 20 h using a SPEX 8000 mixer with a ball-to-powder ratio of 5:1. The Si powder (4.5 g) was introduced along with 3 stainless-steel balls (one of 14.3 mm diam. and two of 11.1 mm diam., total weight of 22.3 g) into a stainless-steel vial (55 mL). The fraction of amorphous Si in the milled powder was estimated at 63% from Raman analysis.[30] The obtained Si powder consists of micrometric agglomerates with a median size ~6 μm (determined by laser scattering method using a Malvern Mastersizer 2000) made of sub-micrometric particles more or less welded together. After the slurry mixing step (see below), the Si agglomerates are broken and the median size is reduced to 2.5 μm (**Figure S8**, Supporting Information). Graphene nanoplatelets (GnP) (M grade from XGSciences, average diameter = 15 μm, average thickness = 6-8 nm, surface area = 120-150 $m^2\ g^{-1}$ according to the supplier’s data) was used as conductive additive. Carboxymethyl cellulose (CMC) (DS = 0.7, Mw = 90 000 g mol^{-1}, Sigma-Aldrich) was used as binder. Citric acid (99.5+%, Alfa Aesar) and KOH salts (85+%, Alfa Aesar) were used to prepare a pH3 buffer solution (0.17 M citric acid + 0.07 M KOH) as slurry medium.

4.2. Electrode preparation and cell assembly

A slurry was prepared by mixing 200 mg of powder (80 $\%^{wt}$ Si, 8 $\%^{wt}$ CMC and 12 $\%^{wt}$ GnP) in 0.5 mL of pH 3 buffer solution. Mixing was performed using a magnetic stirrer at 500 rpm for 1 h in presence of 3 silicon nitride balls (9.5 mm diam.). Flat copper current collectors were prepared by surface polishing of copper discs (3 mm diam., 1 mm thick). This step is mandatory to have a perfectly planar surface of copper and to resolve more clearly the current collector/electrode interface imaged by XRCT. The copper discs were coated with the slurry in order to reach an active mass loading of ~5.5 mg $_{Si}$ cm^{-2}. The electrodes were not calendered. After the coating step, the electrodes were dried at room temperature in air for 12 h. The labelled

“standard electrode” was then dried at 100°C under vacuum. Before this final drying step, the labelled “matured electrode” was stored 2 days at room temperature in an environmental chamber at ~80% relative humidity (RH). The maturation conditions have been previously optimized as described elsewhere.[18] Note that the maturation accentuates the surface oxidation of the Si powder but this one has no significant impact on the electrode performance.[18]

The electrodes were mounted in a two-electrode Swagelok® cell compatible to the XRCT measurements. A schematic view of the electrochemical cell is presented in **Figure S1a** (Supporting Information). The cell housing was made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer with a wall thickness reduced to 2.5 mm near the electrode to ensure a lower X-ray attenuation and better image quality. The Si-based electrode was placed towards a lithium metal electrode (1 mm thick) deposited on a copper current collector, acting as a counter and reference electrode. The electrodes were separated with a borosilicate glass-fiber (Whatman GF/D) membrane soaked with an electrolytic solution of 1 M LiPF6 in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1) with 10 wt. % fluoroethylene carbonate (FEC). The good contact between the different components of the cell was ensured by a spring placed on the counter electrode side, which was slightly compressing the cell (load ~ 6 N).

4.3. In situ synchrotron XRCT measurements

In situ synchrotron XRCT analyses were performed at the Soleil synchrotron (Gif-sur-Yvette, France) for the standard electrode and at the ESRF (European Synchrotron in Grenoble, France) for the matured electrode. The electrochemical cell was placed perpendicularly to the propagation path of the X-ray beam. The Si electrodes were cycled at room temperature in galvanostatic mode at full capacity between 1 V and 5 mV *vs.* Li/Li^+ at a current density of 180 mA g^{-1} of Si (C/20) for the standard electrode and 600 mA g^{-1} of Si (C/6) for the matured electrode both in discharge (lithiation) and charge (delithiation) using a OrigaFlex OGF500 potentiostat/galvanostat. A higher C rate was applied for the matured electrode due to a limited amount of beam time allocated for this experiment. The cell was left at the open circuit potential during the XRCT acquisition periods performed at regular intervals (typically, every hour).

For the XRCT experiments on the standard electrode performed at the Psiché beam-line of the Soleil facility, a beam monochromatized to 25±1 keV and a flux of 1013 ph s^{-1} were used. 1500 2D projections were recorded along a 180° cell rotation with 45 ms of exposure per projection on a CCD camera detector for a total acquisition time of ~1 min per scan. 3D tomographic volumes of 1333×1333×210 μm^3 with an isotropic voxel size of 650 nm were reconstructed in 32 bit floating-point representation from 2D projections using the PyHST2 software.[41] A volume of 190×190×210 μm^3 was extracted from the total acquired volume, in order to compare identical volumes for both standard and matured electrodes. The greyscale value in the final reconstructed volume represents the attenuation coefficient, so more attenuating (usually denser) regions appear brighter. The Fiji software was used for the image processing and analyses of the reconstructed volumes.[42] Image greyscale alignment was performed by taking the grey level of the separator as a reference.

