

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je suis reconnaissante envers les deux rapporteurs, Danielle Gonbeau et Loïc Dupont pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à l'examen de ce manuscrit. Merci également aux examinateurs et aux membres invités du jury, Ashok Vijn, Jean Scoyer et Patrick Leblanc, pour leur intérêt et pour avoir fait le déplacement jusqu'à Nantes, malgré la distance parfois longue à parcourir. Je remercie tout particulièrement Ashok Vijn pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir à Montréal. Le dernier membre invité du jury à qui j'adresse mes remerciements est Guy Ouvrard, directeur de l'IMN. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de l'IMN et de m'avoir apporté son soutien pour ma participation au « Lindau Nobel Laureate Meeting ». Cette thèse ayant été réalisée sur deux laboratoires, j'en profite également pour remercier le directeur de l'INRS-EMT, Federico Rosei.

Aussi j'adresse un merci général à tout le personnel de l'IMN et de l'INRS, en particulier aux deux services administratifs, le cas atypique de ma thèse n'ayant pas dû faciliter toutes les démarches. Un clin d'œil spécial à Mauricette avec qui j'ai partagé mes aventures québécoises (et qui m'a initiée à la respiration par le ventre !).

Un merci sincère à tous le personnel des deux laboratoires qui m'a permis de mener à bien tous mes travaux de thèse : Nicolas Stéphant, Christophe Chabanier, Stéphane Grolleau, Patrick Soudan, Jonathan Hamon... Un très grand merci au trio MET : Nicolas Gautier (cousin !), Eric Gautron (miam les cochons d'inde) et Luc Lajaunie (Big Bisou). Il n'a pas dû être facile de me former et de rattraper, assez régulièrement parfois, mes bêtises, telles que « j'ai perdu le diaphragme condenseur... » ou « j'ai cassé la rondelle de béryllium à 1000 balles... ». Merci pour leur humour graveleux (ou pas ?!), leur bonne humeur et leurs conseils tous au long de ces trois ans.

Viens le moment de remercier mon encadrement. Je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Dominique Guyomard et Lionel Roué pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont accordés pendant ces trois années et pour leur aide dans ma recherche de postdoc. Je tiens également à remercier Bernard Lestriez pour son implication dans ma thèse et en particulier dans l'article EES. Pour finir, je suis plus que reconnaissante à Philippe pour tout ce qu'il m'a apporté durant ces presque 5 années de collaboration (et oui

5 !). Je le remercie sincèrement pour son investissement, sa disponibilité, ses conseils et son soutien sans faille. Merci Philippe !

Je tiens à remercier vivement tous les collègues « français », ST2E ou autres, pour les parties tarot/belote, les verres du vendredi et les discussions (scientifiques bien sûr !) autour d'un café (ou d'un chocolat chaud !). Merci donc à PE, Lénaïc, Marine, Kalid, Julien, Audrey, Nico, Henri, Rémi, Gaël, Stéphanie, Anne-Lise, Alexandre, Junior, Margaud, Cédric, Pablo, Djamel, Gaétan, Léonard, Elise, Sophie, Adèle, Khadija, Pascaline, Angelina...et ceux que j'oublie ! Un très grand merci à Driss (Mister Silicium !) pour m'avoir inculqué son art, pour ses conseils toujours avisés et sa bonne humeur. Je crois que nous sommes tous conscients de son importance dans l'équipe et notamment dans la « team silicium ». Un merci tout particulier aussi à Nathalie pour avoir été une si bonne collègue et amie lors de cette thèse, alors que la situation de départ n'était pas évidente.

Je remercie également chaleureusement tous les collègues d'outre-Atlantique. J'ai été plus que bien accueillie au sein de l'INRS et de l'équipe « Roué » et me suis sentie toute de suite à l'aise. Merci pour cela à Steeve (Yo !), David (on se retrouvera un jour autour d'une Bud à la Remise !), Greg (Sharks suck !), Aurélien, Seb, Alix, Valéry, Imane, Elena et tous les membres du groupe « Guay ». Je n'oublierais pas les discussions hockey (Go habs go !) et les « réunions » pingpong ! Un petit clin d'œil aussi pour Denis (calvaire !) avec qui j'ai perfectionné mon québécois, même si après 1 an et demi de présence cumulée au Québec, j'suis toujours pas capab' d'l'comprendre !

Un grand merci également aux copains de France et aux chums du Québec. Il était moins stressant de partir ou de revenir en France sachant que de chaque côté de l'océan nous attendait de supers potes.

Je voudrais pour finir remercier toute les membres de ma famille pour leur présence et leur soutien. Je tiens à remercier en particulier mes parents, mes sœurs (et les « beaufs ! ») et la « belle famille » pour qui il n'a pas du être facile de jongler avec les nombreux départs et retours qu'impliquaient cette thèse. Et surtout, un énorme merci à Julien pour m'avoir supportée pendant ces trois ans et surtout pendant les mois de rédaction. L'aventure québécoise et cette thèse n'aurait pas été aussi facile et agréable si tu ne m'avais pas suivi !

Je conclus ce passage des remerciements par une petite phrase en québécois : « Ces trois ans de thèse c'tait tough des fois, mais 'stie que c'tait le fun ! »

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	xv
Introduction générale	1
Chapitre 1: Des accumulateurs Li-ion aux électrodes à base de silicium : état de l'art	5
I. LES ACCUMULATEURS LI-ION.....	7
I.1. De la pile Volta à l'accumulateur Li-ion.....	7
I.2. Notion d'accumulateur électrochimique	9
I.3. La technologie Li-ion	11
I.3.1. Principe de fonctionnement	11
I.3.2. Les matériaux d'électrodes	12
I.3.3. L'électrolyte.....	18
II. LE SILICIUM COMME MATERIAU ACTIF D'ELECTRODE NEGATIVE	20
II.1. Caractéristiques du Si	21
II.2. Promesses et défis	21
II.2.1. Atouts du silicium.....	21
II.2.2. Défis liés au cyclage du Si.....	22
II.3. Caractérisation des processus d'alliage du Li avec le Si	23
II.4. Approches pour l'amélioration des performances des électrodes à base de silicium	28
II.4.1. Matériaux composites.....	28
II.4.2. Réduction de la taille des particules	29
II.4.3. Electrodes composites	33
II.4.4. Stabilisation des réactions de surface	38
II.4.5. Conclusions sur l'amélioration des performances.....	42
CONCLUSION	43
REFERENCES	45

Chapitre 2: L'EELS, outil de compréhension à l'échelle nanométrique des électrodes de silicium..... 51

I. LA SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ENERGIE DES ELECTRONS COUPLEE A LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ..53	
I.1. Principe de l'EELS.....	53
I.1.1. Interactions électrons/matière.....	53
I.1.2. Description générale d'un spectre EELS.....	54
I.1.3. Les pertes faibles.....	55
I.1.4. Les pertes de cœur.....	56
I.2. Instrumentation et acquisition de spectres.....	57
I.2.1. Le microscope.....	57
I.2.2. Le spectromètre.....	58
I.2.3. Obtention de l'image du spectre brut.....	59
I.3. Méthodes de traitement des spectres.....	60
I.3.1. Corrections préalables sur l'image du spectre brut.....	60
I.3.2. Déconvolution par le Zero-Loss.....	61
I.3.3. Traitement des pertes faibles.....	62
I.3.4. Traitement des pertes de cœur.....	63
I.4. Application de l'EELS aux électrodes d'accumulateurs.....	64
I.4.1. Les apports de l'EELS dans le domaine des accumulateurs.....	64
I.4.2. Précautions relatives à l'analyse d'électrodes d'accumulateurs.....	65
II. CARACTERISATION MET/EELS D'ELECTRODES A BASE DE SI : DE LEUR « DEBUT DE VIE EN CYCLAGE » A LEUR « FIN DE VIE »67	
II.1. Considérations expérimentales.....	67
II.1.1. Préparation des électrodes composites- Conditions de cyclage.....	67
II.1.2. Préparation des échantillons avant analyse.....	69
II.1.3. Paramètres d'acquisition.....	70
II.2. Spectres de référence sur les matériaux de base.....	71
II.2.1. Le silicium.....	71
II.2.2. Le carbone.....	73
II.2.3. La carboxyméthylcellulose (CMC).....	74
II.2.4. Les composants présumés de la SEI.....	75
II.3. Caractérisation des électrodes avant cyclage.....	78
II.4. Caractérisation au cours du cyclage.....	79
II.4.1. Un exemple détaillé de l'apport de l'EELS : la première délithiation des électrodes de Si.....	80
II.4.2. Caractérisation des électrodes au long du cyclage.....	94
II.4.3. Caractérisation des électrodes en fin de vie.....	96
CONCLUSION.....104	
REFERENCES.....106	

Chapitre 3: L'ultramicrotomie appliquée aux électrodes de silicium..... 109

I. L'ULTRAMICROTOMIE ET LA CRYO-ULTRAMICROTOMIE	111
I.1. L'ultramicrotomie	111
I.1.1. Principe général	111
I.1.2. Mode opératoire.....	112
I.1.3. Artéfacts.....	117
I.1.4. Avantages et difficultés de la technique	118
I.2. La cryo-ultramicrotomie.....	118
I.2.1. Principe	119
I.2.2. Avantages et inconvénients	120
II. L'ULTRAMICROTOMIE DANS LE DOMAINE DES ACCUMULATEURS	121
II.1. Pourquoi utiliser l'ultramicrotomie ?.....	121
II.2. Quelques exemples dans la littérature.....	122
III. APPLICATION DE L'ULTRAMICROTOMIE AUX ELECTRODES A BASE DE SI.....	124
III.1. Préparation et réalisation des coupes.....	124
III.1.1. Enrober ou ne pas enrober ?	125
III.1.2. Orientation de l'échantillon.....	126
III.1.3. Conditions de coupe	127
III.2. Résultats sur des électrodes avant cyclage	129
III.2.1. Coupes d'électrodes non enrobées	129
III.2.2. Découpe d'électrodes incluses dans la résine.....	134
III.3. Perspectives	135
CONCLUSION	135
REFERENCES	137

Chapitre 4: Optimisation du matériau actif à base de silicium par broyage mécanique à haute énergie 139

I. LE BROYAGE MECANIQUE	141
I.1. Généralités sur le broyage mécanique.....	141
I.2. Mécanismes du broyage mécanique.....	142
I.2.1. Principe général	142
I.2.2. Synthèse d'alliages par mécanosynthèse	143
I.2.3. Nanostructuration de poudres	145
I.3. Influence des paramètres de broyage	145

I.4. Système utilisé lors de la thèse.....	148
II. ELECTRODES NEGATIVES A BASE D'ALLIAGES Li_xSi	
SYNTHETISES PAR MECANOSYNTHESE	148
II.1. Synthèse des poudres d'alliages Li_xSi	149
II.2. Caractérisation des poudres	150
II.2.1. Caractérisations structurales	150
II.2.2. Caractérisations électrochimiques	153
II.3. Préparation d'électrodes composites à base d'alliages Li_xSi	157
II.3.1. Contraintes liées à l'utilisation d'alliages lithiés.....	157
II.3.2. Choix du polymère et du solvant.....	157
II.3.3. Elaboration des électrodes	158
II.4. Cyclage d'électrodes composites à base d'alliages Li_xSi	159
II.4.1. Exemple sur le système $Li_{12}Si_7/C/PEA$	159
II.4.2. Conclusions sur le cyclage des alliages Li_xSi	161
III. DOPAGE DE POUDRES DE Si PAR BROUAGE MECANIQUE	162
III.1. Synthèse des poudres dopées.....	162
III.2. Caractérisations EELS des poudres.....	163
III.2.1. Considérations expérimentales.....	163
III.2.2. Signature EELS du bore	163
III.2.3. Exemple des résultats EELS sur la poudre dopée B23.....	164
III.3. Autres caractérisations.....	166
III.4. Effet du dopage sur les performances électrochimiques d'électrodes à base de Si	167
IV. NANOSTRUCTURATION DE POUDRES DE Si PAR BROUAGE MECANIQUE	168
IV.1. Synthèse des poudres et élaboration des électrodes	168
IV.2. Caractérisation des poudres et des électrodes	171
IV.2.1. Morphologie des poudres.....	171
IV.2.2. Composition de surface.....	173
IV.2.3. Structure cristalline des poudres	179
IV.3. Performances électrochimiques des électrodes	182
IV.3.1. Effet du broyage sur le comportement électrochimique	183
IV.3.2. Comparaison entre le Si broyé et le Si nanométrique avec les additifs FEC et VC	197
IV.4. Utilisation de wafers de Si comme matériau de départ	206
IV.4.1. Morphologie et structure de la poudre de wafers de Si broyés	206
IV.4.2. Performances électrochimiques	208
IV.5. Perspectives d'amélioration des performances des électrodes à base de Si broyé	210
IV.5.1. Défis futurs.....	210
IV.5.2. Densification des électrodes	210
CONCLUSION	212

REFERENCES	214
Conclusion générale.....	217
Annexes.....	221

Liste des figures

Chapitre 1 : Des accumulateurs Li-ion aux électrodes de silicium : état de l'art

Figure I.1. Comparaison des performances en puissance et en énergie de différents accumulateurs électrochimiques [12].....	8
Figure I.2. Schéma d'une cellule électrochimique. Le sens du courant est celui obtenu lors de la décharge de l'accumulateur.....	10
Figure I.3. Schéma du processus de décharge d'un accumulateur Li-ion et réactions d'oxydoréduction associées à la charge et à la décharge.....	11
Figure I.4. Structure cristalline des composés a) de type lamellaire LiCoO_2 , b) de type spinelle LiMn_2O_4 et c) de type olivine LiFePO_4 [20].	13
Figure I.5. Représentation de différentes formes de carbone utilisées dans les accumulateurs Li-ion : a) graphite, b) nanotube de carbone et c) carbones désordonnés plus ou moins graphitiques.....	16
Figure I.6. Capacités théoriques massique et volumique de matériaux d'électrode négative [51-53]. Les densités volumétriques sont calculées à partir de la densité du matériau non lithié.....	18
Figure I.7. Formule chimique des solvants principalement utilisés dans les électrolytes pour accumulateurs Li-ion.....	19
Figure I.8. Structure cristallographique du silicium [52].....	21
Figure I.9. a) et b) Représentation de l'effet de l'expansion volumique sur les particules et sur l'ensemble de l'électrode. c) Schéma de la formation de la SEI au cours du cyclage [67].....	22
Figure I.10. Courbe électrochimique de lithiation et de délithiation du silicium à température ambiante (lignes verte et rouge) et à 400 °C (ligne grise). Adapté des références [50] et [67].....	24
Figure I.11. Diagramme de phase du système Li-Si [72].	24
Figure I.12. Image de microscopie optique d'un film de SiSn après réaction avec le lithium illustrant les fissurations provoquées par l'expansion et la contraction du matériau [66].....	26
Figure I.13. a) Schéma d'une cellule électrochimique utilisée in situ dans un MET. a) Particules de Si avant lithiation. c) et d) Images MET illustrant l'expansion volumique des particules lors de la lithiation. e) et f) Clichés de diffraction électronique obtenus sur les particules de Si respectivement avant et après lithiation. La lithiation complète conduit à la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. [82].....	27
Figure I.14. Représentation schématique d'une électrode à base de nanofils de Si. L'espace entre les nanofils permet l'accommodation de l'expansion volumique [107]....	31

Figure I.15. a) Schéma du processus de synthèse des granules Si/C développées par Magasinski <i>et al.</i> [114]. Le noir de carbone est recouvert de nanoparticules de Si par dépôt chimique en phase vapeur. b) Capacité massique délivrée par le matériau.	32
Figure I.16. Représentation schématique d'une électrode composite décrivant les chemins ionique et électronique au sein de l'électrode. Adaptée des références [125] et [126].	34
Figure I.17. Schéma de la Na-CMC montrant les paramètres modifiables dans la formule [132].	35
Figure I.18. a) Evolution de l'épaisseur d'électrodes composites observées au MEB en fonction du nombre d'atomes de lithium insérés dans le Si [138]. La ligne rouge représente la valeur $x=1,25$ (1200 mAh g ⁻¹). b) Evolution de la capacité théorique d'une cellule complète à base de LiCoO ₂ en fonction de la capacité délivrée par l'électrode négative. Seules les masses des matériaux actifs sont prises en compte dans le calcul [97].	37
Figure I.19. Bilan des réactions de dégradation de l'électrolyte LiPF ₆ dissous dans EC (carbonate d'éthylène) et DMC (carbonate de diméthyle) [156].	40
Figure I.20. Réaction probable de dégradation du FEC au cours du cyclage [156].	42

Chapitre 2: L'EELS, outil de compréhension à l'échelle nanométrique des électrodes de silicium

Figure II.1. Schéma des différentes interactions électrons/matière [1]. Ce sont les électrons diffusés inélastiquement qui sont utilisés en spectroscopie EELS.	54
Figure II.2. Spectre de perte d'énergie indiquant les positions du ZL, des pertes faibles et des pertes de cœur. Les seuils du lithium et du silicium sont donnés à titre d'exemple.	54
Figure II.3. Spectre d'un échantillon de silicium présentant une diffusion double.	56
Figure II.4. Spectres de pertes de cœur au seuil Li-K pour le lithium métal et LiF [4].	57
Figure II.5. Schéma de l'intérieur d'une colonne de microscope électronique en transmission [5].	58
Figure II.6. Schéma du spectromètre GATAN PEELS 666 modifié [7].	59
Figure II.7. Spectre de pertes faibles d'un même échantillon avant et après déconvolution du ZL par la méthode Fourier-ratio.	61
Figure II.8. Spectre de pertes faibles avant et après déconvolution des pertes multiples par la méthode Fourier-log.	63
Figure II.9. a) Image MET de la couche SEI sur un échantillon d'électrode LiC ₆ en fin de lithiation et b) cartographie de la concentration en Li associée [22].	65
Figure II.10. Energie maximale E_{max} transférée par diffusion élastique avec un angle de 180° pour différents éléments en fonction de l'énergie des électrons incidents E_0 [25].	66
Figure II.11. Porte-objet de transfert des échantillons à l'abri de l'air. L'extrémité du porte-objet est rétractable et permet ainsi de protéger l'échantillon de l'air.	69
Figure II.12. a), b) et c) Images MET du silicium nanométrique utilisé dans nos électrodes composites. L'image (b) correspond au Si du premier lot et les images a) et c) à celui du deuxième lot. d) Spectres des pertes faibles et e) de perte de cœur du seuil du Si correspondant aux zones 1 à 3 de l'image c). Les valeurs des intensités des spectres sont décalées pour plus de clarté.	72

Figure II.13. a) Image MET du carbone Sp. b) Spectre de pertes de cœur du carbone Sp. Les pertes faibles sont données en insert.	74
Figure II.14. a) Spectres des pertes faibles et b) de pertes de cœur au seuil K du carbone de la carboxyméthylcellulose.	75
Figure II.15. Spectres expérimentaux des a) pertes faibles et b) pertes au seuil K du Li des composés Li_2CO_3 et Li_4SiO_4	76
Figure II.16. Spectres expérimentaux au seuil K du Li de composés lithiés obtenus par Wang <i>et al.</i> [22].	77
Figure II.17. Pertes au seuil L du Si pour Li_4SiO_4 et SiO_2 [45] à titre de comparaison. ..	77
Figure II.18. a), c) et d) Images MET avant cyclage d'électrodes composites à base de Si nanométrique. b) Spectres EELS des pertes de cœur au seuil L du Si pour les zones 1 et 2 de l'image a).....	78
Figure II.19. Mécanisme de lithiation et de délithiation du silicium déduits par diffraction des rayons X par Li et Dahn [46].	81
Figure II.20. Modélisation par une fonction polynomiale du second ordre des valeurs de plasmons de la base de données de la thèse de Julien Danet sur les alliages Li_xSi	82
Figure II.21. Courbes électrochimiques typiques d'électrodes à base de Si nanométrique (traits pleins) et micrométrique (pointillés). Les points correspondent aux échantillons analysés par EELS pour le Si micrométrique (cercles vides) et le Si nanométrique (cercles pleins).....	83
Figure II.22. Evolution de la position du pic de plasmon au cours d'une mesure montrant la dégradation rapide de l'échantillon sous le faisceau.	85
Figure II.23. Ensemble des mesures du plasmon effectué sur l'échantillon $x=2,5$	86
Figure II.24. a) Image MET obtenue sur l'électrode à base de Si nanométrique $x=3,3$ et cliché de diffraction électronique correspondant. b) Spectres des pertes faibles des zones 1 et 2 de l'image a).....	87
Figure II.25. Evolution de l'état de charge x dans Li_xSi déduit des pics de plasmon en fonction du potentiel pour les électrodes à base de Si nanométrique (points noirs) et de Si micrométrique (carrés rouges). L'état de charge électrochimique apparent est donné à titre de comparaison (croix bleues).	89
Figure II.26. Capacités incrémentales dQ/dV en fonction du potentiel pour une électrode à base de a) Si nanométrique et b) Si micrométrique.....	91
Figure II.27. Schéma résumant les mécanismes de délithiation dans le cas du Si nanométrique selon notre étude comparé au mécanisme dans le cas du Si micrométrique selon Li et Dahn. Les lettres a et c signifient respectivement amorphe et cristallisé.	93
Figure II.28. Représentation des différents stades de cyclage étudiés par MET/EELS....	95
Figure II.29. Images MET d'électrodes à base de Si nanométrique ayant cyclé à capacité constante pendant a) 5, b) 10, c) 50 et d) 130 cycles. Les électrodes délivraient toujours une capacité de 1200mAh g^{-1} lorsque le cyclage a été interrompu.	96
Figure II.30. a), b) et c) Images MET d'une électrode « <i>post mortem</i> » dont la capacité de décharge a chuté à 200mAh g^{-1} . d) Spectres des pertes faibles obtenus le long de l'amas de particules de l'image c).	97
Figure II.31. a) et b) Images MET d'une électrode arrêtée en fin de charge ne délivrant plus que 80 % de sa capacité initiale. L'image b) est une image à fort grossissement de la zone encadrée de l'image a). c) Spectres des pertes faibles le long de l'amas de composés	

de l'image b). d) Spectres des pertes au seuil K du Li obtenus sur le début de l'analyse de l'image b).	99
Figure II.32. a) Image MET d'une électrode arrêtée en fin de charge et ayant perdu 20 % de sa capacité initiale. b) Spectres des pertes au seuil L du Si obtenus à certains endroits le long de l'amas de composés de l'image a).....	100
Figure II.33. a) et b) Images MET d'une électrode arrêtée en fin de décharge ne délivrant plus que 80 % de sa capacité initiale. L'image b) est une image à fort grossissement de la zone encadrée de l'image a). c) Spectres des pertes faibles le long du composé de l'image b). d) Spectres des pertes au seuil K du Li obtenus en fin d'analyse de l'image b).....	101
Figure II.34. a) Image MET d'une électrode arrêtée en fin de décharge et ne fournissant plus que 80 % de sa capacité initiale. b) Spectre des pertes au seuil L du Si obtenu en début d'analyse du composé de l'image a).	102
Figure II.35. Schéma montrant la formation de la SEI au cours du cyclage. Lorsque l'électrode est encore en fonctionnement les ions Li^+ peuvent entrer dans la porosité. Au contraire, l'obstruction de la porosité par la SEI empêche le transfert des ions Li^+ vers les particules actives, limitant la lithiation/délithiation des particules et amorçant ainsi la fin de vie de l'électrode.	103

Chapitre 3: L'ultramicrotomie appliquée aux électrodes de silicium

Figure III.1. Schéma de la formation d'une coupe sous l'action du couteau.	112
Figure III.2. a) Photographie de l'ultramicrotome LEICA UC7 utilisé lors de la thèse et b) schéma du principe de fonctionnement.	113
Figure III.3. Couteaux diamant utilisés en ultramicrotomie et cryo-ultramicrotomie. a) Couteau en diamant de synthèse à trois tranchants utilisé pour la réalisation de la pyramide. Couteaux diamant b) avec cuvette et c) sans cuvette pour la cryo-ultramicrotomie.....	114
Figure III.4. a) Ruban de coupes flottant à la surface de l'eau. [10] b) Réalisation d'une pyramide tronquée sur le bloc à couper à l'aide d'un couteau à trois tranchants [11]. c) Récupération du ruban et mise en place sur une grille MET [11].	116
Figure III.5. a) Ultramicrotome en mode « cryo ». Un réservoir d'azote liquide est directement relié à la cuve cryo b).	119
Figure III.6. a) Vue du dispositif de découpe lors de coupes « à sec » (échelle approximative) et b) récupération des sections à l'aide d'un cil (adapté de [13]).	120
Figure III.7. Images MET d'une section d'électrode à base de Ge, de carbone et de PAA ayant fait 100 cycles de charge/décharge. L'électrode a été incluse dans une résine et les coupes ont été récupérées dans l'eau et à l'air. [28]	123
Figure III.8. Images par microscopie optique d'une électrode cyclée (arrêtée en fin de charge) incluse dans la résine [29].	126
Figure III.9. Disposition et orientation de l'échantillon d'électrode lors d'une coupe à l'ultramicrotome.....	127
Figure III.10. (a) Images MEB et (b) MET d'une coupe d'électrode illustrant les contraintes appliquées par le couteau sur le cuivre. Conditions de coupe : $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 nm , $0,4\text{ mm s}^{-1}$	129

Figure III.11. a) et b) Images MET de la coupe d'électrode composite à base de Si nanométrique de la figure III.10. Conditions de coupe : -45 °C, 100 nm, 0.4 mm s ⁻¹	130
Figure III.12. a) Illustration de la répartition des composants et de la porosité (domaines bleus) dans l'électrode aux abords du collecteur de courant. b) Image à plus fort grandissement de la coupe d'électrode. La présence de la CMC est soulignée par les domaines en pointillés. Conditions de coupe : ambiante, 50 nm, 1 mm s ⁻¹	131
Figure III.13. Spectres EELS de pertes faibles des zones pointées sur l'image b) de la figure III.13.	132
Figure III.14. a) et b) Images MET d'une coupe d'électrode composite trempée dans l'électrolyte et sectionnée à froid. Conditions de coupe : -100 °C, 50 nm, 1 mm s ⁻¹	133
Figure III.15. a) Schéma décrivant l'inclusion de l'électrode dans la résine et le sens de coupe utilisé. b) et c) Images d'une coupe d'électrode incluse dans la résine. Conditions de coupe : ambiante, 50 nm, 2,5 mm s ⁻¹	134

Chapitre 4: Optimisation du matériau actif à base de silicium par broyage mécanique à haute énergie

Figure IV.1. a) Schéma représentant l'effet des collisions billes/poudre lors du processus de broyage [8]. b) Distribution de la taille des particules en fonction de l'équilibre entre les soudures et les fractures [7].	143
Figure IV.2. Les différentes étapes de la mécanosynthèse dans le cas d'un système ductile/ductile. (Adapté de [7]).	144
Figure IV.3. Broyeur SPEX 8000 et creusets et billes en acier inoxydable utilisés dans cette thèse.	148
Figure IV.4. a) Cellule étanche utilisée pour les mesures DRX. La poudre est protégée de l'air par une feuille de Kapton® placée dans la boîte à gants sous argon. b) Evolution du signal de diffraction des rayons X d'un alliage Li _x Si en fonction du temps passé par la cellule hors de la boîte à gants.	151
Figure IV.5. Diffractogrammes des différentes poudres synthétisées par broyage de Li avec de la poudre de Si préalablement broyée 20h avec comme stœchiométrie de départ Li ₁₂ Si ₇ , Li ₇ Si ₃ , Li ₁₅ Si ₄ et Li ₂₂ Si ₅ . Les différents symboles représentent les pics de diffraction d'alliages connus dans la littérature.	152
Figure IV.6. Evolution du potentiel en fonction de x avec départ en charge pour les alliages ayant les stœchiométries de départ a) Li ₁₂ Si ₇ , b) Li ₇ Si ₃ , c) Li ₁₅ Si ₄ et d) Li ₂₂ Si ₅ . Du fait du problème de mesure de masse, les courbes ont été normalisées de façon à lithier jusqu'à x=3,75 Li en décharge.	154
Figure IV.7. Capacités incrémentales des différentes poudres d'alliages correspondant aux évolutions du potentiel en fonction de x de la figure IV.6.	156
Figure IV.8. Formule chimique des polyacrylates évalués dans les électrodes composites à base de Li _x Si.	158
Figure IV.9. Evolution de la capacité de décharge pour des électrodes composites Li ₁₂ Si ₇ /C/PEA préparées par agitation magnétique (○) ou par mélange acoustique suivie d'une agitation magnétique (▲). A titre de comparaison, les performances de la poudre seule (■) sont données.	160

Figure IV.10. a) Spectre expérimental de pertes faibles du bore pur et b) spectre expérimental des pertes de cœur au seuil K du bore comparé à un spectre de référence de la littérature [28].	164
Figure IV.11. Spectres a) de pertes faibles et b) de pertes de cœur de la poudre Si dopée à 10^{23} atomes de bore par Si. La dispersion utilisée permet d'observer sur le même spectre le seuil L du silicium et le seuil K du bore.	165
Figure IV.12. Images de microscopie électronique à balayage des poudres Si 1-5 μm a) avant et c) après broyage et des poudres Si 20 mesh b) avant et d) après broyage.	171
Figure IV.13. Distribution de la taille des particules pour toutes les poudres commerciales non broyées et broyées 20h.	172
Figure IV.14. Spectres XPS dans la région du pic Si 2p des poudres Si 1-5 μm non broyées et broyées.	174
Figure IV.15. Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les poudres de Si 1-5 μm non broyées et broyées.	176
Figure IV.16. Spectres XPS dans la région du pic Si 2p des électrodes à base des poudres de Si 1-5 μm non broyées et broyées.	177
Figure IV.17. Diffractogrammes de rayons X (pic 111 du Si) des poudres 1-5 μm non broyées et broyées et de la poudre Si 20 mesh broyée.	179
Figure IV.18. a) b) et c) Images MET de la poudre Si 20 mesh broyée. Les domaines nanocristallins (~ 10 nm) et les orientations cristallines sont indiqués par des cercles et des lignes respectivement sur l'image c).	181
Figure IV.19. a) Image MET de la poudre Si 20 mesh broyée et b) spectres EELS de perte de cœur au seuil Si,L des zones pointées sur l'image a).	182
Figure IV.20. Evolution au cours du cyclage des capacités de décharge des électrodes à base des différentes poudres broyées. Les électrodes ont été cyclées sans limitation de capacité dans l'électrolyte LP30.	183
Figure IV.21. Evolution du potentiel et des capacités incrémentales au premier cycle dans l'électrolyte LP30 des électrodes à base de (a et b) Si 1-5 μm non broyé et (c et d) Si 1-5 μm broyé.	184
Figure IV.22. Schéma de la structure nanocristalline des poudres broyées illustrant les joints de grains (hachures) permettant l'accommodation des contraintes volumiques et où les ions Li^+ sont supposés diffuser préférentiellement.	185
Figure IV.23. a) Evolution au cours du cyclage des capacités de décharge d'électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (■) et broyé (○) pour un cyclage sans limitation de la capacité. b) Performances en puissance d'électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé ou broyé. La capacité de décharge est limitée à 1200 mAh g^{-1} . Les cyclages ont été effectués dans l'électrolyte LP30.	186
Figure IV.24. Capacités incrémentales des électrodes à base de a) Si 1-5 μm non broyé et b) Si 1-5 μm broyé correspondant aux évolutions des capacités de la figure IV.23a.	187
Figure IV.25. Evolution des capacités irréversibles cumulées pour les électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (■) et broyé (○) de la figure IV.23a.	191
Figure IV.26. Schéma illustrant les deux hypothèses concernant les irréversibilités liées à la formation de la SEI et à la déconnexion des particules.	192

Figure IV.27. a) Evolution des capacités irréversibles cumulées associées a) à la déconnexion et b) à la SEI, pour les électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (■) et broyé (○) de la figure IV.23a.	193
Figure IV.28. Capacité irréversible cumulée, gain de masse (%) et variation de l'épaisseur au cours du cyclage pour des électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (●), broyé (■) et de Si nanométrique (▲) dans a), c) et e) l'électrolyte LP30 et b), d) et f) l'électrolyte à base d'additifs FEC/VC, respectivement. Les données pour le Si nanométrique sont issues des travaux de Mazouzi <i>et al.</i> [33].....	196
Figure IV.29. Capacité de décharge et efficacité coulombique d'électrodes à base de Si 20 mesh broyé (○) et de Si nanométrique (■) pour des cyclages a) sans et b) avec limitation de la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} dans un électrolyte contenant les additifs FEC et VC. c) Potentiel de fin de décharge associé à l'électrode Si 20 mesh broyé cyclée à capacité limitée de la figure b).	199
Figure IV.30. Capacité incrémentale au cours du cyclage dans l'électrolyte à base de FEC/VC correspondant aux électrodes de la figure IV.29, avec des électrodes cyclées respectivement sans et avec limitation de la capacité de décharge (1200 mAh g^{-1}) à base de (a et b) Si 20 mesh broyé ou (c et d) Si nanométrique.	200
Figure IV.31. a) Image MEB et b) distribution de la taille des particules de la poudre de wafers de Si broyés.	207
Figure IV.32. Images MET de la poudre de wafers de Si broyés. L'encadré de la figure a) représente la zone imagée de la figure b).	207
Figure IV.33. a) Evolution au cours du cyclage de la capacité de décharge et du potentiel de fin de décharge pour une électrode à base de wafers de Si broyés cyclée à 1200 mAh g^{-1} de Si dans l'électrolyte à base de FEC/VC. b) Capacités incrémentales associées à la figure a).	208
Figure IV.34. Evolution des capacités et du potentiel de fin de décharge au cours du cyclage d'une électrode à base de Si 20 mesh broyé densifiée à 6,4 tonnes/ cm^2 cyclée dans l'électrolyte à base de FEC/VC.....	211

Annexes

Figure A1.1. Modélisation du fond continu au seuil K du lithium par des fonctions lorentziennes.	221
Figure A2.1. Schéma des cellules Swagelok® et du montage des accumulateurs [1]....	222



Liste des tableaux

Chapitre 2: L'EELS, outil de compréhension à l'échelle nanométrique des électrodes de silicium

Tableau II-1. Paramètres de cyclage pour les deux types d'étude de caractérisation MET/EELS réalisées lors de la thèse.68

Tableau II-2. Paramètres d'acquisition des spectres pour les différents composés étudiés.71

Tableau II-3. Etats de délithiation apparents (x déduits de la courbe électrochimique) et potentiels correspondant pour les électrodes à base de Si nanométrique et micrométrique ; positions expérimentales du plasmon E_p déterminées par le modèle de Drude et les écarts types respectifs (entre parenthèses) ; compositions locales déterminées par EELS. La valeur en italique correspond à l'électrode polie avant analyse EELS.84

Chapitre 3: L'ultramicrotomie appliquée aux électrodes de silicium

Tableau III-1. Duretés et plasticités estimées des différents composants des électrodes étudiées [5].125

Chapitre 4: Optimisation du matériau actif à base de silicium par broyage mécanique à haute énergie

Tableau IV-1. Vitesse d'impact des billes selon le type de broyeur utilisé [7].146

Tableau IV-2. Potentiel en circuit ouvert (avant cyclage) correspondant aux alliages de la figure IV.6.155

Tableau IV-3. Compositions des électrodes de la figure IV.9. Les quantités de poudres d'alliages, de carbone et de polymère sont données en pourcentage massique.160

Tableau IV-4. Valeurs des résistivités calculées et attendues des différentes poudres dopées.167

Tableau IV-5. Pourcentage massique d'oxygène et de SiO_2 déduit dans les poudres Si 1-5 μm et Si 20 mesh non broyées et broyées.169

Tableau IV-6. Surfaces BET et diamètres médians issus des courbes de granulométrie avant et après broyage pour toutes les poudres commerciales étudiées.173

Tableau IV-7. Données XPS du pic Si 2p pour les poudres Si 1-5 μm non broyées et broyées, Si 1-20 μm non broyées et broyées et Si 20 mesh broyées. Les concentrations sont données en pourcentage atomique.176

Tableau IV-8. Données XPS du pic Si 2p pour les électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé et broyé, Si 1-20 μm non broyé et broyé, Si nanométrique non broyé et broyé et Si 20 mesh broyé. Les concentrations sont données en pourcentage atomique.178

Tableau IV-9. Taille des cristallites des différentes poudres commerciales avant et après broyage calculées avec la formule de Scherrer.	180
Tableau IV-10. Comparaison des performances des électrodes à base de Si micrométrique réalisées dans la thèse avec celles de l'état de l'art sur des électrodes à base de Si nanométrique ou nanostructuré.....	203
Tableau IV-11. Densités tapées, capacités spécifiques et capacités volumiques associées pour le Si nanométrique, le Si broyé et le graphite. Les calculs ont été faits du point de vue du matériau actif, en supposant que des électrodes composites puissent être préparées avec la densité tapée du matériau.....	204

Annexes

Tableau A4-1. Concentrations atomiques en Si et en B de la poudre B23 déduites des mesures EELS.....	229
---	-----

Introduction générale

Au jour où 1,2 milliard de personnes dans le monde attendent d'avoir accès à l'électricité [1], les changements climatiques associés à l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère sont d'ores et déjà préoccupants. Cette prise de conscience collective a conduit la majeure partie des pays développés à mettre en place des politiques de diminution de ces GES via notamment la ratification du protocole de Kyoto. Une des possibilités de réduction des émissions de GES réside dans la diminution de l'utilisation du pétrole dans le domaine du transport, *a fortiori* dans le cas de la France et du Québec où la production d'électricité, respectivement par le nucléaire et l'hydraulique, génère une faible quantité de GES. A titre d'exemple, 42,5 % des émissions de GES au Québec (2010) proviennent du secteur du transport, dont 78,4 % émanent du secteur routier [2]. De manière similaire, 23,7 % des émissions de GES françaises (2009) sont produites par le secteur du transport routier [3]. Tous les grands groupes automobiles mondiaux ont à ce jour répondu aux volontés gouvernementales, plus ou moins fortes, de réduction de l'impact de notre consommation excessive d'énergie sur l'environnement, en développant des véhicules générant peu ou pas de GES, tels que les véhicules électriques hybrides (VEH) et les véhicules tout électriques (VE). L'essor de ces véhicules n'est cependant possible que par l'exploitation de technologies de stockage de l'énergie matures et performantes.

Dans ce contexte, les accumulateurs Li-ion, technologie déjà éprouvée dans le domaine de l'électronique portable, sont à ce jour la meilleure solution en regard de l'énergie et de la puissance qu'ils peuvent restituer [4]. D'ores et déjà, les accumulateurs Li-ion sont implantés dans les VE et les VEH actuellement sur le marché, tels que dans la *Nissan Leaf*, la *Renault Zoé* ou la *Chevrolet Volt*. Même si les ventes de ce type de véhicules électriques ont été multipliées par huit en France entre juin 2012 et juin 2013, elles restent dérisoires, ne représentant pour l'instant que 0,5 % des ventes de véhicules particuliers au premier semestre 2013 [5]. Nos sociétés, en proie au doute sur la future pénurie de pétrole notamment suite à l'exploitation récente des sables bitumineux, n'effectueront la transition vers les véhicules électriques que si l'autonomie et le coût des

VE égalent ceux des véhicules thermiques. Le principal challenge dans le domaine des VE et VEH reste dès lors l'augmentation des performances et la réduction du prix des accumulateurs [6].

Les performances des accumulateurs Li-ion peuvent être accrues par le développement de nouveaux matériaux d'électrode à haute densité d'énergie. Depuis quelques années, il a été démontré que sous certaines conditions, le silicium est un matériau d'électrode négative tout à fait prometteur, puisqu'il possède une capacité spécifique théorique dix fois supérieure à celle du graphite, le matériau d'électrode négative utilisé dans les accumulateurs commerciaux.

Cette thèse s'inscrit dans le développement de ces électrodes négatives à base de silicium dans le but de supplanter à l'avenir les électrodes à base de graphite. L'objectif de cette thèse est double. D'une part, d'un point de vue fondamental, il s'agit de caractériser les mécanismes réactionnels du silicium et les mécanismes de dégradation d'électrodes composites à base de silicium au cours du cyclage. D'autre part, d'un point de vue plus appliqué, ce travail de thèse repose sur l'optimisation des performances du Si et la réalisation d'électrodes à très bas coût.

Le premier chapitre présente brièvement le fonctionnement des accumulateurs Li-ion ainsi qu'une vue d'ensemble des matériaux les constituant, et situe le silicium vis-à-vis des autres matériaux d'électrode négative. Plus particulièrement, ce chapitre se concentre sur les avantages et les problématiques liés à l'utilisation du silicium. Un état de l'art sur les voies d'amélioration des performances des électrodes à base de silicium et sur la caractérisation des mécanismes réactionnels du silicium est présenté.

Avant d'envisager des solutions d'optimisation des électrodes de silicium, la caractérisation à l'échelle nanométrique d'électrodes composites à base de Si a été menée dans les chapitres 2 et 3. Ces caractérisations fondamentales des processus régissant le cyclage du Si s'attachent à dégager les faiblesses des électrodes de Si en vue d'optimiser par la suite leurs performances. Dans le chapitre 2, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et la microscopie électronique en transmission sont décrites et leur utilisation *ex situ* pour la caractérisation des électrodes est abordée. L'analyse EELS d'électrodes composites à base de Si va permettre de déterminer les différents types

d'interaction matière active/matière inactive, les processus de changement de phase ainsi que la dégradation des électrodes et de l'électrolyte mis en jeu au cours du cyclage. Le chapitre 3 est lui consacré au développement de l'ultramicrotomie dans le domaine des accumulateurs. La préparation d'échantillons ultrafins d'électrodes par ultramicrotomie pour analyse microscopique doit permettre d'approfondir leur caractérisation et d'obtenir une vision plus globale du comportement des électrodes. Le principe de cette technique de préparation ainsi qu'une étude pionnière sur les électrodes à base de Si sont présentés dans le chapitre 3.

Sur la base des conclusions du chapitre 2, le chapitre 4 met en avant trois voies évaluées lors de cette thèse pour accroître les performances du Si. Ces trois démarches se basent sur la synthèse de matériaux à base de silicium par broyage mécanique à haute énergie. La première approche s'inscrit dans une volonté de réduction de l'irréversibilité des électrodes à base de Si par l'élaboration d'alliages à base de lithium et de silicium, tandis que la deuxième vise à augmenter la conductivité électronique du silicium par dopage au bore. La dernière approche consiste à nanostructurer des poudres de silicium commerciales ou de wafers de Si par broyage mécanique afin d'obtenir des électrodes à bas coût. Les performances des poudres micrométriques, obtenues dans des formulations d'électrode et d'électrolyte adaptées, sont comparées dans le chapitre 4 aux performances de Si nanométrique. L'apport de la nanostructuration et les avantages de l'utilisation de ces poudres synthétisées par broyage mécanique sont également discutés.

Finalement, la conclusion regroupe les principaux résultats obtenus et aborde les perspectives de ce travail de thèse.

[1] *Global tracking framework Vol. 2, 2013*, Banque Mondiale, www.worldbank.org.

[2] *Inventaire Québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2010 et leur évolution depuis 1990*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, www.mddep.gouv.qc.ca.

[3] *Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie français*, www.developpement-durable.gouv.fr.

[4] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.

[5] *Baromètre Avere-France juillet 2013*, Avere-France, www.france-mobilite-electrique.org.

[6] S. Chu, A. Majumdar, *Nature*, 488 (2012) 294-303.

Chapitre 1

Des accumulateurs Li-ion aux électrodes à base de silicium : état de l'art



Après la présentation du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion et d'un panorama sur ces principaux composants, ce chapitre abordera plus particulièrement les intérêts du silicium comme matériau d'électrode négative. Suite à une brève description des atouts du Si et surtout des verrous à lever, un état de l'art sur la caractérisation des réactions d'alliage du Si sera exposé. Finalement, la fin de ce chapitre décrira différentes approches d'amélioration des performances des électrodes à base de Si proposées dans la littérature, en mettant l'accent sur les électrodes composites et la stabilisation des réactions de surface.

I. Les accumulateurs Li-ion

Avant de définir le principe général d'un accumulateur électrochimique (I.2) et de décrire plus particulièrement la technologie Li-ion (I.3), un bref historique rappelle les origines du développement de ces accumulateurs (I.1).

I.1. De la pile Volta à l'accumulateur Li-ion

Pour retracer l'histoire des accumulateurs Li-ion, il est nécessaire de remonter à la naissance de la première cellule électrochimique capable de produire de l'électricité. En 1800, Alessandro Volta crée le premier système capable de transformer une énergie chimique en une énergie électrique : la pile Volta, constituée de l'empilement de rondelles métalliques de zinc et de cuivre et de feutre, plongés dans une solution saline [1]. C'est la polémique avec Galvani [2] sur l'expérience de la grenouille (contraction d'une cuisse de grenouille lors du contact avec deux métaux) qui conduit Volta à prouver, via notamment la pile Volta, que le postulat « d'électricité animale » de Galvani était erroné. Suite à la découverte de la pile Volta et de « l'électricité métallique » [2], de nombreuses avancées sur les piles jaillissent, telles que la pile Daniell (1836) ou la pile Zn/MnO₂ de Leclanché (1866) [3].