XRCT acquisitions on the matured electrode were recorded at the nano-analysis end-station ID16B of the ESRF using holotomography.[43,44] Phase contrast imaging was acquired using a conic and monochromatic beam with an energy of 17.5 keV and a flux of 1012 ph s^{-1}. Four tomographies were acquired for four different distances between the detector and the sample along the beam propagation way. A set of 1499 projections were recorded on a PCO edge camera (2560×2160 pixels) along a 360° rotation with an exposure time of 150 ms per step. The pixels of the detector were binned (1280×1080 pixels) in order to have four times the flux per pixel and thus reducing the total acquisition time down to ~24 min per scan. A reconstructed volume of 256×256×210 μm^3 with an isotropic voxel size of 200 nm was obtained following a two-steps procedure: *(i)* phase retrieval calculation using an in-house developed octave script based on a Paganin-like approach using a delta/beta~25 and *(ii)* filtered back-projection reconstruction using PyHST2 software.[41] Final volumes of 190×190×210 μm^3 (after reforming) in a 32 bit floating point were obtained.

Details on the image segmentation procedure and on the quantitative analyse methods can be found in Supporting Information.

Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04524) for supporting this work. We thank also the Soleil synchrotron's reviewing committee for the shifts allocation. A particular thank to J. Villanova and J.P. Suuronen also for the time generously allocated for the measurements on the ID16B end-station at the ESRF. Finally, a special thought for the precious help of Q. Lemarié, G. Meyruey, J. Adrien during the *in-situ* XRCT measurements.

References

[1] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, *Chem. Rev*. **2014**, *114*, 11444.

[2] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421.

[3] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N, Liu, J. Zhu., *Adv. Energy Mater*. **2017**, *7*, 1700715.

[4] X. Zuoa, J. Zhua, P. Müller-Buschbaumb, Y-J. Chenga, *Nano Energy* **2017**, *31*, 113.

[5] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522.

[6] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roue, *Energy Environ. Sci*. **2013**, *6*, 2145.

[7] M.N. Obrovac, *Curr. Opin. Electrochem.* **2018,** *9*, 8.

[8] H. Shobukawa, J.Alvarado, Y. Yang, Y.S Meng. *J. Power Sources* **2017**, *359*, 173.

[9] E.M. Erickson, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Hirshberg, E. de la Llave, I, Shterenberg, A. Rozenman, A. Frimer, D. Aurbach. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A2424.

[10] A. Etiemble, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire, L. Roué, *J. Electrochem. Soc*. **2016**, *163*, A1550.

[11] D. Mazouzi, Z. Karkar, C. Reale Hernandez, P. Jimenez Manero, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 533.

[12] J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett*. **2007**, *10*, A17.

[13] N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid State Lett.* **2008**, *11*, A76.

[14] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215.

[15] J.T. Li, Z.Y. Wu, Y.Q. Lu, Y. Zhou, Q.S. Huang, L. Huang, S.G. Sun, *Adv. Energy Mater*. **2017**, *7*, 1701185.

[16] H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H.Y. Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, S. Zang, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 8936.

[17] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué. B. Lestriez. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 453.

[18] C.R. Hernandez, A. Etiemble, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, *Adv. Energy Mat.* **2017**, *8*, 1701787.

[19] Z. Karkar, T. Jaouhari, A. Tranchot, D. Mazouzi, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué. *J Power Sources* **2017**, *371*, 136.

[20] F. Tariq, V. Yufit, D. S. Eastwood, Y. Merla, M. Biton, B. Wu, Z. Chen, K. Freedman, G. Ofeer, E. Peled, P. D. Lee, D. Golodnitsky, N. Brandon, *ECS Electrochem. Lett*. **2014**, *3*, A76.

[21] J. Gonzalez, K. Sun, M. Huang, J. Lambros, S. Dillon, I. Chasiotis, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 334.

[22] F. Sun, H. Markötter, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2016**, *8*, 7156.

[23] F. Sun, H. Markötter, K. Dong, I. Manke, A. Hilger, N. Karddjilov, J. Banhart, *J. Power Sources* **2016**, *321*, 174.

[24] J.M. Paz-Garcia, O.O. Taiwo, E. Tudisco, D.P. Finegan, P.R. Shearing, D.J.L Brett, S.A. Hall, *J. Power Sources* **2016**, *320*, 196.

[25] O. O. Taiwo, J.M. Paz-García, S. A. Hall, T. M.M. Heenan, D. P. Finegan, R. Mokso, P. Villanueva-Perez, A. Patera, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, *J. Power Sources* **2017**, *342*, 904.