C'est par la suite Gaston Planté qui, en 1859, invente le premier accumulateur rechargeable (ou accumulateur secondaire), à base de plomb, technologie encore utilisée à ce jour dans les voitures à moteur thermique. Néanmoins, les systèmes au plomb souffrent d'un manque d'énergie et de puissance. D'autres systèmes de stockage sont alors créés comme la technologie Ni-Cd (Nickel-Cadmium) mise au point en 1909 [1]. Les

accumulateurs Ni-Cd sont plus énergétiques et plus puissants que les accumulateurs au plomb ; toutefois, la toxicité du cadmium est un frein à leur utilisation. La technologie Ni-MH (Nickel-Métal Hydrure), moins toxique, a finalement remplacé les accumulateurs Ni-Cd.

C'est en 1949 que J. Hajek [4] émet l'idée d'utiliser du lithium métallique à l'électrode négative d'accumulateurs électrochimiques. Le lithium présente un fort intérêt du fait de sa faible masse atomique ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) et de son potentiel très réducteur ($-3,05 \text{ V vs. ENH}$ [5]). Le concept d'accumulateur au lithium métallique ne survient cependant qu'au milieu des années 70, grâce à la découverte des premiers composés capables d'intercaler du Li (TiS_2 [6, 7] et MoS_2 [8]). La technologie Li-métal a cependant engendré très rapidement des problèmes de sécurité, notamment des explosions, causées par des courts-circuits provenant de la croissance de dendrites de lithium dans les cellules. Pour pallier à ce problème, deux concepts ont été imaginé au cours de l'année 1980. La première approche, appelée Li-polymère [9], consiste à utiliser un électrolyte polymère et non liquide dans la cellule, afin de faire barrière aux dendrites. Le deuxième concept, proposé par D.W. Murphy [10] et B. Scrosati [11], est la technologie Li-ion. Cette technologie repose sur la substitution de l'électrode en Li métallique par un composé d'insertion du Li à bas potentiel, afin de prévenir la formation de dendrites. Finalement, les premiers accumulateurs Li-ion basés sur ce principe sont commercialisés par SONY en 1991 et connaissent depuis ce jour un succès toujours grandissant.

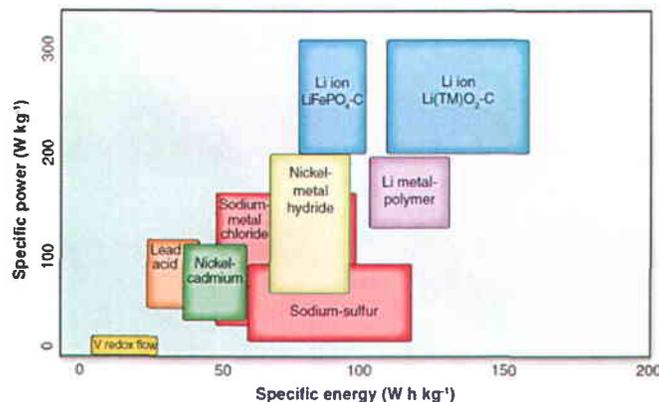


Figure I.1. Comparaison des performances en puissance et en énergie de différents accumulateurs électrochimiques [12].

La route vers la technologie Li-ion a conduit à l'élaboration de nombreux systèmes de stockage appliqués à cette technologie et d'autres systèmes ont également vu le jour depuis le développement du Li-ion. Afin de situer la technologie Li-ion par rapport à ses principaux concurrents, la figure I.1 répertorie leurs performances respectives en termes de densités massiques d'énergie et de puissance. À ce titre, nous pouvons remarquer que les accumulateurs Li-ion sont actuellement les plus performants.

I.2. Notion d'accumulateur électrochimique

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique décrit ici est commun à toutes les technologies de stockage électrochimique.

Une cellule électrochimique convertit de manière directe une énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydoréduction. Une réaction d'oxydoréduction implique l'échange d'électrons entre une espèce oxydante et une espèce réductrice, conduisant à une réaction globale équilibrée en charges. Dans le cas d'un accumulateur électrochimique, en séparant spatialement les espèces oxydantes et réductrices, il est possible de contrôler la réaction globale en faisant circuler les électrons dans un circuit externe (le courant électrique) alors que les ions vont migrer dans le cœur de l'accumulateur. La figure I.2 illustre le principe d'un accumulateur électrochimique dans le cas de la décharge, lorsque la cellule délivre du courant. La cellule électrochimique est constituée principalement de deux électrodes contenant les espèces électrochimiquement actives, d'un électrolyte conducteur d'ions, de collecteurs de courant et d'un circuit externe. Lors de la décharge, le matériau à l'électrode négative est oxydé et celui à l'électrode positive est réduit. La réaction à l'électrode négative libère des ions et des électrons tandis que la réaction à la positive en consomme. L'électrolyte séparant les deux électrodes assure la conduction des ions entre les espèces oxydante et réductrice, tout en empêchant le passage d'électrons. Ainsi les électrons sont de leur côté collectés par le collecteur de courant et transmis d'une électrode à l'autre via le circuit extérieur. Il y a alors production d'un courant électrique.

Lorsque les réactions d'oxydoréduction aux électrodes sont irréversibles, le système est dit primaire (piles). À l'inverse, les systèmes secondaires (ou accumulateurs électrochimiques) impliquent des réactions électrochimiques réversibles. Ainsi,

l'accumulateur peut être rechargé en inversant les réactions via l'application d'un courant extérieur.

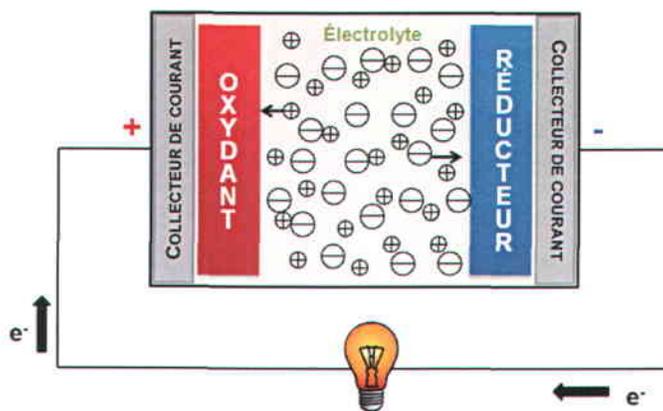


Figure I.2. Schéma d'une cellule électrochimique. Le sens du courant est celui obtenu lors de la décharge de l'accumulateur.

Par convention, les termes d'électrode positive et d'électrode négative seront préférés aux termes d'anode et de cathode dans le domaine des accumulateurs rechargeables. En réalité, le terme « anode » se rapporte à l'électrode sujette à une réaction d'oxydation tandis que le terme « cathode » est attribué à l'électrode subissant une réaction de réduction. Dans le cas d'un accumulateur rechargeable, les réactions d'oxydation se produisent aussi bien à l'électrode négative lors de la décharge qu'à l'électrode positive lors de la charge. C'est pourquoi l'utilisation des termes d'électrodes négative et positive est plus rigoureuse.

Une cellule électrochimique se caractérise essentiellement par trois critères, que sont la tension, la capacité et la densité d'énergie. La tension, ou potentiel de l'accumulateur, équivaut à la différence entre les potentiels moyens des réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément à l'électrode positive et à l'électrode négative. La capacité massique ou volumique, exprimée en Ah kg^{-1} ou en Ah L^{-1} , correspond à la quantité d'électrons échangée lors des réactions électrochimiques, *i.e.* la quantité d'électricité fournie par le système. Finalement, la densité d'énergie de l'accumulateur s'obtient par le produit du potentiel moyen et de la capacité. Cette densité représente la quantité d'énergie que la cellule peut délivrer, elle est exprimée soit par unité de masse (Wh kg^{-1}), soit par unité de volume (Wh L^{-1}).

Notons qu'un accumulateur est constitué de l'assemblage en série et en parallèle de plusieurs cellules électrochimiques. Cependant, il est commun d'entendre dans le milieu scientifique le terme « accumulateur » ou même « batterie » pour exprimer la notion de simple cellule électrochimique, ce qui pourra être le cas dans ce manuscrit.

I.3. La technologie Li-ion

I.3.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion est le même que celui décrit au paragraphe précédent. L'accumulateur Li-ion met en jeu l'échange réversible d'ions Li^+ et d'électrons entre deux électrodes. Comme il a été mentionné précédemment, la technologie Li-ion repose sur l'utilisation de matériaux pouvant insérer des atomes de lithium dans leur structure cristalline.

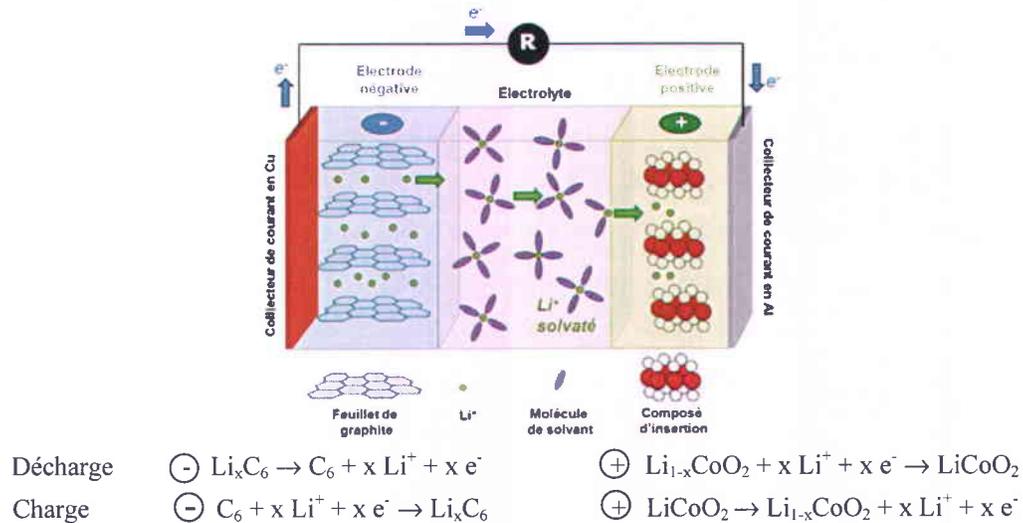


Figure I.3. Schéma du processus de décharge d'un accumulateur Li-ion et réactions d'oxydoréduction associées à la charge et à la décharge.

Un accumulateur Li-ion commercial est de manière générale composé d'une électrode négative à base de graphite, d'une positive à base de LiCoO_2 , d'un électrolyte liquide conducteur d'ions Li^+ et isolant électrique, de deux collecteurs de courant et d'un circuit extérieur. Le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en décharge est schématisé sur la figure I.3. Au cours de la décharge, le matériau de la négative s'oxyde, ce qui se traduit par la désintercalation d'un ion Li^+ de la structure du matériau. Afin d'assurer la

neutralité électronique, la désintercalation de l'ion est systématiquement compensée par le déplacement d'un électron. De son côté l'électron est conduit à travers le circuit électrique jusqu'à la positive tandis que, simultanément, l'ion lithium est transporté à travers l'électrolyte jusqu'à la positive. Il y a alors intercalation de l'ion lithium au niveau de l'électrode positive et réduction du matériau. Ces réactions d'intercalation étant réversibles, l'accumulateur peut être chargé en inversant les réactions électrochimiques (Figure I.3) par l'application d'un courant électrique.

Les accumulateurs Li-ion sont une technologie bien maîtrisée mais les performances demeurent désormais insuffisantes pour combler les besoins futurs en stockage d'énergie. Le développement de nouveaux matériaux d'électrode constitue une voie d'amélioration de leurs performances. Des exemples de nouveaux composés sont donnés dans la partie suivante.

1.3.2. Les matériaux d'électrodes

L'énergie qu'un accumulateur peut libérer repose notamment sur la différence de potentiel électrochimique entre l'électrode positive et l'électrode négative. Un bon matériau d'électrode négative doit alors se caractériser par un potentiel électrochimique bas, tandis que l'électrode positive doit posséder un potentiel électrochimique relativement élevé. D'autres critères doivent également être pris en compte. Les matériaux doivent principalement présenter de bonnes capacités massique et volumique, une bonne cyclabilité (*i.e.* une stabilité de la capacité sur de nombreux cycles de charge/décharge) et sont tenus de répondre à des critères de non-toxicité et de coût.

La partie suivante offre un panorama non exhaustif des matériaux d'électrodes positive et négative déjà présents dans les accumulateurs Li-ion ou en développement.

1.3.2.1. Les matériaux d'électrode positive

La gamme des matériaux pour électrodes positives développés pour les accumulateurs Li-ion est très vaste. Trois familles de composés sont détaillées ici: les oxydes lamellaires, les composés à structure spinelle et les composés polyanioniques.

a) *Oxydes de métaux de transition*

Les oxydes de métaux de transition lithiés sont les principaux matériaux commercialisés dans les accumulateurs Li-ion et tout particulièrement l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 (Figure I.4a). K. Mizushima et J.B. Goodenough ont été les premiers à suggérer LiCoO_2 comme matériau d'insertion du Li [13]. L'intérêt pour le LiCoO_2 provient de son haut potentiel de fonctionnement (jusqu'à 4,2 V vs. Li/Li^+), de sa bonne capacité massique (140 mAh g^{-1}) et de sa stabilité au cours du cyclage [14]. Toutefois, le problème majeur de ce matériau réside dans la présence de cobalt, élément chimique très cher et toxique. La substitution du cobalt par le nickel a été envisagée dans la littérature. Le LiNiO_2 présente une capacité initiale supérieure et un coût inférieur comparé au LiCoO_2 . Cependant sa commercialisation est impossible en raison de problèmes de synthèse, de stabilité thermique et de maintien de la capacité [14, 15].

Aujourd'hui, de nombreux travaux s'intéressent aux substitutions multiples du cobalt par des métaux de transition [16]. Les matériaux commercialisés actuellement sont les $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ (dits NMC) [17] et les $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (dits NCA) [18]. Parmi les NMC, le $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ est un des matériaux en fort développement [19].

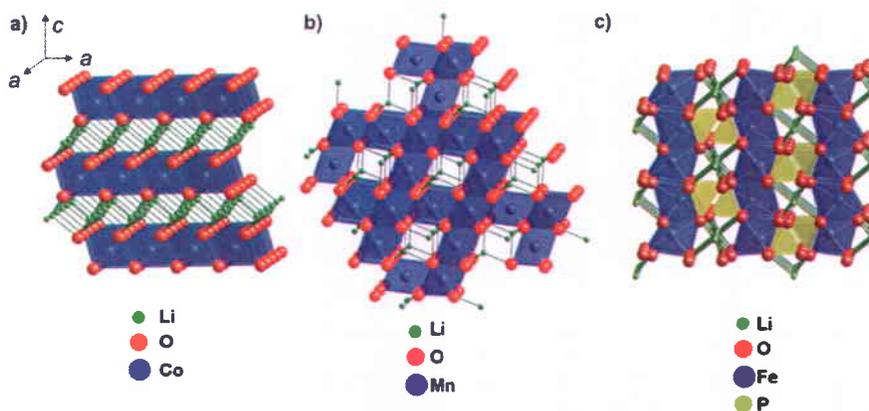


Figure I.4. Structure cristalline des composés a) de type lamellaire LiCoO_2 , b) de type spinelle LiMn_2O_4 et c) de type olivine LiFePO_4 [20].

b) *Composés à Structure spinelle*

Dans le même esprit de réduction du coût et de la toxicité, de nombreux composés à structure spinelle ont été développés afin d'offrir une alternative au LiCoO_2 . Le matériau phare à structure spinelle est LiMn_2O_4 (Figure I.4b) [21]. Les avantages de ce

matériau sont son faible coût, la relative abondance du manganèse comparé au cobalt et au nickel, son fort potentiel électrochimique ($\sim 4 \text{ V vs. Li/Li}^+$) et son faible impact sur l'environnement [14]. Néanmoins, ce matériau délivre seulement une capacité de 120 mAh g^{-1} et une large chute de la capacité est observée lorsque la température de fonctionnement est augmentée. À l'instar de LiCoO_2 , des dérivés substitués appelés « spinelles 5 V » du fait de leur haut potentiel électrochimique sont en développement [22-24]. Le majeur verrou à lever est la stabilité de l'électrolyte dans une plage de potentiel aussi large que 5 V si ce type de matériau est combiné avec des électrodes en graphite par exemple.

c) LiFePO_4 et les composés polyanioniques

Proposé par Padhi *et al.* à la fin des années 90, le phosphate de fer lithié LiFePO_4 (Figure I.4c) constitue l'un des matériaux d'avenir pour les accumulateurs Li-ion, comme le prouvent le nombre considérable de travaux publiés à ce sujet. Ce matériau possède une capacité théorique de 170 mAh g^{-1} et un potentiel aux alentours de $3,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ [25]. Sa stabilité chimique le rend plus sécuritaire que LiCoO_2 face au cyclage abusif, *i.e.* face à la surcharge. Ce matériau présente également l'avantage d'être composé d'éléments abondants, peu chers et non nocifs pour l'environnement. Toutefois, le phosphate de fer lithié souffre de faibles conductivités ionique et électronique. Ces problèmes de conductivité ont pu être surmontés en diminuant la taille des particules [26] et en enrobant les particules d'une fine couche de carbone conducteur [27]. Ces progrès ont permis aux électrodes à base de LiFePO_4 d'atteindre la capacité théorique du matériau de 170 mAh g^{-1} .

Dans la même lignée, d'autres matériaux tels que les composés isostructuraux LiMPO_4 (avec $M=\text{Mn, Co, Ni}$) [17] et des composés fluorophosphates de type LiMPO_4F ($M=\text{métal de transition}$) [28] ou fluoro-hydroxyphosphates LiFePO_4X ($X=\text{F,OH}$) [17] sont étudiés. Mentionnons également d'autres familles de matériaux tels que les silicates Li_2MSiO_4 , les sulfates (*e.g.* $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) et les fluoro-hydroxo-sulfates LiMSO_4X (avec $X=\text{F,OH}$) [17].

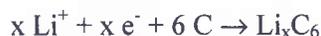
1.3.2.2. Les matériaux d'électrode négative

Suite aux limitations mises en évidence par l'utilisation du lithium métal, de nouveaux matériaux d'électrode négative ont vu le jour. Le graphite, matériau le plus courant dans les accumulateurs Li-ion, est désormais concurrencé par plusieurs matériaux. Les exemples des matériaux carbonés, de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, des matériaux à réaction de conversion et finalement des matériaux d'alliages sont décrits ici.

a) Les matériaux carbonés

Plusieurs types de matériaux carbonés peuvent réagir avec le lithium de manière réversible, la capacité qui en résulte dépend principalement de la structure utilisée.

La structure la plus courante et actuellement commercialisée dans pratiquement tous les accumulateurs Li-ion est celle du graphite. Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets de graphène, se composant d'atomes de carbone agencés en hexagone en configuration sp^2 (Figure I.5a). Les liaisons entre les feuillets sont assurées par des forces de Van der Waals [29]. L'intercalation d'atomes de lithium dans la structure du graphite s'effectue entre deux plans de graphène selon la réaction :



La capacité théorique associée à cette réaction est de 372 mAh g^{-1} pour $x=1$. En pratique, les capacités délivrées par les électrodes de graphite sont de l'ordre de 350 mAh g^{-1} . Plusieurs propriétés du graphite expliquent l'engouement pour ce matériau. Tout d'abord, le potentiel de fonctionnement du graphite est bas, $0,2-0,05\text{V vs. Li/Li}^+$. Face à une électrode de LiCoO_2 par exemple, ceci induit une large différence de potentiel et ainsi une bonne densité d'énergie. Cependant, il faut noter que le potentiel du graphite étant proche de celui du Li, des risques de dépôt de lithium métal et donc de court-circuit existent. D'autre part, le carbone étant un élément abondant, le graphite est un matériau disponible sur le marché et peu cher. Finalement, le graphite présente une bonne conductivité électronique, une expansion volumique lors de l'insertion du lithium qui reste raisonnable ($\sim 10\%$) et une très bonne stabilité de la capacité sur un très grand nombre de cycles [29, 30].

Avec la ferveur grandissante autour des matériaux « nano », les nanotubes de carbone ont été examinés en tant que matériau pour accumulateurs [29]. Les nanotubes de

carbone sont constitués de cylindres creux formés par des atomes de carbone en hexagone (Figure I.5b). Les capacités délivrées par les électrodes à base de nanotubes sont de l'ordre de 400-500 mAh g⁻¹ [31] et peuvent même atteindre des valeurs proches de 1000 mAh g⁻¹ grâce à la création de défauts dans les nanotubes [32]. Les nanotubes de carbone se distinguent par une très bonne conductivité électronique et par la mobilité très élevée des ions Li⁺ dans leur structure [33]. Néanmoins, ces nanotubes souffrent d'une plus large irréversibilité au premier cycle [29] et leur production est pour l'instant chère, complexe et difficile à mettre en œuvre.

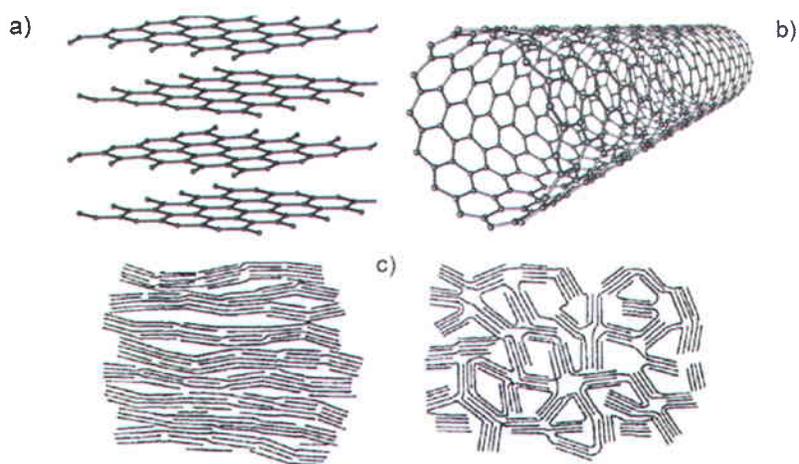


Figure I.5. Représentation de différentes formes de carbone utilisées dans les accumulateurs Li-ion : a) graphite, b) nanotube de carbone et c) carbones désordonnés plus ou moins graphitiques.

Les carbones désordonnés sont aussi utilisés comme matériau d'électrode négative (Figure I.5c) [34]. Ce type de matériau peut offrir des capacités jusqu'à deux fois supérieures à celle du graphite [35]. Toutefois, une forte irréversibilité au premier cycle ainsi qu'une large hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge empêchent ces matériaux de concurrencer pleinement le graphite.



Le graphite n'est pas le seul matériau d'intercalation présentant un intérêt pour les accumulateurs au Li. Le titanate lithié $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) peut insérer le lithium de façon réversible jusqu'à atteindre la composition $Li_7Ti_5O_{12}$. Le $Li_4Ti_5O_{12}$ possède une capacité théorique de 175 mAh g⁻¹ et un potentiel de fonctionnement proche de 1,5 V vs. Li/Li⁺ [36], bien supérieur à celui du graphite, conduisant à des densités d'énergie faibles face à

une électrode positive donnée. Cependant, ce matériau présente une structure très stable, une très grande réversibilité et l'insertion/désinsertion des ions lithium dans ce matériau est très rapide [37, 38]. De plus, le potentiel de fonctionnement du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ supérieur à celui de la réduction de l'électrolyte, évite la formation d'une couche passivante sur l'électrode et offre ainsi une durée de vie très longue [36]. L'un des autres inconvénients du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est sa faible conductivité électronique ($<10^{-11} \text{ S m}^{-1}$) qui réduit fortement les capacités du matériau pour des régimes de charge ou décharge élevés [39]. Ce déficit de conductivité a été comblé ces dernières années, notamment en enrobant les particules de carbone [40, 41]. De très bonnes performances en puissance sont atteintes et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est désormais développé au niveau industriel pour des applications dans le domaine des véhicules électriques hybrides [42].

c) Matériaux à réaction de conversion

Les matériaux à réaction de conversion sont une autre famille de matériaux susceptibles de remplacer le graphite à l'électrode négative. Les premiers matériaux à avoir été intensivement étudiés dans ce cadre sont des oxydes de métaux de transition tels que CoO , CuO et Fe_2O_3 [43, 44]. Ces matériaux sont réduits en présence d'ions Li^+ selon la réaction suivante : $\text{MO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{M}^0 + \text{Li}_2\text{O}$ ou $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ [43]. Ces réactions sont dites « de conversion » car l'oxyde est converti en métal, de nature et structure totalement différente. La réaction avec le lithium conduit à des nanoparticules métalliques au sein d'une matrice amorphe de Li_2O . D'autres matériaux de conversion comme des composés sulfurés, nitrés ou fluorés ont également été découverts [45]. Les capacités obtenues avec les matériaux de conversion peuvent être jusqu'à quatre fois supérieures à celles du graphite. Cependant, ces matériaux possèdent une cinétique de réaction lente entraînant une forte polarisation du système et une faible efficacité énergétique [44, 46].

d) Les alliages

Les matériaux les plus compétitifs vis-à-vis du graphite sont les matériaux d'alliages avec le lithium. C'est dans les années 70 qu'a été démontrée la possibilité d'allier électrochimiquement le lithium avec des métaux ou des semi-conducteurs tels que Sn , Pb , Al , Au , Pt , Zn , Cd , Ag , Mg [47-49], et Si [50]. Ce n'est pourtant que depuis une

quinzaine d'années que l'attention se porte sur ces matériaux. L'engouement autour des alliages provient de leur fort potentiel de stockage des ions Li^+ . Les matériaux d'alliages se caractérisent par des capacités massiques et volumiques de deux à dix fois supérieures à celles du graphite et de quatre à vingt fois supérieures à celles de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Figure I.6) [51]. Par ailleurs, les alliages possèdent des potentiels de fonctionnement modérés aux alentours de 0,3-0,4 V vs. Li/Li^+ , impliquant un risque faible de dépôt de lithium sur l'électrode.

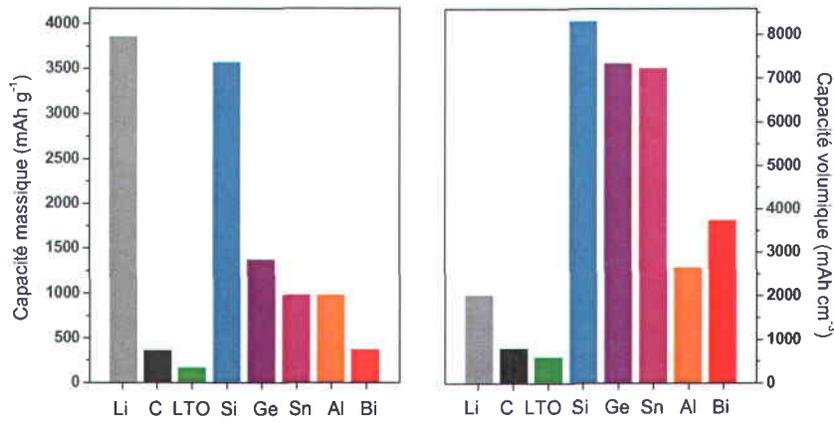


Figure I.6. Capacités théoriques massique et volumique de matériaux d'électrode négative [51-53]. Les densités volumétriques sont calculées à partir de la densité du matériau non lithié.

Cependant, l'utilisation de ces matériaux dans des accumulateurs commerciaux est un défi en raison de problèmes inhérents aux alliages, notamment causés par leur forte expansion volumique lors de la lithiation. Ces obstacles seront détaillés avec l'exemple du silicium dans la partie II.2.

1.3.3. L'électrolyte

Deux types d'électrolyte existent dans les accumulateurs à base de lithium : les électrolytes liquides ou gélifiés et les électrolytes solides, comprenant les électrolytes polymères et les électrolytes inorganiques pour microbatteries sous forme de films minces tels que le LIPON ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) [54] ou le LVSO ($\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$) [55]. Dans les accumulateurs Li-ion, ce sont des électrolytes liquides ou gélifiés qui sont utilisés.

Un bon électrolyte d'accumulateur doit répondre aux critères suivants :

- être un bon conducteur ionique et isolant électronique ;
- être stable dans une large gamme de potentiel ;
- avoir une grande fenêtre de stabilité thermique ;
- être inerte vis-à-vis des électrodes ;
- et ne pas poser de problèmes de sécurité.

Un électrolyte liquide d'accumulateur Li-ion est classiquement composé d'un sel de lithium dissous dans un mélange d'au moins deux solvants afin de pouvoir répondre à tous les critères mentionnés ci-dessus.

Les trois principales propriétés requises pour le solvant sont les suivantes : (i) dissoudre le sel de lithium, *i.e.* avoir une forte constante diélectrique (ϵ), (ii) présenter une faible viscosité (η) afin de faciliter le transport des ions et (iii) être liquide dans une large plage de température, soit posséder un point de fusion bas et un point d'ébullition élevé [56].

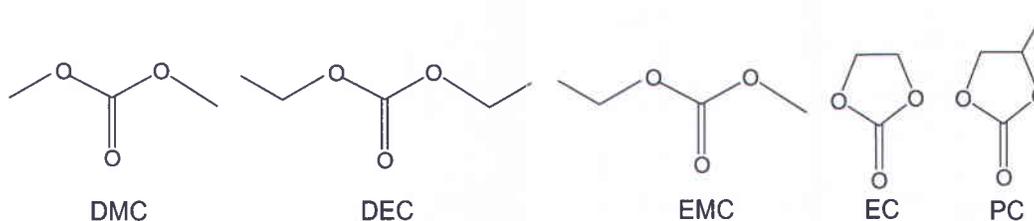


Figure I.7. Formule chimique des solvants principalement utilisés dans les électrolytes pour accumulateurs Li-ion.

Les solvants typiquement utilisés dans les électrolytes liquides sont exposés en figure I.7. Le carbonate de propylène (PC) est l'un des premiers solvants à avoir été étudié. Il présente l'avantage de combiner à la fois une bonne constante diélectrique et une faible viscosité. Cependant, il s'est avéré que le PC provoque l'exfoliation du graphite et empêche ainsi l'intercalation des ions Li^+ dans la structure [5]. Par la suite, l'attention s'est focalisée sur le carbonate d'éthylène (EC), parent du PC, qui possède une meilleure constante diélectrique pour une viscosité similaire. Toutefois, le EC est solide à température ambiante ce qui limite son utilisation. La dissolution du EC dans un autre solvant tel que le carbonate de diméthyle (DMC) permet de résoudre ce problème [57, 58]. Le DMC possède une faible constante diélectrique mais bénéficie d'une faible

viscosité et d'un point de fusion très bas [59]. La synergie entre le EC, à très forte constante diélectrique et le DMC, à point de fusion bas et à faible viscosité, permet de répondre à la majeure partie des conditions requises pour l'électrolyte. De plus, le mélange EC/DMC fournit une assez large fenêtre de stabilité électrochimique. D'autres solvants comme le carbonate de diéthyle (DEC) ou le carbonate d'éthyle méthyle (EMC) sont également utilisés dans les électrolytes. Ils possèdent des caractéristiques similaires à celles du DMC.

Concernant les sels de lithium, ils ne doivent être ni réactifs avec les solvants ni réactifs avec les matériaux d'électrodes et être, là également, stables sur une large fenêtre de potentiel. Le sel de lithium le plus commun est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Le sel LiPF_6 dispose d'une bonne conductivité ionique ($10,7 \text{ mS cm}^{-1}$ pour 1 mole dans un mélange 1:1 EC/DMC) [59] et d'une importante gamme de stabilité électrochimique. D'autres sels ont également été étudiés dans la littérature tels que LiClO_4 , LiBF_4 et LiAsF_6 .

Finalement, l'un des électrolytes les plus employés dans les accumulateurs Li-ion est le mélange LiPF_6 (1 mol L^{-1}) dissous dans un mélange EC/DMC.

II. Le silicium comme matériau actif d'électrode négative

Dans la famille des matériaux formant un alliage avec le lithium, le silicium apparaît comme le meilleur candidat à la succession du graphite, de par ses capacités massique et volumique très élevées. Après un très bref descriptif des propriétés du silicium (II.1), les atouts et les problèmes du Si seront abordés (II.2). Un bilan des caractérisations morphologiques et structurales lors de la réaction du Si avec le Li sera ensuite dressé (II.3). Finalement les solutions proposées dans la littérature pour remédier aux problèmes de cyclage du Si seront discutées (II.4).

II.1. Caractéristiques du Si

Le silicium est un élément semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique. Le silicium constitue 28 % de la croûte terrestre, ce qui en fait le deuxième élément le plus abondant sur Terre. Au niveau structural, le silicium adopte une structure cristalline de type cubique à faces centrées (Figure I.8). Il peut également être produit sous forme amorphe.

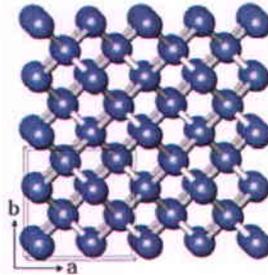


Figure I.8. Structure cristallographique du silicium [52].

II.2. Promesses et défis

II.2.1. Atouts du silicium

L'intérêt pour le silicium comme matériau d'électrode négative réside principalement dans sa capacité à stocker un grand nombre d'atomes de lithium. La capacité spécifique théorique du Si, dix fois supérieure à celle du graphite, est de 3579 mAh g⁻¹ [60]. Cette capacité théorique est reliée à la réaction d'alliage à température ambiante menant à la formation de la phase Li₁₅Si₄ :



La capacité théorique offerte n'est pas le seul avantage du système Li-Si. Les réactions d'alliages du silicium et du lithium s'opèrent à un potentiel moyen de 0,4 V vs. Li/Li⁺ [61], relativement bas pour assurer une assez large différence de potentiel face à une positive, et assez élevé pour éviter le dépôt de lithium métallique sur l'électrode.

Finalement, le silicium est un élément abondant, peu cher et peu toxique. L'industrie du silicium étant également déjà en place avec l'industrie de l'électronique et du photovoltaïque, le silicium apparaît comme une très bonne alternative aux électrodes de graphite.

II.2.2. Défis liés au cyclage du Si

En pratique, le cyclage réversible du silicium n'est pas aisé. Une très mauvaise tenue en cyclage et une faible efficacité coulombique ont été observées lors des premières études utilisant du Si de taille micrométrique [62-64]. Deux phénomènes sont à l'origine des faibles performances du Si en tant qu'électrode négative: l'expansion volumique du matériau et la formation de composés de dégradation à l'interface électrode/électrolyte (Figure I.9).

La réaction électrochimique du silicium avec le lithium n'implique pas une réaction d'intercalation comme dans le cas du graphite, mais une réaction d'alliage. Dès lors, l'insertion d'atomes de lithium dans la structure du silicium entraîne une expansion volumique du matériau de l'ordre de 270 % (Figure I.9a) [65]. À l'inverse, lors de la désinsertion des atomes de lithium de la structure, le matériau se contracte. Les nombreuses contraintes mécaniques induites par l'expansion et la contraction du matériau provoquent au cours du cyclage la pulvérisation des particules de Si [62, 66] (Figure I.9a) et par conséquent la perte des contacts électroniques de particules à particules et des particules au collecteur de courant (Figure I.9b). Certaines particules n'étant plus connectées, leur participation au cyclage est exclue et la capacité de l'électrode chute.

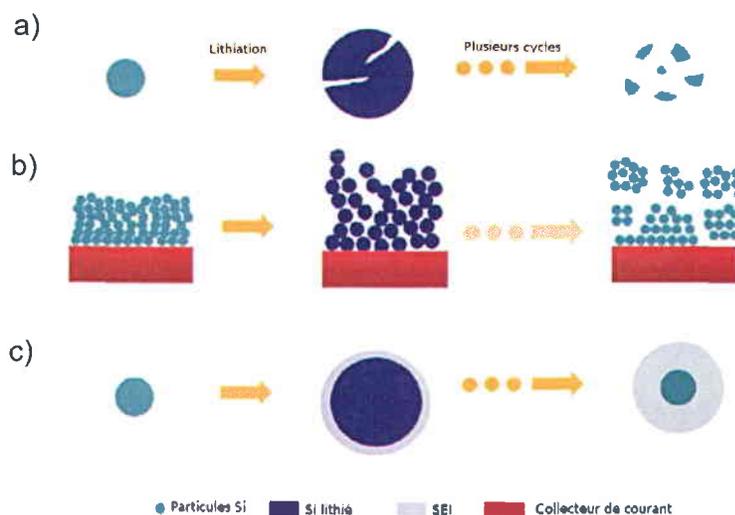


Figure I.9. a) et b) Représentation de l'effet de l'expansion volumique sur les particules et sur l'ensemble de l'électrode. c) Schéma de la formation de la SEI au cours du cyclage [67].

Le deuxième facteur affectant le bon fonctionnement d'électrodes à base de Si est la dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Dans un accumulateur Li-ion, l'électrolyte liquide n'est stable que sur une certaine plage de potentiel. Lorsque le potentiel de l'électrode négative descend en dessous de 1 V vs. Li/Li⁺, la décomposition de l'électrolyte liquide est observée à la surface de l'électrode. La décomposition de l'électrolyte conduit à la formation d'une couche solide à la surface du matériau appelée « SEI » pour « Solid Electrolyte Interphase ». La formation de cette couche consomme des ions et des électrons et cause ainsi une perte de capacité. Dans le cas du graphite, la formation et l'effet de cette couche sur le cyclage ont largement été étudiés dans la littérature. La couche de SEI sur le graphite se forme uniquement lors du premier cycle et reste stable au cours du cyclage. Cette couche perméable aux ions Li⁺ et isolante électronique permet de passiver la surface de l'électrode, et ainsi, empêche la production d'autres produits de dégradation au cours du cyclage [68]. L'irréversibilité est alors principalement générée lors du premier cycle. Dans le cas du silicium, la couche de SEI formée est instable en raison de l'expansion volumique du matériau [68-70]. Lors de l'expansion ou la contraction du matériau, la couche de SEI est rompue et des surfaces « fraîches » du matériau sont accessibles à l'électrolyte. Il y a alors formation continue de la SEI au cours du cyclage (Figure I.9c) du fait des expansions et des contractions répétées sur l'électrode. La formation continue de la SEI consomme tout au long du cyclage des ions et des électrons et provoque des pertes irréversibles de capacité à chaque cycle. Les détails sur la caractérisation et la constitution de l'interphase créée lors du cyclage seront abordés au II.4.4.1.

Avant de regarder les différentes approches proposées dans la littérature pour pallier à ces deux problèmes, il importe d'abord de comprendre les transformations structurales et morphologiques du Si au cours du cyclage.

II.3. Caractérisation des processus d'alliage du Li avec le Si

Les évolutions morphologiques et structurales des électrodes à base de Si, en particulier au premier cycle, ont été suivies dans la littérature par de nombreuses techniques d'analyse comme la diffraction des rayons X, l'électrochimie, la résonance

magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Auger, la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie électronique en transmission (MET).

Le système binaire Li-Si a été premièrement étudié dès les années 70 par S. Lai [50] et dans les années 80 par Huggins *et al.* [71]. Leurs expériences ont montré que la lithiation du Si à ~ 400 °C (Figure I.10) conduisait à plusieurs plateaux de potentiel, relatifs à la formation de phases cristallines présentes dans le diagramme de phases du système Li-Si (Figure I.11). Les phases successivement formées lors de la lithiation du Si à 400 °C sont $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

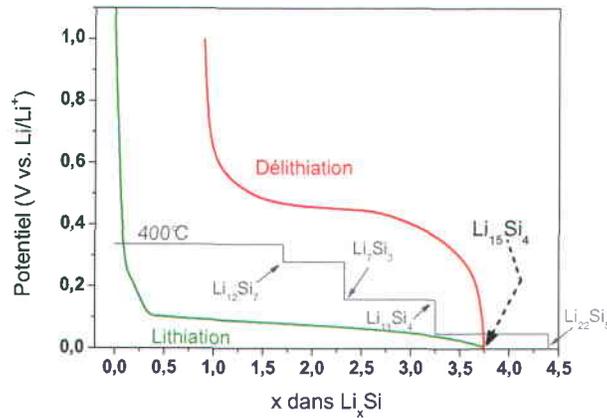


Figure I.10. Courbe électrochimique de lithiation et de délithiation du silicium à température ambiante (lignes verte et rouge) et à 400 °C (ligne grise). Adapté des références [50] et [67].

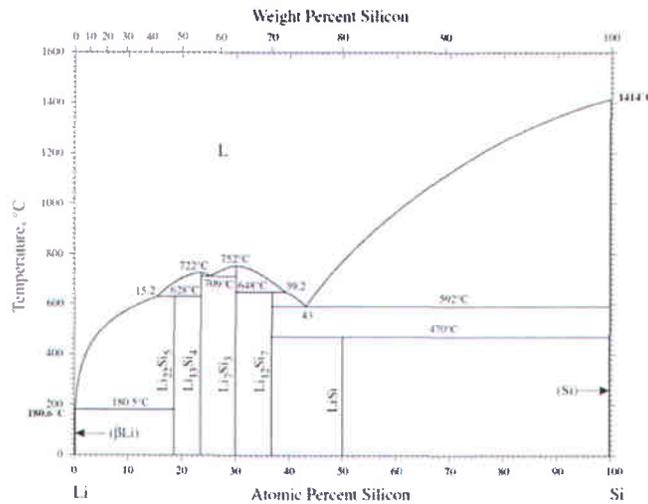


Figure I.11. Diagramme de phase du système Li-Si [72].

Les courbes d'évolution du potentiel du silicium à température ambiante sont bien différentes de celles obtenues à 400 °C (Figure I.10). À température ambiante, la lithiation du Si ne conduit pas à la formation des phases cristallisées observées à 400 °C. La courbe de lithiation présente un seul plateau de potentiel correspondant à un processus de biphasage entre le Si cristallisé et une phase amorphe Li_xSi (Figure I.10). Plusieurs groupes ont déterminé la composition de la phase amorphe Li_xSi produite. Les compositions trouvées sont $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ par diffraction des rayons X *in situ* [73], $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) [74] et $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ par spectroscopie Auger [75]. En fin de lithiation, le cyclage du Si conduit à bas potentiel à la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$), observée par Li et Dahn par diffraction des rayons X [73]. Par la suite, le cyclage implique uniquement la formation de Si amorphe en fin de délithiation.

La formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation joue un rôle très important dans la tenue en cyclage des électrodes. Obrovac et Krause [60] ont démontré que la limitation du potentiel de lithiation du Si au-dessus de 50 mV empêchait la formation de la phase cristallisée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et augmentait la tenue en cyclage des électrodes. La cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ se révèle néfaste pour le cyclage de l'électrode. La tenue en cyclage des électrodes à base de Si est bien meilleure lorsque les réactions d'alliages n'impliquent que des phases amorphes, à savoir quand le potentiel de fin de lithiation est maintenu au-dessus de 50-70 mV [60, 73].

Même si le comportement électrochimique global des électrodes à base de Si a été établi, quelques questions subsistent à propos des transformations morphologiques et structurales subies par les particules de Si. Quelques études offrent d'autres renseignements sur l'évolution des électrodes en Si lors de leur réaction avec le lithium.

L'étude menée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons par Danet *et al.* suggère un phénomène de nucléation de la phase amorphe $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ dans le Si lors du processus de biphasage de la première lithiation. Par spectroscopie Auger, Radvanyi *et al.* [75] ont conclu que la première lithiation des particules de Si suit un modèle cœur-couronne. Une phase amorphe $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ est formée autour d'un cœur en Si pur. Les auteurs affirment que la lithiation de la phase $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ ne conduit pas à l'enrichissement en Li de la

couche mais plutôt à un accroissement de son épaisseur. Finalement les études de Key *et al.* par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [76, 77] renseignent sur l'environnement des atomes de Si aux différentes étapes de la lithiation. Jusqu'à une capacité de l'ordre de 2200 mAh g^{-1} , les atomes de Si se trouvent toujours sous forme de clusters (liaisons Si-Si). Une fois cette capacité dépassée, les clusters sont rompus et les atomes de Si se retrouvent isolés jusqu'à la fin de la lithiation.

En ce qui concerne la caractérisation des changements volumiques du Si lors du cyclage, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique ont été utilisées *in situ* par Beaulieu *et al.* pour observer la fissuration de films SiSn, comme illustré par l'image de microscopie optique de la figure I.12 [66, 78].

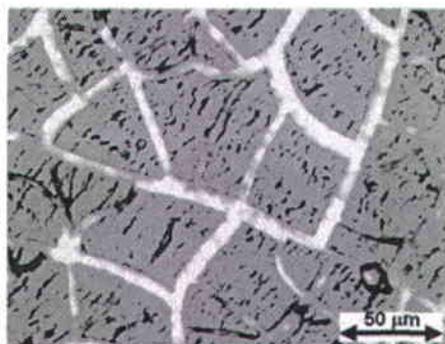


Figure I.12. Image de microscopie optique d'un film de SiSn après réaction avec le lithium illustrant les fissurations provoquées par l'expansion et la contraction du matériau [66].

Les évolutions morphologiques et structurales des électrodes à base de Si ont également été étudiées récemment *in situ* par microscopie électronique en transmission [79, 80]. En particulier, les créations de « nano » cellules électrochimiques à l'intérieur de microscopes électroniques en transmission ont permis d'observer en temps réel l'expansion volumique de nanoparticules de Si ou de nanofils à l'échelle nanométrique [81-83]. Un exemple de cellule électrochimique mise en place par Mc Dowell *et al.* [82] est présenté sur la figure I.13a.

Les images des figures I.13b, c et d décrivent l'évolution de nanoparticules de Si lors de la lithiation. L'expansion volumique est clairement visible au cours de la réaction avec le Li et le processus de lithiation cœur-couronne semble confirmé. La lithiation de la surface de la particule est privilégiée par rapport à celle du cœur des particules.

Finalement, la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation est là également confirmée, comme le prouve le cliché de diffraction électronique de la figure I.12f.

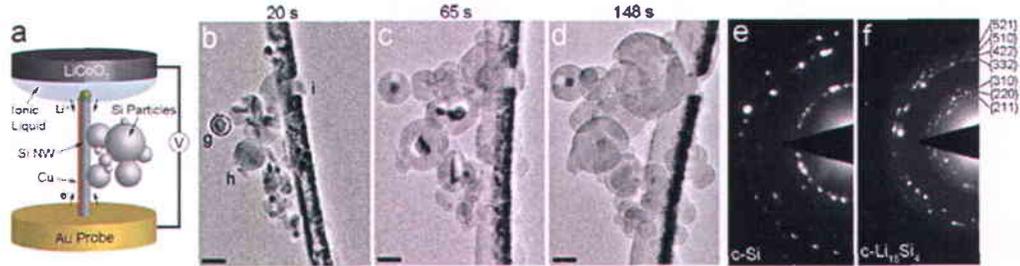


Figure I.13. a) Schéma d'une cellule électrochimique utilisée in situ dans un MET. a) Particules de Si avant lithiation. c) et d) Images MET illustrant l'expansion volumique des particules lors de la lithiation. e) et f) Clichés de diffraction électronique obtenus sur les particules de Si respectivement avant et après lithiation. La lithiation complète conduit à la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. [82]

D'un autre côté, une étude de Liu *et al.* [84] a révélé que la pulvérisation ou la fracture de nanoparticules de Si dépend de leur diamètre initial. Pour des diamètres de particules supérieurs à 150 nm, les auteurs démontrent qu'il y a fracture des particules. Pour des diamètres inférieurs à 150 nm, la lithiation conduit au gonflement des particules mais aucune fracture du matériau n'est constatée. Par ailleurs, le caractère anisotropique de l'expansion volumique du Si a également été mis en évidence par divers groupes [83, 85, 86]. Leurs études démontrent que l'expansion volumique du silicium est plus importante dans la direction perpendiculaire aux plans $\{110\}$ que dans les autres directions cristallines.

De nombreuses caractérisations de l'évolution de la surface des électrodes et de la SEI au cours du cyclage ont également été entreprises dans la littérature, principalement par spectrométrie de photoélectrons induits (XPS). Les résultats de ces études seront détaillés au II.4.4.

En conclusion, les caractérisations structurales et morphologiques des électrodes offrent une meilleure compréhension des phénomènes régissant le cyclage du Si. Même si le silicium garde encore quelques mystères, ces caractérisations ouvrent la voie vers des approches d'amélioration de la configuration des électrodes à base de Si.

II.4. Approches pour l'amélioration des performances des électrodes à base de silicium

Les voies d'amélioration des performances des électrodes à base de Si sont nombreuses et ont été largement examinées et répertoriées dans la littérature [51, 87]. À titre d'exemple, pratiquement un article par jour a été publié en 2012 sur l'utilisation du silicium pour les accumulateurs au lithium. Cette partie résume par conséquent de manière non exhaustive les différentes approches abordées et les performances obtenues par différents groupes de recherche.

II.4.1. Matériaux composites

II.4.1.1. Composites Si/métal

Une des premières démarches utilisées pour pallier l'expansion volumique du silicium consiste à utiliser une structure formée d'une matrice métallique dans laquelle les particules de silicium sont dispersées. La matrice permet d'amortir l'expansion volumique des particules de silicium et par conséquent de réduire la pulvérisation de l'électrode. Cette matrice doit posséder une forte résistance mécanique et une forte conductivité électronique [87]. NiSi et FeSi [88], TiN [89], TiC [90] et CoSi₂ [91] sont des exemples de matériaux composites où la matrice métallique est électrochimiquement inactive. D'autres matériaux composites tels que Mg₂Si, SiAg [92] ou CaSi₂ [93] contiennent une matrice dite active, en raison de son implication dans le processus électrochimique. Malgré l'adaptation du matériau à l'expansion volumique, la tenue en cyclage et les performances de ce type d'électrode restent faibles. Ainsi, la capacité délivrée sur 50 cycles par des composites SiAg est de seulement 280 mAh g⁻¹ [92]. De même, des composites Mg₂Si récemment synthétisés par voie chimique peuvent délivrer une capacité de 1100 mAh g⁻¹ au premier cycle, mais leur rétention de capacité est de seulement 37% après 60 cycles [94].

II.4.1.2. Composites Si/Carbone

Les matériaux composites Si/carbone constituent la deuxième catégorie de composites étudiés dans la littérature. La matrice de carbone est là également considérée

comme active vis-à-vis du cyclage. Les avantages liés à l'utilisation d'une matrice de carbone sont que le carbone est un matériau léger, très tolérant aux contraintes mécaniques et surtout qu'il peut agir comme un élément tampon de l'expansion volumique. De plus, il subit une faible expansion volumique lors de l'insertion du Li (10 %) et il possède une très bonne conductivité électronique [51, 52]. Les composites Si/C peuvent être obtenus par plusieurs méthodes que sont : le broyage mécanique [95], la pyrolyse, les dépôts chimique ou thermique en phase vapeur (CVD et TVD), ou la combinaison du broyage avec une des trois autres méthodes [51, 52, 87]. Les composites Si/C offrent des capacités de l'ordre de 1000 mAh g^{-1} et permettent d'obtenir de meilleures performances en termes de réversibilité et d'efficacité coulombique que les composites Si/métal. Des exemples originaux de matériaux nanocomposites seront également exposés au II.4.2.2.

II.4.2. Réduction de la taille des particules

La démarche la plus répandue dans la littérature pour augmenter les performances du Si est la réduction de la taille des particules ou la nanostructuration des électrodes [87, 96]. Les atouts liés à l'utilisation de particules nanométriques ou à la nanostructuration sont nombreux [45, 67]. Principalement, les structures « nano » résistent plus facilement aux contraintes mécaniques imposées et ne se fracturent pas lors de l'expansion volumique [97, 98]. De même, grâce à la réduction des dimensions du matériau actif, les chemins de diffusion des ions Li^+ [99] et de transport des électrons [100] sont raccourcis. Néanmoins, la diminution de la taille du matériau actif à l'échelle nanométrique entraîne l'augmentation des réactions parasites entre l'électrolyte et l'électrode en raison de la plus grande surface développée par le matériau [100]. De plus, les matériaux nanométriques souffrent de densités volumiques plus faibles qui entraînent de faibles capacités volumiques, bien que les capacités surfaciques soient excellentes. Ce point essentiel est pourtant très peu discuté dans la littérature. Finalement, la synthèse de nanoparticules ou de nanostructures pose des problèmes de reproductibilité, de toxicité, de complexité et surtout de coût qui laisse planer un doute sur la possible commercialisation de ce type de matériaux.

L'amélioration des performances via la réduction de la taille du Si sera ici illustrée par les exemples des films minces (II.4.2.1) et des nanostructures (II.4.2.2). L'utilisation de particules de Si de taille nanométrique sera ensuite exposée dans le cas des électrodes composites (II.4.3).

II.4.2.1. Films minces

Les films minces de Si sont une configuration d'électrode présentant de très bonnes performances [101-103], notamment en termes de durée de vie, associées à la faible épaisseur des films limitant la pulvérisation de l'électrode, et à la forte adhésion du matériau sur le collecteur de courant. Avec des films minces de Si dopé n de 50 nm d'épaisseur, Takamura *et al.* ont reportés une rétention de capacité de 2000 mAh g^{-1} sur 1000 cycles de charge/décharge. Malheureusement, les performances des films minces sont fortement réduites lorsque l'épaisseur du film est accrue [104, 105]. À titre d'exemple, une étude de Maranchi *et al.* [105] montre que la capacité d'un film de Si amorphe de 250 nm est de 3400 mAh g^{-1} après 30 cycles alors que celle d'un film de 1 μm est de seulement 2900 mAh g^{-1} après 15 cycles.

Ainsi, les films minces offrent de très bonnes performances en cyclage mais la masse de matériau actif contenue dans l'électrode est faible ce qui permet seulement d'envisager leur utilisation dans des microbatteries Li-ion commerciales.

II.4.2.2. Nanostructures

A l'instar d'autres domaines de recherche, un très fort développement des nanostructures a vu le jour dans le domaine des accumulateurs ces dernières années. Le silicium ne déroge pas à la règle, et les performances en cyclage de nanofils, de nanotubes, de nanocomposites et de matériaux nanoporeux ont été évaluées par de nombreuses équipes.

Tout d'abord, une grande attention a été portée sur les nanofils et les nanotubes de Si [67, 97, 106]. Les principaux atouts des nanofils et des nanotubes sont leur forte adhésion au collecteur de courant, l'amélioration du transport électronique grâce à leur structure unidimensionnelle et l'accommodation de l'expansion volumique (Figure I.14). L'espacement entre les nanofils ou les nanotubes laisse l'espace nécessaire à l'expansion

volumique du matériau. En utilisant des nanofils de Si pur, Chan *et al.* [107] ont obtenu une capacité de 3400 mAh g^{-1} après 20 cycles. Afin d'améliorer les performances de ces nanostructures, diverses modifications ont été entreprises [108-111]. Ainsi, des nanofils de Si recouverts de carbone conducteur peuvent délivrer une capacité de 1000 mAh g^{-1} sur une centaine de cycles [108]. D'autre part, des nanotubes de carbone/Si/SiO₂ développés par Wu *et al.* [110] présentent des performances impressionnantes. Des capacités quasi stables de 1500 mAh g^{-1} sur plus de 600 cycles (régime de C/5) ou de 800 mAh g^{-1} sur 6000 cycles (régime de 12C) peuvent être atteintes avec une efficacité coulombique moyenne de 99,9 % après le premier cycle.

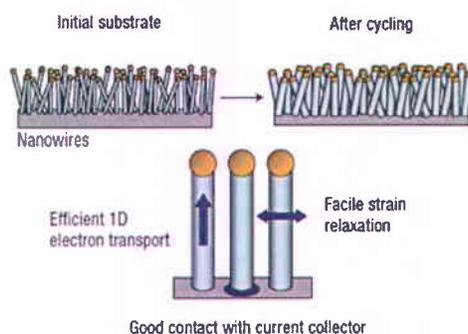


Figure I.14. Représentation schématique d'une électrode à base de nanofils de Si. L'espace entre les nanofils permet l'accommodation de l'expansion volumique [107].

Toutefois, ce dernier exemple reflète les limitations des nanostructures dans les électrodes à base de Si. En effet, ces électrodes ne contiennent que 0,02 à 0,1 mg de Si par cm^2 , conduisant au maximum à des capacités surfaciques de l'ordre de $0,15 \text{ mAh cm}^{-2}$, très loin des capacités développées par le graphite ($>3 \text{ mAh cm}^{-2}$ pour les accumulateurs d'énergie).

Rappelons aussi la nanostructuration d'électrodes obtenues dans des matériaux nanocomposites Si/C (pyrolyse, broyage mécanique ou CVD/TVD [112-117]). Par exemple, Magasinski *et al.* [114] ont réussi à produire des granules de Si et de carbone démontrant une capacité constante de 1600 mAh g^{-1} sur 100 cycles (efficacité coulombique $\sim 99 \%$) (Figure I.15). La taille de ces granules nanostructurées est de l'ordre d'une vingtaine de microns, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de toxicité et de manipulation difficile liés aux particules nanométriques. Cependant, la production de ces granules est faite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de

précurseurs SiH_4 . La CVD étant une technique très coûteuse et le prix des précurseurs SiH_4 étant d'environ 100 euros par kg, le coût de ces nanostructures peut être extrapolé à plusieurs centaines d'euros par kg, valeur trop élevée pour envisager une application à l'échelle industrielle.

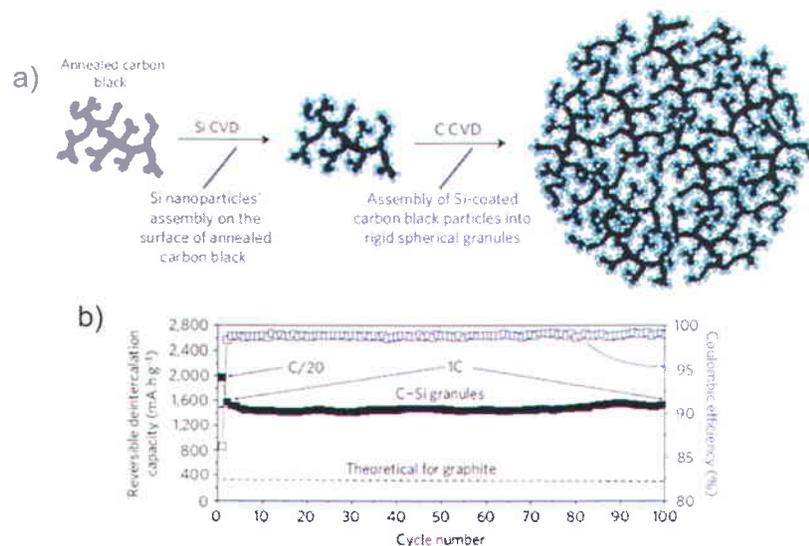


Figure I.15. a) Schéma du processus de synthèse des granules Si/C développées par Magasinski *et al.* [114]. Le noir de carbone est recouvert de nanoparticules de Si par dépôt chimique en phase vapeur. b) Capacité massique délivrée par le matériau.

En dernier lieu, des synthèses de Si nanoporeux (voire microporeux) ont été entreprises par certaines équipes de recherche pour créer une porosité intrinsèque capable de compenser l'expansion volumique [118-122]. Sandu *et al.* [123] ont synthétisés du Si nanoporeux par broyage mécanique par réaction entre du magnésium et une solution de SiBr_4 . Une très grande surface spécifique de la poudre ($140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est obtenue grâce à ce procédé. Thakur *et al.* [120] ont eux mis en évidence la possibilité de produire du Si macroporeux combiné à un polymère (PAN, polyacrylonitrile) à partir de wafers de Si. 600 cycles de charge/décharge à 1000 mAh g^{-1} ont été atteints avec une efficacité coulombienne supérieure à 99 % après le premier cycle. De même, du Si nanoporeux produit par attaque chimique de wafers de Si se révèle être un bon matériau d'électrode négative avec une rétention de capacité de 1000 mAh g^{-1} après 200 cycles [122].

Finalement, l'utilisation de nanoparticules de silicium a été envisagée afin de réduire l'expansion volumique du matériau. Toutefois, afin de pouvoir exploiter au

maximum le potentiel de ces particules, celles-ci doivent être intégrées dans des électrodes composites contenant classiquement du carbone et un polymère. C'est ce qui est exposé ci-après.

II.4.3. Electrodes composites

Avant d'établir un bilan des performances des électrodes composites à base de Si, et notamment à base de Si nanométrique (II.4.3.2), il est nécessaire de rappeler la définition d'une électrode composite (II.4.3.1).

II.4.3.1. Qu'est-ce qu'une électrode composite ?

De manière générale, les matériaux actifs d'électrode ne présentent pas toujours toutes les propriétés nécessaires pour permettre un cyclage réversible du matériau. Le silicium en est un bon exemple, puisqu'il dispose d'une très faible conductivité électronique. Il est alors nécessaire d'ajouter à l'électrode des additifs non électroactifs permettant de compenser les faiblesses du matériau. Les électrodes composites sont communément constituées de particules de matériau actif, d'un carbone conducteur assurant la conduction des électrons et d'un liant polymère garantissant la cohésion mécanique de l'ensemble (Figure I. 16) [124]. En condition de cyclage, l'électrolyte imprègne toute l'électrode via la porosité. Le transfert des électrons du collecteur de courant vers le matériau actif se fait via le réseau percolant de particules de carbone (Figure I. 16). Simultanément, les ions Li^+ migrent à travers la porosité de l'électrode pour finalement s'insérer dans le matériau actif. Les épaisseurs typiques des électrodes composites sont de l'ordre de quelques dizaines de microns. Le maintien des chemins ioniques et électroniques est par conséquent crucial pour le fonctionnement de l'électrode.

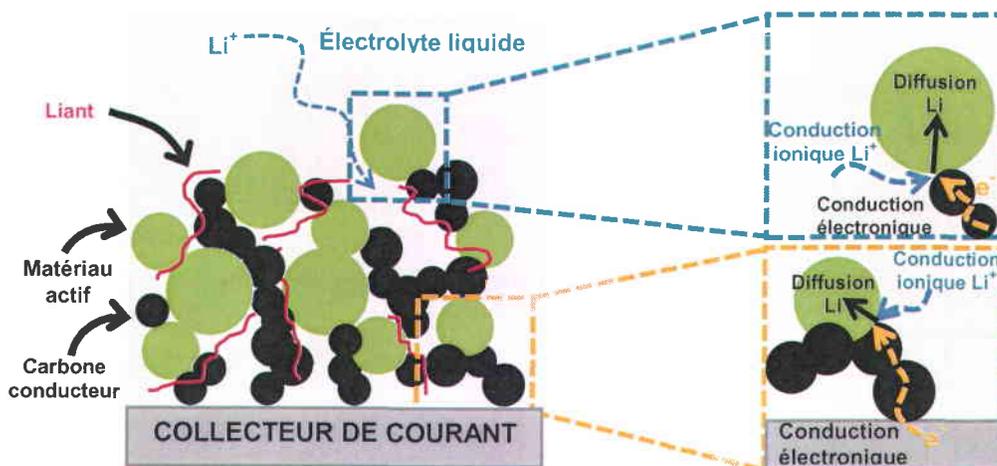


Figure I.16. Représentation schématique d'une électrode composite décrivant les chemins ionique et électronique au sein de l'électrode. Adaptée des références [125] et [126].

II.4.3.2. Performances d'électrodes composites

Les premières études sur le silicium en tant que matériau d'électrode négative ont notamment été effectuées sur des électrodes composites à base de silicium micrométrique, de carbone conducteur et de PVDF (polyfluorure de vinylidène) comme liant polymère. Ces électrodes présentaient de pauvres performances en cyclage [62-64]. La combinaison entre l'utilisation de particules nanométriques et l'utilisation de liants polymères efficaces a ouvert la voie vers des électrodes à base de Si très prometteuses.

L'utilisation de particules nanométriques s'est avérée extrêmement bénéfique pour le cyclage des électrodes composites à base de Si. Li *et al.* [127] ont constaté qu'une électrode à base de Si nanométrique pouvait délivrer une capacité de 1500 mAh g^{-1} après 20 cycles alors que la même configuration d'électrode à base de Si micrométrique ne fournissait plus aucune capacité au bout de 5 cycles. Une meilleure résistance aux changements volumiques et la réduction des distances de transports ionique et électronique expliquent principalement l'augmentation des performances avec le Si nanométrique.

Concernant l'influence du polymère, les recherches se sont dans un premier temps focalisées sur des liants élastomériques, potentiellement capables de pallier les changements volumiques du matériau actif grâce à leurs propriétés élastiques. Chen *et al.* ont été parmi les premiers à proposer l'utilisation d'un liant ayant ces propriétés [128]. En

couplant le PVDF avec un agent d'adhésion (FTE-P), ceux-ci ont réussi à obtenir de bien meilleures performances électrochimiques. D'autres liants ont ensuite été étudiés comme des mélanges de SBR (styrène butadiène) et de CMC (carboxy méthylcellulose) [129].

Cependant, il a été montré que l'utilisation seule de la CMC (Na-CMC) offrait de meilleures performances, et permettait même d'améliorer de manière significative les performances d'électrodes à base de Si micrométrique. La CMC est un dérivé linéaire polymérique de la cellulose avec des degrés de substitution des groupements carboxyméthyle variables (Figure I.17). Ce polymère n'est pas élastomérique, il est même très cassant et possède une capacité d'élongation très faible (5 à 8 %) [130]. Par conséquent, il a été suggéré que l'élasticité du polymère n'était pas la solution, mais plutôt la nature de la liaison entre le liant et les particules actives [131]. Les performances électrochimiques ne sont par conséquent pas uniquement reliées aux propriétés mécaniques du liant.

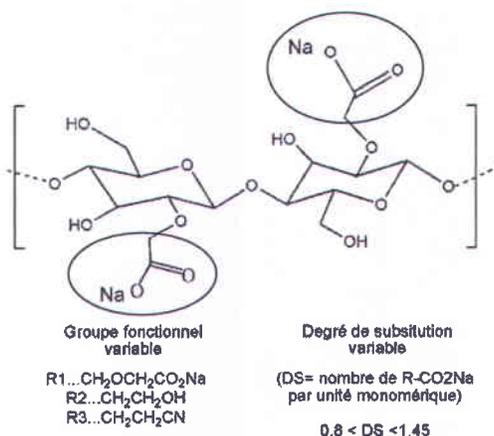


Figure I.17. Schéma de la Na-CMC montrant les paramètres modifiables dans la formule, adapté de [132].

Plusieurs études ont été menées afin de comprendre l'action de la CMC dans les électrodes à base de Si. Dans un premier temps, Hochgatterer *et al.* [132] ont émis l'hypothèse de la formation d'une liaison covalente forte entre la CMC et la surface du silicium. Des études en spectroscopie infrarouge montrent la présence d'une liaison correspondant à une réaction d'estérification. Le mécanisme serait alors le suivant : lors de l'élaboration de l'électrode, les cations méthyle de la CMC seraient en partie substitués par des ions H⁺, entraînant la formation d'acide carboxylique. Ensuite ces groupements carboxyliques réagiraient avec les groupements hydroxyles présents à la surface des

particules de silicium via une réaction d'estérification. D'un autre côté, Bridel *et al.* [133] ont eux évoqué la présence de liaisons hydrogène de la CMC se cassant et se reformant d'elles mêmes, accommodant ainsi les variations de volume de l'électrode.

Des travaux réalisés dans notre équipe ont mis en évidence une réaction d'estérification entre la CMC et le Si mais uniquement lorsque l'électrode est préparée dans une solution tampon à pH 3 [134]. L'utilisation d'une solution à pH 3 permet de former les groupements hydroxyles à la surface du Si et de provoquer la réaction. Par ailleurs, une meilleure adsorption de la CMC sur le Si est observée à pH 3 [135]. En partant de ces constatations, l'équipe a réalisé des électrodes très performantes en combinant trois approches : (i) l'utilisation de particules de Si nanométrique afin de limiter les effets néfastes de l'expansion volumique, (ii) l'utilisation de la CMC dans une solution tampon à pH 3 favorisant les liaisons covalentes entre le polymère et la surface du Si et (iii) la limitation de la capacité de décharge délivrée à 1200 mAh g^{-1} de Si (ou 960 mAh g^{-1} d'électrode). En ce qui concerne le dernier point, plutôt que de cycliser les électrodes jusqu'à 3579 mAh g^{-1} (formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), il a été proposé dans la littérature de limiter la capacité fournie par l'électrode [87, 136]. Ainsi, la limitation de la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{1,25}\text{Si}$) limite l'expansion volumique à 100 % du volume initial [137]. Une telle expansion volumique peut être absorbée par la porosité de l'électrode composite comme cela a été confirmé par Bridel *et al.* par des mesures de variation d'épaisseur d'électrode en fonction du nombre d'atomes de lithium insérés [138]. La Figure I.18a montre que pour une valeur de x dans Li_xSi comprise entre 0 et proche de 2, la variation d'épaisseur est nulle alors que pour $x > 2$ l'épaisseur augmente drastiquement.

De plus, il apparaît qu'une capacité de l'ordre de $1000\text{-}2000 \text{ mAh g}^{-1}$ serait suffisante pour augmenter largement la capacité de cellules complètes [87]. La capacité d'une cellule complète (sans tenir compte des composants inactifs) se calcule en fonction des capacités de la positive et de la négative [5]. L'effet de la capacité de l'électrode négative sur la capacité totale d'une cellule comprenant une positive de LiCoO_2 est montré sur la figure I.18b. Il apparaît qu'au delà de 2000 mAh g^{-1} , la capacité à l'électrode négative n'influe pratiquement plus sur la capacité de la cellule complète. Finalement,

limiter la capacité revient également à limiter le potentiel de fin de lithiation de l'électrode. Par exemple, pour une capacité de décharge limitée à 1200 mAh g^{-1} , le potentiel de fin de décharge se situe aux environs de 100 mV. Ceci a pour conséquence d'éviter la formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ aux alentours de 50-70 mV, défavorable à la bonne tenue en cyclage de l'électrode [60, 136]. La limitation de la capacité lors du cyclage du silicium semble alors un bon compromis pour limiter l'expansion volumique et augmenter la cyclabilité des électrodes, sans perdre l'intérêt de la forte capacité massique du Si.

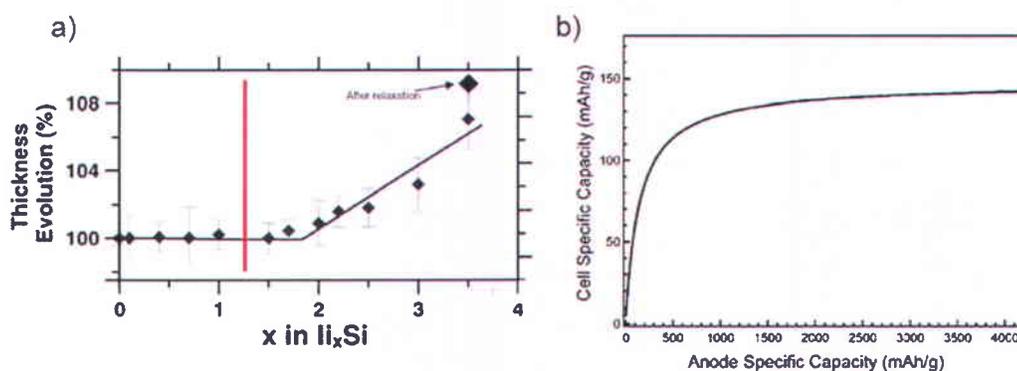


Figure I.18. a) Evolution de l'épaisseur d'électrodes composites observées au MEB en fonction du nombre d'atomes de lithium insérés dans le Si [138]. La ligne rouge représente la valeur $x=1,25$ (1200 mAh g^{-1}). b) Evolution de la capacité théorique d'une cellule complète à base de LiCoO_2 en fonction de la capacité délivrée par l'électrode négative. Seules les masses des matériaux actifs sont prises en compte dans le calcul [97].

Au final, en combinant les effets du Si nanométrique, de la CMC à pH 3 et de la limitation de la capacité de décharge, 700 cycles de charge/décharge à 1200 mAh g^{-1} de Si ont été atteints dans notre groupe [134]. Ceci constitue une très nette amélioration en comparaison des performances des premières électrodes à base de Si.

Depuis l'avènement de la CMC, d'autres polymères se sont révélés performants pour le cyclage d'électrodes composites à base de Si. Les polyacryliques tels que le PAA (acide polyacrylique) permettent d'optimiser la cohésion de l'électrode et de réduire la dégradation de l'électrolyte [139, 140]. Koo *et al.* ont également présenté une approche originale impliquant des réseaux 3D interconnectés de PAA et de CMC [141]. Des polymères dérivés de produits naturels se positionnent de même comme de bons candidats. Des polysaccharides dérivés de produits comme le riz, le maïs ou les pommes de terre ont été utilisés comme polymère d'électrodes de Si [142]. Les performances des

électrodes sont plus que doublées en comparaison de celles obtenues avec du PVDF. De même, des électrodes à base de Si nanométrique et de polysaccharides dérivés d'algues ont atteints des performances exceptionnelles de 1300 cycles de charge/décharge avec une capacité de décharge limitée à 1200 mAh g⁻¹ de Si et une efficacité coulombique proche de 99,9 % [143].

En conclusion, les performances d'électrodes à base de Si ont pu faire un bon en avant grâce à l'utilisation de particules nanométriques et de nouveaux polymères tels que la CMC. Nous allons voir que la stabilisation de la SEI constitue également une approche très efficace.

II.4.4. Stabilisation des réactions de surface

L'une des dernières voies d'optimisation des performances des électrodes à base de Si est le contrôle des mécanismes de dégradation à l'interface électrode/électrolyte. Comme il a été vu précédemment, la formation de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) est continue lors du cyclage du Si. Elle conduit à une consommation d'ions et d'électrons et à l'isolation de certaines particules de Si (Figure I.19), induisant une perte de capacité et une faible efficacité coulombique.

Avant d'envisager l'amélioration de la stabilité des réactions en surface (II.4.4.2), les études se sont concentrées sur la caractérisation des mécanismes de dégradation des électrodes en Si (II.4.4.1).

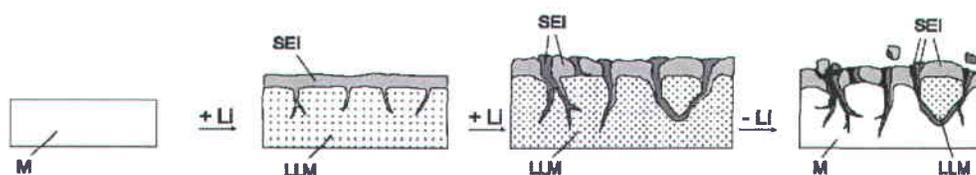


Figure I.19. Schéma de la formation de la SEI dans les électrodes de silicium [68].

II.4.4.1 Caractérisation des mécanismes à l'interface

Les mécanismes de dégradation à l'interface électrode/électrolyte ont été largement étudiés dans la littérature, particulièrement grâce à des techniques comme la spectrométrie de photoélectrons induits (XPS), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectroscopie infrarouge (IR). Quelques exemples d'observations seront donnés ici dans le cas d'électrolytes à base de carbonates tels que le mélange LiPF₆/EC/DMC.

La réactivité de l'électrolyte à bas potentiel est la cause majeure de l'irréversibilité observée dans les électrodes à base de Si. Cependant, le Si lui-même n'est pas en reste, la couche d'oxyde à la surface du Si jouant un rôle important dans le cyclage. Quelle que soit la configuration du Si (particules, nanotubes, films minces...), le Si présente à sa surface une couche native d'oxydes (SiO_x avec $0 < x < 2$). Afin de simplifier le texte, nous parlerons de SiO_2 dans le reste du manuscrit, même si en toute rigueur la couche est une couche SiO_x avec $0 < x < 2$. Xun *et al.* [144] ont observé une corrélation entre l'épaisseur de la couche d'oxydes en surface et les performances électrochimiques. Plus la couche de SiO_2 est épaisse, plus l'irréversibilité au premier cycle est grande. De même, ces auteurs supposent que la présence de cette couche au long du cyclage pourrait entraver le passage des ions Li^+ et empêcher la lithiation du Si. Par ailleurs, d'autres études ont démontré que les SiO_2 pouvaient réagir lors de la lithiation et former des silicates de lithium tels que Li_4SiO_4 [145-147] et Li_2SiO_5 [148]. La formation de ces silicates implique la consommation de Li et donc une perte de capacité. Malgré cela, il est important de noter que la présence de cette couche de SiO_2 en surface du Si a son importance dans la réalisation d'électrodes performantes. Dans le cas des électrodes composites à base de CMC, c'est cette couche d'oxydes qui permet de lier de façon covalente les particules de Si avec le liant CMC et de maintenir l'intégrité de l'électrode lors du cyclage.

Comme il a déjà été mentionné précédemment, la formation de la SEI dans le cas du Si est continue au long du cyclage. Dans le cas d'électrodes composites Si/C/CMC, un gain de masse des électrodes au cours du cyclage a été mis en évidence dans notre équipe [149]. Ce gain de masse est directement corrélé à l'augmentation de l'épaisseur des électrodes et à l'irréversibilité créée à chaque cycle. Cette étude traduit clairement la relation entre la formation continue de la SEI et l'irréversibilité créée lors du cyclage. Par ailleurs, des expériences RMN réalisées par Oumellal *et al.* [150] ont établi que la majeure partie du Li perdu lors du cyclage résultait de la formation de la SEI. Cette étude montre également que la formation de la SEI au cours du cyclage encombre le réseau poreux de l'électrode et fait barrière aux ions Li^+ , induisant l'augmentation de la polarisation et causant finalement la chute de la capacité des électrodes [150]. La

formation continue de la SEI apparaît donc comme un problème majeur des électrodes composites à base de Si.

D'autres études se sont attachées à déterminer la composition de la SEI dans les électrolytes à base de carbonates. Les réactions de dégradation de l'électrolyte LiPF₆/EC/DMC sont similaires dans le cas du Si et dans le cas du graphite (Figure I.19) [151, 152]. Elles conduisent majoritairement à la formation de (CH₂OCO₂Li)₂ (provenant de la réduction du EC) ; de CH₃OCO₂Li et CH₃OLi (provenant de la réduction du DMC) ; de Li₂CO₃ obtenu par décomposition du EC ou par réaction entre des traces d'eau et des ROCO₂Li (CH₃OCO₂Li par exemple) ; de polycarbonates (polymères) et de LiF (formé par décomposition du sel LiPF₆). D'autres types de composés formés sont exposés sur la figure I.19. Dans le cas du Si, des siloxanes et des composés à base de Si et de fluor sont également observés [153-155]. Ainsi, Philippe *et al.* [155] ont décelé par XPS la présence de composés SiO_xF_y (avec y ≤ 3) au cours du cyclage d'électrodes composites à base de Si nanométrique, provenant de l'attaque de la couche de SiO_x en surface du Si par du HF provenant de la décomposition du sel LiPF₆.

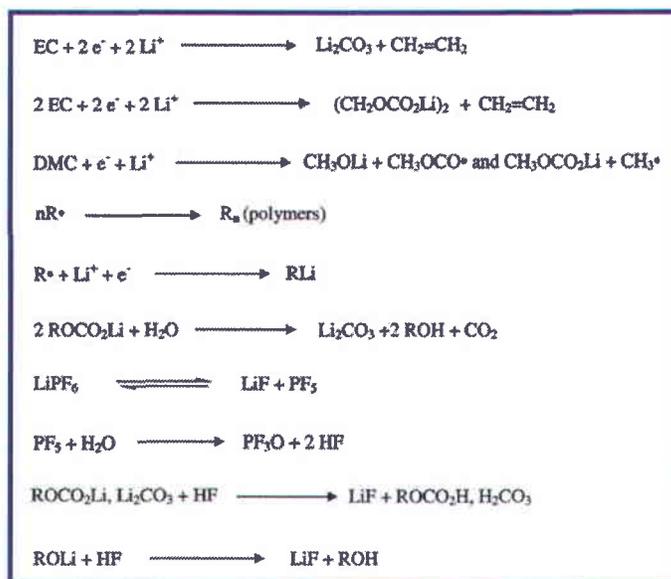


Figure I.19. Bilan des réactions de dégradation de l'électrolyte : LiPF₆ dissous dans EC (carbonate d'éthylène) et DMC (carbonate de diméthyle) [156].

Les différentes études de caractérisation de la SEI s'accordent sur la nature des composés formés mais ne concordent pas quant à leur importance relative. Par ailleurs, les études de caractérisation sont souvent réalisées sur les premiers cycles de charge/décharge des électrodes et non sur le long terme. Il existe donc un manque de compréhension sur le rapport entre les composants de la SEI et la fin de vie des électrodes.

II.4.4.2. Stabilisation des réactions de surface via l'ajout d'additifs

Afin de stabiliser la SEI formée à la surface des électrodes en Si et de limiter l'irréversibilité créée, l'ajout d'additifs dans les électrolytes à base de carbonates ou la modification de la composition des électrolytes classiques ont été envisagés.

Etacheri *et al.* [157] ont démontré que des nanofils de Si présentent une rétention de capacité plus importante au cours du cyclage quand un électrolyte LITFSI-LiNO₃/1,3-dioxalane est utilisé plutôt que l'électrolyte classique LiPF₆/EC/DMC. Ces meilleures performances sont attribuées à la formation de polydioxolanes se terminant par des groupements -OLi à l'interface électrode/électrolyte, formant un film flexible à la surface du Si.

Les additifs ayant montré le plus d'aptitude à stabiliser la SEI sont le FEC (carbonate de fluoroéthylène) et le VC (carbonate de vinylène). L'utilisation du FEC [154, 156, 158, 159], du VC [160-163] ou de la combinaison des deux [149] permet d'améliorer grandement la durée de vie des électrodes, et diminue l'irréversibilité, que ce soit pour des électrodes composites, des films minces ou des nanofils. Ainsi, dans le cas d'électrodes composites Si/C/CMC préparées à pH 3 contenant ~ 1mg de Si par cm², 650 cycles à 1200 mAh g⁻¹ de Si (ou 960 mAh g⁻¹ d'électrode) sont obtenues en utilisant les additifs FEC et VC, alors que seulement 200 cycles sont atteints dans le cas de l'électrolyte classique [149].

Des études de caractérisation, notamment par XPS, permettent de mieux comprendre l'effet de ces additifs. Il apparaît que la SEI formée avec le FEC ou le VC est plus fine, plus uniforme et plus dense à la surface du Si que dans le cas classique sans additifs [156, 160]. La couche formée serait moins résistive que celle générée dans le cas des électrolytes à base de carbonates et faciliterait alors le passage des ions Li⁺ vers les particules de Si. Le groupe de D. Aurbach [156] a proposé un mécanisme de dégradation

du FEC lors du cyclage (Figure I.20). La principale réaction présente dans les électrolytes contenant du FEC serait la transformation du FEC en VC, suivie de la polymérisation du VC pour former des polycarbonates. Ceci est en bon accord avec les travaux de Delpuech *et al.* [164] par RMN indiquant que les principaux produits de dégradation d'électrolyte à base de EC et FEC sont des espèces carbonées non lithiées. La présence en majorité de polycarbonates créerait une SEI plus flexible et plus passivante à la surface du Si, ce qui expliquerait les meilleures performances observées avec le FEC.

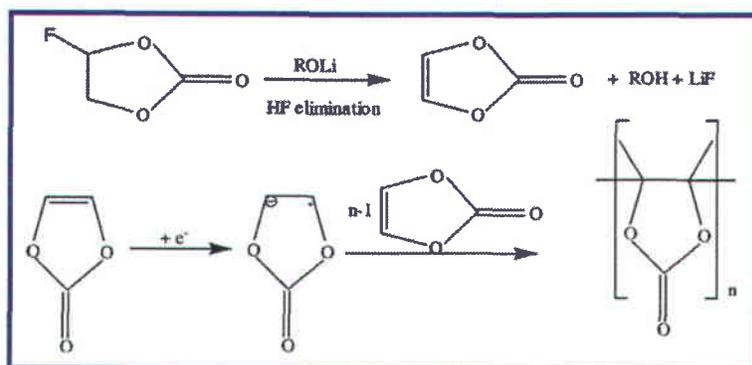


Figure I.20. Réaction probable de dégradation du FEC au cours du cyclage [156].

II.4.5. Conclusions sur l'amélioration des performances

Différentes démarches d'optimisation des performances du Si ont été proposées dans la littérature et ont conduit à une nette amélioration de la tenue en cyclage des électrodes. La combinaison entre l'utilisation d'électrodes composites à base de Si nanométrique et de CMC préparées à pH acide et l'utilisation d'additifs tels que FEC et VC ont permis d'obtenir des capacités d'électrodes proche de 1000 mAh g^{-1} sur des durées de vie supérieures à 500 cycles.

Récemment, le groupe de D. Aurbach a amorcé des études d'électrodes de Si en cellules complètes [165, 166]. Des cellules complètes avec pour négative des films minces de Si, pour positive TiS_2 ou $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ et un électrolyte à base de FEC, sont capables de délivrer une capacité relativement stable sur plus d'une centaine de cycles. Toutefois ces cellules complètes affichent des capacités équivalentes à des cellules à base de graphite, sachant que les électrodes utilisées contiennent peu de Si. La masse de Si

embarquée dans l'électrode par unité de surface doit par conséquent être accrue pour espérer dépasser les performances obtenues avec le graphite.

En conclusion, les avancées réalisées dans le domaine des électrodes à base de Si apparaissent très prometteuses. Néanmoins de nombreux progrès restent encore à faire pour réduire l'irréversibilité produite à chaque cycle et rendre les électrodes de Si commercialement viables.

Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir décrit brièvement le principe des accumulateurs Li-ion et avoir passé en revue les différents composants de ces accumulateurs, nous avons discuté l'intérêt du silicium comme électrode négative. Malgré les énormes progrès réalisés au niveau des performances des électrodes à base de Si, la commercialisation d'accumulateurs Li-ion intégrant ces électrodes reste encore un défi. Premièrement, les électrodes en Si possèdent une efficacité coulombique beaucoup trop faible (de 99 à 99,9 % dans la littérature après le premier cycle (70-90 %) par rapport aux exigences industrielles (>99,9 %), en raison notamment de la formation continue de la SEI au cours du cyclage. Deuxièmement, les capacités surfaciques et volumiques de ces électrodes (0,5 à 2 mAh cm⁻²) sont bien loin des exigences des industriels (>3 mAh cm⁻²). Ceci implique également que les performances électrochimiques obtenues à l'échelle du laboratoire pour de faibles masses de Si embarquées puissent être radicalement modifiées par l'augmentation de la masse de Si dans les électrodes. Finalement, les méthodes de synthèse utilisées impliquent des méthodes complexes et coûteuses ainsi que des matériaux nanométriques souvent toxiques et difficilement manipulables. Il apparaît alors essentiel de trouver un moyen de produire des matériaux facilement synthétisables, performants en cyclage, non toxiques et ayant un faible coût.

L'optimisation de ces performances ne peut toutefois être entreprise qu'en ayant d'abord une bonne compréhension des mécanismes de défaillance des électrodes. L'étude des mécanismes réactionnels s'opérant au cœur des particules ne peut être restreinte à la caractérisation microscopique ou macroscopique des électrodes. De même, l'utilisation de plus en plus fréquente de matériaux nanométriques accentue le besoin de nouvelles

techniques de caractérisation. De ce fait, la nécessité de développer des techniques d'analyse à l'échelle nanométrique semble primordiale. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée à la microscopie électronique en transmission peut répondre à ce besoin.

Références

- [1] J.M. Tarascon, Colloque « *De la recherche à l'enseignement* », ENSCP Paris-Tech (septembre 2011).
- [2] C. Blondel, B. Wolff, *La controverse Galvani-Volta et l'invention de la pile*, <http://www.ampere.cnrs.fr>.
- [3] B. Trémillon, *L'actualité chimique*, 327-328 (2009) 10-26.
- [4] J. Hajek, Brevet français, 8 Oct. (1949).
- [5] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 3rd ed., (2002).
- [6] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 191-197.
- [7] M.S. Whittingham, *Science*, 192 (1976) 1126-1127.
- [8] M.S. Whittingham, F.R. Gamble Jr, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 363-371.
- [9] M. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, (1978).
- [10] M. Armand, D.W. Murphy, *Materials for Advanced Batteries*, Plenum Press, New York, (1980).
- [11] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 773-774.
- [12] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, 334 (2011) 928-935.
- [13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783-789.
- [14] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 3-22.
- [15] C. Delmas, J.P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, P. Willmann, *J. Power Sources*, 68 (1997) 120-125.
- [16] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 8 (2001) 744-745.
- [17] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 691-714.
- [18] S. Madhavi, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, S.F.Y. Li, *J. Power Sources*, 93 (2001) 156-162.
- [19] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 171-174.
- [20] Y.S. Meng, M.E. Arroyo de Dompablo, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 589-609.
- [21] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, J.B. Bates, *J. Power Sources*, 68 (1997) 153-158.
- [22] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 205-213.
- [23] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources*, 68 (1997) 604-608.
- [24] S.b. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H.l.n. Lignier, C. Pagano, F.d.r. Le Cras, S.v. Jouanneau, S.b. Martinet, *J. Power Sources*, 189 (2009) 344-352.
- [25] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 269-284.
- [26] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A352-A355.
- [27] N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallée, M. Armand, Brevet d'invention, Hydro-Québec, (1999).
- [28] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1394-A1398.
- [29] C. de las Casas, W. Li, *J. Power Sources*, 208 (2012) 74-85.
- [30] T. Zheng, J.R. Dahn, *Applications of carbon in Lithium-ion batteries*, T.D. Burchell (Ed.) Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier, Oxford, (1999), pp. 341-388
- [31] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 40 (2002) 1775-1787.
- [32] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R.A. Dileo, R.P. Raffaele, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 638-654.
- [33] D.S. Su, R. Schlögl, *ChemSusChem*, 3 (2010) 136-168.

- [34] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix, S. Saadallah, J.N. Rouzaud, E. Frackowiak, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 211-217.
- [35] T. Zheng, Y. Liu, E.W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2581-2590.
- [36] M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2558-2563.
- [37] T. Doi, Y. Miwa, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 7719-7722.
- [38] K. Zaghbi, M. Armand, M. Gauthier, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3135-3140.
- [39] C.H. Chen, J.T. Vaughan, A.N. Jansen, D.W. Dees, A.J. Kahaian, T. Goacher, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A102-A104.
- [40] L. Cheng, J. Yan, G.-N. Zhu, J.-Y. Luo, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 595-602.
- [41] G.J. Wang, J. Gao, L.J. Fu, N.H. Zhao, Y.P. Wu, T. Takamura, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1109-1112.
- [42] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [43] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496-499.
- [44] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E170-E192.
- [45] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930.
- [46] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 5 (2006) 567-573.
- [47] A.N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1547-1549.
- [48] M.M. Nicholson, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 734-738.
- [49] B.M.L. Rao, R.W. Francis, H.A. Christopher, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1490-1492.
- [50] S.C. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 1196-1197.
- [51] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 13-24.
- [52] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 3115-3141.
- [53] K.C. Klavetter, S.M. Wood, Y.-M. Lin, J.L. Snider, N.C. Davy, A.M. Chockla, D.K. Romanovicz, B.A. Korgel, J.-W. Lee, A. Heller, C.B. Mullins, *J. Power Sources*, 238 (2013) 123-136.
- [54] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 524-532.
- [55] A. Brazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2352-2359.
- [56] D. Guyomard, Cours de "Physico-Chimie interfaciale et Stockage de l'Energie", cours du Master II recherche Chimie Avancée de l'Etat Solide, Nantes, (1999).
- [57] D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3071-3081.
- [58] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 293-305.
- [59] K. Xu, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303-4418.
- [60] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A93-A96.
- [61] R.A. Huggins, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 13-19.
- [62] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A306-A309.
- [63] W.J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, R.A. Huggins, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 237-242.
- [64] B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 816-819.
- [65] S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A158-A163.
- [66] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) A137-A140.
- [67] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, 7 (2012) 414-429.
- [68] M. Winter, *Z. Phys. Chem.*, 223 (2009) 1395.
- [69] C.C. Nguyen, S.-W. Song, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3026-3033.
- [70] L.C. Baggetto, R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5937-5941.