[26] L. Zielke, F. Sun, H. Markötter, A. Hilger, R. Moroni, R. Zengerle, S. Thiele, J. Banhart, I. Manke, *Chem. Electro. Chem*. **2016**, *3*, 1170.

[27] P. Pietsch, D. Westhoff, J.Feinauer, J. Eller, F. Marone, M. Stampanoni, V. Schmidt, V. Wood, *Nat. Comm*. **2016**, *7*, 12909.

[28] V. Vanpeene, A. Etiemble, A. Bonnin, E. Maire, L. Roué, *J. Power Sources* **2017**, *350*, 18.

[29] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller, V. Wood, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27994.

[30] V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, *Nano Energy* **2019**, *56*,799.

[31] C. Zhao, T. Wada, V. De Andrade, D. Gürsoy, H. Kato, Y.K. Chen-Wiegart, *Nano Energy* **2018**, *52*, 381.

[32] F. Sun., L. Zielke, H. Markötter, A. Hilger, D. Zhou, R. Moroni, R. Zengerle, S. Thiele, J. Banhart, I. Manke, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7990.

[33] F. R. Brushett, L. Trahey, X. Xiao, J. T. Vaughey, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014,** *6*, 4524.

[34] D. Mazouzi, D Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301718

[35] M. D. Thouless, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 2510.

[36] J.R. Rice, *J. Appl. Mech*. **1988**, 55, 98.

[37] C. Creton, in *Adhesive Joints: Formation, Characteristics and Testing*, Vol. 2 (Eds: K.L. Mittal), VSP, Utrecht, Netehrlands **2002**, pp. 49-60.

[38] J.F. Barrett, N. Keat, *Radiographics* **2004**, *24*, 1679.

[39] M.T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 758.

[40] X. Wang, F. Fan, J. Wang, H. Wang, S. Tao, A. Yang, Y. Liu, H. B. Chew, S.X. Mao, T. Zhu, S. Xia. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8417.

[41] A. Mirone, E. Brun, E. Gouillart, P. Tafforeau, J. Kieffer, Nucl. Instrum. *Methods Phys. Res. B* **2014**, 324, 41.

[42] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676.

[43] G. Martinez-Criado, J. Villanova, R. Tucoulou, D. Salomon, J.-P. Suuronen, S. Labouré, C. Guilloud, V. Valls, R. Barrett, E. Gagliardini, Y. Dabin, R. Baker, S. Bohic, C. Cohen, J. Morse, *J. Synch. Rad.* **2016**, *23*, 344.

[44] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, *Appl. Phys. Lett*. **1999**, *75*, 2912.

SUPPORTING INFORMATION

Electrode	Cycling conditions	Si particle diam. (µm)	Imaged volume / Electrode thickness	Voxel size (µm)	In situ /ex situ	Qualitative observations	Quantitative observations	Ref
C-coated Si/CB/CMC (70/20/10%^{m}) on Cu tip	I = 2.4 mA/cm^2 (~C/4) for 1 h in 1M $LiPF_6$ EC:DEC (1:1) + 2% VC	0.03	8 mm^3 ~300 µm	9.3	In situ	Electrode expansion and delamination	Delamination width and height	**[20]**
Si/CB/PVDF (75/15/10%^{m}) on Ti foil	I~60 mA/g Si discharge (~C/60) and ~15 mA/g Si charge (~C/240) for 1 cycle in 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	125-180	200 µm	5.76	In situ	- presence of inactive Si particles at the pristine state - desactivation of some Si particles during the charge	- Si particle volume expansion - Attenuation coefficient evolution of Si particles upon cycling	**[23]**
Si/CMC+CB (22/78%^{m}) on Cu rod	I= C/80 – C/160 for the 1st discharge in 1M LiClO4 EC:DMC (1:1)	<105	1810×1810 ×1860 µm^3 ~2000 µm	1.89	In situ	- Si particle expansion and cracking - Core-shell lithiation - faster lithiation of the smaller Si particles	- Evolution of the attenuation coefficient of the Si particles as a function of lithiation - volume expansion of Si particles as a function of their distance from the separator and their lithiation level	**[21]**
Si/CB/PVDF (80/10/10%^{m}) on stainless steel pin	I= C/300 for the 1st discharge in 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<50	3400×3400 ×800 µm^3 ~400 µm	1.7	In situ	- electrode volume expansion - separator rupture - Si particle volume expansion - Core-shell lithiation	- Volume expansion and strain measured by digital volume correlation (DVC)	**[24]**
Si/CB/PVDF (50/25/25%^{m}) on Cu foil	E= 10mV/Li for 15h in 1M LiPF6 EC:DEC (1:1)	1- 20	1590×1590 ×930 µm^3 ~200 µm	1.55	In situ	- electrode volume expansion - Formation of $Li_{15}Si_4$ (in-situ XRD) - inhomogeneous lithiation	SOC map based on the evaluation of the local attenuation coefficient of the electrode	**[29]**
Si/CB/PVDF (70/10/20%^{m}) on Cu	I= ~C/25-C/150 for ? cycles in 1,2M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<44	2200×2200 ×110 µm^3 ~60 µm	1.1	Ex situ	- post-mortem observation - Si pulverization -SEI formation	- electrode volume expansion - electrode porosity evolution	**[33]**
Si/CB/PVDF (80/10/10%^{m})	I=1.75 A/g Si (~C/2) for 1.5 cycles in 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	5-30	-	0.876	In situ	- formation of gas bubbles and channels	- gas volume fraction - fraction of active Si particles	**[22]**