- [71] C.J. Wen, R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 271-278.
- [72] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 30 (2009) 118.
- [73] J. Li, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A156-A161.
- [74] J. Danet, T. Brousse, K. Rasim, D. Guyomard, P. Moreau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 220-226.
- [75] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J.-F. Colin, S. Jouanneau Si Larbi, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4956-4965.
- [76] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9239.
- [77] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 503-512.
- [78] L.Y. Beaulieu, S.D. Beattie, T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A419-A424.
- [79] X.H. Liu, J.Y. Huang, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3844-3860.
- [80] X.H. Liu, Y. Liu, A. Kushima, S. Zhang, T. Zhu, J. Li, J.Y. Huang, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 722-741.
- [81] K. Karki, E. Epstein, J.-H. Cho, Z. Jia, T. Li, S.T. Picraux, C. Wang, J. Cumings, *Nano Lett.*, 12 (2012) 1392-1397.
- [82] M.T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 6034-6041.
- [83] X.H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L.Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W.T. Liang, J.W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J.P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S.X. Mao, Z.Z. Ye, S. Zhang, J.Y. Huang, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3312-3318.
- [84] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, *ACS Nano*, 6 (2012) 1522-1531.
- [85] S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, Y. Cui, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3034-3039.
- [86] J.L. Goldman, B.R. Long, A.A. Gewirth, R.G. Nuzzo, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 2412-2422.
- [87] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1003-1039.
- [88] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S. Zhong, S.X. Dou, H.K. Liu, *J. Power Sources*, 88 (2000) 278-281.
- [89] I.-S. Kim, P.N. Kumta, G.E. Blomgren, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000) 493-496.
- [90] Z.P. Guo, Z.W. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Power Sources*, 146 (2005) 190-194.
- [91] A. Netz, R.A. Huggins, W. Weppner, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 95-100.
- [92] S.-M. Hwang, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-M. Lee, S.-J. Lee, H.-K. Baik, J.-Y. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) A97-A100.
- [93] J. Wolfenstine, *J. Power Sources*, 124 (2003) 241-245.
- [94] Y. Liu, Y. He, R. Ma, M. Gao, H. Pan, *Electrochem. Commun.*, 25 (2012) 15-18.
- [95] I.-s. Kim, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, *J. Power Sources*, 130 (2004) 275-280.
- [96] W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, *J. Power Sources*, 140 (2005) 139-144.
- [97] J.R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 56-72.
- [98] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 877-885.
- [99] K.T. Lee, J. Cho, *Nano Today*, 6 (2011) 28-41.
- [100] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 366-377.
- [101] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, *J. Power Sources*, 136 (2004) 303-306.
- [102] T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, *J. Power Sources*, 129 (2004) 96-100.
- [103] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A194-A197.

- [104] T. Takamura, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, K. Tamura, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1401-1404.
- [105] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A198-A201.
- [106] K.-Q. Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu, S.-T. Lee, *Nano Today*, 8 (2013) 75-97.
- [107] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008) 31-35.
- [108] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.*, 9 (2009) 3370-3374.
- [109] A. Vlad, A.L.M. Reddy, A. Ajayan, N. Singh, J.-F.o. Gohy, S. Melinte, P.M. Ajayan, *PNAS*, 109 (2012) 15168-15173.
- [110] 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, *Nat. Nanotechnol.*, 7 (2012) 310-315.
- [111] L.-F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H. Peng, Y. Cui, *Nano Lett.*, 9 (2008) 491-495.
- [112] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pèrès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 1765-1774.
- [113] Y.-X. Wang, h.-L. Chou, J.H. Kim, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Electrochim. Acta*, 93 (2013) 213-221.
- [114] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 353.
- [115] M. Alias, O. Crosnier, I. Sandu, G. Jestin, A. Papadimopoulos, F. Le Cras, D.M. Schleich, T. Brousse, *J. Power Sources*, 174 (2007) 900-904.
- [116] R. Demir Cakan, M.-M. Titirici, M. Antonietti, G. Cui, J. Maier, Y.-S. Hu, *Chem. Commun.*, 32 (2008) 3759-3761.
- [117] Y.S. Yoon, S.H. Jee, S.H. Lee, S.C. Nam, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 553-558.
- [118] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 120 (2008) 10305-10308.
- [119] J. Cho, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 4009-4014.
- [120] M. Thakur, S.L. Sinsabaugh, M.J. Isaacson, M.S. Wong, S.L. Biswal, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 795.
- [121] B.M. Bang, J.-I. Lee, H. Kim, J. Cho, S. Park, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 878-883.
- [122] J. Zhu, C. Gladden, N. Liu, Y. Cui, X. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2012) 440-443.
- [123] I. Sandu, P. Moreau, D. Guyomard, T. Brousse, L. Roué, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1297-1303.
- [124] Lestriez, *C. R. Chim.*, 13 (2010) 1341-1350.
- [125] L. Madec, Thèse de l'Université de Nantes, (2012).
- [126] S. Brown, Thèse du KTH School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, Suède, (2008).
- [127] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 547-549.
- [128] Z. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1073-A1078.
- [129] Z. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 919-923.
- [130] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2801-2806.
- [131] J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A17-A20.
- [132] N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wohrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) A76-A80.
- [133] J.S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 1229-1241.
- [134] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) A215-A218.

- [135] M. Cerbelaud, B. Lestriez, D. Guyomard, A. Videcoq, R. Ferrando, *Langmuir*, 28 (2012) 10713-10724.
- [136] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A103-A108.
- [137] J. Danet, Thèse de l'Université de Nantes, (2011).
- [138] J.S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A750-A759.
- [139] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 3004-3010.
- [140] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 1380-1389.
- [141] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K.T. Lee, N.-S. Choi, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 8762-8767.
- [142] M. Murase, N. Yabuuchi, Z.-J. Han, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, *ChemSusChem*, 5 (2012) 2307-2311.
- [143] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science*, 334 (2011) 75-79.
- [144] S. Xun, X. Song, L. Wang, M.E. Grass, Z. Liu, V.S. Battaglia, G. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1260-A1266.
- [145] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1107-1115.
- [146] B. Guo, J. Shu, Z. Wang, H. Yang, L. Shi, Y. Liu, L. Chen, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1876-1878.
- [147] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A1112-A1117.
- [148] Q. Sun, B. Zhang, Z.-W. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 3774-3779.
- [149] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *J. Power Sources*, 220 (2012) 180-184.
- [150] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6201-6208.
- [151] D. Aurbach, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 497-503.
- [152] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 405-416.
- [153] Y.-C. Yen, S.-C. Chao, H.-C. Wu, N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A95-A102.
- [154] N.-S. Choi, K.H. Yew, K.Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, *J. Power Sources*, 161 (2006) 1254-1259.
- [155] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 394-404.
- [156] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, 28 (2012) 965-976.
- [157] V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofar, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, 28 (2012) 6175-6184.
- [158] Y.-M. Lin, K.C. Klavetter, P.R. Abel, N.C. Davy, J.L. Snider, A. Heller, C.B. Mullins, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 7268-7270.
- [159] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A798-A801.
- [160] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Solid State Ionics*, 215 (2012) 36-44.
- [161] M.-Q. Li, M.-Z. Qu, X.-Y. He, Z.-L. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A294-A298.
- [162] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, *J. Power Sources*, 174 (2007) 538-543.
- [163] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, V.P. Phan, L. Martin, H. Martinez, *J. Power Sources*, 206 (2012) 245-252.

[164] N. Delpuech, N. Dupré, D. Mazouzi, J. Gaubicher, P. Moreau, J.S. Bridel, D. Guyomard, B. Lestriez, *Electrochem. Commun.*, 33 (2013) 72-75.

[165] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinsky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A1440-A1445.

[166] K. Fridman, R. Sharabi, R. Elazari, G. Gershinsky, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, J. Lampert, *Electrochem. Commun.*, 33 (2013) 31-34.

Chapitre 2

L'EELS, outil de compréhension à l'échelle nanométrique des électrodes de silicium



Ce deuxième chapitre est consacré à la caractérisation d'électrodes à base de Si par la méthode de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (ou EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy). Les principes théoriques de l'EELS ainsi que les aspects pratiques seront abordés (partie I), avant de détailler les résultats de caractérisation obtenus à différentes étapes du cyclage d'électrodes composites à base de Si (partie II).

I. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée à la microscopie électronique en transmission

Le but de cette partie est d'exposer brièvement le principe de l'EELS et de la Microscopie Electronique en Transmission (MET) (I.1), l'instrumentation et la formation des spectres (I.2), ainsi que leur traitement mathématique (I.3). La pertinence de cette technique dans le domaine des accumulateurs ainsi que les précautions relatives à l'étude d'électrodes seront finalement présentées (I.4).

I.1. Principe de l'EELS

I.1.1. Interactions électrons/matière

Lors du passage d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon, les électrons du faisceau subissent plusieurs interactions avec les atomes du matériau et génèrent différents rayonnements, tels que les rayons X, les électrons secondaires et les électrons Auger (Figure II.1). Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, ce sont les électrons transmis et les électrons diffusés élastiquement, c'est-à-dire sans perte d'énergie, qui sont utilisés pour réaliser les images.

De son côté, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons mesure les pertes d'énergie d'électrons du faisceau ayant interagi avec les électrons de l'échantillon de manière inélastique (Figure II.1). L'énergie perdue par l'électron lors de cette interaction correspond aux interactions successives avec les électrons de cœur et de valence du matériau. Les pertes d'énergie observées forment la signature des éléments présents dans le matériau, la perte d'énergie étant caractéristique de l'atome ayant interagi. L'EELS permet alors de déterminer la composition chimique du matériau, mais également

d'identifier les types de liaison, les propriétés de surface et le degré d'oxydation des éléments détectés.

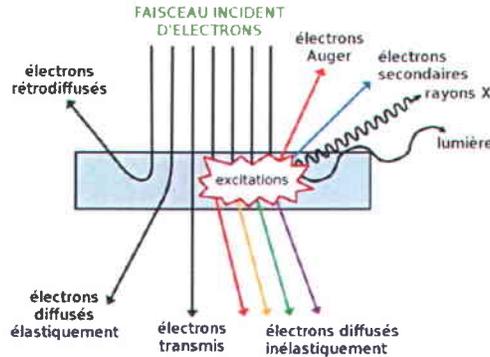


Figure II.1. Schéma des différentes interactions électrons/matière [1]. Ce sont les électrons diffusés inélastiquement qui sont utilisés en spectroscopie EELS.

1.1.2. Description générale d'un spectre EELS

Un spectre typique de perte d'énergie est présenté sur la figure II.2. Il représente l'évolution du nombre d'électrons détectés, correspondant à l'intensité, en fonction de l'énergie perdue. Un spectre EELS est divisé en trois régions, correspondant aux différents phénomènes résultant des interactions élastiques et inélastiques entre le faisceau d'électrons et le matériau.

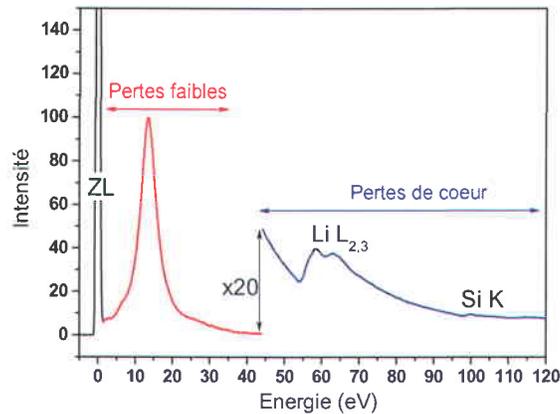


Figure II.2. Spectre de perte d'énergie indiquant les positions du ZL, des pertes faibles et des pertes de coeur. Les seuils du lithium et du silicium sont donnés à titre d'exemple.

La première zone du spectre contient un pic très intense noté « ZL » (pour Zero-Loss). Ce pic provient de la détection des électrons ayant traversé l'échantillon sans perte d'énergie. Les deux autres régions du spectre sont séparées en fonction de leur gamme d'énergie : la zone des pertes faibles (de 0 à 50 eV) (I.1.2) et la zone des pertes de cœur (>50 eV), de plus faible intensité (I.1.3). Ce sont ces deux dernières zones qui présentent un intérêt en perte d'énergie des électrons. Nous allons voir qu'elles résultent de phénomènes différents et permettent d'obtenir des informations diverses sur le matériau.

I.1.3. Les pertes faibles

Les pertes dans la gamme d'énergie inférieure à 50 eV résultent d'interactions entre les électrons incidents et les électrons de valence du matériau. Ces interactions donnent lieu soit à des plasmons, des pertes multiples ou des transitions inter/intra-bandes issues d'excitations de la bande de valence à la bande de conduction.

Deux types de plasmons peuvent être constatés sur un spectre EELS : les plasmons de volume et les plasmons de surface. Les plasmons de volume sont des oscillations collectives des électrons libres ou de valence du matériau. Lors du passage du faisceau d'électrons incident, les électrons de l'échantillon vont répondre de façon oscillatoire et former un plasmon. L'énergie du plasmon de volume (E_p) est directement reliée à la fréquence de résonance angulaire de l'oscillation (ω_p) par la relation [2]:

$$[\text{II-1}] \quad E_p = \frac{\hbar}{2\pi} \omega_p$$

Les plasmons de surface ou d'interface sont quant à eux générés par l'oscillation d'électrons en surface de l'échantillon ou à l'interface entre deux constituants. En envisageant le cas simple d'une interface métal/vide où la constante d'amortissement du métal tend vers 0, la position du plasmon de surface (E_s) peut être déterminée à partir de la position du plasmon de volume par la relation suivante [3]:

$$[\text{II-2}] \quad E_s = \frac{E_p}{\sqrt{2}}$$

Enfin, si la zone de l'échantillon analysée n'est pas assez fine, il existe une probabilité de pertes multiples, c'est-à-dire qu'un même électron puisse exciter deux ou

plusieurs plasmons lors de la traversée du matériau. La probabilité P_n d'excitation de n plasmons est décrite par la statistique de Poisson (équation II-3), où t correspond à l'épaisseur et λ au libre parcours moyen [3].

$$[II-3] \quad P_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda} \right)^n \exp\left(-\frac{t}{\lambda} \right)$$

La figure II.3 illustre ce phénomène des pertes multiples sur un spectre de pertes faibles du silicium.

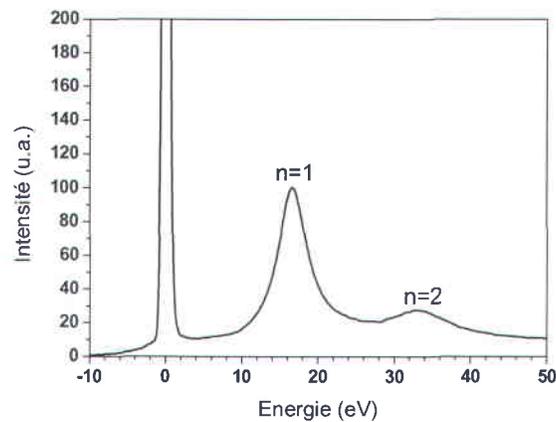


Figure II.3. Spectre d'un échantillon de silicium présentant une diffusion double.

1.1.4. Les pertes de cœur

Au-delà de 50 eV se trouvent des signaux de pertes d'énergie beaucoup plus faibles en intensité, reliés à des interactions avec les électrons de cœur du matériau. Le passage des électrons du faisceau provoque l'excitation des électrons de cœur du matériau et entraîne l'apparition de seuils d'ionisation sur le spectre. Sachant que chaque couche électronique de chaque élément possède sa propre énergie, la perte d'énergie observée constitue l'empreinte digitale de l'élément traversé. Afin de rappeler l'état de cœur de l'électron, chaque seuil porte une lettre (K, L, M...) se référant au niveau électronique à partir duquel l'électron a été ionisé (les lettres K, L, M correspondent au nombre quantique principal).

La figure II.4 donne un exemple de pertes de cœur obtenues pour le seuil d'ionisation K de l'élément lithium sur du fluorure de lithium (LiF) et du lithium métallique. La variation du degré d'oxydation du lithium entre le Li métal et LiF entraîne

un décalage du seuil du Li et une modification de la forme du seuil. Les pertes de cœur sont par conséquent un moyen puissant pour déterminer le degré d'oxydation et la nature des composés présents.

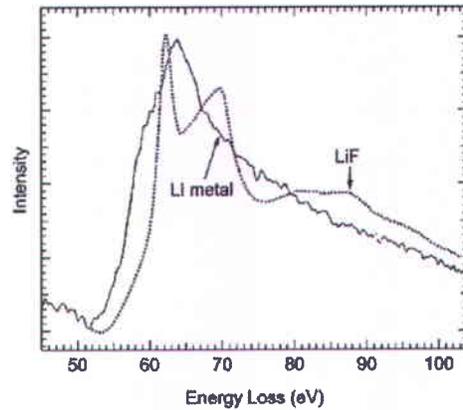


Figure II.4. Spectres de pertes de cœur au seuil Li-K pour le lithium métal et LiF [4].

I.2. Instrumentation et acquisition de spectres

I.2.1. Le microscope

Les principales raisons du développement de la microscopie électronique en transmission sont sa grande résolution dans l'espace réel, la possibilité de faire des images du réseau réciproque (diffraction) et les fortes interactions électron/matière qui permettent de coupler les études morphologiques à des analyses de composition chimique.

Le microscope électronique en transmission fonctionne comme un microscope optique, le rôle des électrons étant similaire à celui des photons. L'utilisation des électrons comme source de rayonnement permet d'obtenir une plus grande résolution grâce à leur faible longueur d'onde. Le principe de formation des images dans un microscope électronique en transmission est le suivant (Figure II.5): le faisceau produit par le canon à électrons rencontre les lentilles condenseurs avant même d'interagir avec l'échantillon. Celles-ci permettent de régler la taille et l'angle d'incidence de la source d'électrons. Un diaphragme condenseur couplé à cette lentille sélectionne une partie des électrons. Après passage au sein de ces lentilles, le faisceau traverse l'échantillon puis le diaphragme objectif qui limite l'angle de collection des électrons. Une première image est ensuite

produite par la lentille objectif, élément dont va dépendre la résolution de l'image. Après le passage via la lentille objectif, la lentille intermédiaire forme soit une deuxième image, si son plan objet est le même que le plan image de la lentille objectif, soit une image du cliché de diffraction, si son plan objet est le même que le plan focal de la lentille objectif. C'est dans le plan image qu'un diaphragme de sélection d'aire peut être inséré pour sélectionner une partie des électrons formant le cliché de diffraction. Finalement, les lentilles projectrices agrandissent l'image ou le cliché de diffraction formé et les projettent sur une caméra CCD.

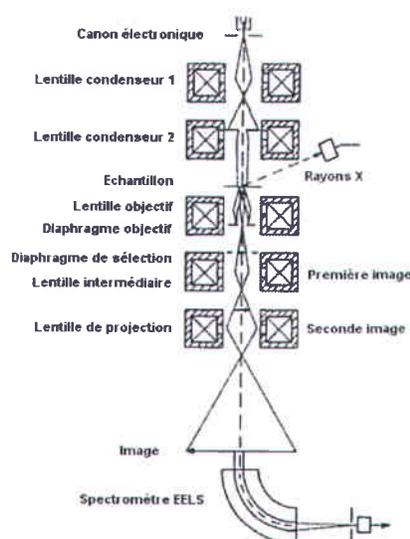


Figure II.5. Schéma de l'intérieur d'une colonne de microscope électronique en transmission [5].

Le microscope utilisé pour réaliser les images et les analyses lors de cette thèse est un microscope Hitachi HF 2000-FEG équipé d'un canon à effet de champ comme source d'électrons, et d'une caméra CCD comme système de détection. Les tensions utilisables dans ce microscope sont 100 et 200 kV et la résolution atteinte est de 2-3 Å.

1.2.2. Le spectromètre

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres lors de cette thèse est un spectromètre GATAN PEELS 666 (Figure II.6) placé sous la colonne du microscope (Figure II.4). Le spectromètre est principalement composé d'un prisme magnétique, de quatre lentilles quadrupolaires (Q_1 à Q_4), d'un cristal de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et d'une caméra CCD. La combinaison entre l'électronique offerte par le DigiPEELS et le couplage

optique entre le YAG et la caméra CCD nous permet d'obtenir des spectres de très bonne qualité. En effet, la détection était auparavant réalisée par un réseau de photodiodes, présentant un faible rendement et induisant du bruit sur les spectres. Le remplacement des photodiodes par une caméra CCD (M. Tencé [6]) a permis d'améliorer grandement le temps d'acquisition et le profil des spectres, notamment au niveau des pieds de pics, ainsi que le rapport signal sur bruit, conduisant au final à des spectres très bien résolus.

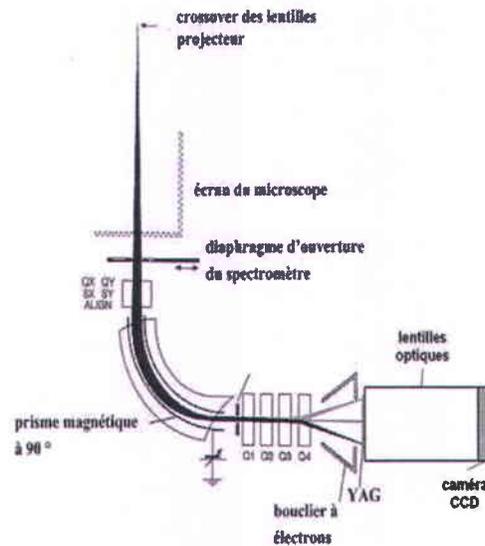


Figure II.6. Schéma du spectromètre GATAN PEELS 666 modifié [7].

1.2.3. Obtention de l'image du spectre brut

Le principe de détection en spectroscopie de perte d'énergie est le suivant : les électrons issus des lentilles projectrices du microscope (Figure II.5) passent par le diaphragme d'ouverture du spectromètre et sont focalisés par les lentilles Q_x , Q_y , S_x et S_y dans le prisme magnétique (Figure II.6). Dans ce prisme, les électrons subissent un champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire. Cette trajectoire est modifiée en fonction de la vitesse, c'est-à-dire de l'énergie des électrons. Les électrons sont alors séparés selon leur énergie à la sortie du prisme. Par la suite, cette dispersion en énergie est augmentée par les lentilles Q_1 à Q_4 . Les électrons sont projetés sur le cristal de YAG, qui convertit les électrons en photons (par excitation puis désexcitation radiative de ses atomes). Pour finir, les photons sont projetés en fonction de leur énergie sur la caméra CCD et l'image du spectre brut de perte d'énergie est enregistrée sur l'ordinateur. Les paramètres

d'acquisition des spectres (temps d'acquisition, nombre d'acquisitions, énergie...) sont gérés à l'aide d'un script (M. Tencé [6]) sur Digital Micrograph [8].

Notons que les spectres de perte d'énergie ne sont quasiment jamais enregistrés sur la totalité de la gamme d'énergie. Le spectre est décomposé en plusieurs zones d'énergie correspondant généralement aux plasmons et aux seuils des éléments étudiés. Par exemple, dans le cas d'une électrode composite de silicium, les seuils du silicium, du carbone et les plasmons sont enregistrés séparément avec des paramètres d'acquisition différents pour permettre d'obtenir la meilleure résolution possible sur les spectres.

I.3. Méthodes de traitement des spectres

Les spectres de pertes d'énergie des électrons sont la superposition de plusieurs signatures, notamment celles des plasmons et des pertes de cœur. Pour s'affranchir de tout paramètre d'appareillage et d'acquisition, il est nécessaire d'effectuer plusieurs traitements sur les zones des pertes proches (I.3.3) et des pertes de cœur (I.3.4). Toutes les étapes de déconvolution décrites ci-dessous ont été réalisées à l'aide du programme PEELS [9].

I.3.1. Corrections préalables sur l'image du spectre brut

Avant tout traitement mathématique, deux étapes de correction doivent être menées afin d'extraire le spectre brut de l'image enregistrée par la caméra CCD.

La première correction appliquée sur l'image du spectre brut est l'élimination du fond continu. Lors de l'acquisition des spectres, un signal rémanent peut subsister sur la caméra CCD. Afin d'éliminer ce signal, une image du fond noir est enregistrée dans les mêmes conditions d'acquisition que l'image du spectre brut sans exposer la caméra CCD. Le fond noir est ensuite soustrait de l'image du spectre brut pour éliminer le signal rémanent.

La deuxième correction concerne le cristal de YAG assurant la conversion des électrons en photons. Celui-ci étant isolant, il se charge sous le faisceau d'électrons et peut ainsi générer une réponse non homogène. Il convient alors, avant toute manipulation, de l'illuminer quelques minutes de manière homogène et d'enregistrer ainsi le gain de

l'appareil. L'image du spectre brut est par la suite divisée par ce gain après soustraction du fond noir dans le but de s'affranchir des irrégularités de ce type d'appareillage.

À la suite de ces deux corrections, le profil du spectre brut peut alors être extrait de l'image sur le logiciel Digital Micrograph [8].

1.3.2. Déconvolution par le Zero-Loss

Un spectre de perte d'énergie correspond tout premièrement à la convolution entre le spectre de la zone analysée et la fonction de résolution de l'appareil. Cette fonction de résolution expérimentale est obtenue en enregistrant un Zero-Loss (ZL) sans échantillon. Cependant, effectuer la déconvolution par ce seul Zero-Loss entraîne une nette augmentation du bruit sur le signal. Pour pallier à cet effet, une fonction de reconvolution de type gaussienne, avec une largeur à mi-hauteur correspondant à celle du Zero-Loss, est appliquée sur le spectre expérimental. Le spectre déconvolué est alors obtenu par l'équation [3] :

$$[II-4] \quad P(E) = F^{-1} \left[\frac{g(\nu) \times j(\nu)}{r(\nu)} \right]$$

où $P(E)$ est le spectre déconvolué, $g(\nu)$ la transformée de Fourier du spectre expérimental, $j(\nu)$ la transformée de Fourier de la fonction gaussienne, $r(\nu)$ la transformée de la fonction de résolution et F^{-1} une fonction de transformée de Fourier inverse.

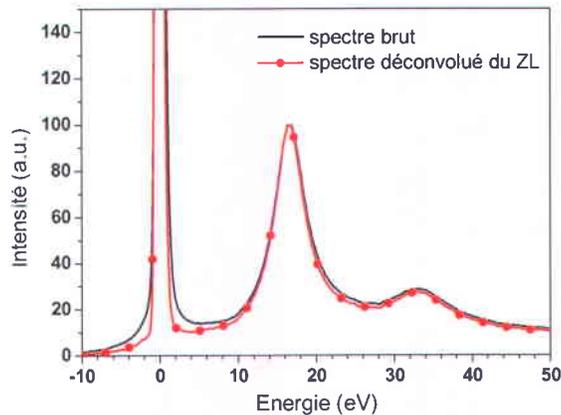


Figure II.7. Spectre de pertes faibles d'un même échantillon avant et après déconvolution du ZL par la méthode Fourier-ratio.

Les spectres de pertes de cœur et de pertes faibles ont tous été déconvolués du ZL par cette méthode appelée « Fourier-ratio ». Un exemple de l'effet de cette déconvolution sur un spectre de pertes faibles est donné sur la figure II.7.

1.3.3. Traitement des pertes faibles

Lors du passage du faisceau à travers l'échantillon, l'électron transmis peut subir non pas une mais plusieurs interactions successives, élastiques ou inélastiques. Pour s'affranchir de ces phénomènes qui modifient l'intensité des pics de plasmons, la méthode de déconvolution « Fourier-log » peut être appliquée. Cette méthode supprime de l'ensemble du spectre les effets des diffusions multiples (Figure II.3). Pour cela, le spectre est vu comme la somme de composantes de diffusion, comprenant le pic sans perte (ZL), le spectre de diffusion simple (premier plasmon), le spectre de diffusion double, et ainsi de suite. Sachant que les diffusions multiples suivent une statistique de Poisson, il a été montré que la transformée de Fourier de l'ensemble du spectre s'écrit [3] :

$$[\text{II-5}] \quad s_1(\nu) = I_o \ln \left[\frac{j(\nu)}{I_o} \right]$$

où $s_1(\nu)$ est la transformée de la diffusion simple, $j(\nu)$ la transformée de Fourier du spectre enregistré, et I_o l'intensité du pic sans perte. Un développement limité du logarithme permet de recueillir le spectre final. En réalité, le programme PEELS utilise la méthode de Stephens, dérivée de cette méthode « Fourier-log ». Celle-ci limite le développement limité à quelques termes et utilise une loi de puissance inverse qui permet de limiter le bruit lors de la déconvolution. Pour les spectres traités lors de cette thèse, le développement a été limité à cinq termes. La figure II.8 illustre l'élimination des pertes multiples par cette méthode.

Pour plus de détails sur la déconvolution Fourier-log nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage de R.F. Egerton [3] ou les thèses de J. Danet [10] et de A. P. Stephens [11].

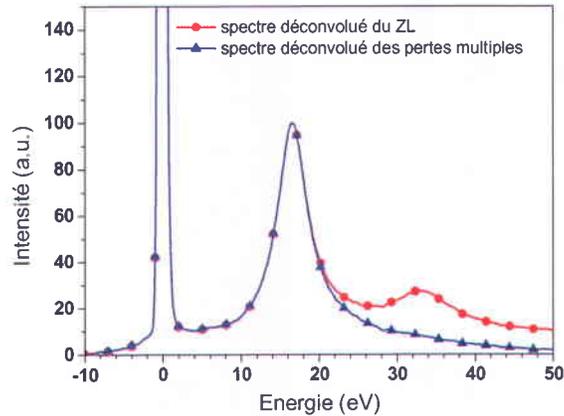


Figure II.8. Spectre de pertes faibles avant et après déconvolution des pertes multiples par la méthode Fourier-log.

1.3.4. Traitement des pertes de cœur

Dans le cas des pertes de cœur, les spectres comprennent là également les signatures d'interactions multiples avec le matériau. Ces phénomènes sont plus particulièrement dus à l'interaction d'un électron du faisceau avec au moins un plasmon et un électron de cœur. Pour éliminer le signal qui en résulte, le spectre est déconvolué en utilisant la méthode « Fourier-ratio ». Cependant, avant d'effectuer cette déconvolution, il est nécessaire de soustraire au spectre le fond continu. Ce fond continu peut provenir de plusieurs phénomènes que sont : les précédents seuils, la diffusion multiple, les plasmons et le bruit en général. Ce fond continu est donc complexe et très difficile à modéliser. La méthode classique consiste à modéliser le fond continu par une loi puissance $A.E^r$ où A et r sont des constantes et E l'énergie. Néanmoins, l'utilisation de cette loi puissance n'est pas toujours satisfaisante et génère parfois des résultats aberrants. Dans cette thèse, la majeure partie des fonds continus ont été modélisés par une loi puissance. Pour la déconvolution de certains spectres au seuil du Li (II.2.4 et II.3), une autre méthode de modélisation du fond continu, décrite en annexe 1, a été appliquée.

Après soustraction du fond continu, la méthode dite « Fourier-ratio » est appliquée pour déconvoluer le spectre des signaux émanant des pertes faibles. Cette technique sépare le spectre en deux régions : la zone des pertes faibles contenant le ZL et la zone des pertes de cœur. Ce procédé fait l'approximation que le spectre expérimental des pertes de

cœur correspond au spectre idéal de diffusion simple recherché, convolué par le spectre des pertes faibles. Ceci se traduit par l'équation [3]:

$$[\text{II-6}] \quad J_k(E) = \frac{K^l(E) * J_l(E)}{I_0}$$

où $J_k(E)$ est le spectre expérimental des pertes de cœur, $K^l(E)$ le spectre des pertes de cœur sans diffusion multiple et $J_l(E)$ le spectre des pertes faibles. Le signal des pertes de cœur peut donc être obtenu en divisant la transformée de Fourier du spectre initial par la transformée de Fourier du spectre des pertes faibles, d'où le nom de « Fourier-ratio ». Le spectre de cœur où la diffusion par les plasmons a été retirée est ensuite obtenu par transformée de Fourier inverse.

I.4. Application de l'EELS aux électrodes d'accumulateurs

I.4.1. Les apports de l'EELS dans le domaine des accumulateurs

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée au MET est une méthode puissante de caractérisation des matériaux à l'échelle nanométrique. Dans le domaine des électrodes positives d'accumulateurs au Li, l'EELS et le MET ont conduit à de nombreuses avancées, notamment sur la variation du degré d'oxydation des composés [12-14], les changements structuraux en surface [15], et plus particulièrement dans l'élucidation des mécanismes d'insertion du lithium dans le composé LiFePO_4 [16-18].

Dans le cas d'électrodes négatives, les études EELS se font plus rares. Il convient tout de même de citer les travaux de Hightower *et al.* sur la structure électronique du lithium lors de son insertion dans le graphite [4], ainsi que les travaux de Mauchamp *et al.* sur l'identification des sites d'insertion du Li dans les composés LiTiP_4 [19]. L'apport de l'EELS et de la microscopie électronique en transmission dans l'étude d'électrodes à base de Si, notamment à travers les travaux de J. Danet [20] a déjà été évoqué dans le premier chapitre.

Finalement, seuls quelques exemples de caractérisation EELS de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) sur des électrodes en graphite [21, 22] ou sur des positives [14, 23,

24] existent. Un exemple d'observation de la SEI par MET/EELS sur une électrode en graphite publié par Wang *et al.* [22] est donné en figure II.9.

Les analyses EELS couplée au MET peuvent être très pertinentes mais sont difficiles à entreprendre dans le domaine des accumulateurs au lithium, du fait de la complexité et de la réactivité des matériaux. Comme nous allons le voir plus loin, de nombreuses précautions doivent être prises dans l'analyse des échantillons.

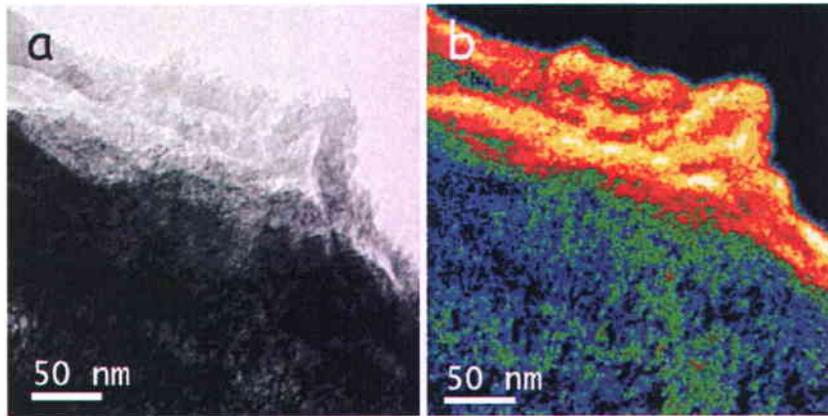


Figure II.9. a) Image MET de la couche SEI sur un échantillon d'électrode LiC_6 en fin de lithiation et b) cartographie de la concentration en Li associée [22].

1.4.2. Précautions relatives à l'analyse d'électrodes d'accumulateurs

L'utilisation des électrons dans les techniques du MET et de l'EELS n'est pas sans conséquence sur la caractérisation de matériaux pour accumulateurs au lithium. Quelques précautions sont à prendre afin de préserver du mieux possible l'intégrité des échantillons lors des analyses.

Les électrodes composites étudiées lors de cette thèse sont extrêmement sensibles au faisceau d'électrons et peuvent se dégrader très rapidement lors des expérimentations. En effet, des déplacements d'atomes au sein du matériau peuvent être induits par le passage du faisceau d'électrons incident [25, 26]. Le lithium étant un élément très léger, l'énergie nécessaire pour effectuer ces déplacements est très vite atteinte (Figure II.10).

Mais le lithium n'est pas le seul élément sensible dans les électrodes d'accumulateurs. Les électrodes composites peuvent contenir des polymères avant cyclage, et des produits organiques provenant de la dégradation de l'électrolyte après cyclage. Ces produits se dégradent très rapidement sous le faisceau par des effets de

radiolyse [27]. Dans ces deux cas, les effets des radiations ne peuvent être totalement annihilés, mais peuvent tout de même être minimisés en: (i) limitant la dose d'irradiation [27] (en se plaçant par exemple au dernier moment sur la zone à analyser), (ii) en choisissant la taille de sonde la plus grande possible et (iii) en diminuant le temps d'exposition au faisceau. De même, il est communément admis que les effets des radiations peuvent être limités en diminuant la tension d'accélération du microscope. Cependant, Wang *et al.* ont depuis peu démontré par calcul que cette croyance collective ne s'appliquait pas aux composés lithiés [22]. Les auteurs affirment qu'une tension d'accélération de 300 kV est mieux adaptée à l'étude d'électrodes LiC_6 par exemple, l'énergie de déplacement des atomes de Li étant plus forte pour des tensions d'accélération basses. Par conséquent, l'utilisation d'une faible ou d'une haute tension d'accélération pour l'étude d'électrodes lithiées apparaît désormais discutable et doit être mise à l'épreuve de l'expérience.

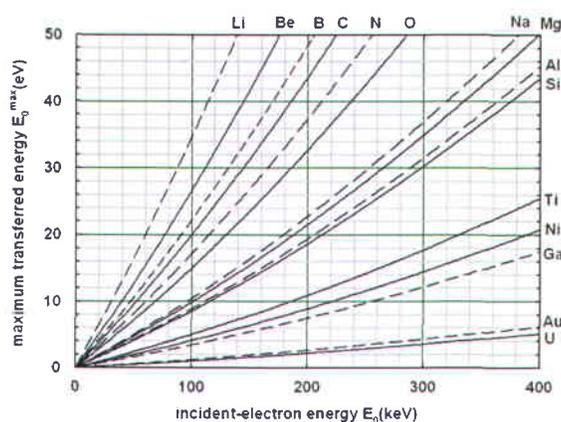


Figure II.10. Energie maximale E_{max} transférée par diffusion élastique avec un angle de 180° pour différents éléments en fonction de l'énergie des électrons incidents E_0 [25].

Dans le cas de la dégradation des polymères, l'abaissement de la température à celle de l'azote liquide lors des analyses (environ -175°C) permet également de limiter la sensibilité au faisceau d'électrons. Un exemple sur des films de paraffine montre que la dose d'irradiation supportée par l'échantillon peut être triplée lorsque la température est abaissée à 100 K [28].

Finalement, l'étude d'électrodes de cellules cyclées pose le problème de la réactivité des échantillons avec l'air causée par la présence de lithium dans l'électrode. Il apparaît essentiel d'éviter tout contact avec l'air lors du transfert des échantillons de la

boîte à gants au microscope. La méthode appliquée dans cette thèse pour empêcher la dégradation des électrodes est décrite dans la partie concernant la préparation des échantillons au II.1.2.

Après avoir évoqué les aspects théoriques de l'EELS, nous allons considérer les résultats de son application dans l'étude d'électrodes à base de Si.

II. Caractérisation MET/EELS d'électrodes à base de Si : de leur « début de vie en cyclage » à leur « fin de vie »

Le couplage MET/EELS a été choisi pour caractériser à l'échelle nanométrique nos électrodes composites à base de silicium. L'utilisation de l'EELS *ex situ* couplée au microscope permet de visualiser avant (II.2), pendant (II.3) et après cyclage (II.4) la répartition des composants, les interactions matière active/additifs, les changements de phases ainsi que la formation de composés de dégradation de l'électrolyte (SEI). Ces caractérisations à l'échelle nanométrique ont pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes observés à plus grande échelle en électrochimie et d'en déduire les facteurs influençant les performances électrochimiques des électrodes.

II.1. Considérations expérimentales

II.1.1. Préparation des électrodes composites- Conditions de cyclage

Lors de cette thèse, nous avons choisi d'étudier des électrodes composites à base de silicium nanométrique démontrant de bonnes performances électrochimiques et dont la formulation a été développée au sein du laboratoire [29]. Par ailleurs, l'utilisation d'un silicium nanométrique permet une meilleure visualisation au microscope des interactions entre les composants en raison de la faible taille des particules.

Les électrodes composites analysées sont constituées, en pourcentage massique, de 80 % de silicium nanométrique (98 %, 50-100 nm, Alfa Aesar), 12 % de noir de carbone (super P, Timcal) et 8 % de carboxyméthylcellulose (CMC, DS=0.7, $M_w=90\ 000$, Aldrich). Au total, 200 mg du mélange de ces poudres est introduit avec 1 mL de solution tamponnée à pH 3 (acide citrique + hydroxyde de potassium) dans un creuset en nitrure de

silicium. Le broyage est effectué par trois billes dans un broyeur planétaire pendant 1 h à 500 tr min⁻¹. L'encre obtenue est déposée par enduction sur une feuille de cuivre de 25 µm, servant par la suite de collecteur de courant. Les films ainsi obtenus sont séchés à température ambiante pendant 12 h et sous vide à 100 °C pendant 2 h dans le but d'éliminer l'eau de l'électrode. L'acide citrique et le KOH ne s'évaporent pas lors du processus de séchage, ils contribuent à la masse finale de l'électrode. La composition finale (% massique) Si/C/CMC/(acide citrique+KOH) est alors de 67.3/10.2/6.7/15.8.

Des cellules Swagelok[®] (annexe 2) ont été utilisées pour réaliser les études électrochimiques en mode galvanostatique à 20 °C entre 0.005 V et 1 V (vs. Li/Li⁺). Les cellules ont été montées en configuration Li-métal dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les cellules sont composées de l'électrode de travail (ici l'électrode composite en Si), d'un séparateur en fibre de verre imbibé d'électrolyte et d'une électrode de lithium métal servant de contre-électrode et d'électrode de référence. L'électrolyte est composé d'un sel de lithium LiPF₆ (1 mol.L⁻¹) dissous dans un mélange carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) (1:1 en volume), noté LP30.

Deux modes de cyclage galvanostatique ont été employés :

- soit un cyclage sur toute la capacité du matériau, c'est-à-dire jusqu'à la formation de la phase Li₁₅Si₄ (Li_{3.75}Si) conduisant à une capacité théorique de 3579 mAh g⁻¹ de Si ;
- soit un cyclage à capacité de décharge limitée à 1200 mAh g⁻¹ de Si (Li_{1.25}Si) pour notamment limiter les effets de l'expansion volumique.

Les paramètres de cyclage utilisés pour les différents types d'étude de ce chapitre sont répertoriés dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Paramètres de cyclage pour les deux types d'étude de caractérisation MET/EELS réalisées lors de la thèse.

	Régime de lithiation	Régime de délithiation	Capacité théorique demandée (mAh g ⁻¹ de Si)
Etude de la 1 ^{ère} délithiation	3,75 Li insérés en 25 h	3,75 Li désinsérés en 100 h	3579
Autres études	1 Li inséré en 2 h	1 Li désinséré en 2 h	1200

I.1.2. Préparation des échantillons avant analyse

Pour chaque échantillon, des grilles de cuivre de 300 mesh recouvertes par une membrane de carbone amorphe trouée ont servi de support pour le matériau à analyser par MET/EELS. C'est la membrane carbonée qui permet l'accroche du matériau sur la grille.

Les échantillons de poudres de matériaux de base comme le silicium ou la CMC ont été préparés par simple dépôt de poudre sur la grille de cuivre. Dans le cas de films d'électrodes avant cyclage, une partie du composite a été décollée du collecteur de courant en cuivre et positionnée également sur une grille. L'analyse des électrodes avant cyclage a nécessité l'utilisation d'un porte-objet dit « à froid », qui permet de descendre la température de l'échantillon à -175 °C environ afin de limiter les effets des radiations sur le polymère CMC présent dans l'électrode composite (I.4.2).

Les électrodes après cyclage étant très réactives à l'air, une méthode de préparation et de transfert au microscope spécifique a été utilisée. Après cyclage, la cellule est démontée en boîte à gants et l'électrode composite est récupérée. Celle-ci est rincée avec du DMC (carbonate de diméthyle) afin d'éliminer l'électrolyte présent à la surface. L'électrode est ensuite grattée légèrement afin de récupérer la poudre du composite. La poudre est finalement dispersée dans du DMC dans un pilulier étanche et passée aux ultrasons quelques minutes afin d'obtenir une bonne dispersion. Après retour dans la boîte à gants, quelques gouttes de la suspension sont appliquées sur une grille de cuivre.

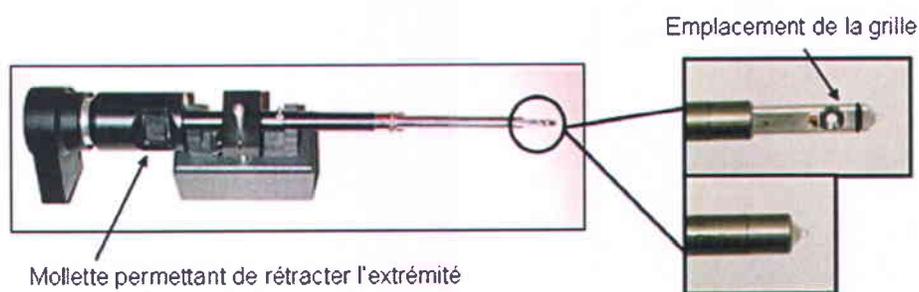


Figure II.11. Porte-objet de transfert des échantillons à l'abri de l'air. L'extrémité du porte-objet est rétractable et permet ainsi de protéger l'échantillon de l'air.

Le transfert de la grille vers le microscope se fait à l'aide d'un porte-objet de transfert (Figure II.11). La grille est placée dans le porte-objet à l'intérieur de la boîte à gants et la partie contenant la grille est rétractée. L'extrémité du porte-objet est alors

complètement hermétique. Finalement, le porte-objet est sorti de la boîte à gants et mis à dégazer dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-5}$ mbar) afin d'éliminer l'argon enfermé dans le porte-objet. Cette étape évite une trop grande entrée de gaz dans la colonne du microscope. La dernière étape consiste à insérer le porte-objet dans la colonne du microscope et à ressortir la partie rétractée.

Ce protocole nécessitant déjà l'utilisation d'un porte-objet particulier, l'observation des échantillons n'a pas pu être réalisée « à froid ». Afin d'empêcher tout de même la dégradation sous le faisceau de certains composants et de la CMC notamment, les échantillons ont subi, préalablement aux analyses, une « douche électronique » de quelques dizaines de minutes. Ces douches électroniques consistent à exposer, à très faible grandissement, une grande partie de la grille au faisceau pour « figer » le polymère et prévenir par la suite sa dégradation.

II.1.3. Paramètres d'acquisition

Les conditions d'enregistrement des spectres telles que la taille de sonde, les angles de convergence et de collection sont regroupées dans le tableau II-2. Les temps d'acquisition moyens des différentes zones et seuils étudiés dans ce chapitre sont également listés : la zone des pertes faibles (LL pour « Low Loss »), les seuils K du Li et du carbone et le seuil L du Si. Pour chaque analyse, la tension d'accélération du microscope a été fixée à 100 kV. La dispersion lors de chaque analyse était proche de 0,1 eV/pixel et la résolution en énergie d'environ 0,8 eV.

Tableau II-2. Paramètres d'acquisition des spectres pour les différents composés étudiés.

Echantillon	A froid	Transfert	Taille sonde (nm)	Temps d'acquisition (s)
Poudre Si	Non	Non	5-7	LL : 20 x 0,001s Si-L : 5 x 1 ou 2s
Electrode avant cyclage	Oui	Non	5-7	LL : 20 x 0,001s Si-L : 5 x 1 ou 2s C-K : 5 x 3 ou 6s
Electrode 1 ^{ère} délithiation	Non	Oui	50	LL : 5 x 0,001s
Electrode après cyclage	Non	Oui	5-7	LL : 20 x 0,001s Li-K : 10 x 0.5s Si-L : 5 x 1 ou 2s C-K : 5 x 3 ou 6s
CMC	Oui	Non	50-100	LL : 20 x 0,001s C-K : 5 x 6s
Li ₄ SiO ₄	Oui	Non	50-100	LL : 20 x 0,001s Li-K : 10 x 0.5s Si-L : 5 x 1 ou 2s
Li ₂ CO ₃	Oui	Non	50-100	LL : 20 x 0,001s Li-K : 10 x 0.5s C-K : 5 x 3 ou 6s

II.2. Spectres de référence sur les matériaux de base

Préalablement à l'observation et à l'analyse des électrodes avant et après cyclage (II.3 et II.4), il a été nécessaire d'élaborer des spectres de référence sur les constituants de base de nos électrodes composites.

II.2.1. Le silicium

Le silicium nanométrique utilisé dans nos électrodes composites est formé de particules cristallisées de forme sphérique plus ou moins soudées entre elles, allant de 30 à 200 nm (Figure II.12a). Au niveau de la signature en perte d'énergie, les pertes faibles du Si pur se caractérisent par l'apparition d'un pic de plasmon aux alentours de 17 eV (Figure II.12c, zones 2 et 3). La signature en perte de cœur au seuil L du Si est illustrée

par les spectres 2 et 3 de la figure II.12e. Les pertes de cœur du Si présentent un pic aux alentours de 101 eV et deux inflexions vers 108 et 112 eV.

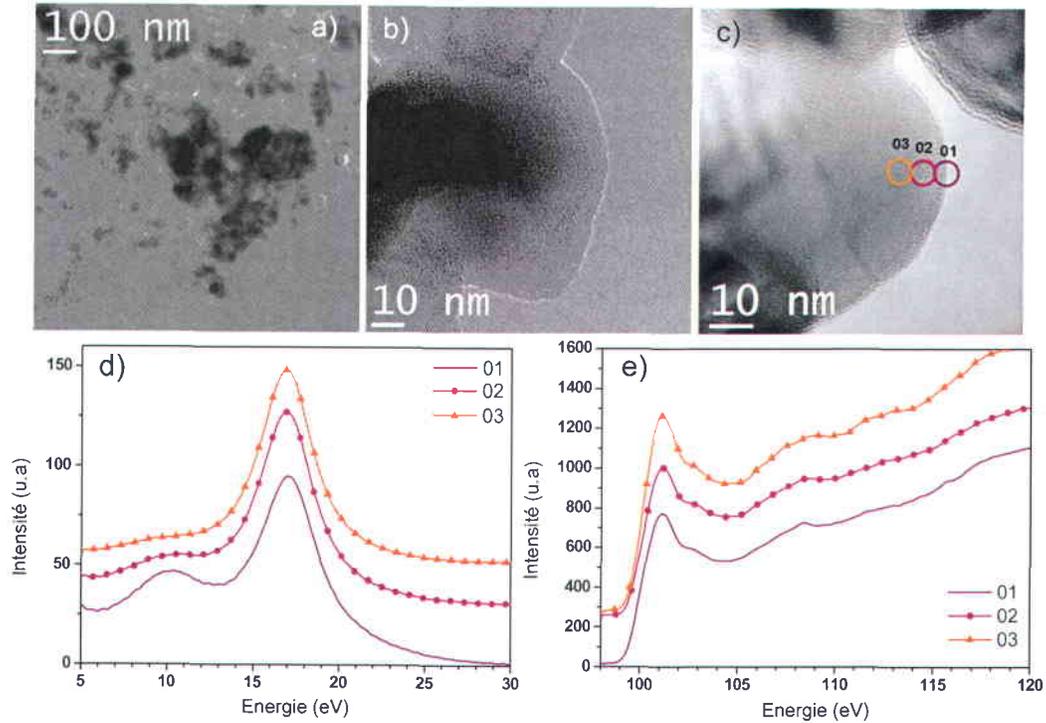


Figure II.12. a), b) et c) Images MET du silicium nanométrique utilisé dans nos électrodes composites. L'image (b) correspond au Si du premier lot et les images a) et c) à celui du deuxième lot. d) Spectres des pertes faibles et e) de perte de cœur du seuil du Si correspondant aux zones 1 à 3 de l'image c). Les valeurs des intensités des spectres sont décalées pour plus de clarté.

Il est important de noter que deux lots différents du silicium nanométrique ont été utilisés lors de cette thèse. Les figures II.12b et c exposent les images des particules de Si du premier et du deuxième lot respectivement. Dans le cas du premier lot, les particules de Si présentent une couche de SiO₂ de 3-4 nm en surface. A l'inverse, les analyses EELS (zone 1 de l'image II.12c) démontrent que le deuxième lot ne contient qu'une infime quantité de SiO₂ en surface. Les spectres de pertes faibles (Figure II.12d) et de pertes de cœur du seuil du Si (Figure II.12e) relatifs à la zone 1 se rapportent à du Si pur. Seule la présence d'une légère intensité vers 106-108 eV sur le spectre des pertes de cœur illustre la présence de SiO₂. Le pic de plasmon à 10 eV, très marqué sur les spectres de pertes faibles en surface du Si, pourrait être perçu comme étant un plasmon d'interface Si/SiO₂. Toutefois, ceci ne semble pas être le cas, sachant que la position du plasmon d'interface

Si/SiO₂ est logiquement à 8 eV. La position à environ 10 eV de ce pic laisse plutôt penser qu'il provient d'un plasmon de surface du Si. En effet, dans le cas idéal de sphères de silicium pur en interface avec le vide, la position du plasmon de surface peut être calculée de manière approximative de la façon suivante, en considérant le plasmon du Si à 17 eV:

$$E_s = \frac{E_p}{\sqrt{3}} = \frac{17}{\sqrt{3}} \approx 10 \text{ eV}$$

Ainsi il apparaît que le plasmon à 10 eV est un plasmon de surface du Si et ne correspond donc pas à une interface Si/SiO₂. La quantité de SiO₂ dans ces particules de Si est par conséquent extrêmement faible, aucune couche définie de SiO₂ n'existe en surface. Comme il a été décrit au premier chapitre, la couche d'oxydes en surface du Si joue un rôle clé dans le cyclage du Si. L'utilisation du Si nanométrique pauvrement oxydé dans certaines électrodes de ce chapitre explique les assez faibles performances atteintes en comparaison de celles de référence de Mazouzi *et al.* [29] sur un silicium plus oxydé.

II.2.2. Le carbone

Le carbone super P (Csp) est un carbone graphitique composé de particules de 20 à 50 nm (Figure II.13a). Le spectre des pertes faibles de ce carbone (insert Figure II.13b) présente un pic de plasmon à 25,6 eV. Le plasmon du graphite se situe à 27,6 eV et celui du carbone amorphe à 22 eV. Ceci implique que le carbone Sp est un carbone plutôt graphitique, ce qui est vérifié par le pic à 6 eV relatif à du carbone graphitique (plasmon π). La différence entre les valeurs des plasmons du carbone Sp et du graphite s'explique par une combinaison de la taille nanométrique et certaines différences de structure. Ainsi, l'augmentation des effets de surface par rapport au volume va favoriser un poids spectral vers les plus basses énergies (plasmons de surface), mais une certaine porosité visible sur la figure II.13a va aussi diminuer la densité électronique par unité de volume. Ceci est connu pour se traduire par une diminution de l'énergie du plasmon ($\pi+\sigma$) [30]. Quant aux pertes de cœur (Figure II.13b), celles-ci contiennent un premier pic à environ 285 eV et un deuxième pic élargi vers 293 eV. Ces deux pics, un pic π^* à 285 eV et un pic σ^* à 293 eV, démontrent que le carbone Sp est un carbone à forte teneur sp^2 . Toutefois, la largeur du pic π^* à 285 eV est plus grande que celle observée dans le cas du graphite, ce qui

implique que l'environnement du carbone dans le carbone Sp est plus désordonné que dans le graphite [31]. Enfin, l'absence de pics vers 295, 303 et 306 eV [30], caractéristiques de l'empilement des plans de graphène dans le graphite, indique que les feuillets dans le carbone Sp sont désordonnés à très petite échelle (cohérent avec l'image II.13a).

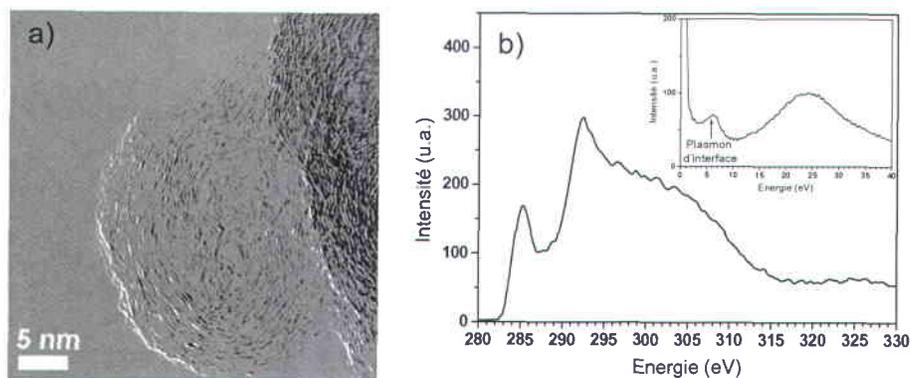


Figure II.13. a) Image MET du carbone Sp. b) Spectre de pertes de cœur du carbone Sp. Les pertes faibles sont données en insert.

II.2.3. La carboxyméthylcellulose (CMC)

Afin de différencier les signaux du carbone conducteur de ceux du liant polymère, des analyses EELS sur la carboxyméthylcellulose ont été entreprises.

L'étude des polymères en spectroscopie de perte d'énergie des électrons est une tâche rendue difficile par la très rapide dégradation des molécules de polymère sous le faisceau d'électrons. Même s'il est impossible d'acquérir des spectres EELS sans dommage sur le polymère, cela ne signifie pas que le polymère soit totalement détruit [32]. L'avantage des polymères pour la spectroscopie EELS est qu'ils regroupent une très grande variété de liaisons σ et π , engendrant des structures de valences riches, exploitables pour différencier les polymères entre eux [33]. La figure II.14 décrit les spectres de pertes faibles et de pertes de cœur de la CMC obtenus à -175 °C pour limiter la dégradation (I.4.2). Le spectre des pertes faibles (Figure II.14a) est composé d'un pic de plasmon situé à ~ 23 eV et d'un plus petit pic aux alentours de 8 eV. Le spectre des pertes de cœur apporte quant à lui plus d'informations (Figure II.14b). Un premier pic à ~ 285 eV est observable. Il correspond à une liaison C=C π^* [33], qui est caractéristique de la

dégradation du polymère sous le faisceau, sachant qu'aucune liaison C=C n'existe dans la CMC. Ce phénomène a précédemment été constaté sur le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par EELS [32] et sur des dérivés de la cellulose par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [34]. En se basant sur la littérature [33, 35, 36], le deuxième pic à ~ 287 eV peut être attribué aux liaisons C=O de la CMC. La position de ce pic dans la littérature varie, elle est dépendante du type de polymère analysé ainsi que de la dose de radiation appliquée sur le polymère [35].

Par conséquent, c'est la présence du pic à 287 eV et l'absence de pic à 293 eV qui permet de différencier la CMC du carbone conducteur.

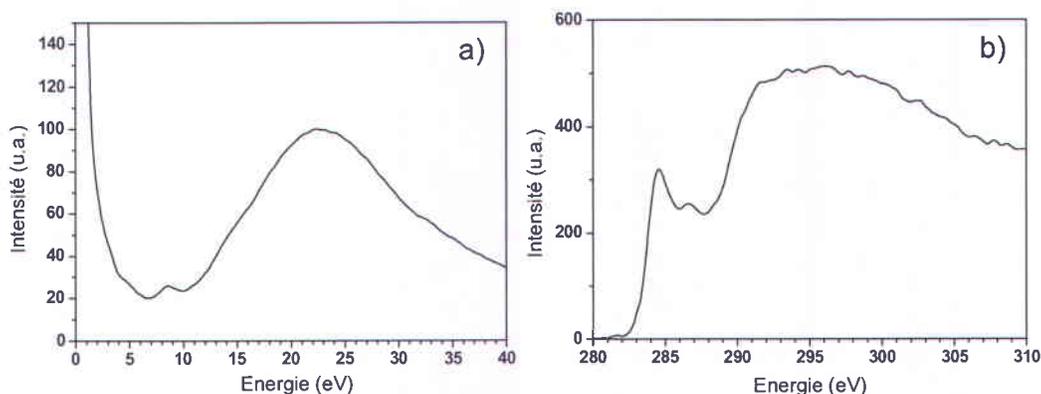


Figure II.14. a) Spectres des pertes faibles et b) de pertes de cœur au seuil K du carbone de la carboxyméthylcellulose.

II.2.4. Les composants présumés de la SEI

Différents produits peuvent être générés lors de la formation de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) au cours du cyclage d'électrodes d'accumulateurs au Li (chapitre 1, II.4.4). Afin de pouvoir caractériser ces produits de dégradation de l'électrolyte lors de nos analyses, il est nécessaire d'avoir des spectres de référence EELS sur ces composés.

La dégradation de l'électrolyte « classique » LP30 (1M LiPF₆ dans 1:1 EC/DMC) conduit à une SEI classiquement constituée de fluorure de lithium (LiF), d'oxyde de lithium (Li₂O), de carbonates de lithium (Li₂CO₃, ROCO₂Li) et de polymères divers [37-41]. D'autre part, Philippe *et al.* [42] ont prouvé récemment que, dans le cas d'électrodes à base de Si, le cyclage engendre la formation d'un composé Li₄SiO₄ par réaction du SiO₂ en surface des particules avec le lithium selon la réaction $2\text{SiO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Si} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$.

Des spectres de référence EELS sur le LiF et le Li₂O ont déjà enregistrés à l'IMN lors de la thèse de Vincent Mauchamp [43]. Il a donc été décidé de réaliser uniquement les spectres de référence d'un carbonate de lithium, Li₂CO₃ (Alfa Aesar, 99,999 %), et du composé Li₄SiO₄ (Alfa Aesar, 99,9 %). Préalablement aux mesures EELS, les poudres de Li₂CO₃ et Li₄SiO₄ ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX, annexe 3). Il s'est avéré que la poudre de Li₂CO₃ était pure tandis que le silicate contenait bien du Li₄SiO₄, mais également d'autres phases Li_xSiO_y ainsi que du Li₂CO₃. Par conséquent, il apparaît nécessaire d'être prudent vis-à-vis de l'interprétation des mesures EELS sur le composé Li₄SiO₄.

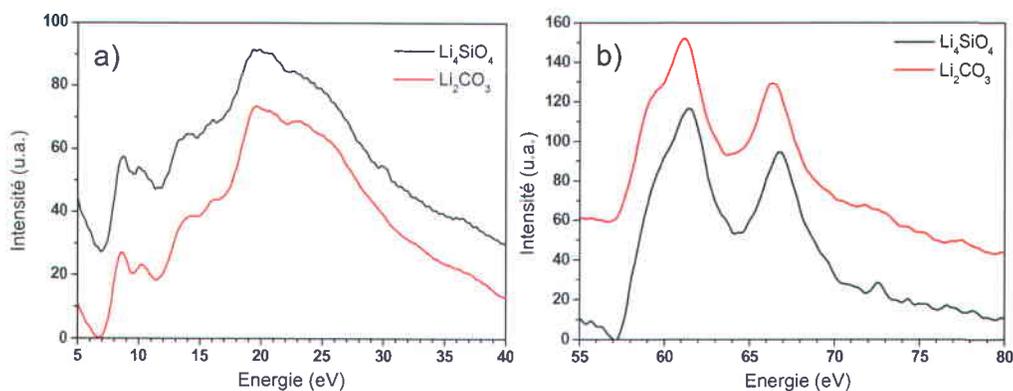


Figure II.15. Spectres expérimentaux des a) pertes faibles et b) pertes au seuil K du Li des composés Li₂CO₃ et Li₄SiO₄.

La figure II.15 rassemble les spectres de pertes faibles et de pertes de cœur au seuil K du Li pour les composés Li₂CO₃ et Li₄SiO₄. Les spectres de Li₄SiO₄ et de Li₂CO₃ sont strictement similaires que ce soit dans le cas des pertes faibles ou dans le cas des pertes de cœur au seuil K du Li (Figure II.15a et b respectivement). Au vu de la littérature [14, 22, 44], ces spectres se rapportent au composé Li₂CO₃. Cela est particulièrement clair sur le seuil K du lithium dont un exemple est donné pour Li₂CO₃ sur la figure II.16. Nous pouvons alors présumer que la présence, détectée aux RX, de Li₂CO₃ dans la poudre de Li₄SiO₄ est à l'origine de cette observation. La zone pointée lors de la mesure des spectres de la figure II.15 devait correspondre à du Li₂CO₃ et non à du Li₄SiO₄. En revanche, la présence du silicate par l'analyse du seuil L du Si aux alentours de 100 eV a pu être détectée à d'autres endroits sur la poudre. La figure II.17 expose le spectre au seuil L de Li₄SiO₄ ainsi que celui du SiO₂ [45] à titre de comparaison. Les spectres des deux

composés sont très similaires. Deux hypothèses peuvent expliquer ces similitudes. D'une part, le silicate étant formé à partir de SiO_2 , les spectres au seuil du Si peuvent être identiques, du moins avec la résolution de notre appareil. Dans le cas de ces spectres, la taille de sonde choisie était assez large, ce qui explique que la résolution soit assez faible. D'autre part, il est possible qu'une partie du Li de la structure « s'échappe » sous le faisceau et que seul les oxydes de silicium subsistent (en effet de manière très simplifiée $\text{Li}_4\text{SiO}_4 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2$). Sachant que Li_2O est connu pour ne pas tenir du tout sous le faisceau électronique, seul l'oxyde de silicium serait détectable. Nous pouvons néanmoins penser que la présence de cette signature au seuil du Si sur des électrodes après cyclage, combinée avec un signal au seuil du Li, puisse traduire la présence d'une phase de type Li_4SiO_4 .

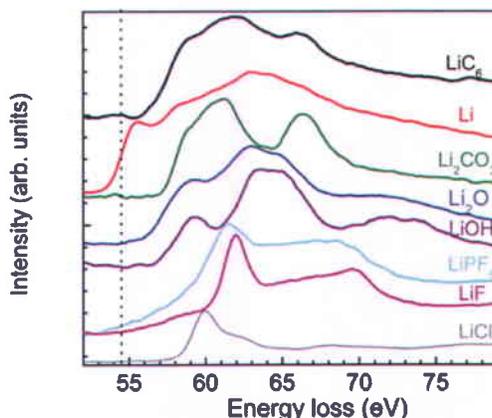


Figure II.16. Spectres expérimentaux au seuil K du Li de composés lithiés obtenus par Wang *et al.* [22].

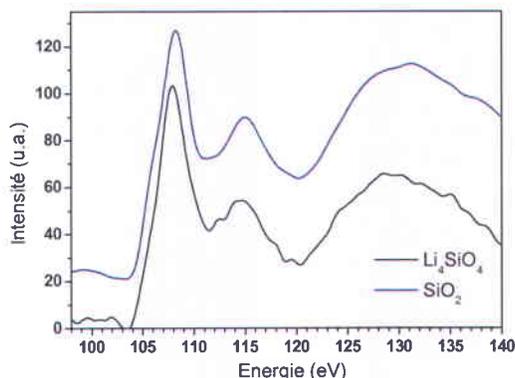


Figure II.17. Pertes au seuil L du Si pour Li_4SiO_4 et SiO_2 [45] à titre de comparaison.

II.3. Caractérisation des électrodes avant cyclage

Avant de regarder l'effet du cyclage par MET/EELS, les électrodes ont été examinées dans leur état initial afin de déterminer la morphologie de l'électrode, les interactions entre les différents composants et le rôle du liant CMC en particulier.

Les résultats obtenus par microscopie et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons sont présentés sur la figure II.18. Des analyses EELS ont tout d'abord été effectuées sur les particules de silicium nanométrique au sein de l'électrode (Figure II.18a). La figure II.18b arbore les spectres de pertes de cœur du Si enregistrés en surface (zone 1, Figure II.18a) et plus au cœur de la particule (zone 2, Figure II.18a). Le spectre de la zone 2 est typique d'un spectre de perte de cœur de Si pur, tandis que le spectre de la zone 1 correspond à du Si avec une très grande proportion de SiO₂. Par conséquent, une couche de quelques nanomètres de SiO₂ existe toujours en surface du silicium après la mise en forme de l'électrode à pH 3.

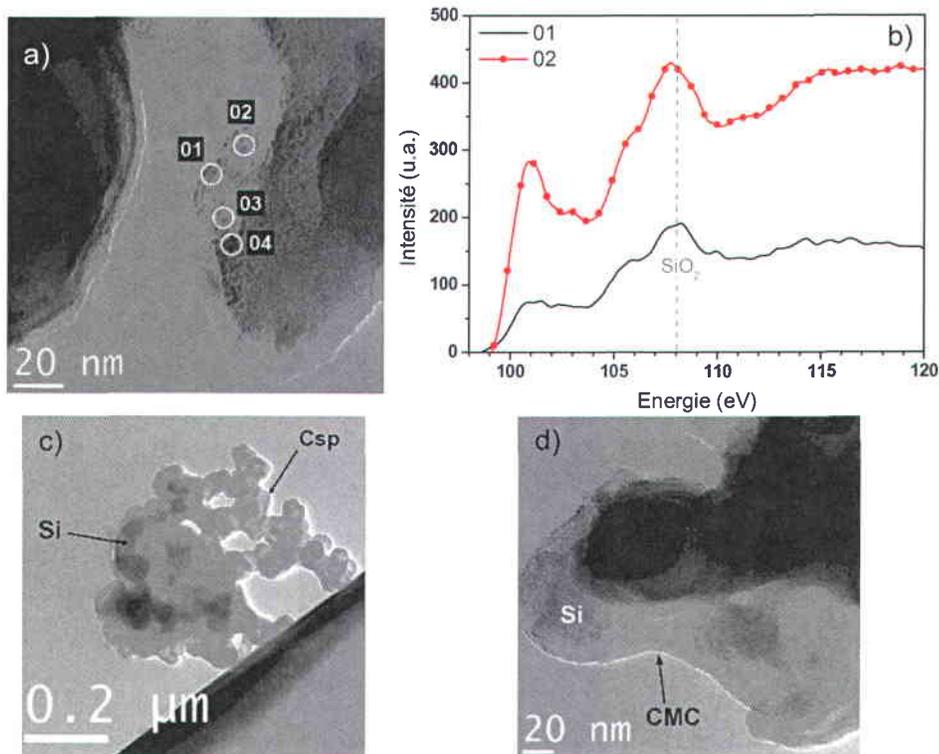


Figure II.18. a), c) et d) Images MET avant cyclage d'électrodes composites à base de Si nanométrique. b) Spectres EELS des pertes de cœur au seuil L du Si pour les zones 1 et 2 de l'image a).

La figure II.18c décrit la morphologie des électrodes à l'échelle de quelques centaines de nanomètres. Les particules de Si sont encerclées par des particules de carbone conducteur (Carbone Sp). La figure II.18d illustre quant à elle le rôle du liant polymère CMC dans nos électrodes composites. Les observations MET indiquent clairement que la CMC englobe les particules de carbone et de silicium et permet la formation d'un réseau au sein de l'électrode. Cette interaction de la CMC avec les particules de Si et de carbone a été observée sur de nombreux échantillons. Grâce à ce type d'images, l'efficacité de la CMC en tant que liant polymère est démontrée. L'effet pontant de la CMC via la réaction d'estérification avec la surface du Si à pH 3 permet de créer un réseau entre le Si et le carbone conducteur, qui conduit à d'excellentes performances en cyclage [29].

Ces analyses MET/EELS avant cyclage ont permis de constituer des références sur nos électrodes et d'identifier à l'échelle nanométrique le rôle primordial du polymère CMC. Nous allons désormais suivre l'évolution de la composition et de la morphologie de ces électrodes composites après cyclage par MET/EELS *ex situ*.

II.4. Caractérisation au cours du cyclage

Cette partie expose les analyses MET/EELS *ex situ* réalisées sur des électrodes ayant été cyclées en cellules électrochimiques. Ces observations vont permettre de comprendre, à l'échelle nanométrique, les mécanismes électrochimiques mis en cause dans le cyclage et la dégradation des électrodes à base de Si. Dans ce but, les électrodes ont été sondées à différents moments de leur « vie ». Une première étude a été menée sur les changements de composition à l'échelle nanométrique lors de la première délithiation des électrodes de Si (II.4.1). Les électrodes ont ensuite été analysées par MET à différents stades du cyclage alors que la cellule délivrait toujours toute la capacité demandée (II.4.2). Enfin, des analyses « *post mortem* » ont été conduites sur des électrodes en fin de vie (II.4.3).

II.4.1. Un exemple détaillé de l'apport de l'EELS : la première délithiation des électrodes de Si

Les mécanismes électrochimiques de la première lithiation (ou décharge) des électrodes à base de Si ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches [20, 46, 47]. Au contraire, la première délithiation (ou charge) du Si, assez peu étudiée, garde encore une part de mystère. De ce fait, l'étude de la première délithiation a été entreprise par MET/EELS afin de mieux la comprendre. Cette étude est également un bon exemple de l'apport de l'EELS dans l'analyse des électrodes en Si.

II.4.1.1. Mise en contexte

Avant d'étudier la problématique de la première délithiation, intéressons nous d'abord aux mécanismes de la première lithiation. Le processus de lithiation lors de la première décharge a notamment été étudié par Li et Dahn par diffraction des rayons X [46], par spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans la thèse de J. Danet [10, 20] et par spectroscopie Auger par Radvanyi *et al.* [48]. Li et Dahn ont démontré que la première lithiation d'électrodes à base de Si micrométrique est d'abord régie par un processus de biphasage entre le silicium et une phase amorphe, identifiée comme étant $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ (haut de la figure II.19). Ensuite la lithiation complète de l'électrode se poursuit sous la forme d'un amorphe de plus en plus lithié pour enfin arriver à la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$). Danet *et al.* ont quant à eux abouti à des conclusions similaires sur le phénomène de biphasage mais obtiennent une composition $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ pour la phase en coexistence avec le Si grâce à l'analyse des plasmons en EELS, en bon accord avec la composition $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ récemment déterminée par spectroscopie Auger [48].

La réaction de délithiation du Si lors du premier cycle des électrodes en Si micrométrique a également été suivie par Li et Dahn par diffraction des rayons X. Leurs conclusions sont schématisées sur la figure II.19 (bas). Selon Li et Dahn, la première délithiation de Si micrométrique conduit d'abord à un phénomène de biphasage entre la phase cristallisée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et une phase amorphe Li_xSi avec $x=2$. Ensuite, le cyclage se poursuit par la transformation de la phase amorphe Li_2Si en Si amorphe via un domaine de solution solide.

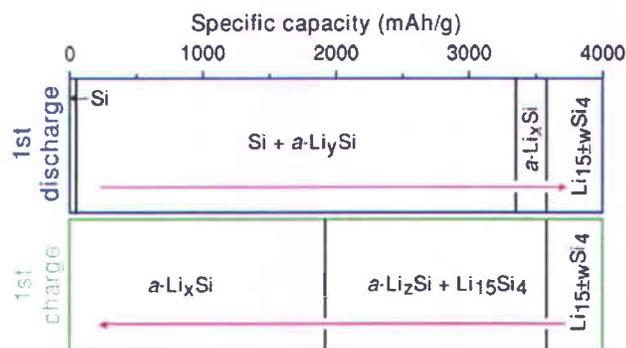


Figure II.19. Mécanisme de lithiation et de délithiation du silicium déduits par diffraction des rayons X par Li et Dahn [46].

Grâce à cette étude, les processus de délithiation de Si micrométrique ont pu être dégagés à l'échelle de la diffraction des rayons X. Cependant, il nous a paru intéressant de regarder ces mécanismes de délithiation, non pas à grande échelle, mais plutôt à l'échelle nanométrique, et de déterminer si les comportements en délithiation étaient similaires selon la taille de particules choisies. Dans ce but, une étude EELS d'électrodes à base de Si nanométrique et micrométrique a été effectuée en se basant sur la méthode déjà utilisée par Danet *et al.* [20] pour la première décharge.

II.4.1.2. Méthodologie

La méthode d'analyse de la composition x dans Li_xSi développée dans la thèse de Julien Danet utilise la zone des pertes faibles du spectre de perte d'énergie. Dans le cas d'alliages métalliques, la région des pertes faibles ($E < 50\text{eV}$) se caractérise essentiellement par la présence d'un pic de plasmon très bien défini. Ainsi, quelle que soit la composition Li_xSi de l'alliage, la signature en perte faible est constituée d'un seul et unique pic. En réalisant des mesures de plasmon sur des alliages Li_xSi connus, Julien Danet a créé une base de données reliant la position du plasmon avec la composition de l'alliage. Cette base de données est reportée sur la figure II.20. Lorsque la teneur en Li dans l'alliage augmente, la position en énergie du plasmon diminue.

Afin de pouvoir déduire la valeur de x de la position du plasmon E_p , les données de référence de la figure II.20 ont été modélisées entre 12 et 17 eV par une fonction polynomiale du second ordre :

$$[II-7] \quad x(E_p) = 59.74 - 6.967E_p + 0.203E_p^2$$

Ainsi il est possible en mesurant le pic de plasmon de n'importe quel échantillon de remonter à la composition locale x dans un alliage Li_xSi .

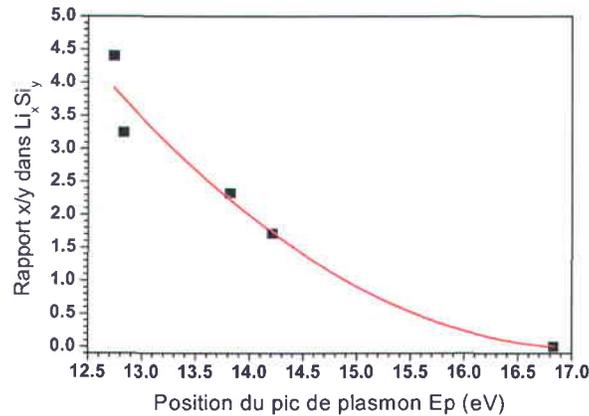


Figure II.20. Modélisation par une fonction polynomiale du second ordre des valeurs de plasmons de la base de données de la thèse de Julien Danet sur les alliages Li_xSi .

Dans notre étude, des mesures des plasmons de la zone des pertes faibles du spectre EELS ont été réalisées sur onze électrodes à base de Si nanométrique arrêtées à différents stades de la première délithiation (Tableau II-3). À titre de comparaison, trois points de la charge d'électrodes à base de Si micrométrique étudiés lors de la thèse de Julien Danet [10] ont été repris et intégrés à l'analyse. La formulation et la préparation de ces électrodes était la même que celles de nos électrodes à base de Si nanométrique. La figure II.20 représente les différents états de charge étudiés lors de la charge (délithiation) du Si nanométrique (courbe en trait plein et points noirs) et de la charge du Si micrométrique (courbe en pointillés et points blancs). Nous pouvons remarquer que les valeurs de potentiel varient pour des compositions x similaires. Ceci s'explique par le fait que la gamme de masse de nos électrodes dans cette étude est très large, générant ainsi des polarisations d'électrode variables. Les valeurs de x données dans la figure II.21 ont été calculées en considérant que la décharge (lithiation) complète des électrodes à base de Si mène à la formation de la phase $Li_{15}Si_4$. Ces valeurs de composition x déduites des

mesures électrochimiques seront appelées ici valeurs de x apparentes. En effet, ces valeurs ne représentent pas le réel état de charge des électrodes, sachant que la réaction « d'alliage/désalliage » du silicium n'est pas complètement réversible. Plusieurs phénomènes expliquent cette irréversibilité du Si, comme la formation de la SEI [49] ou la perte de matière active par déconnexion du réseau électronique de l'électrode [50]. Sachant que les proportions de chaque phénomène ne sont pas connues, la valeur de x donnée par l'électrochimie dans le cas de la charge est uniquement une valeur approximative. Il apparaît alors nécessaire de déterminer les réelles compositions le long de la première délithiation via l'analyse des plasmons des spectres EELS.

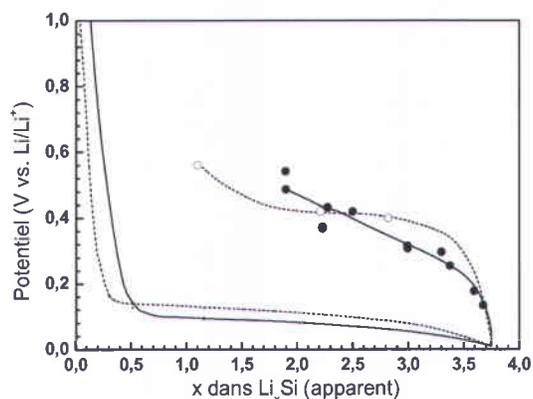


Figure II.21. Courbes électrochimiques typiques d'électrodes à base de Si nanométrique (traits pleins) et micrométrique (pointillés). Les points correspondent aux échantillons analysés par EELS pour le Si micrométrique (cercles vides) et le Si nanométrique (cercles pleins).

Avant de détailler les résultats de ces analyses EELS, il est nécessaire d'exposer les précautions supplémentaires prises lors de cette étude pour optimiser la mesure des plasmons et s'assurer de la véracité des résultats.

Tableau II-3. Etats de délithiation apparents (x déduits de la courbe électrochimique) et potentiels correspondant pour les électrodes à base de Si nanométrique et micrométrique ; positions expérimentales du plasmon E_p déterminées par le modèle de Drude et les écarts types respectifs (entre parenthèses) ; compositions locales déterminées par EELS. La valeur en italique correspond à l'électrode polie avant analyse EELS.

Type de Si	x (électrochim.)	Potentiel (V vs. Li/Li ⁺)	\overline{E}_p (eV)	x (EELS)
Si nanométrique	3,7	0,13	14,11 (0,09)	1,85
	3,6	0,18	15,51 (0,06)	1,38
	3,4	0,26	14,74 (0,14)	1,15
	3,3	0,30	13,87 (0,09)	2,16
	3,0	0,31	14,42 (0,15)	1,48
	3,0	0,32	14,39 (0,31)	1,52
	2,5	0,42	14,75 (0,08)	1,14
	2,3	0,43	15,03 (0,11)	0,88
	2,2	0,37	14,98 (0,08)	0,92
	1,9	0,49	15,57 (0,09)	0,53
	1,9	0,54	16,06 (0,08)	0,2
Si micrométrique	2,8	0,40	14,48 (0,16)	1,42
	2,2	0,42	14,85 (0,11)	1,04
	1,1	0,56	16,07 (0,12)	0,20

II.4.1.3. Précautions expérimentales

Afin d'éviter au maximum la réaction du lithium sous le faisceau, des précautions supplémentaires ont été prises lors de cette étude. Pour chaque électrode de Si nanométrique, cinq spectres d'énergie successifs ont été enregistrés sur une même zone de l'échantillon avec un temps d'acquisition de 1 ms. Comme l'illustre la figure II.22, une augmentation très rapide de la position du pic de plasmon se produit lorsque le temps d'exposition est accru. Cette modification de la position du plasmon correspond à une perte de lithium sous le faisceau (I.4.2). Dans le but de s'affranchir de cette dégradation, seuls les deux premiers spectres de la série de mesures ont été utilisés pour la détermination de la position du pic et ce, uniquement si les valeurs différaient de moins de 0,1 eV (Figure II.22). La zone des plasmons nécessitant des temps d'acquisition très faibles, l'utilisation de seulement deux spectres de 1 ms permet d'obtenir une très bonne résolution sur le pic. Au final, en tenant compte du temps de lecture de la caméra, le temps d'exposition total de l'échantillon au faisceau d'électrons peut être estimé à moins de 1 s. En ce qui concerne les échantillons de Si micrométrique de la thèse de Julien

Danet, il a été possible d'utiliser plus de deux spectres pour déterminer la position du plasmon, étant donné que la dégradation sous le faisceau est moins importante pour des particules plus larges.

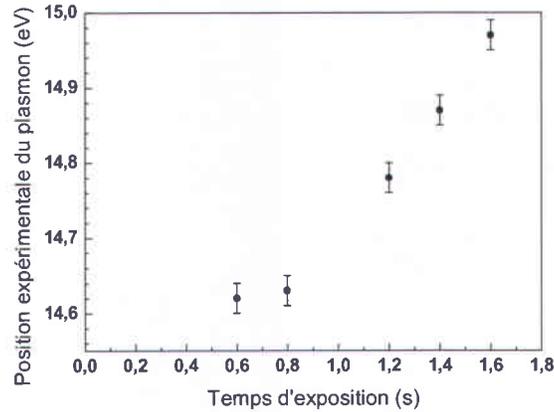


Figure II.22. Evolution de la position du pic de plasmon au cours d'une mesure montrant la dégradation rapide de l'échantillon sous le faisceau.

Pour assurer une bonne reproductibilité des mesures, 15 à 25 valeurs de position du plasmon ont été collectées pour chaque électrode. La détermination de la position du plasmon a été déterminée en modélisant le pic par le modèle de Drude [3]:

$$[\text{II-8}] \quad \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] = \frac{E(\Delta E_p)E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\Delta E_p)^2}$$

où E_p est l'énergie du plasmon, $\varepsilon(E)$ la fonction diélectrique et ΔE_p la largeur à mi-hauteur. Afin d'obtenir les mêmes conditions de modélisation pour chaque mesure, l'intensité du plasmon a été normalisée à 100 et la modélisation a été appliquée sur les 30 % du sommet du plasmon [10].

II.4.1.2. Homogénéité durant la première délithiation

Comme mentionné au paragraphe précédent, plus d'une douzaine de mesures ont été recueillies sur chaque électrode afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats. La figure II.23 représente l'ensemble des valeurs de plasmon obtenu pour l'échantillon arrêté à $x=2,5$ (apparent). Malgré le grand nombre de mesures, il apparaît que les valeurs de plasmon mesurées sont très dispersées en énergie, allant de faibles valeurs de plasmon correspondant à des alliages hautement lithiés, jusqu'à des valeurs

proches de 17 eV correspondant à du Si pur. Cette dispersion en énergie reflète le fait que, à l'échelle nanométrique, le processus électrochimique régissant les électrodes en Si n'est pas homogène. L'accès des ions et des électrons aux particules doit être facilité ou au contraire entravé dans certaines parties de l'électrode [51]. Les particules sont alors sûrement délithiées différemment dépendamment de la qualité des réseaux électronique et ionique au sein de l'électrode [52]. Nous pouvons supposer que la réaction d'alliage/désalliage doit être favorisée près du collecteur de courant comme déjà observé sur d'autres matériaux d'électrode [53].

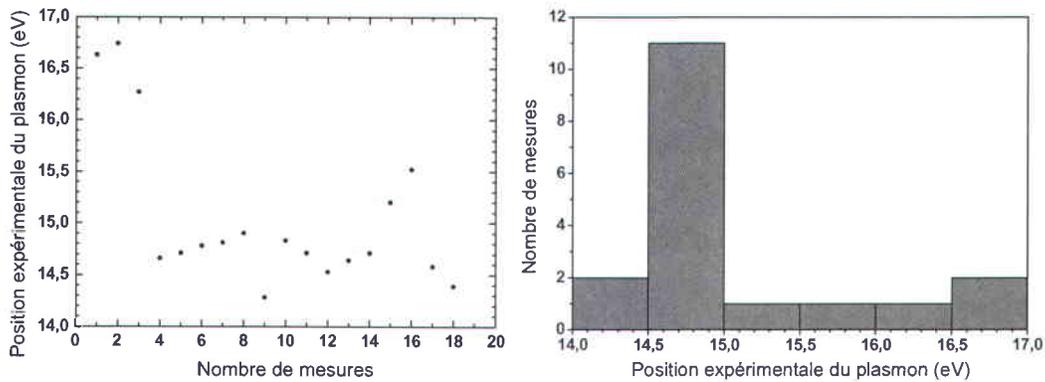


Figure II.23. Ensemble des mesures du plasmon effectué sur l'échantillon $x=2,5$.

Afin de déterminer si ces inhomogénéités de composition sont reliées à la proximité des particules analysées avec le collecteur de courant, un mode de préparation particulier de l'échantillon a été entrepris sur une des électrodes. Dans la boîte à gants, l'électrode arrêtée à $x=2,2$ a préalablement été polie dans le but d'éliminer la partie supérieure de l'électrode. Le peu d'électrode restante sur le collecteur a ensuite été déposée comme décrit au II.1.2 sur une grille pour le MET et analysée par EELS. Les valeurs de plasmon mesurées sur cette électrode sont les mêmes que celles obtenues sur l'électrode $x=2,3$ préparée avec la méthode standard (Tableau II-3). Nous pouvons alors conclure que les inhomogénéités constatées lors de cette étude ne sont pas situées à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle de l'électrode, comme rapporté dans d'autres systèmes [54, 55], mais plutôt à l'échelle nanométrique.

L'inhomogénéité de ces électrodes composites à l'échelle nanométrique est également illustrée par la figure II.24. L'image de la figure II.24a est caractéristique de la morphologie de l'électrode composite $x=3,3$. Deux zones distinctes de l'image ont été

sondées par EELS. Les spectres EELS correspondants sont donnés sur la figure II.24b. Le spectre des pertes faibles de la zone 2 est associé à une phase lithiée alors que le spectre de la zone 1 présente un pic autour de 17 eV caractéristique du Si pur. La figure de diffraction donnée en insert de la figure II.24a démontre que la particule de Si de la zone 1 est cristallisée. La présence de particules cristallines a été notée à plusieurs reprises sur cet échantillon.