Si/CB/PVDF (30/60/10%^{m}) on stainless steel pin	I= C/70 for the 1st discharge in 1M LiPF6, EC:EMC (3:7)	<50	1600×1600 ×1400 µm^3 54 µm	0.65	In situ	- Si particle cracking - inhomogeneous lithiation	evolution of the attenuation coef., surface area and residual c-Si volume of Si particles	**[25]**
Si/GnP/CMC (80/12/8%^{m}) on C paper	I= C/9 for 1st and 10th cycles in 1M LiPF6 EC:DMC (1:1) + 10% FEC	~2.5	943×943× 208 µm^3 ~100 µm	0.65	In situ	- electrode volume change and cracking - Si particle lithiation and delithiation - Gas formation - SEI formation	- dimensional change of the electrode - variation of the volume fraction of solid and pore phases - Porosity evolution	**[30]**
Si/CB/PVDF (70/20/10%^{m}) on stainless steel	I= C/30 for 1st discharge in 1M LiPF6 EC:EMC (1:1)	~7	1700×1700 ×200 µm^3 ~160 µm	0.438	In situ	- inhomogeneous Si particle cracking - inhomogeneity of lithiation	- Si particle size and surface area - volume fraction of fractures within Si particles - local Si particle size distribution - local cavity fraction distribution	**[26]**
Si/CB/CMC (80/12/8%^{m}) on Cu foil	I= C/6 or C/20 for 1 cycle in 1M LiPF6 EC:DMC (1:1) + 10% FEC	~2.5	190×190× 210 µm^3 ~95 µm	0.65/ 0.2	In situ	- electrode cracking dynamic - electrode delamination dynamic - Si particle lithiation and delithiation	- dimensional change of the electrode - Crack volume fraction - delaminated area - Si inter-particle distance - volume fraction, intra-connectivity and median diameter of the solid, gas and electrolyte phases.	**This work**
Si/CB/CMC (80/12/8%^{m}) on C paper	I=C/9 for 1.5 cycles in 1M LiPF6 EC:DMC (1:1)	~0.2	293×293× 137 µm^3 90µm	0.16	In situ	- electrode expansion /contraction - gas evolution - SEI formation - electrode cracking	- dimensional change of the electrode - evolution of the volume fraction, size and intraconnectivity of the solid, electrolyte and gas phases	**[28]**
Si/CB/PI (60/25/15%^{m}) on Cu	I=C/2 (1-10 cycles) and C (100-1500 cycles) Q=1000 or 2000mAh g^{-1} in 1M $LiPF_6$ FEC	~0.4	52×52×62 µm^3 ~2 µm	0.06	Ex situ	- electrode swelling - formation of pores - partial delamination - material density evolution - Si particle agglomeration	- electrode thickness evolution - attenuation coefficient evolution with cycling and as a function of the distance from the current collector	**[31]**

Table S1. Summary of the literature data on XRCT studies of Si-based anodes. They are classified along their spatial resolution. The reference numbers correspond to those labelled in the full paper.

Video 1: https://drive.google.com/open?id=1RvTW9Yl-xODVR_-rRp_Gep3m9kRxBSfi

Video 2: https://drive.google.com/open?id=13yL3TG_UvZigOTs0Je7wt-S3jHXtQXdO

Video 3: https://drive.google.com/open?id=1AjwmsQFvKz7xjNeyyC4sn3m_aIZ19eQr

Video 4: https://drive.google.com/open?id=1BXku5pbDlOBndAiaUTja_JdxBxl7mi5h

Figure S1. (a) Schematic representation of the electrochemical cell used for *in-situ* XRCT experiments. XRCT images in the lateral (x,y) plan of the (b) standard electrode and (c) matured

electrode acquired at Soleil and ESRF synchrotron, respectively. The red circle is the indicative size of the ESRF imaged volume. The blue square is the indicative size of the compared volume (190 x 190 x 210 μm^3) for both electrodes.