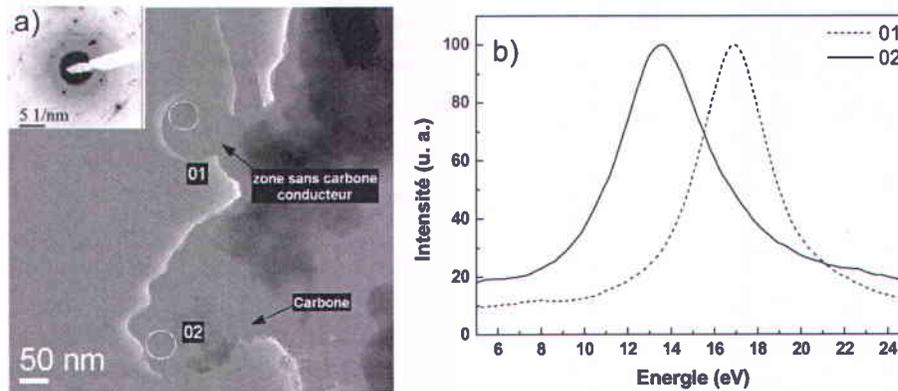


Figure II.24. a) Image MET obtenue sur l'électrode à base de Si nanométrique $x=3,3$ et cliché de diffraction électronique correspondant. b) Spectres des pertes faibles des zones 1 et 2 de l'image a).

Sachant que la réaction de délithiation du Si conduit à la formation de Si amorphe [56], c'est plutôt l'observation de silicium amorphe qui serait attendue. La présence de particules cristallisées au milieu de la charge indique par conséquent que ces particules n'ont pas du tout été lithiées durant la première décharge. Ceci est également corroboré par le fait que la particule cristallisée observée sur l'image MET (zone 1, figure II.24a) a conservé une forme sphérique, comme le Si initial avant cyclage. À l'opposé, à seulement 200 nm, la partie de l'électrode correspondant à la zone 2 paraît plus chaotique et amorphe. De même, la surface de la particule cristalline de la zone 1 est intacte et aucune particule de carbone (agent conducteur) n'est détectable à proximité (Figure II.24a). Au contraire, aux abords de la zone 2, le carbone est clairement visible. Le passage des ions vers les particules ne semble pas obstrué dans cette partie de l'électrode sachant que la zone 2 a été parfaitement lithiée. Un manque de connexion électronique au sein du réseau de l'électrode semble alors expliquer l'absence de réaction avec le lithium de cette particule. Ces résultats confirment ainsi qu'une partie du silicium des électrodes

composites peut être inactif durant la première lithiation. La proportion de particules déconnectées dans ces électrodes est difficilement quantifiable. Il est en effet délicat d'estimer cette quantité de silicium non cyclé à partir des capacités de lithiation mesurées, notamment en raison de la participation de la SEI dans la capacité mesurée. Ces résultats soulignent toutefois la nécessité d'un réseau électronique continu et uniforme au sein de l'électrode, même jusqu'à une échelle de 100 nm. La formulation de l'électrode composite doit alors jouer un rôle crucial dans l'efficacité des électrodes à base de Si. La hiérarchisation de l'architecture de l'électrode peut s'avérer être une des solutions pour assurer les connexions électroniques à petite et grande échelle dans l'électrode [57].

II.4.1.3. Détermination de la composition chimique

Regardons maintenant les résultats des compositions locales déduites de la mesure du plasmon. La figure II.23 a démontré qu'une large dispersion des valeurs de plasmon existait au sein d'une même électrode. L'utilisation d'une méthode statistique de traitement des données a alors été requise afin d'optimiser l'exploitation de toutes les mesures de plasmon. Dans un premier temps, les données correspondant à du Si pur ont été éliminées lorsqu'elles déviaient sensiblement des autres valeurs, comme illustré par la figure II.23. Ces valeurs de plasmon sont reliées à des particules n'ayant pas réagi avec le lithium, elles ne concernent donc pas la détermination de la composition des alliages formés. Par la suite, un test statistique appelé test de Grubbs a été appliqué [58]. Ce test statistique permet d'identifier des valeurs aberrantes dans une série de nombres. Il quantifie la distance entre la valeur supposée aberrante et les autres valeurs en calculant un critère basé sur la moyenne et l'écart-type de la série de données. La comparaison de ce critère avec des valeurs critiques tabulées, calculées à partir de la théorie de l'échantillonnage aléatoire, valide ou rejette la valeur supposée aberrante. Pour toutes les électrodes testées dans cette étude, seulement une ou deux valeurs ont été mises à l'écart par le test de Grubbs. Enfin, après application du test statistique, les moyennes et écart-types des énergies de plasmon restantes ont été calculées pour chaque électrode. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau II-3.

Après avoir déterminé la position du plasmon pour chaque électrode, il est possible de remonter à la valeur de la composition x dans Li_xSi grâce à l'équation II-7

déduite de la base de données de la thèse de Julien Danet. Les compositions au niveau local calculées pour chaque état de charge de la figure II.21 sont exposées sur la figure II.25. Les compositions locales déterminées par EELS sont représentées par les points noirs pour les électrodes à base de Si nanométrique et les carrés rouges pour les électrodes à base de Si micrométrique. Elles sont données en fonction du potentiel auquel les cellules ont été arrêtées et démantelées avant analyse EELS. Ainsi, toute la gamme de potentiel de la première délithiation est décrite.

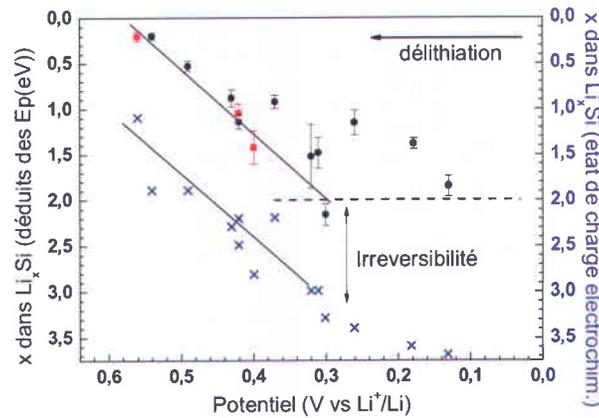


Figure II.25. Evolution de l'état de charge x dans Li_xSi déduit des pics de plasmon en fonction du potentiel pour les électrodes à base de Si nanométrique (points noirs) et de Si micrométrique (carrés rouges). L'état de charge électrochimique apparent est donné à titre de comparaison (croix bleues).

Tout premièrement, nous pouvons noter que les trois valeurs correspondant au Si micrométrique sont similaires à celles relatives au Si nanométrique. Ensuite, en analysant les compositions obtenues par EELS de la figure II.25, les processus électrochimiques de la première délithiation peuvent être dégagés. Dès le début de la délithiation, bien qu'une toute petite quantité de lithium ait été retirée de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formée en fin de décharge, une phase Li_xSi correspondant à $x \sim 2$ est immédiatement formée, comme illustré par les points $x(\text{électrochim})=3,7$ et $x(\text{électrochim})=3,3$. Aucune composition intermédiaire entre 3,75 et 2 n'a jamais été mesurée. Ces observations suggèrent alors la présence d'un phénomène de biphasage avec la coexistence de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ avec une phase Li_xSi avec $x \sim 2$. Cette conclusion est en accord avec les précédents travaux réalisés par le groupe de Dahn par diffraction des rayons X [46] (Figure II.18) et Mössbauer [59]. L'erreur sur la valeur de $x=2$ pour la phase en biphasage avec $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ peut être estimée à

$\pm 0,3$ en combinant l'incertitude sur l'équation II-7 et la dispersion résultant de l'inhomogénéité des valeurs (Figure II.23). Les mesures EELS sur les électrodes en tout début de charge révèlent la présence de la phase Li_2Si mais pas celle de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Ceci s'explique par le fait que l'utilisation de la perte d'énergie des électrons implique l'analyse de zones très fines de l'échantillon. Ainsi l'accès au cœur des particules lithiées ou au cœur des clusters de particules, et donc à la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, est quasi impossible.

Après ce domaine biphasé, pour des potentiels supérieurs à 0,3 V, la composition locale semble varier linéairement. La délithiation du Si se poursuit alors via une solution solide comme déjà démontré dans la littérature [46, 60]. La transition du domaine biphasé vers la solution solide se produit pour un potentiel autour de 0,30 V (Figure II.25). Cette valeur est nettement différente de celle trouvée par Li et Dahn pour du Si micrométrique, où la région biphasée existe presque jusqu'à la fin de la charge, avec un potentiel autour de 0,45 V. Cette différence pourrait indiquer que les processus de délithiation des deux types de Si, nanométrique et micrométrique, sont différents.

L'analyse des courbes d'évolution du potentiel en fonction de la composition électrochimique x de la figure II.21 révèle que dans le cas du Si micrométrique, la délithiation se caractérise par l'apparition d'un plateau très distinct [46, 50, 56]. Dans le cas du Si nanométrique, la courbe de délithiation ne présente pas de plateau bien marqué mais varie plutôt de façon monotone [61, 62]. Malgré ces différences au niveau des signatures électrochimiques, nos analyses EELS démontrent que le cyclage du Si nanométrique suit un processus de biphasage. Même dans le cas du Si nanométrique, une phase avec une valeur autour de $x=2$ coexiste avec la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formée en fin de lithiation. Certaines études ont émis l'hypothèse que ce biphasage est néfaste pour les performances de l'électrode (chapitre 1, II.3) [56]. Ceci impliquerait alors une grande dispersion de la composition locale au début de la charge. Ceci est effectivement remarqué même dans le cas du Si nanométrique (Figure II.25, potentiel $< 0,4$ V). Cependant, la diminution des barres d'erreurs sur les compositions déterminées par EELS pour un potentiel supérieur à 0,4 V indique que le processus de solution solide permet aux électrodes de retrouver une certaine homogénéité à la fin de la charge.

D'autres informations sur les similitudes et différences entre les processus électrochimiques des Si nanométrique et micrométrique sont illustrées par les courbes de capacité incrémentale dQ/dV (Figure II.26). Les capacités incrémentales correspondent aux dérivées des courbes d'évolution du potentiel (V) en fonction de la composition x ou de la capacité délivrée par l'électrode (Q). Ces courbes permettent de visualiser plus facilement les processus de biphasage et de solutions solides. En effet, les plateaux présents sur les courbes d'évolution du potentiel en fonction de Q apparaissent sous forme de pics sur les courbes dQ/dV en fonction de V [63, 64]. Ces courbes étant beaucoup plus sensibles que les courbes classiques d'évolution du potentiel en fonction de Q, leur analyse permet d'examiner plus en détails les changements de phase du matériau.

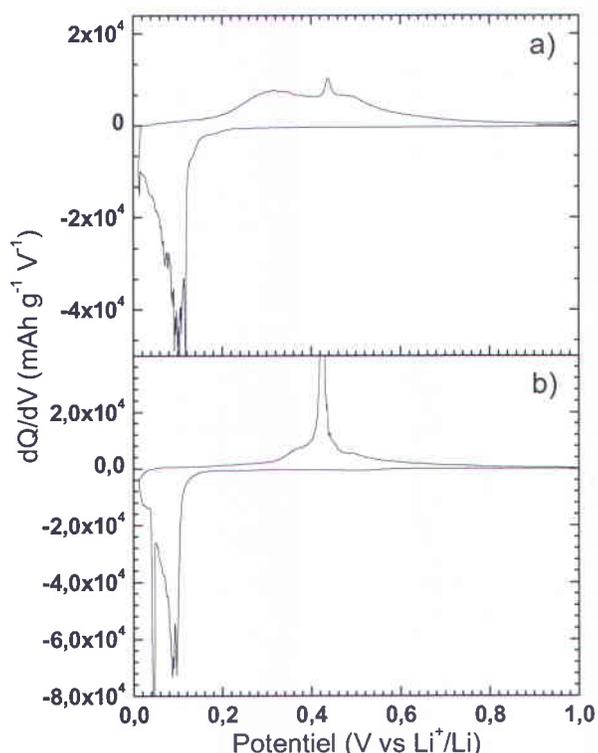


Figure II.26. Capacités incrémentales dQ/dV en fonction du potentiel pour une électrode à base de a) Si nanométrique et b) Si micrométrique.

Les courbes incrémentales du Si nanométrique et du Si micrométrique (Figure II.26) présentent toutes les deux un pic à $\sim 0,45$ V en oxydation. Comme décrit dans la littérature [46], ce pic peut être attribué à la transformation de la phase cristallisée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en une phase amorphe Li_2Si . Seul ce pic à 0,45 V est observable dans le cas du Si

micrométrique. Au contraire, dans le cas du Si nanométrique, un autre pic large et intense se dégage à un potentiel plus bas, proche de 0,30 V. L'apparition de ce deuxième pic lorsque la taille des particules diminue coïncide avec ce qui a déjà été noté dans le cas de la diminution de l'épaisseur de films minces de Si [65-67]. Nous avons démontré précédemment que la phase formée au potentiel de 0,30 V est la phase Li_2Si (Figure II.25). Par conséquent le pic large à 0,30 V sur la courbe incrémentale du Si nanométrique doit aussi être attribué à l'équilibre entre la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et la phase Li_2Si . Il existe donc dans le cas du Si nanométrique deux pics qui correspondent au même équilibre entre les phases $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et la phase Li_2Si . Néanmoins, dans le cas du Si nanométrique, il est très probable que la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation n'atteigne pas l'état cristallisé mais reste amorphe, sachant qu'un traitement thermique du matériau en fin de lithiation provoque la cristallisation de cette phase [68]. Nous pouvons alors supposer que la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation est pauvrement cristallisée dans le cas du Si nanométrique et qu'elle peut être vue comme une phase « $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ amorphe ». La présence de cette phase « quasi amorphe » expliquerait le fait que le changement de phase en Li_2Si survienne à un potentiel plus bas (0,30 V) dans le cas du nano que dans le cas du micro (0,45 V) où le biphasage implique une phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallisée. Cependant, dans le cas du Si nanométrique, un petit pic surgit également à un potentiel de 0,45 V (Figure II.26a) comme dans le cas du Si micrométrique. Ce pic, dénotant l'existence de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristallisée au sein de l'électrode, peut être attribué à la large dispersion de taille du Si nanométrique. Zhang [69] a démontré par modélisation que, lorsque la taille des particules passe en dessous d'une certaine taille critique, la lithiation du Si favorise l'amorphisation plutôt que la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en raison de la compétition entre les énergies d'interface et de volume. Dans le cas du Si nanométrique, nous pouvons envisager qu'une majeure partie des particules se trouve en dessous du seuil critique et entraîne ainsi l'amorphisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Toutefois, la présence de quelques particules avec une taille supérieure à cette taille critique entraîne la cristallisation d'une petite partie de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, et par conséquent l'apparition du pic à 0,45 V.

Au final, après ce phénomène de biphasage, les courbes de capacité incrémentale confirment que le cyclage se termine par un processus de solution solide. Entre ~ 0,35 V

et 1 V, les courbes de capacité incrémentale se caractérisent par un signal très large dans les cas du Si nanométrique et du Si micrométrique, qui correspond à la transformation de la phase Li_2Si en Si amorphe via un processus de solution solide (Figure II.26).

La figure II.27 résume les processus de transformation de phases régissant la délithiation des électrodes à base de Si. Dans le cas du Si micrométrique, la délithiation suit d'abord un processus de biphasage très net entre la phase cristallisée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et une phase amorphe Li_2Si . Dans le cas du Si nanométrique, le phénomène de biphasage est moins bien défini, il implique la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en majeure partie dans un état amorphe (« petits grains ») mais également dans un état cristallisé (« gros grains »). Dans les deux cas, la fin de la délithiation se termine par la transformation de la phase amorphe Li_2Si en Si via une solution solide. La limitation de la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dans le Si nanométrique entraîne une transition de phase plus progressive et pourrait vraisemblablement favoriser le cyclage des électrodes. Ceci pourrait partiellement expliquer les meilleures performances obtenues avec le Si nanométrique par rapport au Si micrométrique.

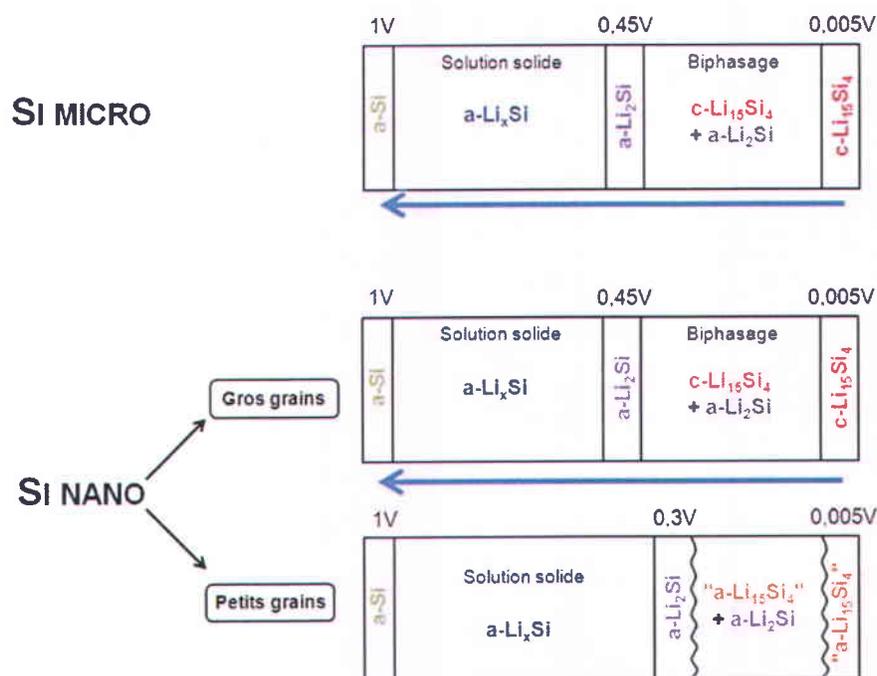


Figure II.27. Schéma résumant les mécanismes de délithiation dans le cas du Si nanométrique selon notre étude comparé au mécanisme dans le cas du Si micrométrique selon Li et Dahn. Les lettres a et c signifient respectivement amorphe et cristallisé.

D'autres résultats concernant le processus électrochimique du Si et l'irréversibilité des électrodes au premier cycle ont été mis en évidence dans cette étude. Premièrement, les mesures faites pour des potentiels autour de 0,55 V (Figure II.25) sont représentatives d'alliages très peu lithiés. Il apparaît alors que très peu de lithium se retrouve piégé dans l'électrode à la fin de la charge. Ces observations à l'échelle nanométrique confirment d'autres mesures effectuées à l'IMN par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du Li [49] suggérant que pour ce type d'électrodes, la déconnection des particules conduisant à la présence de particules lithiées déconnectées en fin de délithiation ne constitue pas la raison principale de l'irréversibilité constatée. Deuxièmement, la figure II.25 révèle que les valeurs de composition x déduites des courbes électrochimiques ne représentent en aucun cas les compositions locales réelles. Ces valeurs de compositions biaisées compliquent alors l'interprétation de l'irréversibilité classiquement basée sur ces valeurs. Finalement, dans cette étude, la différence entre les valeurs électrochimiques et les valeurs réelles déduites par EELS nous donne des informations sur l'irréversibilité au premier cycle. La variation de composition entre les valeurs réelles et électrochimiques apparaît presque constante tout au long de la délithiation (Figure II.25). Cette valeur représente presque en totalité l'irréversibilité au premier cycle de nos électrodes. Sachant que la différence entre les compositions électrochimiques et les compositions déduites par EELS ne varie pas, l'irréversibilité associée ne varie pas non plus au cours de la délithiation. Ce résultat semble alors indiquer que l'irréversibilité est pratiquement intégralement générée lors de la lithiation et pas lors de la délithiation. Ceci confirme que le principal verrou à lever dans le cyclage des électrodes de Si soit la formation de la SEI durant la lithiation.

II.4.2. Caractérisation des électrodes au long du cyclage

Après avoir étudié l'exemple détaillé de l'apport de l'EELS dans l'étude de la première délithiation, la microscopie électronique en transmission (MET) a été employée dans le but d'observer les modifications au cours du cyclage des électrodes composites à base de Si nanométrique.

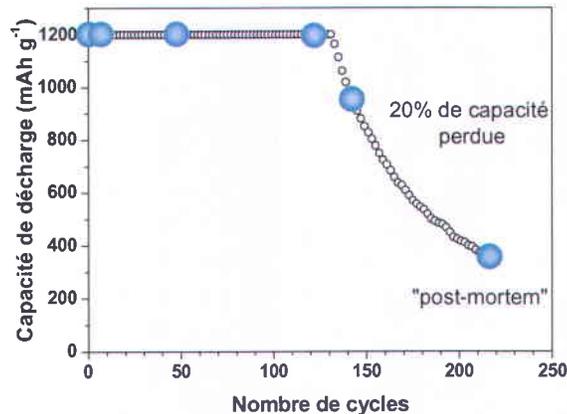


Figure II.28. Représentation des différents stades de cyclage étudiés par MET/EELS

Pour cette étude, des électrodes à base de Si nanométrique ont été cyclées à capacité constante de 1200 mAh g^{-1} de Si (lithiation jusqu'à la phase $\text{Li}_{1,25}\text{Si}$) dans l'électrolyte LP30 (1M LiPF_6 dans 1:1 EC/DMC) et arrêtées en fin de charge à différents stades de cyclage pour analyses MET *ex situ* (Figure II.28). Il est important de noter que les électrodes étaient toujours en bon état de fonctionnement avant d'être analysées, à savoir qu'elles délivraient toujours une capacité de 1200 mAh g^{-1} . Ce type de cyclage à capacité constante a été choisi puisqu'il offre les meilleures performances, 700 cycles de charge/décharge peuvent en effet être réalisés avant que la capacité ne chute radicalement [29]. Par ailleurs, les électrodes ont été arrêtées en fin de délithiation pour limiter la réactivité des électrodes, les échantillons en fin de charge ne contenant théoriquement plus de lithium.

La figure II.29 expose les images de microscopie prises sur des électrodes ayant effectué 5, 10, 50 et 130 cycles (Figure II.29a, b, c et d respectivement) à 1200 mAh g^{-1} . Après 5, 10, 50 ou 130 cycles, l'effet d'ancrage de la CMC avec le Si est toujours visible. Aucune différence significative dans la constitution des électrodes et dans les interactions entre les différents composants n'a pu être mise en évidence au cours des cycles. Cette absence de modification des électrodes semble être liée au fait que les électrodes étaient encore en état de fonctionnement, et par conséquent que les mécanismes de fin de vie n'avaient pas encore eu lieu. Afin de pouvoir observer la dégradation de nos électrodes, des analyses MET/EELS ont été réalisées sur des électrodes dont la capacité a fini par chuter drastiquement.

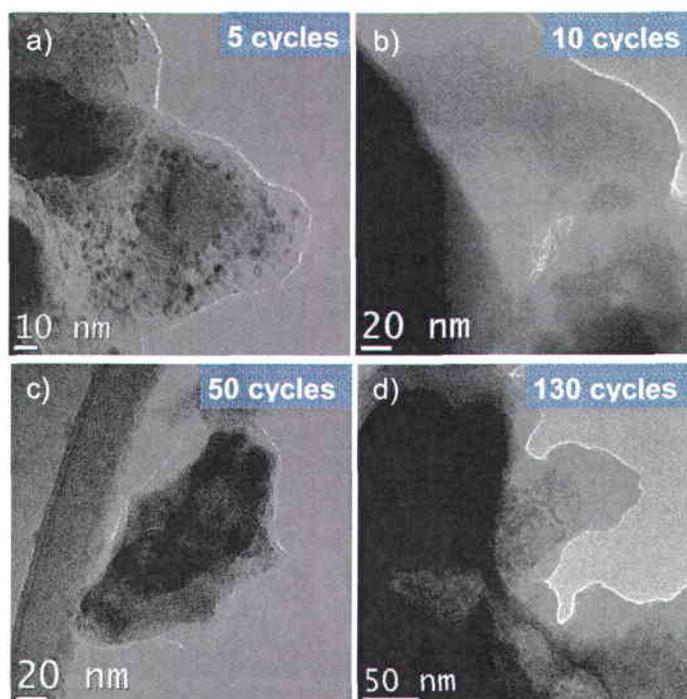


Figure II.29. Images MET d'électrodes à base de Si nanométrique ayant cyclé à capacité constante pendant a) 5, b) 10, c) 50 et d) 130 cycles. Les électrodes délivraient toujours une capacité de décharge de 1200mAh g^{-1} lorsque le cyclage a été interrompu.

II.4.3 Caractérisation des électrodes en fin de vie

Les caractérisations des mécanismes de fin de vie ont d'abord été réalisées sur des électrodes ayant perdu quasiment toute leur capacité (II.4.3.1). Cependant, les électrodes étant trop dégradées, il est apparu plus judicieux d'étudier les électrodes au début de leur fin de vie, *i.e.* lorsqu'elles ne délivrent plus que 80 % de leur capacité initiale (II.4.3.2).

II.4.3.1. Caractérisation en toute fin de vie

Comme pour l'étude au cours du cyclage, des électrodes ont été cyclées à une capacité de décharge constante de 1200mAh g^{-1} et arrêtées en fin de charge. Cette fois-ci, les électrodes ont été déchargées et chargées dans l'électrolyte LP30 jusqu'à ce que la capacité délivrée soit proche de zéro (« *post mortem* » sur Figure II.28).

La figure II.30 donne un exemple d'analyse effectuée sur une électrode ayant subi environ 210 cycles de charge/décharge et dont la capacité a subitement chuté jusqu'à atteindre $\sim 200 \text{mAh g}^{-1}$ de Si. Les images de cette électrode (Figure II.30a, b et c)

sont complètement différentes de celles obtenues avant et pendant le cyclage. Les différents composants de l'électrode semblent agglomérés et totalement détruits par les réactions répétées de charge/décharge. L'amas de particules présente un aspect rugueux et l'électrode paraît plus massive, laissant penser que la porosité dans l'électrode est moins importante. La réalisation d'images à plus fort grandissement a été impossible en raison de la réactivité de ces amas rugueux sous le faisceau. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la provenance de cet aspect rugueux. Il est premièrement possible qu'une partie de l'électrolyte n'ait pas été retirée lors de la préparation de l'échantillon. De même, les réactions de délithiation/lithiation répétées sur le matériau pourraient avoir totalement modifié la structuration des particules de Si. Finalement, il semble très probable que cet aspect provienne de la dégradation de l'électrolyte. Ces produits de dégradation, constituant la SEI, seraient générés tout au long du cyclage et s'accumuleraient au fur et à mesure dans la porosité de l'électrode [49]. Cette couche ferait obstacle au passage des ions lithium, réduirait la diffusion et l'insertion des ions Li^+ , et entraînerait de cette manière la fin de vie des électrodes.

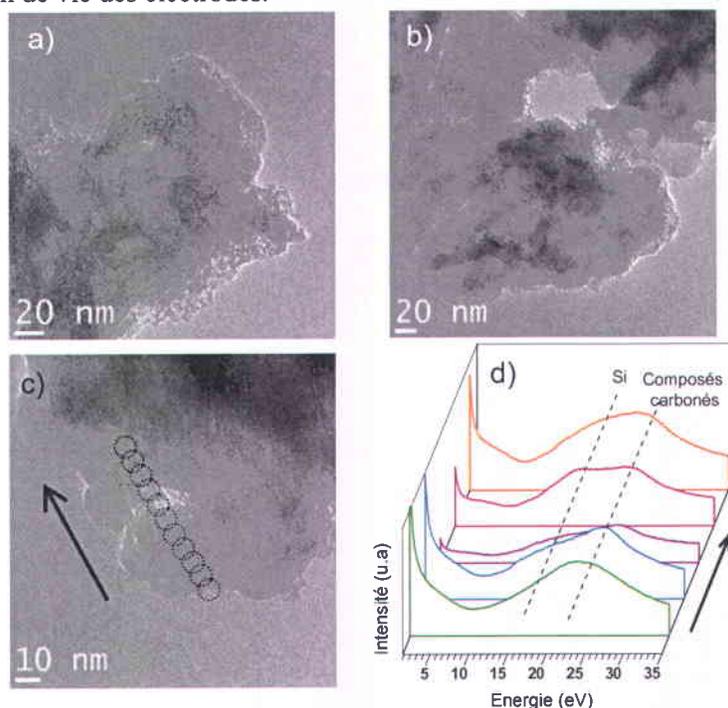


Figure II.30. a), b) et c) Images MET d'une électrode « *post mortem* » dont la capacité de décharge a chuté à 200 mAh g^{-1} . d) Spectres des pertes faibles obtenus le long de l'amas de particules de l'image c).

Les caractérisations EELS de pertes faibles reliées à l'image de la figure II.30c sont données en figure II.30d. Ces analyses ont été obtenues en déplaçant l'échantillon sous le faisceau dans le but de sonder l'ensemble de la particule, et également de limiter la dégradation sous le faisceau. L'analyse EELS le long de l'amas de particules indique la présence successive de Si et de dérivés carbonés, confirmant la dégradation du réseau de l'électrode. De plus, aucun alliage Li_xSi n'est détecté, prouvant ainsi qu'aucun Li n'est piégé dans le silicium. La présence de dérivés carbonés semble indiquer que l'aspect rugueux sur les particules correspond à la couche de SEI formée lors du cyclage. Toutefois, il est difficile de déterminer la composition exacte des dérivés carbonés analysés. En effet, la forte dégradation de l'électrode a complètement « entremêlé » tous les composants. Il est alors difficile de déterminer si les pics de carbones amorphes observés en pertes faibles ou en pertes de cœur doivent être attribués à la CMC ou à des produits de dégradation de l'électrolyte. Il apparaît alors plus intéressant d'étudier ces électrodes à un état de dégradation moins avancé pour examiner plus clairement et facilement les premiers mécanismes de dégradation.

II.4.3.2. Caractérisations en début de fin de vie

En général, la durée de vie des électrodes commerciales est déterminée par le nombre de cycles de charge/décharge pendant lesquels l'électrode délivre une capacité supérieure à 80 % de sa capacité nominale [70, 71]. Dans cette partie, les électrodes analysées ont été arrêtées à ce stade du cyclage. Ceci a pour but de visualiser la dégradation de l'électrode à un stade moins avancé du cyclage comparé au cas du II.4.3.1.

a) Arrêt en fin de charge

Dans un premier temps, nous avons analysé une électrode arrêtée en fin de charge à une capacité proche de 960 mAh g^{-1} de Si (80 % des 1200 mAh g^{-1} initiaux). Avant que la capacité ne chute, l'électrode avait effectué 120 cycles à 1200 mAh g^{-1} .

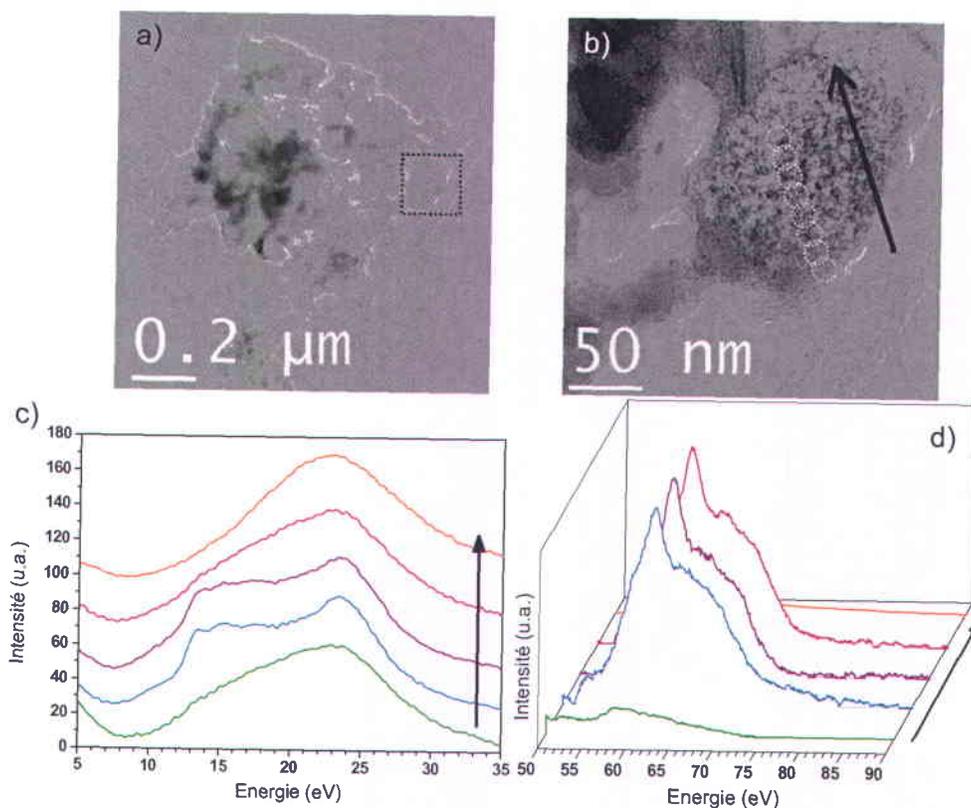


Figure II.31. a) et b) Images MET d'une électrode arrêtée en fin de charge ne délivrant plus que 80 % de sa capacité initiale. L'image b) est une image à fort grossissement de la zone encadrée de l'image a). c) Spectres des pertes faibles le long de l'amas de composés de l'image b). d) Spectres des pertes au seuil K du Li obtenus sur le début de l'analyse de l'image b).

Les résultats de microscopie sont exposés sur la figure II.31 (a et b). Comme dans le cas des électrodes en toute fin de vie (II.4.3.1), les électrodes paraissent moins poreuses qu'avant cyclage. Nous pouvons observer sur la figure II.31a de nombreuses zones à l'aspect mal défini, qui sont à l'évidence sensibles au faisceau d'électrons et vraisemblablement organiques. Il apparaît fort probable que ces régions correspondent à la présence de produits de dégradation de l'électrolyte. La figure II.31b représente l'image à plus fort grandissement de la zone encadrée sur la figure II.31a. Cette zone à l'aspect rugueux a été analysée par EELS. Les spectres de pertes faibles et de pertes de cœur au seuil K du Li enregistrés le long du composé de la figure II.31b sont exposés en figure II.31c et d respectivement. Les signaux de pertes faibles en début d'analyse semblent correspondre à la signature du composé LiF, avec un épaulement vers 13-14 eV et un pic à environ 24 eV [72]. Ceci est confirmé par les pertes au seuil K du Li caractéristiques du

LiF (II.2.4, Figure II.17) avec un pic à ~ 61 eV suivi d'une contribution large de 62 à 69 eV. D'autre part, les spectres des pertes faibles à la fin de l'analyse présentent des pics uniques à 23 eV attribuables à la présence de carbonates non lithiés. Des signaux au seuil du C ont également été détectés le long de cet amas. Ces espèces carbonées déjà observées dans la littérature, pourraient être des composés de type ROCO_2H ou H_2CO_3 ou des polymères [41].

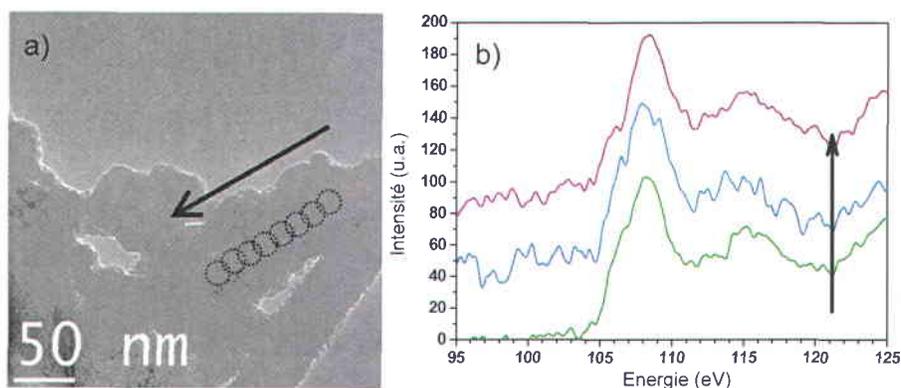


Figure II.32. a) Image MET d'une électrode arrêtée en fin de charge et ayant perdu 20 % de sa capacité initiale. b) Spectres des pertes au seuil L du Si obtenus à certains endroits le long de l'amas de composés de l'image a).

La figure II.32a présente une autre zone de l'échantillon sondée par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Cette partie de l'électrode ne présente pas l'aspect rugueux observé précédemment. Il semblerait alors que cette zone ne corresponde pas à la couche de SEI mais plutôt à des particules de matière active. Ceci est démontré par les mesures EELS au seuil $L_{2,3}$ du Si (Figure II.32b). Ces pertes de cœur sont à l'image des signatures du SiO_2 ou de Li_4SiO_4 comme décrit au II.2.4 (Figure II.16). Les pertes au seuil K du Li sur cette zone de l'échantillon dénotent la présence de composés lithiés. Ces spectres, non montrés ici car mal résolus, semblent coïncider avec la signature du Li_4SiO_4 ou du Li_2CO_3 (II.2.4, Figure II.15b). Par conséquent, tout porte à croire à la présence de Li_4SiO_4 dans cet échantillon.

b) Arrêt en fin de décharge

Afin de vérifier la présence des composés détectés précédemment tout au long du cyclage, une électrode arrêtée en fin de décharge et ayant perdu 20 % de sa capacité nominale a été analysée par MET/EELS. L'électrode avait subi un peu moins d'une

centaine de cycles de charge/décharge à 1200 mAh g^{-1} avant de rentrer dans la phase de fin de vie. Les images prises sur cet échantillon (Figure II.33a et b et Figure II.34a) sont semblables à celles obtenues en fin de charge. Les analyses sur le composé d'aspect organique de la figure II.33b sont présentées en figure II.33c et d. Les spectres de pertes faibles et de pertes de cœur du Li coïncident avec la signature de LiF en fin d'analyse, ce qui implique que le LiF se situe en tout début d'interphase, *i.e.* aux abords de la particule de Si. D'un autre côté, les spectres de pertes faibles en début d'analyse traduisent la présence de composés carbonés non lithiés à l'extrême surface de l'échantillon, *i.e.* dans la partie externe de l'interphase.

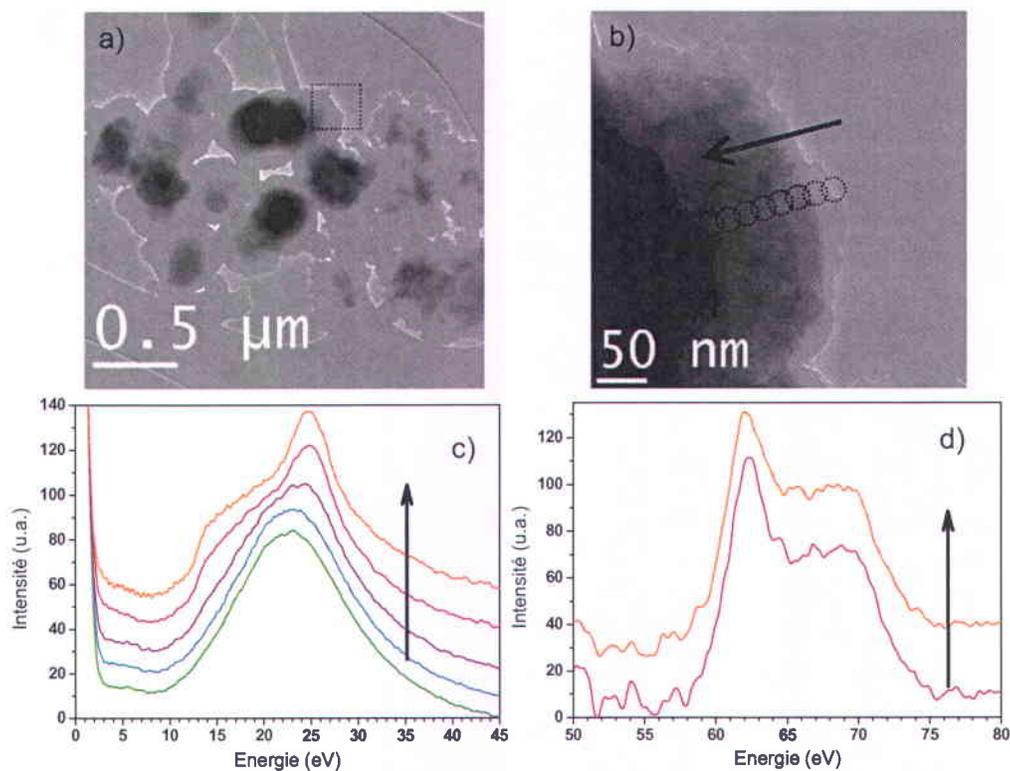


Figure II.33. a) et b) Images MET d'une électrode arrêtée en fin de décharge ne délivrant plus que 80 % de sa capacité initiale. L'image b) est une image à fort grossissement de la zone encadrée de l'image a). c) Spectres des pertes faibles le long du composé de l'image b). d) Spectres des pertes au seuil K du Li obtenus en fin d'analyse de l'image b).

La figure II.34 donne quant à elle l'exemple d'une zone de l'échantillon contenant très vraisemblablement du Li_4SiO_4 . En effet, le spectre des pertes de cœur enregistré en début d'analyse (Figure II.34b), combinant les signatures aux seuils du Li et du Si, évoque la présence de cette phase au sein de l'électrode.

Finalement, les composés de dégradation de l'électrolyte et du matériau décelés en fin de charge semblent similaires à ceux détectés en fin de décharge.

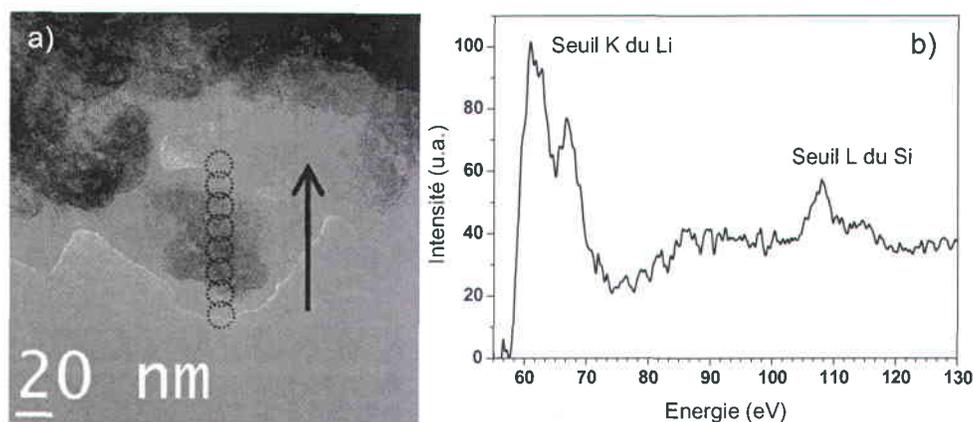


Figure II.34. a) Image MET d'une électrode arrêtée en fin de décharge et ne fournissant plus que 80 % de sa capacité initiale. b) Spectre des pertes au seuil L du Si obtenu en début d'analyse du composé de l'image a).

c) Bilan

D'après les résultats décrits précédemment, plusieurs conclusions peuvent être tirées concernant les mécanismes de défaillance des électrodes à base de Si cyclées en limitant la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} . La figure II.35 schématise ces conclusions.

Tout d'abord, la présence de Li_4SiO_4 après cyclage démontrée par XPS par Philippe *et al.* [42, 73] a été confirmée ici par EELS. Cette phase a été observée sur des particules de matière active mais n'a pas été décelée lorsque les zones analysées semblaient recouvertes d'une épaisse couche de produits de dégradation. Nous pouvons alors conclure que cette couche se situe entre la couche de SEI et la surface des particules de Si (Figure II.35), ce qui est concordant avec les résultats XPS de Philippe *et al.* La formation de cette phase peut constituer l'une des causes de l'irréversibilité et de la perte de matière active lors du cyclage d'électrodes à base de Si, puisqu'elle consomme des ions lithium et du silicium.

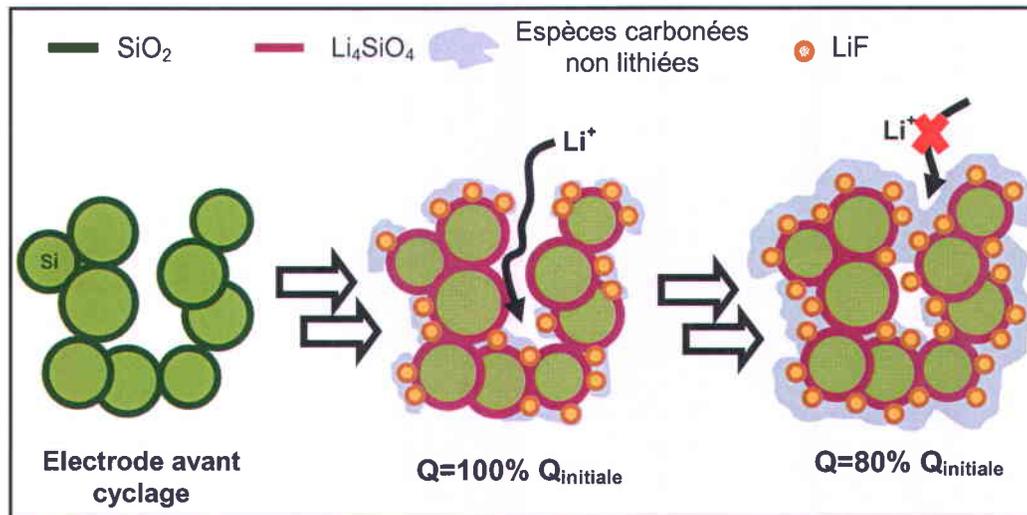


Figure II.35. Schéma montrant la formation de la SEI au cours du cyclage. Lorsque l'électrode est encore en fonctionnement les ions Li^+ peuvent entrer dans la porosité. Au contraire, l'obstruction de la porosité par la SEI empêche le transfert des ions Li^+ vers les particules actives, limitant la lithiation/délithiation des particules et amorçant ainsi la fin de vie de l'électrode.