Discussion on the representativeness of the studied volume

In order to compare identical volume size for the matured and standard electrode, a sub-volume of 190×190×210 μm^3 has been extracted from their respective total reconstructed volumes. The apparent heterogeneity of the electrode material questions the representativeness of this sub-volume versus the whole electrode volume. For that purpose, sub-domains of different sizes of $a \times a \times 210$ μm^3 with a ranging from 98 to 1333 μm were analysed. The mean volume fraction of solid phase and its standard deviation were determined for each sub-volume from ten measurements performed in different regions of the electrode. By taking under consideration the fact that the electrode structure changes drastically during the 1st cycle, these analyses were performed at the pristine state (**Figure S2a**) and at the end of the 1st cycle (**Figure S2b**) on the standard electrode. The exact value is assumed to be the one measured for the total reconstructed volume of 1333 × 1333 × 210 μm^3. The green area corresponds to an error interval of ±10% from the exact value. It appears that the measured mean values are very close to the exact value whatever the analyzed domain size. However, the lower the domain size, the larger the standard deviation. As seen in **Figure S2b**, a similar tendency is observed for the cycled electrode but with larger standard deviation values. From these analyses, the morphological parameters extracted from a sub-volume of 190×190×210 μm^3 are assumed to be representative of the whole electrode volume.

Figure S2. Evolution of the mean volume fraction of solid phase in the standard electrode (a) at the pristine state and (b) after the 1st cycle as a function of the analyzed domain size.

Details on the segmentation procedure

Separator.– The separator attenuates strongly the X-ray beam and has very well defined edges. It can thus be easily isolated by thresholding on the high value of the greyscale histogram. By selecting the high grey value, some of the brightest parts of the electrode are however selected as well, corresponding to the abrupt edges of the electrode. In order to eliminate them, a labeling step is additionally used. This procedure classifies the different interconnected objects in the volume. The biggest inter-connected part of the volume corresponds to the filament-like structure of the separator.

Gas phase. – Then the gas phase (*i.e.* electrolyte-free pores), which is the lowest attenuating part of the electrode, is isolated by thresholding on the low grey values of the images. The thresholding level is placed qualitatively regarding the greyscale histogram and the features in the image. Only the outlines are obtained and an additional step was added for filling the "holes" using a dedicated plugin on the Fiji software. The resulting segmented volume of the gas phase is represented in grey in Figures **S3c-d**.

Electrolyte and solid phases.– The mean attenuation coefficients values of the electrolyte and solid phases are close. Thanks to the phase-contrast based images, which enhance the contrast at the material interfaces, the separation is achieved by thresholding on the low grey scale value. The thresholding level is placed qualitatively regarding the greyscale histogram and the features in the image. Furthermore, the density of the solid phase changes with cycling due to the Si lithiation/delithiation, thus its mean attenuation coefficient decreases while lithiated and increases otherwise. Therefore, the thresholding level was adjusted at each step of cycling by considering the grey level of the separator as a reference. The isolated electrolyte and solid phase are represented in red in **Figure S3a-b** and in cyan in **Figure S3c-d**, respectively.

Si particles.– Within the solid phase, the C-rich components (i.e. CMC, GnP and CA) cannot be differentiated as they have nearly the same mean attenuation coefficient. Regarding the Si phase, only the largest Si particles/clusters, *i.e.* having a size higher than the present XRCT spatial resolution of ~1.3 µm (for the standard electrode) or ~0.4 µm (for the matured electrode), can be isolated as shown in yellow in **Figure S3a-b**.

Figure S3. 3D views of the segmented solid phase (in red with large Si particles in yellow), electrolyte-filled pores (in cyan) and gas-filled pores (in grey/white) for the (a) standard and (b) matured electrodes at the pristine state.

Details on the quantitative analyses of the XRCT images

Dimensional change. The variation of the electrode thickness was determined from the displacement of the interface between the electrode and the separator. This interface was determined from lateral images, where the separator composed of interconnected borosilicate fibers appears clearly in bright on the greyscale images. As the electrode surface is not perfectly flat, the separator/electrode interface is set by considering the mean z position where the electrode is not predominantly present. The lateral dimensional changes were estimated by evaluating the variation of geometrical distances between specific features of the electrodes, *i.e.* by considering gas-filled pores and large Si particles. These measurements were repeated and averaged along the electrode thickness.

Volume fraction. The volume of an identified (segmented) phase, V_{phase}, was estimated using a marching cube algorithm [1]. It corresponds to the volume included in the isosurface of the identified phase. The electrode volume, $V_{electrode}$, is deduced by addition of the volumes of the different segmented phases. The volume fraction of a given phase is then calculated as the ratio $V_{phase} / V_{electrode}$.

Intra-connectivity. The intra-connectivity of an identified phase was estimated by using a "labelling" method allowing identifying the independent 3D objects of a volume. Each object, defined as a cluster of connected voxels, is labelled with a different grey value. The intra-connectivity of a phase is then calculated as the ratio of the volume of the largest cluster of the phase over the entire phase volume.

Size distribution. The size (diameter) of the pores and cracks was estimated thanks to a dedicated mathematical morphology operation. This process involves successive erosion and dilation steps of the image for structural elements of size *n*. The difference between each dilated and eroded image allows retrieving the amount of elements of size *2n* in the image. The structural element chosen here is a sphere.