En second lieu, la nature des composants principaux de la SEI a pu être déduite des analyses EELS réalisées sur des électrodes cyclées jusqu'à 80 % de leur capacité initiale. La SEI formée sur les particules de SEI est constituée majoritairement de LiF et d'espèces carbonées non lithiées (carbonates, polymères, oligomères...). L'absence de carbonates lithiés ne semble pas en accord avec les résultats d'XPS de Philippe *et al.*, montrant que la SEI est composée de LiF et de carbonates lithiés tels que des alkylcarbonates lithiés ou Li_2CO_3 . Néanmoins nos travaux concordent avec ceux de Etacheri *et al.* [41] et Delpuech *et al.* [74], par XPS et RMN respectivement, qui indiquent que la SEI est plutôt formée d'espèces carbonées non lithiées issues de la dégradation des solvants EC et DMC.

En dernier lieu, les analyses EELS réalisées ont offert des précisions sur la répartition des composants dans l'interphase formée à la surface du Si. Comme l'illustre l'exemple de la figure II.33, le LiF est plutôt formé à la surface des particules de Si, tandis que les composés carbonés non lithiés sont situés sur la partie externe de l'interphase (Figure II.35). La SEI formée à la surface du Si n'est donc pas homogène en composition. Ces résultats rejoignent ceux de la thèse de M. Cuisinier [75] sur la nature de l'interphase créée sur le matériau d'électrode positive $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ dans l'électrolyte LiPF_6 ,

EC/DMC. Les mesures EELS et RMN réalisées sur ce matériau [23, 75] dévoilent que l'interphase formée au cours du cyclage se compose principalement de LiF et de fluorophosphates aux abords des particules de matière active puis d'espèces carbonées non lithiées sur la partie extérieure de l'interphase.

Tous les composés décelés par les analyses EELS (LiF, espèces carbonées, Li_4SiO_4) ont été observés aussi bien en charge qu'en décharge. Ceci implique que leur formation est irréversible lors du cyclage des électrodes et qu'elle consomme alors des ions Li^+ et/ou des électrons. De plus, nous pouvons présumer que leur production est continue au cours du cyclage et bouche la porosité de l'électrode (Figure II.35) comme il a été constaté sur les images de microscopie. Ce phénomène serait une des raisons principales de la défaillance des électrodes composites de Si. En effet, les ions Li^+ de l'électrolyte n'auraient plus accès aux particules de Si via la porosité (Figure II.35), ce qui rendrait impossible les réactions d'alliages du Si et causerait ainsi la chute de la capacité et la fin de vie de l'électrode [49].

Naturellement, nous envisageons la possibilité que d'autres composés issus de la dégradation de l'électrolyte, non observés ici par EELS, puissent coexister avec les composés caractérisés lors de cette étude. D'autres analyses doivent être entreprises pour déceler, par exemple, la présence de SiO_xF_y , observée par XPS lors du cyclage prolongé d'électrodes à base de Si [73].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons prouvé de plusieurs manières l'intérêt de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons et de la microscopie électronique en transmission dans l'étude d'électrodes composites à base de silicium.

Tout d'abord, la microscopie électronique en transmission a permis d'identifier les interactions entre les différents composants de nos électrodes composites. L'influence du polymère CMC sur la formation d'un réseau dans l'électrode a été parfaitement démontrée.

Puis nous avons mis en évidence les différences et similitudes dans les mécanismes de la première délithiation entre les électrodes en Si nanométrique et celles

en Si micrométrique. La première délithiation du Si nanométrique se fait via un processus de biphasage plus progressif que dans le cas du Si micrométrique, qui pourrait expliquer les meilleures performances dans le cas du Si nanométrique.

Finalement, les caractérisations MET/EELS sur des électrodes « *post mortem* » ont révélé la formation d'une phase Li_4SiO_4 au cours du cyclage comme déjà démontré par XPS [42]. La formation de cette phase consomme des ions Li^+ et joue par conséquent un rôle dans l'irréversibilité des électrodes de Si. De plus, la présence de LiF et d'espèces carbonées non lithiées a été constatée. Ces produits de dégradation de l'électrolyte entraînent également une part d'irréversibilité lors du cyclage. Leur formation continue tout au long de la vie de l'électrode bloque la porosité, ce qui entrave le passage des ions Li^+ vers les particules de Si et engendre ainsi la chute de la capacité. La stabilisation de la SEI apparaît comme un des enjeux essentiels dans le cyclage des électrodes à base de Si.

Dans l'idéal, il serait véritablement intéressant de pouvoir caractériser ces mécanismes de défaillance du Si sur la totalité de l'électrode. En gardant la structuration complète de l'électrode, il serait alors possible de déterminer de manière évidente si la porosité de l'électrode se bouche au cours du cyclage du fait de la croissance continue de la SEI, et ce dans toute l'épaisseur de l'électrode. De même, si la structuration de l'électrode était préservée lors des analyses, de possibles inhomogénéités dans l'épaisseur des électrodes pourraient être révélées et les interactions matière active/matière inactive et matière active/collecteur de courant pourraient être observées.

Ce type de caractérisation de la globalité de l'électrode peut être obtenu en utilisant de nouvelles techniques de préparation d'échantillons. L'application de l'ultramicrotomie et de la cryo-ultramicrotomie à l'étude d'électrodes d'accumulateurs est envisageable pour parvenir à observer et analyser la réponse globale des électrodes. C'est ce qui est démontré dans le chapitre suivant.

Références

- [1] V.J. Keast, *Mater. Charact.*, 73 (2012) 1-7.
- [2] C.C. Ahn, *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS atlas*, Wiley-VCH, (2004).
- [3] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 3rd ed., (2011).
- [4] A. Hightower, C.C. Ahn, B. Fultz, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 238-240.
- [5] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, (1997).
- [6] M. Tencé, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay.
- [7] GATAN, Instruction manual - Parallel Detection Electron Spectrometer model 666.
- [8] The Gatan Software Team, Gatan Inc., Pleasanton, USA, (2003).
- [9] P. Fallon, C.A. Walsh, University of Cambridge, England, (1996).
- [10] J. Danet, Thèse de l'Université de Nantes, (2011).
- [11] A.P. Stephens, Thèse de l'Université de Cambridge, (1980).
- [12] Y. Shiraiishi, I. Nakai, K. Kimoto, Y. Matsui, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 461-464.
- [13] J. Graetz, A. Hightower, C.C. Ahn, R. Yazami, P. Rez, B. Fultz, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 1286-1289.
- [14] F. Cosandey, D. Su, M. Sina, N. Pereira, G.G. Amatucci, *Micron*, 43 (2012) 22-29.
- [15] B. Xu, C.R. Fell, M. Chi, Y.S. Meng, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2223-2233.
- [16] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5520-5529.
- [17] G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J.L. Rouvière, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Colin, F. Bertin, C. Cayron, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 4515-4524.
- [18] P. Moreau, V. Mauchamp, F. Pailloux, F. Boucher, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 123111-123113.
- [19] V. Mauchamp, P. Moreau, L. Monconduit, M.-L. Doublet, F. Boucher, G. Ouvrard, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 3996-4002.
- [20] J. Danet, T. Brousse, K. Rasim, D. Guyomard, P. Moreau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 220-226.
- [21] A. Naji, P. Thomas, J. Ghanbaja, D. Billaud, *Micron*, 31 (2000) 401-409.
- [22] F. Wang, J. Graetz, M.S. Moreno, C. Ma, L. Wu, V. Volkov, Y. Zhu, *ACS Nano*, 5 (2011) 1190-1197.
- [23] M. Cuisinier, J.F. Martin, P. Moreau, T. Epicier, R. Kanno, D. Guyomard, N. Dupré, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 42 (2012) 51-61.
- [24] Z. Wang, N. Dupré, L. Lajaunie, P. Moreau, J.-F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Guyomard, *J. Power Sources*, 215 (2012) 170-178.
- [25] R.F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, M. Malac, *Ultramicroscopy*, 110 (2010) 991-997.
- [26] R.F. Egerton, F. Wang, P.A. Crozier, *Microsc. Microanal.*, 12 (2006) 65-71.
- [27] R.F. Egerton, *Ultramicroscopy*, 127 (2013) 100-108.
- [28] I.E.S. Group, *J. Microsc.*, 141 (1986) 385-391.
- [29] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12 (2009) A215-A218.
- [30] P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, D. Foy, V. Mauchamp, G. Ouvrard, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 195111.
- [31] P. Moreau, B. Lestriez, poster présenté au colloque Sfinu, Strasbourg, (2011).
- [32] K. Varlot, J.M. Martin, D. Gonbeau, C. Quet, *Polymer*, 40 (1999) 5691-5697.

- [33] C.C. Ahn, Chapitre 12, *Electron Energy Loss Spectroscopy of polymers*, dans *Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy in materials science and the EELS atlas*, Wiley-VCH (Ed.), (2004).
- [34] J. Kikuma, B.P. Tonner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 82 (1996) 53-60.
- [35] K. Varlot, J.M. Martin, C. Quet, Y. Kihn, *Ultramicroscopy*, 68 (1997) 123-133.
- [36] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, (1992).
- [37] D. Aurbach, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 497-503.
- [38] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 13-24.
- [39] J.R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 56-72.
- [40] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 405-416.
- [41] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, 28 (2012) 965-976.
- [42] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1107-1115.
- [43] V. Mauchamp, Thèse de l'Université de Nantes, (2006).
- [44] A. Braun, H. Wang, J. Shim, S.S. Lee, E.J. Cairns, *J. Power Sources*, 170 (2007) 173-178.
- [45] P.E. Batson, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 2 (1991) 395-402.
- [46] J. Li, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A156-A161.
- [47] P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N.J. Dudney, Y.-M. Chiang, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 604-609.
- [48] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J.-F. Colin, S. Jouanneau Si Larbi, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4956-4965.
- [49] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6201-6208.
- [50] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A306-A309.
- [51] M. Smith, R.E. Garcia, Q.C. Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A896-A904.
- [52] C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A885-A891.
- [53] F. Tanguy, J. Gaubicher, D. Guyomard, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 561-564.
- [54] F. Tanguy, J. Gaubicher, P. Soudan, N. Bourgeon-Martin, V. Mauchamp, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A184-A188.
- [55] L. Castro, R. Dedryvère, J.B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A357-A363.
- [56] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A93-A96.
- [57] B. Lestriez, S. Desaeve, J. Danet, P. Moreau, D. Plee, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) A76-A80.
- [58] F.E. Grubbs, *Technometrics*, 11 (1969) 1-21.
- [59] J. Li, A. Smith, R.J. Sanderson, T.D. Hatchard, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A283-A288.
- [60] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A103-A108.
- [61] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 1765-1774.
- [62] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 547-549.
- [63] A.J. Smith, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A290-A293.
- [64] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B. Yann Liaw, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A454-A457.
- [65] T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A838-A842.

- [66] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A194-A197.
- [67] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A198-A201.
- [68] Y. Wang, J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2314-A2318.
- [69] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 877-885.
- [70] D. Guyomard, Cours de "Transformation et stockage de l'énergie", Cours du Master II Energies nouvelles et Renouvelables, Nantes, (2010).
- [71] M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245-4270.
- [72] V. Mauchamp, P. Moreau, G. Ouvrard, F. Boucher, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 045117-045119.
- [73] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 394-404.
- [74] N. Delpuech, N. Dupré, D. Mazouzi, J. Gaubicher, P. Moreau, J.S. Bridel, D. Guyomard, B. Lestriez, *Electrochem. Commun.*, 33 (2013) 72-75.
- [75] M. Cuisinier, Thèse de l'Université de Nantes, (2012).

Chapitre 3

L'ultramicrotomie appliquée aux électrodes de silicium



Suite à l'essor de la microscopie électronique en transmission (MET) dans les années 1940-1950 [1], la préparation d'échantillons d'épaisseur inférieure à 200 nm est devenue essentielle, en raison de la limite de transmission des électrons. Dans ce but, la technique d'ultramicrotomie a été simultanément développée, en particulier pour le domaine de l'histologie (étude des tissus biologiques).

Depuis une vingtaine d'années, l'ultramicrotomie et la cryo-ultramicrotomie sont en fort développement dans le domaine des matériaux [2]. L'ultramicrotomie permet en effet d'obtenir des sections très fines en épaisseur pour l'observation au MET mais assez larges (50 μm) pour offrir une vue d'ensemble du matériau. Dans cette thèse, l'ultramicrotomie a été appliquée à l'étude d'électrodes de Si afin d'en approfondir la caractérisation microscopique. Cette étude confirme l'intérêt de l'ultramicrotomie dans le domaine des électrodes d'accumulateurs au lithium et ouvre la voie vers de nouvelles méthodes de caractérisation.

Dans ce chapitre, les principes de l'ultramicrotomie et de la cryo-ultramicrotomie seront premièrement présentés (partie I). L'intérêt de cette technique pour le domaine des accumulateurs sera ensuite discuté (partie II) ainsi que les résultats obtenus sur l'exemple des électrodes à base de Si (partie III).

I. L'ultramicrotomie et la cryo-ultramicrotomie

L'ultramicrotomie et la cryo-ultramicrotomie modernes ont été développées à partir de 1953 [3] afin de réaliser des sections d'échantillons assez minces pour pouvoir être examinées au microscope électronique en transmission. La description du principe, des atouts et des inconvénients de ces techniques est exposée ci-dessous.

I.1. L'ultramicrotomie

I.1.1. Principe général

L'ultramicrotomie est une technique permettant de couper un échantillon en très fines sections de l'ordre de 30 à 200 nm pour les étudier par la suite au microscope électronique en transmission. Les coupes d'échantillon sont réalisées par l'action du tranchant d'un couteau sur le matériau à sectionner (Figure III.1). Deux processus peuvent

expliquer la formation d'une coupe. Dans un premier cas, l'échantillon est réellement sectionné par le couteau, le tranchant du couteau restant en contact permanent avec le bloc d'échantillon et la coupe [4]. Ce processus est généralement attribué aux matériaux mous et plastiques. Le deuxième mécanisme, observé dans le cas de matériaux durs ou cassants, est la propagation progressive d'une fracture dans l'échantillon par l'action du couteau.

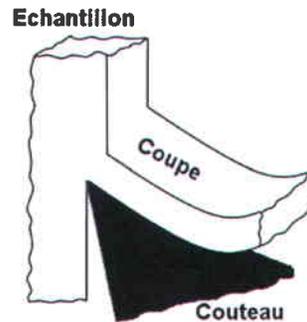


Figure III.1. Schéma de la formation d'une coupe sous l'action du couteau.

La plasticité et la dureté des échantillons sont déterminantes dans la réalisation de la coupe. Les matériaux à couper doivent être suffisamment durs pour que le couteau puisse créer une fracture ou sectionner l'échantillon. Toutefois, la plasticité de l'échantillon doit également être suffisante pour éviter que le matériau ne parte en éclats lors de la coupe [5]. Un matériau de dureté moyenne sera facilement coupé par ultramicrotomie. Si un échantillon est composé de plusieurs matériaux, les duretés de chaque composé doivent être proches pour espérer réaliser de bonnes coupes.

1.1.2. Mode opératoire

1.1.2.1. Description de l'appareil

Les coupes ultrafines sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un appareil appelé ultramicrotome (Figure III.2a). Cet appareil est principalement constitué d'un couteau, d'un porte-échantillon fixé sur un bras, d'un système de contrôle de l'appareillage et d'une binoculaire. Lors du processus de coupe, le bras du microtome est déplacé automatiquement de manière à faire passer l'échantillon sur le couteau. La trajectoire du bras forme un D. L'échantillon passe de façon rectiligne devant le couteau et effectue par la suite un mouvement de recul (Figure III.2b). Ceci implique que lors de la

coupe, le couteau reste fixe tandis que le support de l'échantillon avance de la consigne d'épaisseur souhaitée via un mécanisme d'avance mécanique ou thermique [6].

Les vitesses de passage du bras et l'avance de l'échantillon peuvent être réglées lors de la coupe. Les vitesses sont comprises entre $0,1 \text{ mm s}^{-1}$ et 25 mm s^{-1} et l'épaisseur de coupe peut être réglée entre 10 et 1000 nm. Toutefois, il est conseillé de ne pas dépasser des consignes d'épaisseur de 200 nm afin d'éviter la dégradation prématurée du couteau.

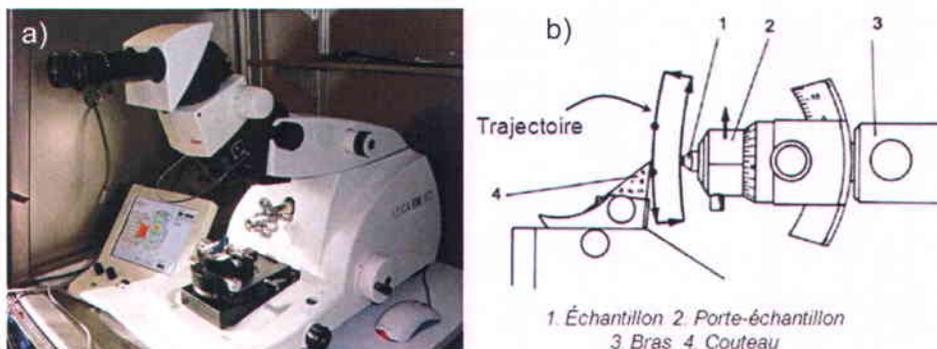


Figure III.2. a) Photographie de l'ultramicrotome LEICA UC7 utilisé lors de la thèse et b) schéma du principe de fonctionnement.

Avant de traiter de la méthode de coupe, regardons les différents couteaux pouvant être utilisés en ultramicrotomie.

1.1.1.2. Les couteaux

Les couteaux employés pour l'ultramicrotomie sont de trois types : les couteaux en verre, les couteaux à base de diamant de synthèse et les couteaux en diamant naturel.

Les couteaux en verre sont fréquemment utilisés en ultramicrotomie, particulièrement dans le domaine de la biologie. Le verre présente une dureté relativement élevée (7/10 sur l'échelle de MOHS [7]) et permet de sectionner un grand nombre de matériaux de dureté moyenne. Cependant, lors de découpes de matériaux très durs, les tranchants des couteaux ont tendance à s'émousser très rapidement [6], ce qui explique pourquoi les couteaux diamant leur sont fréquemment préférés.

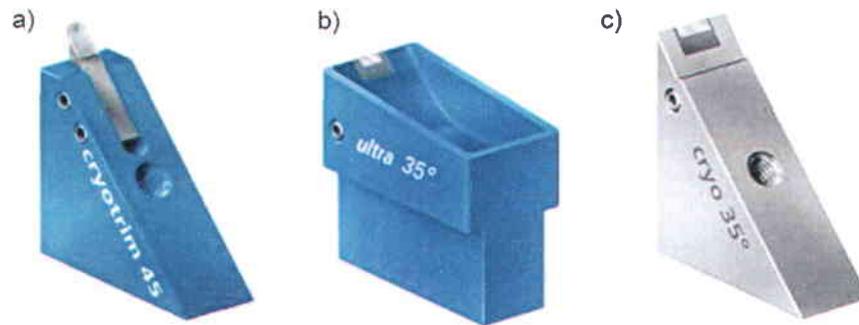


Figure III.3. Couteaux diamant utilisés en ultramicrotomie et cryo-ultramicrotomie. a) Couteau en diamant de synthèse à trois tranchants utilisé pour la réalisation de la pyramide. Couteaux diamant b) avec cuvette et c) sans cuvette pour la cryo-ultramicrotomie.

Les couteaux les plus utilisés et les plus performants en ultramicrotomie sont les couteaux en diamant, le diamant étant le matériau le plus dur qui soit [7]. Deux types de couteaux en diamant existent: les couteaux à base de diamant industriel et les couteaux à base de diamant naturel. Les couteaux à base de diamant de synthèse ne peuvent être employés que pour réaliser des coupes de l'ordre de 0,2 à 2 μm [6]. Cet ordre de grandeur d'épaisseur est classiquement employé en biologie pour l'observation des coupes au microscope optique. Un exemple de couteau à base de diamant de synthèse est donné sur la figure III.3a. Pour effectuer des coupes ultrafines de l'ordre de 50 nm, des couteaux en diamant naturel ont été développés [8]. Ces couteaux sont deux à trois fois plus coûteux que les couteaux en diamant de synthèse. Les extrêmes pureté et dureté des diamants de qualité gemme offrent la possibilité de sectionner n'importe quel type de matériau et d'atteindre des épaisseurs de sections très fines.

Les couteaux typiquement utilisés dans la technique d'ultramicrotomie présentent un réservoir permettant de récupérer les coupes dans l'eau (Figure III.3b). Dans le cas de coupes à sec ou à des températures inférieures à 0°C (cryo-ultramicrotomie), aucun réservoir n'est présent, comme illustré sur la figure III.3c.

I.1.1.3. Méthodologie

La description de la méthodologie de coupe par ultramicrotomie donnée ci-dessous traite du cas général où le matériau est soit massif, soit enrobé dans une résine, et où les sections sont récupérées dans l'eau. Nous verrons plus loin que la récupération des coupes

peut se faire à sec lors de l'utilisation de la technique de cryo-ultramicrotomie ou notamment lors de la découpe des électrodes de cette thèse.

La réalisation des coupes se fait en trois étapes : la préparation de l'échantillon, le processus de formation des sections et la récupération des coupes sur une grille de MET. Tous les réglages de l'appareillage et l'observation de la découpe sont effectués à l'aide d'une binoculaire très précise.

Dans un premier temps, si le matériau est sous forme de poudre ou n'est pas assez massif, celui-ci est inclus dans un bloc de résine. Les blocs échantillon/résine sont réalisés dans des moules et la réticulation de la résine est effectuée sous étuve à des températures de l'ordre de 35-40 °C. Dans les deux cas, matériau massif ou matériau enrobé, un petit volume de l'échantillon est prélevé et est taillé sous forme de pyramide tronquée. La formation d'une pyramide grossière est premièrement effectuée à l'aide d'une lame de rasoir et permet ainsi de réduire la zone de coupe à environ 1 mm². Par la suite l'échantillon est fixé à un porte-objet orientable, lui-même placé sur le bras de l'ultramicrotome.

Après avoir taillé grossièrement le bloc d'échantillon en pyramide, une pyramide plus petite encore est formée dans l'ultramicrotome à l'aide d'un couteau à trois tranchants (Figure III.3a). La méthode de formation de la pyramide appelée « mesa » [9] est décrite sur la figure III.4b. Deux faces parallèles de la pyramide sont taillées à l'aide des bords du couteau (étapes 1 à 3, figure III.4b). Par la suite l'échantillon est pivoté de 90° pour pouvoir sectionner les deux autres faces (étapes 4 et 5). Les bords de la pyramide doivent être extrêmement nets et la surface à couper parfaitement plane. La pyramide formée doit être la plus petite possible afin de minimiser les contraintes imposées sur le couteau. Il est préférable que la surface à sectionner ne dépasse pas 200 µm de large pour éviter d'endommager les couteaux.

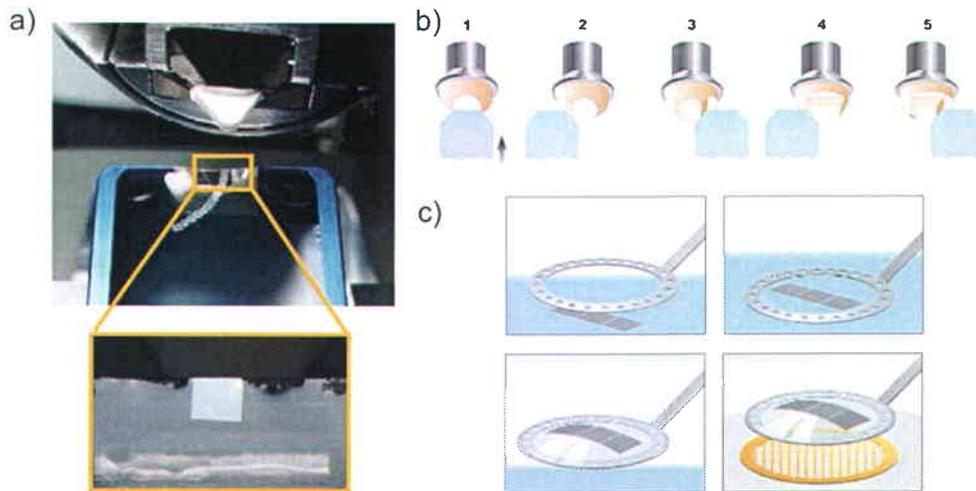


Figure III.4. a) Ruban de coupes flottant à la surface de l'eau. [10] b) Réalisation d'une pyramide tronquée sur le bloc à couper à l'aide d'un couteau à trois tranchants [11]. c) Récupération du ruban et mise en place sur une grille MET [11].

Suite à l'étape de préparation de l'échantillon, la phase de découpe des sections peut être entreprise. Pour la découpe de très fines sections, un couteau en diamant de qualité gemme muni d'un réservoir d'eau est utilisé (Figure III.3b). Une approche très fine du couteau vers l'échantillon est menée puis les conditions de vitesse et d'épaisseur de coupe sont fixées. Lors du passage de l'échantillon, les coupes sont déposées sur le bord du couteau puis s'étalent sur l'eau du réservoir (Figure III.4a). Le rôle de l'eau au bord du tranchant du couteau est double. D'une part, la présence d'eau permet la flottaison des coupes et facilite leur récupération. D'autre part, les sections d'échantillon subissent des compressions lors de la coupe sous l'action du couteau. Ces contraintes sont dissipées lorsque les sections s'étalent à la surface de l'eau.

La forme de la pyramide réalisée pendant l'étape de préparation de l'échantillon a un rôle critique sur le bon déroulement de la coupe et sur la récupération des sections. En effet, la forme de la pyramide force chaque section à pousser la précédente et permet de former un ruban de coupes à la surface de l'eau, comme illustré par la figure III.4a. Notons que la couleur des sections flottant à la surface de l'eau est un moyen d'estimer l'épaisseur des sections obtenues. Pour des résines de type epoxy d'indice de réfraction proche de 1,6, les observations des couleurs violet, doré et argenté correspondent respectivement à des épaisseurs de coupe de 150-200 nm, 80-150 nm et 50-80 nm [12].

Finalement la dernière étape consiste à récupérer les coupes et à les transférer sur une grille pour le microscope. Cette étape est effectuée à l'aide d'un accessoire appelé « perfect loop ». Celui-ci est constitué d'un anneau troué fixé à l'extrémité d'une tige (Figure III.4c). Lors de la récupération, l'anneau est mis en contact avec le ruban de coupe et la surface de l'eau (Figure III.4c). Un film d'eau est alors formé à l'intérieur de l'anneau et permet de maintenir le ruban de coupe lors du transfert vers une grille de MET.

Cette description de la méthode de découpe par ultramicrotomie n'est pas exhaustive. La technique d'ultramicrotomie implique de nombreuses étapes d'alignement de l'échantillon et d'approche du couteau non décrites ci-dessus. Pour des détails précis de la procédure complète de réalisation des coupes par ultramicrotomie, nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage très complet d'Ayache *et al.* [13].

1.1.3. Artéfacts

Lors de l'observation au microscope de sections créées par ultramicrotomie, il est important de garder à l'esprit que de nombreux artéfacts peuvent être décelés et peuvent par conséquent fausser les résultats. Les artéfacts provoqués lors de la coupe peuvent être: (i) des stries parallèles à la direction de coupe provenant de la mauvaise qualité du couteau, (ii) des arrachements ou des déplacements de matière dans le matériau, (iii) des fissurations des coupes si l'échantillon est trop dur ou trop fragile et (iv) des irrégularités d'épaisseur causées par un mauvais enrobage ou par une trop grande élasticité de l'échantillon [13]. Un des autres artéfacts fréquemment notés est la présence d'ondulations parallèles au tranchant du couteau. Ces ondulations sont soit provoquées par des vibrations de l'échantillon ou du couteau [4], soit par le manque de dureté de l'échantillon. De même, un des artéfacts les plus courants est la compression des coupes sur le tranchant du couteau. Ces compressions dépendent des propriétés mécaniques du matériau, elles sont observées si l'échantillon est vraiment très mou. Notons par ailleurs que ces phénomènes de compression sont accentués lorsque l'épaisseur de coupe est très fine [14, 15].

Toutes ces transformations factices des sections proviennent le plus souvent de mauvais réglages de l'appareil ou de conditions de coupes inadéquates. Ces artéfacts

n'empêchent pas l'analyse des sections, leur influence doit simplement être prise en compte dans l'interprétation des résultats.

1.1.4. Avantages et difficultés de la technique

La technique d'ultramicrotomie présente de nombreuses qualités telles que la rapidité d'obtention de coupes (pour un opérateur expérimenté) [16] ou la possibilité d'obtenir de nombreuses sections d'un même échantillon. L'un des principaux avantages de l'ultramicrotomie par rapport aux autres méthodes de préparation d'échantillons minces est qu'elle permet d'obtenir des sections très larges (50-200 μm) et d'épaisseur uniforme. Une vision globale de l'échantillon peut alors être obtenue au microscope. De plus, en comparaison des techniques d'abrasion ionique comme le FIB (Focused Ion Beam), l'ultramicrotomie ne cause pas d'amorphisation ou de contamination des sections par les ions et ne modifie pas la microstructure du matériau [17].

Cette technique efficace est toutefois délicate à entreprendre. Elle requiert une formation assez longue, beaucoup d'attention, une grande rigueur dans la préparation des échantillons et des couteaux ainsi qu'une grande minutie dans le nettoyage des instruments [6]. Par ailleurs, cette méthode de préparation d'échantillon est assez onéreuse, comme le démontre par exemple le coût des couteaux en diamant naturel, de l'ordre de quelques milliers d'euros.

D'un point de vue technique, cette méthode de préparation peut s'avérer difficile lorsqu'il s'agit de sectionner des échantillons multicouches ou des spécimens de très faible ou au contraire de très forte dureté. Dans le cas des échantillons multicouches, la présence de strates de dureté différente peut provoquer une désorganisation de l'échantillon, la délamination ou l'arrachement de certaines couches, comme nous le verrons dans le cas des électrodes à base de Si.

I.2. La cryo-ultramicrotomie

La technique de cryo-ultramicrotomie consiste à pratiquer la technique d'ultramicrotomie décrite précédemment à des températures inférieures à 0 °C. Le principe (I.2.1) ainsi que les avantages et difficultés liés à cette technique (I.2.2) sont décrits ci-dessous.

1.2.1. Principe

Lorsque la dureté du matériau à couper est insuffisante pour obtenir des coupes à température ambiante, la technique de cryo-ultramicrotomie peut être utilisée pour réaliser la coupe à froid ($T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le refroidissement de l'échantillon a pour but d'en augmenter la dureté et par conséquent de faciliter la découpe. Cette technique est principalement appliquée dans les domaines de la biologie et de l'étude des polymères. Dans le cas particulier des polymères, la température est abaissée jusqu'au point de transition vitreuse afin de les solidifier.

Plus spécifiquement encore que dans le cas de l'ultramicrotomie, la réalisation des coupes en mode « cryo » s'effectue sur de très petites surfaces ($0,1\text{ à }0,5\text{ mm}^2$) [13], afin de garantir une bonne congélation de l'échantillon et d'empêcher la dégradation du couteau.

Du point de vue de l'appareillage, une enceinte spéciale contenant un porte-échantillon et un support de couteaux est placée sur l'ultramicrotome. Cette chambre isolante est reliée à un réservoir d'azote liquide (Figure III.5) et permet le refroidissement par conduction thermique du couteau, du porte-échantillon et de l'échantillon. Les températures du couteau, de l'échantillon et du porte-échantillon peuvent être réglées séparément lors de la coupe et peuvent être abaissées jusqu'à $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

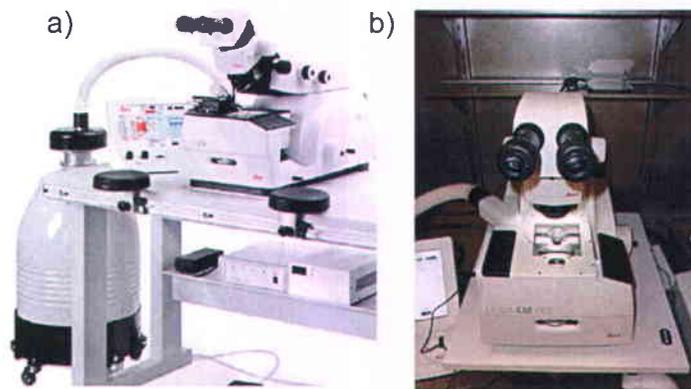


Figure III.5. a) Ultramicrotome en mode « cryo ». Un réservoir d'azote liquide est directement relié à la cuve cryo b).

La formation des coupes par cryo-ultramicrotomie suit globalement le même principe que celui de l'ultramicrotomie. Les seules différences résident dans la préparation de l'échantillon et dans la récupération des coupes. L'échantillon à sectionner est souvent taillé en pointe plutôt qu'en pyramide tronquée. Par ailleurs, vu les températures appliquées, la découpe est réalisée sans eau à l'aide d'un couteau sans réservoir (Figure III.3c). La récupération des coupes est alors grandement compliquée. Cette méthode de récupération « à sec » est détaillée dans la partie suivante.

1.2.2. Avantages et inconvénients

Les avantages de la cryo-ultramicrotomie sont les mêmes que ceux de l'ultramicrotomie avec, de surcroît, la possibilité de couper, grâce à l'abaissement de la température, des matériaux difficiles à sectionner par d'autres techniques de préparation. Il faut ajouter à cela un temps de refroidissement de l'échantillon très rapide (~1 h), induisant un temps d'élaboration des coupes assez court pour un manipulateur expérimenté.

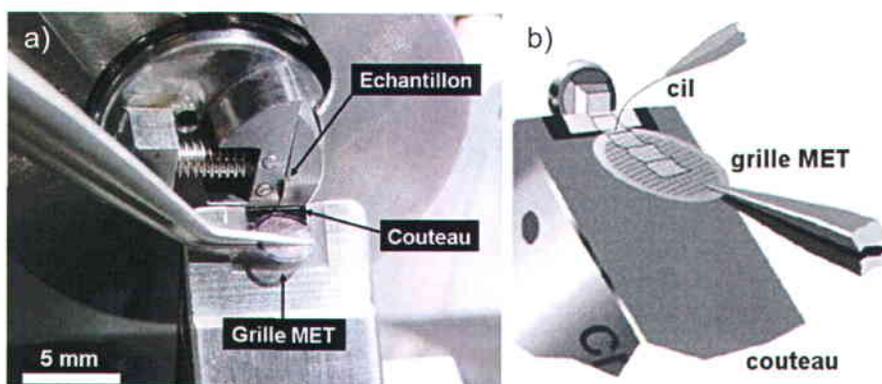


Figure III.6. a) Vue du dispositif de découpe lors de coupes « à sec » (échelle approximative) et b) récupération des sections à l'aide d'un cil (adapté de [13]).

En revanche, l'abaissement de la température engendre d'autres difficultés que celles rencontrées avec l'ultramicrotomie. Comme il a été évoqué au paragraphe précédent, la récupération des coupes ne peut se faire dans l'eau, et est dès lors beaucoup plus complexe. Lors de la coupe, les sections sont déposées sur le bord du couteau diamant. A l'aide d'une pince, une grille de MET est positionnée aux abords du tranchant (Figure III.6a). Il est important de ne pas toucher le tranchant du couteau avec la grille

pour ne pas l'endommager. Les coupes sont récupérées sous forme de ruban ou une par une à l'aide d'un cil collé à l'extrémité d'une tige de bois (Figure III.6b). Cette manipulation, réalisée à l'aide de la binoculaire, est très délicate. Du fait de l'absence d'eau, les coupes subissent de plus fortes compressions. De plus, la friction entre le couteau et l'échantillon charge les sections d'électricité statique [13]. Pour pallier à cet effet, la présence d'un ionisateur à proximité de l'ensemble échantillon/couteau permet de décharger les sections.

Notons par contre que les artéfacts observés par cryo-ultramicrotomie sont identiques à ceux constatés par ultramicrotomie. La présence de variations d'épaisseur dans les coupes est en revanche plus fréquente en cryo-ultramicrotomie.

Après avoir exposé les principes et les caractéristiques de l'ultramicrotomie et de la cryo-ultramicrotomie, l'intérêt de ces deux techniques dans l'observation de matériaux pour accumulateurs va être discuté.

II. L'ultramicrotomie dans le domaine des accumulateurs

Depuis quelques années, l'ultramicrotomie a été appliquée au domaine des matériaux [2], avec comme exemples notamment des sections de semi-conducteurs [18], de métaux et d'alliages nanocristallisés, et de céramiques [19]. Le domaine des accumulateurs au Li n'est pas en reste, l'intérêt pour l'ultramicrotomie est conséquent (II.1) et quelques exemples de coupes de matériaux ou d'électrodes d'accumulateurs existent dans la littérature (II.2).

II.1. Pourquoi utiliser l'ultramicrotomie ?

La technique de préparation traditionnelle pour l'étude de matériaux ou d'électrodes d'accumulateurs consiste à prélever une très petite partie de l'électrode (récupération sous forme de poudre) et de la déposer sur une grille pour le microscope. Cette méthode de préparation assez simple, ne rend pas compte de la réponse globale de l'électrode mais uniquement d'une infime partie de l'échantillon. Pourtant, les électrodes d'accumulateurs au Li, tout particulièrement les électrodes composites, sont des systèmes complexes et hétérogènes, où le comportement des particules peut être différent selon leur positionnement dans l'électrode. Ainsi, les réactions ou même les interactions des

particules situées à proximité du collecteur de courant ne sont pas nécessairement similaires à celles des particules situées à la surface de l'électrode.

Une solution possible à ce problème est la préparation des échantillons par ultramicrotomie, qui peut permettre d'obtenir une vision globale de l'électrode, en observant l'électrode dans toute son épaisseur. Les épaisseurs typiques d'électrodes composites sont de l'ordre de quelques dizaines de microns, collecteur de courant compris, ce qui correspond bien aux largeurs des coupes réalisables par ultramicrotomie. La préparation des échantillons par ultramicrotomie offrirait alors la possibilité de garder la structuration complète de l'électrode, *i.e.* de couper à la fois le collecteur de courant et les matériaux qui y sont déposés. L'observation de coupes d'électrodes pourrait mettre en évidence de possibles inhomogénéités dans l'épaisseur des électrodes, telles que des différences de porosité ou de répartition des matériaux. Les interactions entre le matériau actif et les additifs (carbone et polymère), ou entre les matériaux et le collecteur de courant pourraient également être visibles sur toute la longueur de l'électrode.

Au sein de l'IMN, il a été prévu d'installer l'ultramicrotome dans une boîte à gants sous argon, afin de réaliser des coupes d'électrodes cyclées. Ceci apporterait par exemple des détails importants sur la formation de la SEI et sur l'évolution de la morphologie des électrodes au cours du cyclage. Dans le cas des électrodes à base de Si étudiées au chapitre 2, des observations d'électrodes cyclées permettraient notamment de déterminer si la porosité est bien bouchée par les produits de la SEI au fur et à mesure du cyclage.

Finalement, grâce à la cryo-ultramicrotomie, il apparaît envisageable de réaliser des sections de cellules complètes, en coupant l'ensemble électrode positive, électrode négative et séparateur imbibé d'électrolyte liquide, l'électrolyte étant solidifié lors de la coupe en mode « cryo ». La réponse globale de la cellule serait alors observable par microscopie et analysable par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

II.2. Quelques exemples dans la littérature

Quelques exemples d'application de l'ultramicrotomie existent dans le domaine des accumulateurs au Li. Ces études se limitent généralement à la réalisation de coupes de matériaux actifs seuls, inclus dans des résines. Des coupes de matériaux carbonés [20, 21]

ou de matériaux de positives [22-24] existent, ainsi que des sections d'électrolytes solides [25, 26] pour accumulateurs au Li.

Deux études plus poussées se distinguent dans la littérature. La première a tiré avantage de la cryo-ultramicrotomie pour obtenir des coupes de films de carbone conducteur et de PVDF (polyfluorure de vinylidène) [27]. Les sections réalisées sur différentes formulations de films permettent d'examiner les interactions entre les particules de carbone et le polymère ainsi que les changements de morphologie causés par la modification du ratio carbone/PVDF. Grâce à ces observations, Liu *et al.* ont pu extrapoler ces comportements à ceux d'électrodes à base de matériau actif, de carbone et de PVDF.

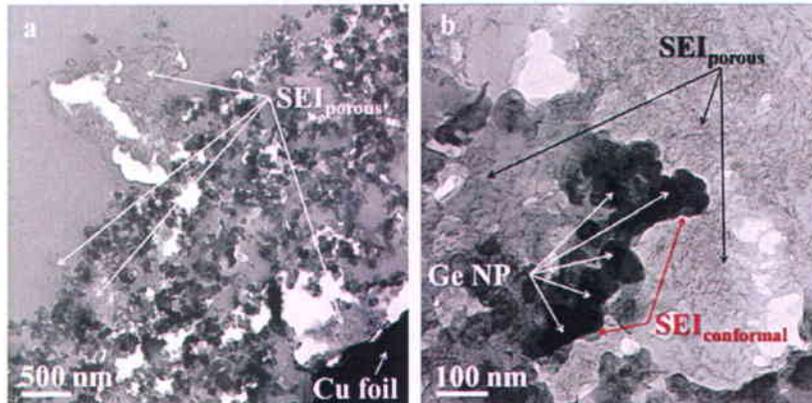


Figure III.7. Images MET d'une section d'électrode à base de Ge, de carbone et de PAA ayant fait 100 cycles de charge/décharge. L'électrode a été incluse dans une résine et les coupes ont été récupérées dans l'eau et à l'air. [28]

Par ailleurs, très récemment, Klavetter *et al.* [28] ont observé, après cyclage, des coupes d'électrodes composites à base de germanium. Les très belles images MET de ces électrodes, présentées sur la figure III.7, mettent en évidence la formation de la SEI au cours du cyclage et révèlent sa répartition dans toute l'épaisseur de l'électrode. Toutefois, le lecteur doit demeurer vigilant vis-à-vis des interprétations issues de ces images. En effet, les conditions de coupe utilisées dans cette étude, à savoir l'inclusion de l'électrode cyclée dans la résine et la découpe de l'échantillon à l'air, ne semblent pas appropriées à l'étude d'électrodes cyclées, comme il sera discuté au III.1.1.

Malgré ces quelques exemples, l'ultramicrotomie et la cryo-ultramicrotomie restent des techniques marginales dans le domaine des accumulateurs. Leur potentiel n'a,

à ce jour, pas été intégralement révélé. L'étude des électrodes de Si qui suit donne un aperçu des possibilités offertes par l'ultramicrotomie et la cryo-ultramicrotomie dans le domaine des accumulateurs.

III. Application de l'ultramicrotomie aux électrodes à base de Si

Comme il a été évoqué précédemment, la préparation de sections d'électrodes à base de Si par ultramicrotomie a pour but l'observation de la structure de l'électrode dans toute son épaisseur. Grâce à l'ultramicrotomie, la répartition des composants dans l'électrode, les interactions Si/carbone/liant CMC, ainsi que l'interface collecteur de courant/mélange composite vont pouvoir être imagées. Les observations et les analyses de coupes d'électrodes à base de Si peuvent offrir un bon complément de l'étude MET/EELS entreprise dans le chapitre 2.

Toutefois, la tâche n'est pas aisée et nous allons voir qu'il est tout d'abord indispensable d'établir les bonnes conditions de préparation et de découpe des échantillons (III.1). Les résultats d'observation de sections d'électrodes composites à base de Si nanométrique, avant cyclage, vont être présentés (III.2) avant d'évoquer les suites possibles de cette étude (III.3).

III.1. Préparation et réalisation des coupes

Les électrodes composites étudiées dans cette thèse sont des systèmes complexes constitués de différents éléments que sont : le silicium, le carbone conducteur, le polymère CMC (carboxyméthylcellulose), le collecteur de courant en cuivre, sans oublier une part importante de porosité (~70 %). Tous ces composants de dureté et de plasticité différentes (Tableau III-1), font des électrodes composites des échantillons très hétérogènes et par conséquent très difficiles à couper. Le défi est alors de trouver la bonne combinaison entre la préparation de l'échantillon et les différentes conditions de coupe afin de réaliser des sections satisfaisantes.

Tableau III-1. Duretés et plasticités estimées des différents composants des électrodes étudiées [5].

Composant	Dureté	Plasticité
silicium	plutôt dur	plutôt cassant
carbone conducteur	très mou	très cassant
liant polymère	plutôt mou	plutôt ductile
cuivre	plutôt mou	ductile

Lors de cette thèse, l'influence de l'enrobage (III.1.1), de l'orientation de l'échantillon (III.1.2) et des paramètres d'épaisseur, de vitesse et de températures (III.1.3) a été sondée.

III.1.1. Enrober ou ne pas enrober ?

L'inclusion de l'échantillon dans une résine est la méthode la plus appropriée lorsqu'il s'agit de sectionner des échantillons constitués de plusieurs couches ou de matériaux de dureté variable [13]. Dans le cas des électrodes composites à base de Si, il apparaîtrait alors plus judicieux d'inclure l'échantillon dans une résine afin de conférer une certaine cohésion à l'échantillon ainsi qu'une dureté moyenne.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que la finalité de l'étude des électrodes de Si par ultramicrotomie est la réalisation de coupes d'électrodes cyclées, très sensibles à l'air. Or, il a été démontré lors du stage de M. Da Rocha à l'IMN [29] que l'enrobage par une résine d'électrodes cyclées était impossible. En effet, comme le démontre la figure III.8, il y a réaction entre la résine et l'électrode, même en fin de charge lorsque l'électrode est complètement délithiée. Cette réactivité vis-à-vis de la résine doit fort probablement entraîner une modification de la composition et de la morphologie de l'électrode et de ce fait, empêcher toute analyse EELS du composite.