Crack growth. The cracks formed in the electrode volume are newly formed elements with the greyscale value of the electrolyte phase or gas phase. The fraction of cracks formed at each acquisition step was estimated by subtracting the binary images of the porosity at the current step from that of the previous one. The operation is repeated for all acquisition steps by considering separately the electrolyte and gas filled porosities. Noise reduction by image erosion and manual corrections were added in order to avoid parasitic effects of the volume contraction. These corrections are crucial for the electrolyte-filled porosity, which is noisier than the gas-filled porosity. Then both crack images are summed. 3D rendering were obtained from an in-house developed plug-in implemented in the Fiji software [2].

Delaminated surface area. The delaminated surface area was estimated from the porosity at the electrode/current collector interface. Since this porosity is less attenuating the beam, it appears darker and thus can be isolated by thresholding on the low greyscale value of the histogram at each acquisition step. Manual corrections were mandatory in order to avoid the parasitic effect of the star-burst artefacts present at the electrode/Cu interface.

Details on the calculation of the theoretical variation in thickness presented in Fig. 1c.

Assuming no change in the percent porosity (i.e. the pores expands by the same amount that the Si particles) and that the variation of the electrode thickness is equivalent to its volume

variation (i.e. the electrode expands only in the out-of-plane direction) and that all the discharge capacity is associated with the formation of $SiLi_x$ (i.e. SEI formation is not considered), the theoretical variation in electrode thickness can calculated according to the following equation:

$$\Delta h_{el}(\%) = \emptyset_{m,Si} \times \frac{\rho_{theo}}{\rho_{Si}} \times \Delta V_{Si}(\%) \times Q_{Si} = 0.0541 \times Q_{Si}$$

where $\phi_{m,Si}$ is the Si mass fraction in the pristine electrode (0.732), ρ_{theo} is the true density of the pristine electrode (2.20 g cm^{-3}) [3], ρ_{Si} is the true density of Si (2.33 g cm^{-3}), ΔV_{Si} is the intrinsic volume expansion of $SiLi_x$ (0.0782% per mAh/g Si since its expansion is 280% for x = 3.75 or 3579 mAh/g) [4] and Q_{Si} is the measured electrode capacity (mAh/g Si).

[1] WE Lorensen, HE Cline, *ACM SIGGRAPH Computer Graphics* **1987**, 21, 163.

[2] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Meth.* **2012**, 9, 676.

[3] Z. Karkar, T. Jaouhari, D. Mazouzi, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, J. Power Sources 2017, 371, 136.

[4] M. N. Obrovac, L. J. Krause, J. Electrochem. Soc. 2007, 154, A103.

Figure S4. Relative variation of the lateral (*x, y*) and transversal (*z*) dimensions of the (a) standard electrode and (b) matured electrode during the 1st cycle.

Figure S5. XRCT transversal images and lateral images in the electrode/current interface zone acquired at different DOD and SOC levels for the (a) standard electrode and (b) the matured electrode.

Figure S6. Evolution during the 1st cycle of XRCT lateral images focused on Si particles #2 and #3 for the (a) standard and (b) matured electrodes.

Figure S7. Evolution of the Si inter-particle distances d_{1-2}, d_{1-3} and d_{2-3} (expressed in relative variation) during the 1st cycle for the standard and matured electrodes

Figure S8. Particle size distribution curves in (a) vol. % and in (b) cumulated vol. % of the as-milled Si powder (black curves) and after a subsequent mixing for 1 h in water using a magnetic stirrer (red curves). Measurements were performed by laser scattering method using a Mastersizer 2000 Malvern analyser.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a permis d'explorer les possibilités offertes par la tomographie aux rayons X en tant qu'outil de caractérisation *in situ* appliqué au cas d'électrode de Si pour batteries Li-ion. Cet outil analytique s'est montré tout à fait adapté à l'étude des différents phénomènes de dégradation des anodes à base de silicium ayant lieu à différentes échelles. A ce titre, les résolutions spatiales obtenues au cours de ces travaux sont parmi les meilleures obtenues à ce jour pour l'observation *in situ* d'électrode à base de silicium. Le couplage de cette technique avec la diffraction des rayons X a aussi mis en évidence le potentiel qu'a la tomographie à être associée à d'autres méthodes de caractérisation afin de rendre l'analyse encore plus complète. S'ajoute à cela que les suivis effectués au cours du cyclage ne se cantonnent pas uniquement au 1er cycle puisque des études ont aussi été réalisées au 10ème cycle. Ces observations ont été menées sur des électrodes préparées à partir de particules de silicium dont la taille micrométrique est plus représentative d'une électrode commerciale, même si nous avons parfois augmenté cette taille pour l'adapter au mieux aux capacités actuelles de l'imagerie par rayon X. Ces deux aspects nous singularisent par rapport à la grande majorité des études de tomographie RX publiées à ce jour, la plupart ayant d'ailleurs été publiées après le démarrage de cette thèse. Ce dernier point illustre aussi l'intérêt actuel de notre travail. Par ailleurs, le fait que ces particules de Si aient été incorporées au sein d'un collecteur de courant 3D représente une approche novatrice qui n'avait jamais été étudiée par tomographie. Enfin, un effort particulier a été consacré à l'analyse quantitative des images tomographiques afin d'évaluer plus précisément l'impact de la formulation de l'électrode sur sa dynamique de dégradation morphologique, ce qui là aussi a permis de se démarquer des travaux publiés à ce jour. Au travers de ces différentes analyses, les faits saillants suivants ont pu être rapportés.

Dans un premier temps, l'utilisation d'une structure 3D en carbone jouant le rôle de collecteur de courant s'est révélée être une solution mieux adaptée à l'observation en tomographie aux rayons X qu'une anode de silicium déposée sur un collecteur de cuivre qui induit des artefacts de surbrillance néfastes à l'acquisition d'images. Mais surtout cette matrice structurante 3D permet (et ceci est un bonus collatéral) de limiter la dégradation morphologique de l'électrode en diminuant sa variation volumique et en augmentant sa réversibilité. Cependant, la dégradation morphologique reste présente comme l'atteste la formation de fissures au sein de l'électrode. Nos analyses tridimensionnelles ont permis de montrer que les variations morphologiques de l'électrode ont principalement lieu selon l'axe transverse (suivant l'épaisseur) et dans la partie opposée au séparateur de l'électrode. Nous avons aussi pu observer la formation importante de gaz en début de première lithiation, associée à la formation de la SEI à la surface des particules de silicium. On notera aussi que l'analyse tomographique de l'électrode avant cyclage a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité de la répartition du Si au sein de l'électrode, indiquant la nécessité d'optimiser le protocole de préparation des électrodes.

En partant de ces observations, un travail d'homogénéisation a été mené par le biais de l'ajout d'isopropanol dans la formulation de l'encre d'électrode, permettant d'obtenir une répartition plus homogène du silicium. En parallèle, le remplacement du noir de carbone comme additif conducteur par des nanoplaquettes de graphène a permis d'augmenter notablement la

tenue au cyclage des électrodes (~4 mAh cm^{-2} au 50ème cycle). L'observation *in situ* de ces anodes au cours du 1er et 10ème cycle a permis de montrer que la formation de macro-fissures au sein de l'électrode était dans ce cas très fortement réduite, soulignant l'impact positif des nanoplaquettes de graphène sur les propriétés mécaniques de l'électrode. Cependant, la délithiation incomplète des particules de silicium, leur micro-fracturation ainsi que la formation excessive de SEI sont autant de facteurs responsables de la chute de capacité. La diminution de la porosité de 50% relevée sur 10 cycles témoigne de l'accumulation importante de produits de la SEI au sein de l'électrode. Les observations par diffractions des rayons X ont permis de montrer que d'utiliser un silicium initialement nano-cristallin/amorphe permet de prévenir la formation de $Li_{15}Si_4$ cristallin, qui est préjudiciable au bon fonctionnement de l'électrode.

Enfin, la tomographie RX a permis d'étudier pour la première fois la dynamique de macro-fissuration et de la délamination d'électrodes composites de silicium déposées sur un collecteur de cuivre plan, plus représentatives d'électrodes commerciales. Nous avons comparé une électrode préparée selon un protocole usuel avec une électrode ayant subi une étape de ''maturation''. Cette maturation a un effet notable sur les propriétés mécaniques (cohésion, adhésion) de l'électrode. Ainsi, les déformations morphologiques durant l'expansion/contraction de l'électrode et sa fissuration sont atténuées, et la délamination de l'électrode du collecteur de courant n'était pas observée pour l'électrode maturée. Cela a permis de confirmer et compléter les différentes études qui ont pu être mené par notre groupe sur ce procédé de maturation qui suscite un grand intérêt dans la communauté scientifique du domaine.

La quantité importante de gaz libérée durant la formation de la SEI indique aussi qu'un travail d'optimisation au niveau de l'électrolyte devrait être abordé. En effet, la consommation irréversible des ions lithium dans la SEI a des conséquences très néfastes sur le cyclage en batterie complète. Une étude électrochimique poussée devra être menée avec des électrodes de Si imprégnées dans un collecteur de courant en carbone 3D montées face par exemple à une cathode de type NMC, et mettant en jeu différents types d'électrolyte liquides ou liquides ioniques. Des observations en tomographie RX à différentes échelles seraient grandement utiles pour comprendre les éventuelles défaillances d'une batterie complète et en particulier à l'échelle de la particule de silicium grâce à la nano-tomographie *in situ* synchrotron, dont le développement reste à parfaire. Il serait alors intéressant de compléter l'étude par une analyse *in situ* des espèces gazeuses formées durant la création de la SEI par DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) ou EQCM-D (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with Dissipation). Par ailleurs, la résolution spatiale à l'échelle de la SEI étant difficile à obtenir par le biais de la tomographie RX, une étude par microscopie électronique en transmission (MET) serait grandement enrichissante et complémentaire. Il reste qu'une analyse *in situ* en MET est particulièrement difficile à réaliser, même si l'utilisation des MET environnementaux se démocratise de plus en plus. Un aspect important à ne pas omettre cependant est que l'exposition aux électrons peut dégrader de façon importante les matériaux d'électrodes. Une étude *in situ* interrompue par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) à faible dose au microscope électronique en transmission (MET) pourrait être une alternative envisageable, qui permettrait d'avoir accès à des informations sur la composition chimique et la topologie (épaisseur, homogénéité, etc.) de la couche de SEI à différents moments du cyclage d'une électrode, par le biais d'un sas de transfert. Il serait possible en outre de

quantifier le taux de lithiation/délithiation des particules de Si et de suivre son évolution au cours du cyclage parallèlement à la croissance de la couche de SEI. De plus, les résolutions atteintes en MET permettraient éventuellement d'apporter des informations complémentaires au niveau des liaisons liant-particule dans les électrodes à base de silicium et ainsi venir compléter les études réalisées sur le rôle du procédé de « maturation ».

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : VANPEENE DATE de SOUTENANCE : 22-03-2018

Prénoms : Victor

TITRE : Etude par tomographie RX d'anodes à base de silicium pour batteries Li-ion

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2019LYSEI023

Ecole doctorale : EDA 034

Spécialité : Matériaux

RESUME :
De par sa capacité spécifique théorique dix fois plus élevée que celle du graphite actuellement comme matériau actif d'anode pour les batteries Li-ion, le silicium peut jouer un rôle important dans l'augmentation de la densité d'énergie de ces systèmes. La réaction d'alliage mise en place lors de sa lithiation se traduit cependant par une forte expansion volumique du silicium (~300 % contre seulement ~10 % pour le graphite), conduisant à la fissuration/délamination de l'électrode, affectant notablement sa tenue au cyclage. Comprendre en détail ces phénomènes de dégradation et développer des stratégies pour limiter leur impact sur le fonctionnement de l'électrode présentent un intérêt indéniable pour la communauté scientifique du domaine.
L'objectif de ces travaux de thèse était en premier lieu de développer une technique de caractérisation adaptée à l'observation de ces phénomènes de dégradation et d'en tirer les informations nécessaires pour optimiser la formulation des anodes à base de silicium. Dans ce contexte, nous avons utilisé la tomographie aux rayons X qui présente l'avantage d'être une technique de caractérisation non-destructive permettant le suivi *in situ* et en 3D des variations morphologiques s'opérant au sein de l'électrode lors de son fonctionnement. Cette technique a pu être adaptée à l'étude de cas du silicium en ajustant les volumes d'électrodes analysés, la résolution spatiale et la résolution temporelle aux phénomènes à observer. Des procédures de traitement d'images adéquates ont été appliquées afin d'extraire de ces analyses tomographiques un maximum d'informations qualitatives et quantitatives pertinentes sur leur variation morphologique. De plus, cette technique a pu être couplée à la diffraction des rayons X afin de compléter la compréhension de ces phénomènes. Nous avons ainsi montré que l'utilisation d'un collecteur de courant 3D structurant en papier carbone permet d'atténuer les déformations morphologiques d'une anode de Si et d'augmenter leur réversibilité en comparaison avec un collecteur de courant conventionnel de géométrie plane en cuivre. Nous avons aussi montré que l'utilisation de nanoplaquettes de graphène comme additif conducteur en remplacement du noir de carbone permet de former un réseau conducteur plus à même de supporter les variations volumiques importantes du silicium. Enfin, la tomographie RX a permis d'étudier de façon dynamique et quantitative la fissuration et la délamination d'une électrode de Si déposée sur un collecteur de cuivre. Nous avons ainsi mis en évidence l'impact notable d'un procédé de « maturation » de l'électrode pour minimiser ces phénomènes délétères de fissuration-délamination de l'électrode.

MOTS-CLÉS : Batterie Li-ion ; Anode de silicium ; Tomographie RX ; Morphologie 3D.

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire MATEIS - CNRS UMR 5510 INSA Lyon (Villeurbanne, France) / INRS-EMT (Varennes, Québec, Canada)

Directeur de thèse: Lionel Roué (INRS-EMT, CA) ; Eric Maire (INSA MATEIS, FR)

Président de jury : Daniel Guay (INRS-EMT, CA)

Composition du jury : Daniel Guay (INRS-EMT, CA), Fannie Alloin (LEPMI, FR), Jean-Yves Huot (CNRC, CA), Mickaël Dollé (UdM, CA), Eric Maire (MATEIS, FR), Lionel Roué (INRS-EMT, CA)