Ces observations font écho aux résultats de Klavetter *et al.* [28] exposés au II.2. Lors de l'étude d'électrodes cyclées à base de germanium, les auteurs ont enrobé les électrodes dans une résine. Nous pouvons alors supposer que le même phénomène de réaction avec la résine a pu avoir lieu. De même, la préparation des échantillons par

enrobage dans la résine nécessite un passage sous étuve à des températures de l'ordre de 35-40 °C. Le passage des électrodes cyclées à l'étuve pourraient exacerber la formation de la SEI ou même modifier sa composition. Par ailleurs, Klavetter *et al.* affirment que la résine protège l'électrode contre l'air ambiant et l'eau lors de la découpe et de la récupération des sections dans le réservoir d'eau du couteau. Or après découpe, une partie de l'électrode est nécessairement exposée à l'air et à l'eau du couteau. Les résultats proposés dans cette étude doivent par conséquent être interprétés très prudemment.

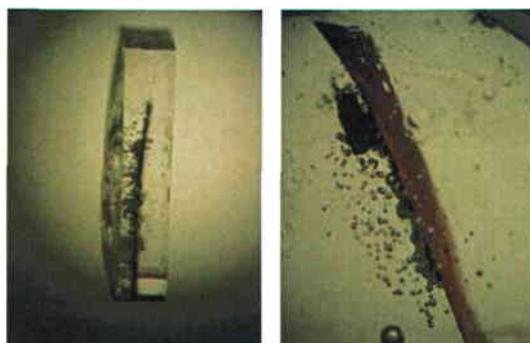


Figure III.8. Images par microscopie optique d'une électrode cyclée (arrêtée en fin de charge) incluse dans la résine [29].

En conclusion, il apparaît que le seul moyen d'obtenir des coupes d'électrodes cyclées est de ne pas enrober l'échantillon dans une résine standard et d'effectuer la coupe « à sec » et sous boîte à gants. De ce fait, nous avons décidé de réaliser les coupes d'électrodes sans enrobage et « à sec », même sur des électrodes non cyclées. Notons également la possibilité d'évaluer d'autres résines que les résines standards, qui pourraient être non réactives avec les électrodes. Cet aspect n'a pas été étudié ici.

III.1.2. Orientation de l'échantillon

Les électrodes étant très fines et très peu massives, la réalisation d'une pyramide n'est pas conseillée et même impossible. Par conséquent, l'échantillon a été préparé en découpant une petite partie de l'électrode sous forme de triangle. Le triangle d'échantillon est ensuite placé de manière à présenter un sommet du triangle face au tranchant du couteau afin de limiter au maximum les dimensions de la section (Figure III.9).

Deux positionnements de l'électrode vis-à-vis du couteau et de la coupe ont été évalués. D'un côté le sens de la coupe a été choisi perpendiculaire aux couches de

l'électrode (cuivre et mélange composite) et de l'autre parallèle aux couches. La meilleure orientation de l'échantillon est celle où les couches sont perpendiculaires au tranchant du couteau. Le positionnement de l'échantillon est décrit sur la figure III.9. La partie de l'échantillon dépassant de l'échantillon ne mesure pas plus de 1 mm. L'orientation des couches parallèles au tranchant du couteau n'offre pas de résultats concluants, puisque les couches, de dureté différente, vont avoir tendance à s'écraser les unes sur les autres [13]. En revanche, lorsque les couches sont parallèles au sens de coupe, le couteau rencontre toujours le même ensemble de duretés durant la coupe. L'orientation décrite ci-dessous n'est pourtant pas optimale car elle favorise la délamination des couches [13] comme il sera exposé au III.2.

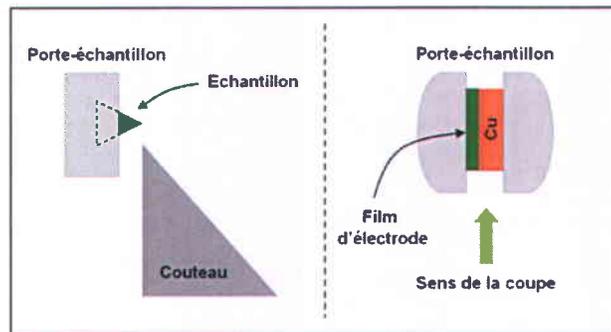


Figure III.9. Disposition et orientation de l'échantillon d'électrode lors d'une coupe à l'ultramicrotome.

III.1.3. Conditions de coupe

Lors de cette thèse, les coupes d'électrodes ont été réalisées à l'aide d'un ultramicrotome LEICA UC7 (Figure III.2a) équipée d'une cuve cryo. Le couteau diamant utilisé était un couteau Diatome[®] ultra 35°, présentant, comme son nom l'indique, un angle de 35°. Un angle d'usinage de 35° permet de limiter la délamination des échantillons comparé aux angles plus élevés tel que 45° [4, 30].

Afin de déterminer les conditions idéales pour la réalisation des coupes d'électrodes de silicium, plusieurs paramètres ont été variés. L'influence de la température, de l'épaisseur des sections et de la vitesse de coupe a été examinée.

La détermination des conditions de coupe optimales a été particulièrement difficile dans le cas d'électrodes à base de Si. D'une part, il a été très compliqué de maintenir les

coupes réalisées sur les grilles de MET. Après passage au microscope, l'observation de certaines grilles révèle qu'aucune section n'est restée accrochée à la membrane de la grille. D'un autre côté, il apparaît que la découpe d'échantillons n'est pas reproductible pour des paramètres fixes. L'utilisation de mêmes paramètres sur des coupes réalisées à des moments différents peut dans un cas, mener à la formation de coupes ou au contraire ne donner aucun résultat.

Malgré ces contraintes, quelques indications sur les conditions optimales de coupe ont pu être déduites des différents essais réalisés.

La vitesse de passage de l'échantillon sur le couteau peut être variée entre 0,1 mm s⁻¹ et 25 mm s⁻¹. Toutefois, il est plus prudent d'utiliser des vitesses relativement moyennes autour de 1-5 mm s⁻¹ pour éviter des risques de dégradation du couteau. Dans le cas des électrodes composites à base de Si, les vitesses de coupe ont été variées entre 0,1 mm s⁻¹ et 2,5 mm s⁻¹. Les différents essais nous ont permis de conclure que la découpe à 1 mm s⁻¹ semblait la plus efficace.

L'épaisseur de coupe a quant à elle été variée entre 50 et 200 nm. Plus l'épaisseur de coupe est faible, plus la découpe est aisée. De plus, ceci permet une meilleure observation au MET et facilite les analyses par EELS qui nécessitent des épaisseurs d'échantillon faibles.

Finalement, en ce qui concerne la température de coupe, des essais à température ambiante et en mode « cryo » ont été effectués à -45 °C, -80 °C et -100 °C. Lors des découpes à l'ambiante, les sections ont tendance à s'enrouler sur elles-mêmes ce qui complique leur récupération et leur observation au microscope. Ce phénomène semble atténué lorsque la température de coupe est descendue sous 0 °C.

Toutes ces observations ne donnent que des indications sur les meilleures conditions à adopter pour réaliser des coupes d'électrodes de Si. Nous allons voir dans la prochaine partie que plusieurs combinaisons mènent à des résultats similaires. Aucune « recette miracle » n'existe, la réussite de la coupe semble plutôt dépendre de la bonne orientation et de la nature de l'échantillon.

III.2. Résultats sur des électrodes avant cyclage

Pour faire suite aux travaux entrepris par MET/EELS au chapitre 2, les coupes d'électrodes de Si ont été réalisés sur des électrodes composites à base de Si nanométrique.

De nombreux tests ont été effectués pour déterminer les conditions optimales pour la réalisation de sections d'électrodes. Ces tests ont mené à l'observation de quelques coupes au microscope électronique et à leur analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Quelques exemples de coupes réalisées dans des conditions diverses sont donnés ci-dessous. Les paramètres de découpe des différentes sections sont détaillés dans les légendes des figures.

III.2.1. Coupes d'électrodes non enrobées

Avant de regarder plus en détails les résultats des essais de coupes d'électrodes composites à base de Si, il convient d'abord d'explicitier les problèmes rencontrés.

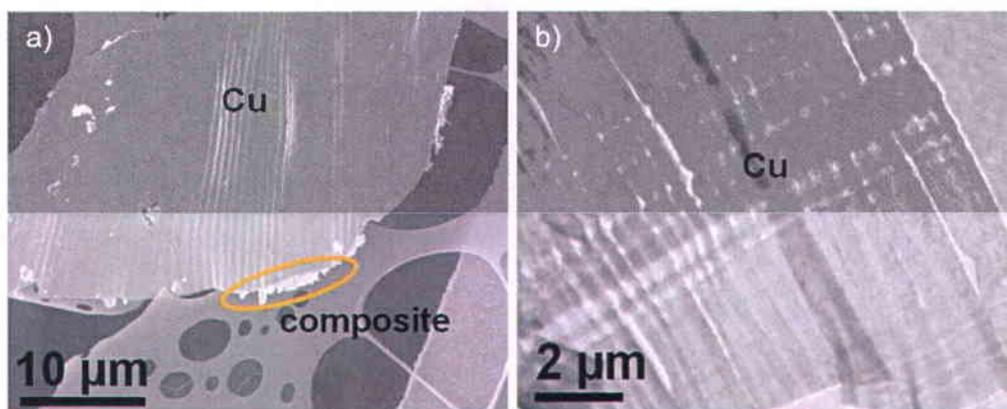


Figure III.10. (a) Images MEB et (b) MET d'une coupe d'électrode illustrant les contraintes appliquées par le couteau sur le cuivre. Conditions de coupe : $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 nm , 0.4 mm s^{-1} .

Le premier problème rencontré est un phénomène courant en ultramicrotomie. Lors de l'étude microscopique des coupes, nous avons pu observer à de nombreuses reprises la présence d'ondulations perpendiculaires au sens de coupe sur le collecteur en cuivre. Ces phénomènes sont illustrés sur les images MEB et MET de la figure III.10. Dans quelques cas, comme sur la figure III.10b, nous avons même pu constater des fissurations du cuivre après découpe. Comme il a été mentionné au I.1.2., les ondulations

sur le cuivre proviennent soit de la compression ou de l'écrasement de l'échantillon sur le couteau si le matériau est trop mou [15], soit de vibrations sur l'appareillage [4]. Sachant que le cuivre est un matériau assez mou et plastique [5], nous pouvons supposer que ces ondulations sont causées par un écrasement du cuivre sur le couteau.

La figure III.10a témoigne d'un deuxième problème systématiquement relevé sur les sections d'électrodes. Comme l'illustre la figure III.10a, seule une toute petite partie du mélange composite reste accrochée au collecteur de courant. Si la coupe avait pu être réalisée correctement, nous observerions la présence du composite sur toute la longueur du collecteur de Cu. Par conséquent, la délamination d'une grande partie du mélange composite se produit lors de la coupe. Ceci peut s'expliquer par les trop grandes différences de dureté entre le Cu et le mélange composite. De même, l'orientation des couches, perpendiculaire au tranchant du couteau, peut favoriser cette délamination. Finalement, au vu de la figure III.10, une hypothèse possible serait que les vibrations et/ou ondulations du cuivre sous le couteau provoqueraient la délamination du composite. Il serait alors judicieux pour la suite de ce travail, d'effectuer les dépôts de composite sur une feuille d'acier inoxydable, l'acier inoxydable présentant une plus grande dureté que le cuivre.

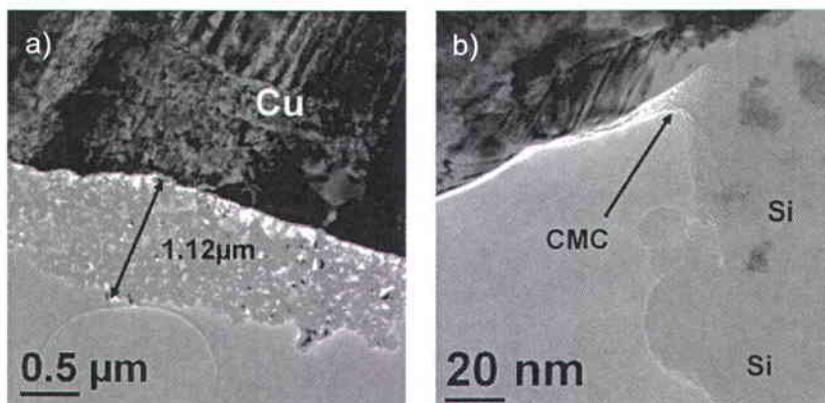


Figure III.11. a) et b) Images MET de la coupe d'électrode composite à base de Si nanométrique de la figure III.10. Conditions de coupe : $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 nm , 0.4 mm s^{-1} .

Lors de la découpe, l'électrode n'est pas seulement délaminée dans le sens de la longueur. Alors que le mélange d'électrode composite devrait s'étendre sur une quinzaine de microns en épaisseur, seul environ $1\text{ }\mu\text{m}$ de l'ensemble Si/C/CMC reste attaché au collecteur de cuivre (Figure III.11a). Nous pouvons supposer qu'en raison de la forte

porosité des électrodes, l'ensemble du composite ne peut se maintenir sous les fortes contraintes appliquées par le couteau. Par conséquent, seule la partie solidement fixée au collecteur de courant subsiste sur la section. De plus, l'observation des particules à fort grandissement semble indiquer que le mélange composite n'est pas vraiment sectionné lors de la coupe mais que la matière est plutôt arrachée sous l'action du couteau.

En conclusion, au vu de la nature des électrodes sectionnées, seule une petite partie du composite peut être analysée par microscopie. La totalité de l'électrode ne peut être maintenue lors de la coupe, que ce soit dans la longueur ou dans l'épaisseur de l'électrode.

Même si ces images n'offrent pas la vision globale de l'électrode souhaitée, elles constituent tout de même une grande avancée dans la caractérisation d'électrodes composites. La répartition des composants et les interactions entre ces composants sont observables sur plus d'un micron d'épaisseur, ce qui n'était jusqu'à présent pas concevable avec la technique classique de préparation des échantillons.

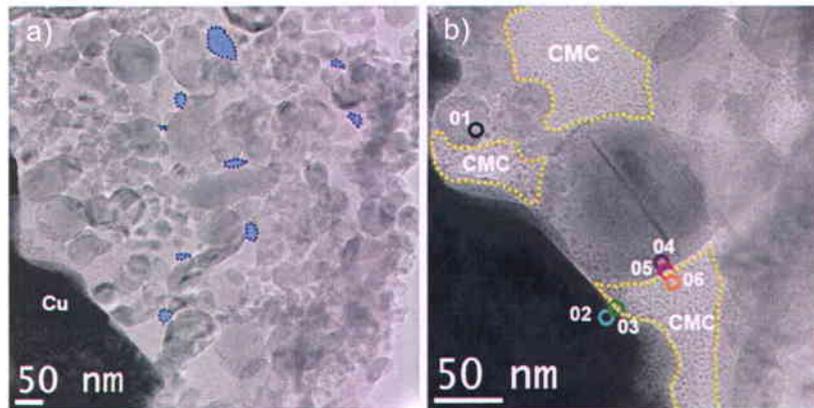


Figure III.12. a) Illustration de la répartition des composants et de la porosité (domaines bleus) dans l'électrode aux abords du collecteur de courant. b) Image à plus fort grandissement de la coupe d'électrode. La présence de la CMC est soulignée par les domaines en pointillés. Conditions de coupe : ambiante, 50 nm, 1 mm s⁻¹.

Les images des coupes d'électrodes composites obtenues renseignent sur le rôle du polymère CMC dans l'électrode. Comme le souligne la figure III.11b, c'est le polymère CMC qui permet le maintien du mélange composite sur le collecteur de courant. Le rôle de la CMC est également bien mis en évidence sur les images MET de la figure III.12. La CMC est présente partout dans la structure et joue un rôle de « ciment » dans l'électrode.

Le polymère permet de maintenir les contacts entre les différentes particules et de préserver l'intégrité de l'électrode. La figure III.12a rend compte de la répartition des composants dans l'électrode. A proximité du collecteur de courant, il apparaît que la porosité dans l'électrode semble très faible (domaines bleus sur la figure III.12a). Les contraintes imposées par le couteau sur l'électrode lors de la découpe pourraient avoir modifié la porosité, compressant les matériaux dans l'électrode. Mais nous pouvons également imaginer que la porosité n'est pas répartie à parts égales dans toute l'épaisseur de l'électrode. L'électrode pourrait être plus dense aux abords du collecteur de courant et très poreuse à la surface de l'électrode. Un gradient de porosité pourrait alors exister dans l'électrode.

Afin d'obtenir une forme de cartographie de l'électrode, des mesures EELS ont été réalisées sur les sections obtenues. La figure III.13 présente les spectres EELS de pertes faibles correspondant aux zones de la figure III.12b. Les paramètres d'acquisition des spectres sont similaires à ceux des électrodes avant cyclage du chapitre 2 (II.1.3). Les spectres EELS démontrent la présence de la CMC à l'interface cuivre/composite (zone 02-03). Nous retrouvons également la présence de SiO_2 en surface des particules de Si (zones 04-05). Mais surtout, les spectres EELS au seuil du carbone (non montrés ici) attestent de la présence de la CMC sur toutes les zones sondées de l'image. Ceci confirme encore le rôle prépondérant de la CMC dans l'électrode.

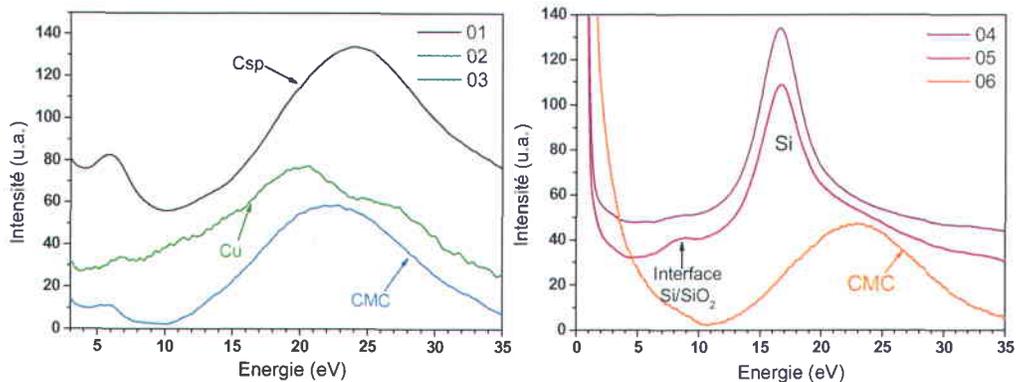


Figure III.13. Spectres EELS de pertes faibles des zones pointées sur l'image b) de la figure III.13.

Afin d'augmenter la quantité de composite présente sur le collecteur de courant de cuivre, nous avons tenté de sectionner à froid une électrode imbibée d'électrolyte. La présence de l'électrolyte solidifié à basse température pourrait offrir un maintien supplémentaire de l'électrode, sachant que la porosité de l'électrode serait comblée par l'électrolyte. De plus, cette configuration de coupe permet de se rapprocher de l'état réel de l'électrode dans la cellule.

Les résultats obtenus sur un essai sont présentés sur la figure III.14. Ils démontrent que le composite est resté accroché sur quasi toute la longueur de la section d'électrode (Figure III.14a). Cependant, le composite n'est toujours présent que sur un micron d'épaisseur environ. En ce qui concerne la structuration de l'électrode, les résultats restent similaires aux essais effectués sans électrolyte, une forte présence de la CMC est constatée aux abords du collecteur de courant (Figure III.14b).

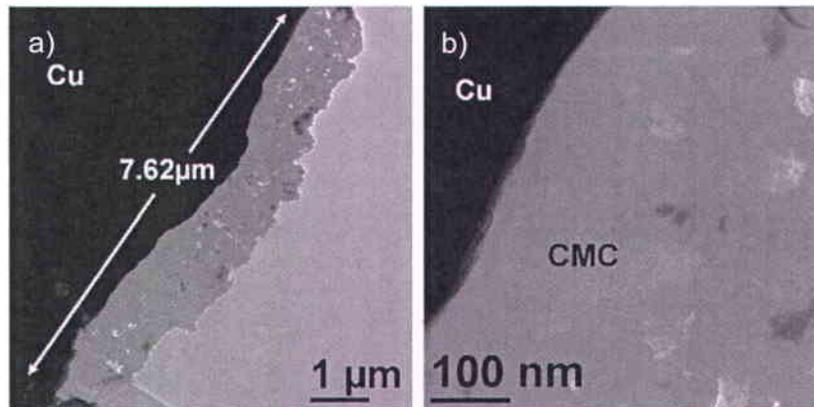


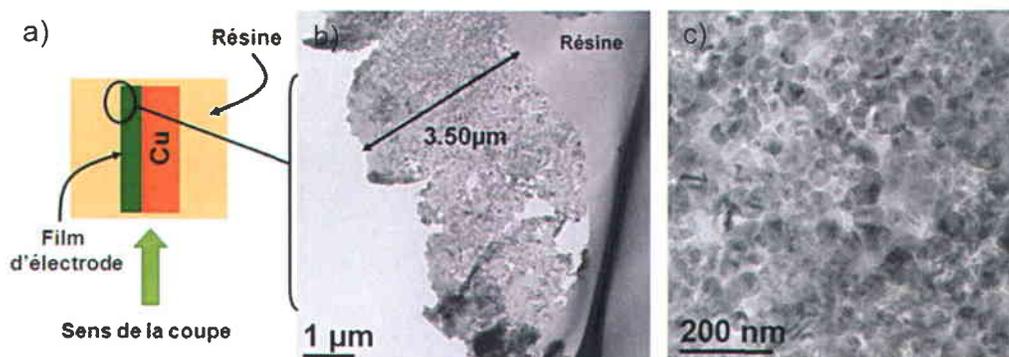
Figure III.14. a) et b) Images MET d'une coupe d'électrode composite trempée dans l'électrolyte et sectionnée à froid. Conditions de coupe : -100 °C, 50 nm, 1 mm s⁻¹.

Le fait d'imbiber l'électrode dans l'électrolyte, préalablement à une descente rapide de la température, semble augmenter l'efficacité de la coupe. Néanmoins ces observations ne correspondent qu'à un seul essai et le résultat observé peut être fortuit. D'autres tests sont donc nécessaires afin de pouvoir conclure sur l'effet positif de la présence de l'électrolyte lors de la coupe.

III.2.2. Découpe d'électrodes incluses dans la résine

Même si l'inclusion d'électrodes dans la résine n'est pas viable pour des électrodes après cyclage, nous avons décidé de réaliser des coupes d'électrodes avant cyclage incluses dans la résine afin d'avoir une meilleure vision de la structure de l'électrode.

Dans ce but, un triangle d'électrode a été enrobé dans une résine époxy, comme illustré sur la figure III.15a. De la même manière que dans le cas de la découpe d'électrodes non enrobées, le sens de la coupe a été choisi parallèle aux couches de l'électrode (Figure III.15a). Les coupes ont été récupérées à sec pour empêcher le contact des électrodes avec l'eau. Les coupes ont été récupérées à sec pour empêcher le contact des électrodes avec l'eau. Les images MET des sections obtenues sont exposées sur les figures III.15b et c. Malgré la présence d'une résine renforçant la structure de l'électrode, il y a tout de même délamination entre une partie du composite et le collecteur de courant. Cependant, l'épaisseur du composite resté accroché à la section est trois fois plus importante que dans le cas des électrodes non enrobées. L'image de la figure III.15b montre la partie de l'électrode située à la surface du composite. Nous ne notons pas de différences considérables avec les images obtenues sans enrobage aux abords du collecteur de courant. Néanmoins, il n'est pas possible de déterminer la porosité de l'électrode, logiquement remplie par la résine, sachant qu'il n'y a pas de contraste au microscope entre la résine et le polymère CMC. Une des solutions sera alors d'utiliser une résine de nature différente proposant un contraste plus important avec la CMC.



Malheureusement l'inclusion d'électrodes dans la résine n'a pu être soumise à plusieurs essais. Les délaminations observées sont alors peut-être le fait d'une mauvaise inclusion ou de mauvais paramètres de coupes. D'autres tests doivent être entrepris pour essayer de limiter la délamination et d'obtenir des coupes dans toute l'épaisseur des électrodes.

III.3. Perspectives

L'objectif de l'étude des électrodes à base de Si par ultramicrotomie était la réalisation de sections d'électrodes cyclées réalisées en boîte à gants. Malheureusement, des problèmes d'installation du système en boîte à gants ainsi qu'un manque de temps ont empêché la réalisation de l'étude des coupes cyclées. Quelques essais ont été initiés, notamment des enrobages d'électrodes dans la résine, mais il a été impossible d'obtenir des résultats concluants. Cette étude apparaît par conséquent comme une des priorités concernant la suite de ce travail.

D'un autre côté, il apparaît intéressant d'appliquer la technique d'ultramicrotomie à d'autres matériaux de négative ou de positive tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiFePO_4 . Des coupes de LiFePO_4 par ultramicrotomie ont d'ailleurs déjà été amorcées dans la littérature [31, 32].

À plus long terme, il est envisagé de couper des cellules complètes comprenant une électrode de Si, une positive et le séparateur imbibé d'électrolyte. L'utilisation de la cryo-ultramicrotomie permettrait de rigidifier l'électrolyte. Par ailleurs, pour faciliter la coupe, nous envisageons de remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide ou gélifié.

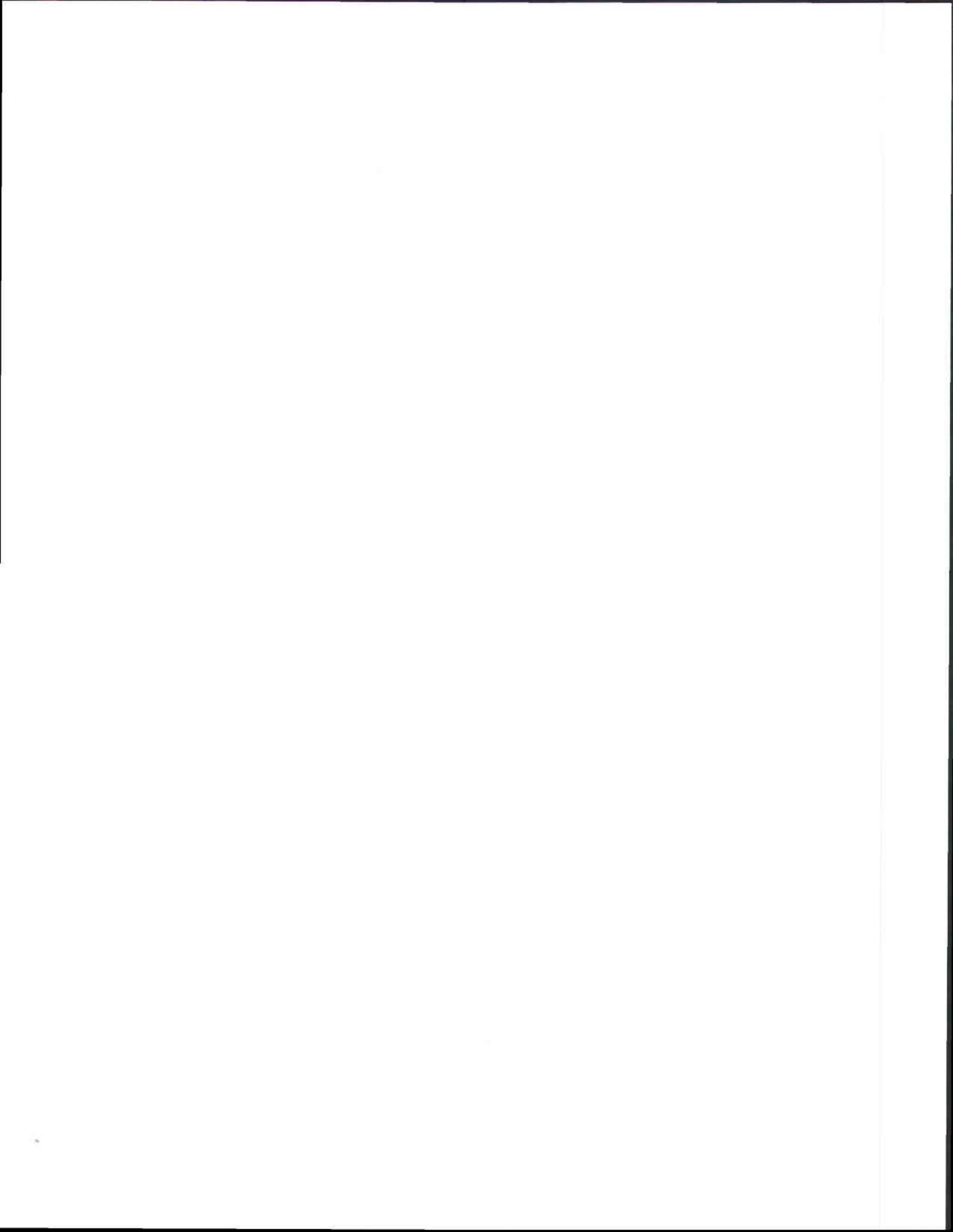
Conclusion

Dans ce chapitre, l'intérêt de l'ultramicrotomie et de la cryo-ultramicrotomie pour la préparation de sections ultrafines d'électrodes d'accumulateurs a été développé. L'application de ces deux techniques de préparation d'échantillons sur des électrodes composites à base de Si a permis d'obtenir une vision plus globale de l'électrode au microscope. La structure de l'électrode, les interactions Si/CMC et l'interface composite/collecteur de courant ont pu être sondées sur plusieurs microns par

MET/EELS. Les résultats préliminaires sur les électrodes à base de Si sont très encourageants et laissent entrevoir les nombreuses possibilités de caractérisation offertes par la préparation d'échantillons par ultramicrotomie. Ce travail précurseur a ainsi permis de cibler les difficultés liées à l'application de l'ultramicrotomie aux électrodes d'accumulateurs au Li, et a conduit à la mise au point de méthodes qui seront mises en pratique dans de futurs projets, notamment le programme européen BACCARA (2013-2016) sur la caractérisation des électrodes de Si. Nous pensons que, suite à ces travaux de thèse, l'application de l'ultramicrotomie à d'autres matériaux d'électrodes et par la suite à des cellules complètes conduira à de nombreux progrès dans la compréhension des mécanismes réactionnels et des changements structuraux présents au sein des accumulateurs Li-ion.

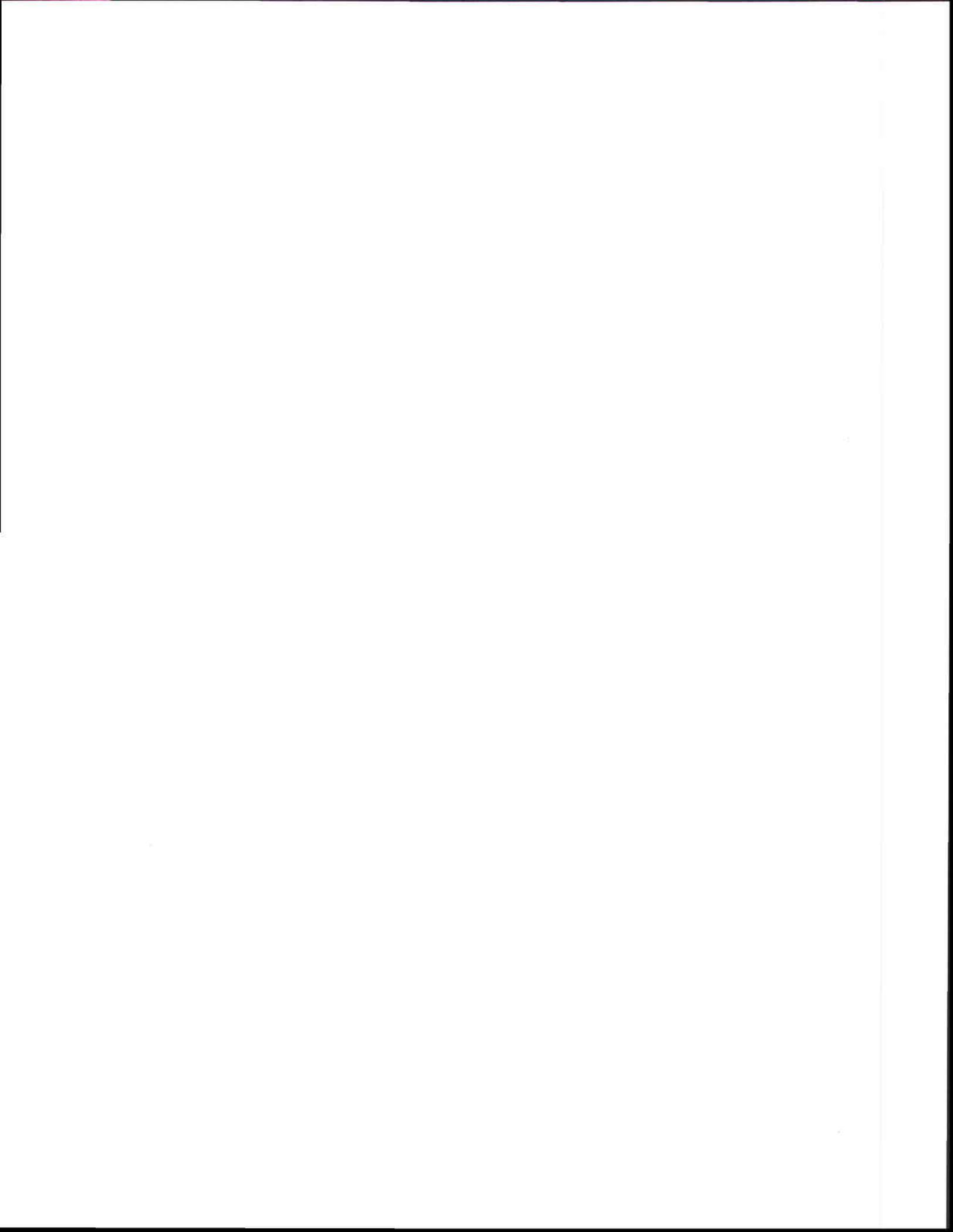
Références

- [1] D.C. Pease, K.R. Porter, *J. Cell Biol.*, 91 (1981) 287-292.
- [2] T.F. Malis, D. Steele, *MRS Online Proceedings Library*, 199 (1990) 3-50.
- [3] K.R. Porter, J. Blum, *Anat. Rec.*, 117 (1953) 685-709.
- [4] D.J. Lipomi, R.V. Martinez, R.M. Rioux, L. Cademartini, W.F. Reus, G.M. Whitesides, *Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 2503-2514.
- [5] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Sample preparation handbook for transmission electron microscopy Vol 1. Methodology*, Springer, (2007).
- [6] J.J. Bozzola, L.D. Russell, *Electron microscopy Principles and Techniques for Biologists* dans *Electron microscopy Principles and Techniques for Biologists*, Jones and Bartlett Publishers, (1992).
- [7] W.M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition, CRC Press, (2012).
- [8] H. Fernandez-Moran, *Experimental Cell Res.*, 5 (1953) 255.
- [9] W.C. de Bruijn, S.M. McGee-Russell, *J. R. Microsc. Soc.*, 85 (1966) 77-90.
- [10] www.leica-microsystems.com
- [11] www.diatomeknives.com
- [12] M.L. Ericson, H. Lindberg, *Polymer*, 38 (1997) 4485-4489.
- [13] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission Tome II: Techniques*, Publications de l'Université de Saint-Etienne, (2007).
- [14] J.-C. Jesior, *J. Ultrastruct. Res.*, 90 (1985) 135-144.
- [15] J.-C. Jésior, *J. Ultrastruc. Mol. Struct. Res.*, 95 (1986) 210-217.
- [16] O. Becker, K. Bange, *Ultramicroscopy*, 52 (1993) 73-84.
- [17] C. Quintana, *Micron*, 28 (1997) 217-219.
- [18] S.R. Glanvill, *Microsc. Res. Tech.*, 31 (1995) 275-284.
- [19] G. McMahon, T. Malis, *Microsc. Res. Tech.*, 31 (1995) 267-274.
- [20] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix, S. Saadallah, J.N. Rouzaud, E. Frackowiak, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 211-217.
- [21] F. Chevallier, M. Letellier, M. Morcrette, J.M. Tarascon, E. Frackowiak, J.N. Rouzaud, F. Béguin, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A225-A228.
- [22] H.-W. Chan, J.-G. Duh, J.-F. Lee, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1731-1736.
- [23] Y. Sasano, K. Tatsumi, S. Muto, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, Meeting Abstracts, MA2007-02 (2007) 664.
- [24] H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A891-A897.
- [25] P.E. Trapa, Y.-Y. Won, S.C. Mui, E.A. Olivetti, B. Huang, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, S. Dallek, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1-A5.
- [26] M. Kurian, M.E. Galvin, P.E. Trapa, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2125-2134.
- [27] G. Liu, H. Zheng, X. Song, V.S. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A214-A221.
- [28] K.C. Klavetter, S.M. Wood, Y.-M. Lin, J.L. Snider, N.C. Davy, A.M. Chockla, D.K. Romanovicz, B.A. Korgel, J.-W. Lee, A. Heller, C.B. Mullins, *J. Power Sources*, 238 (2013) 123-136.
- [29] M. Da Rocha, Rapport de stage : Utilisation d'un ultramicrotome-cryo pour l'observation MET de matériaux pour l'énergie Université de Nantes (2011).
- [30] T. Malis, *Microsc. Res. Tech.*, 31 (1995) 265-266.
- [31] P. Bayle-Guillemaud, D. Robert, B. G., J.L. Rouvière, E.F. Rauch, C. Cayron, Abstract 0786, EMC 2012, (2012).
- [32] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 691-714.



Chapitre 4

Optimisation du matériau actif à base de silicium par broyage mécanique à haute énergie



Les caractérisations effectuées par EELS au chapitre 2 ont fourni deux informations principales sur les propriétés de cyclage du Si. D'une part, l'étude de la première délithiation du Si nanométrique a démontré qu'une transition de phase plus progressive lors du cyclage du Si pouvait être à l'origine des meilleures performances du Si nanométrique. D'autre part, l'étude *post mortem* menée par EELS sur des électrodes à base de Si nanométrique a confirmé que la principale cause de la chute de capacité des électrodes en Si était la formation de la SEI, issue de la dégradation des produits de l'électrolyte.

Dans ce chapitre, le broyage mécanique (partie I) a été utilisé pour optimiser les performances d'électrodes à base de Si, sur la base des résultats du chapitre 2 résumés ci-dessus. Dans ce but, trois aspects du broyage mécanique ont été étudiés : la synthèse de nouveaux matériaux à base de lithium et de silicium (partie II), le dopage du Si (partie III) et la nanostructuration du Si (partie IV). Grâce à la combinaison du broyage mécanique et de formulation d'électrode et d'électrolyte adéquates, des électrodes à bas coût très performantes ont pu être réalisées lors de cette thèse (partie IV).

I. Le broyage mécanique

I.1. Généralités sur le broyage mécanique

Le broyage mécanique est une technique de synthèse de poudres inventée par Benjamin *et al.* au laboratoire INCO (International Nickel Company) à la fin des années 60 [1]. Le procédé de broyage mécanique est une technique de transformation à l'état solide permettant de former des matériaux stables ou métastables à partir de poudres élémentaires [2].

Le terme broyage mécanique est généralement utilisé lorsque le broyage implique une seule poudre élémentaire. L'application de contraintes mécaniques provoque des dislocations et augmente la densité de défauts et de joints de grains dans la poudre [3]. Ceci permet alors de modifier la morphologie, la texture ou l'état structural (cristallin/amorphe) de la poudre.

Lorsqu'une réactivité chimique existe entre au moins deux poudres élémentaires, les chocs générés sur les poudres par le broyage mécanique favorisent l'interdiffusion des

éléments, et par là même la formation d'alliages. Dans ce cas précis, le terme de mécanosynthèse est employé.

La méthode de broyage mécanique est un procédé de synthèse de matériaux présentant de nombreux avantages. Cette technique est tout d'abord simple d'utilisation, assez peu coûteuse, facilement transposable à l'échelle industrielle et applicable à tout type de matériau [4]. Plus particulièrement, le procédé de broyage mécanique permet l'obtention de poudres fines (jusqu'à l'échelle nanométrique) dont la granulométrie finale est indépendante de la taille des matériaux de départ. De même, cette technique permet d'effectuer, à température ambiante, des synthèses de matériaux hors équilibre, de poudres quasi cristallines ou de poudres amorphes [4].

Le procédé de broyage mécanique est une méthode de préparation de matériaux stables ou métastables assez populaire, exploitée pour diverses applications telles que le stockage de l'hydrogène [5], les accumulateurs Ni-MH [6] ou les superalliages [7].

I.2. Mécanismes du broyage mécanique

I.2.1. Principe général

Le broyage mécanique est un procédé de synthèse de poudres impliquant la collision de billes avec des particules de poudres dans un creuset, afin de former des matériaux homogènes ayant des propriétés structurales et morphologiques particulières.

De manière plus précise, le broyage mécanique engendre la déformation des particules de poudres, provoquée par des impacts avec d'autres particules, avec les billes ou la paroi du creuset (Figure IV.1a). En début de broyage, les particules de poudres vont avoir tendance à se souder entre elles pour former de plus grosses particules. Par la suite, lorsque de nombreux chocs ont été répétés sur les particules, celles-ci vont durcir et se fragiliser, et vont finalement se fracturer. Cette fracturation des particules conduit par la suite à la formation de plus petites particules avec des surfaces fraîches qui vont de nouveau favoriser la soudure des particules. Au bout d'un certain temps, un équilibre est atteint entre les phénomènes de soudure des petites particules et de fracture des plus grosses particules (Figure IV.1b). A l'issue de ces processus de soudure/fracture, la granulométrie de la poudre atteint une valeur constante et suit généralement une

distribution gaussienne, conduisant à une courbe en cloche lorsque la taille des particules est tracée en échelle logarithmique (Figure IV.1b) [2, 7].

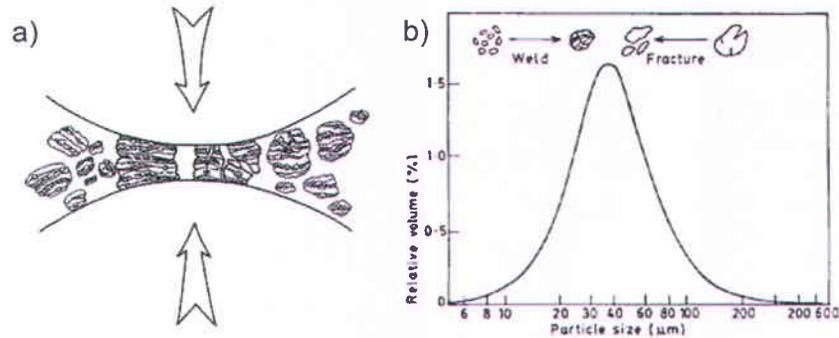


Figure IV.1. a) Schéma représentant l'effet des collisions billes/poudre lors du processus de broyage [8]. b) Distribution de la taille des particules en fonction de l'équilibre entre les soudures et les fractures [7].

Lors du processus de broyage, l'introduction de déformations entraîne la création de nombreux défauts et l'accroissement de la densité de joints de grains dans la poudre, permettant ainsi de nanostructurer les matériaux. Par ailleurs, dans le cas du broyage d'au moins deux poudres, la création de défauts structuraux facilite la formation d'alliages en favorisant la diffusion des différents éléments les uns dans les autres et en réduisant les distances de diffusion. La formation d'alliage et la nanostructuration des poudres sont exposées plus en détails ci-après. Notons que le broyage mécanique peut aussi permettre l'amorphisation de matériaux mais ce point ne sera pas détaillé ici. Pour des détails sur l'amorphisation par broyage mécanique, nous invitons le lecteur à consulter les ouvrages de P.R. Soni [7] et de C. Suryanarayana [2].

1.2.2. Synthèse d'alliages par mécanosynthèse

La formation d'alliages par broyage de plusieurs poudres élémentaires (mécanosynthèse) est possible lorsque les couches de particules créées lors du broyage sont assez fines pour permettre l'interdiffusion des éléments. Cette interdiffusion étant largement dépendante de la ductilité des différents éléments, trois systèmes peuvent être considérés : le système ductile/ductile, le système ductile/fragile et le système fragile/fragile.

Concernant le broyage de deux matériaux ductiles, les chocs des billes sur les particules de poudres vont dans un premier temps entraîner la déformation plastique des matériaux (Figure IV.2). Les particules se retrouvent par conséquent sous forme de fines lamelles qui se soudent pour former de plus grosses particules. Il en résulte des particules allongées sous forme de multicouches, orientées dans une seule direction de l'espace. Ensuite, au fur à mesure du broyage, un durcissement des lamelles est observé et mène finalement à la fracturation des particules (Figure IV.2). Les particules sont alors réduites en taille et présentent une structure multicouche équiaxiale. Par la suite, l'orientation des soudures devient aléatoire, la granulométrie de la poudre diminue encore et la composition de la poudre devient de plus en plus homogène. Ceci conduit finalement à la formation de l'alliage grâce à la diminution des distances de diffusion et à l'augmentation de la densité de dislocations. Le système ductile/ductile est le système idéal pour la formation d'alliages par broyage mécanique.

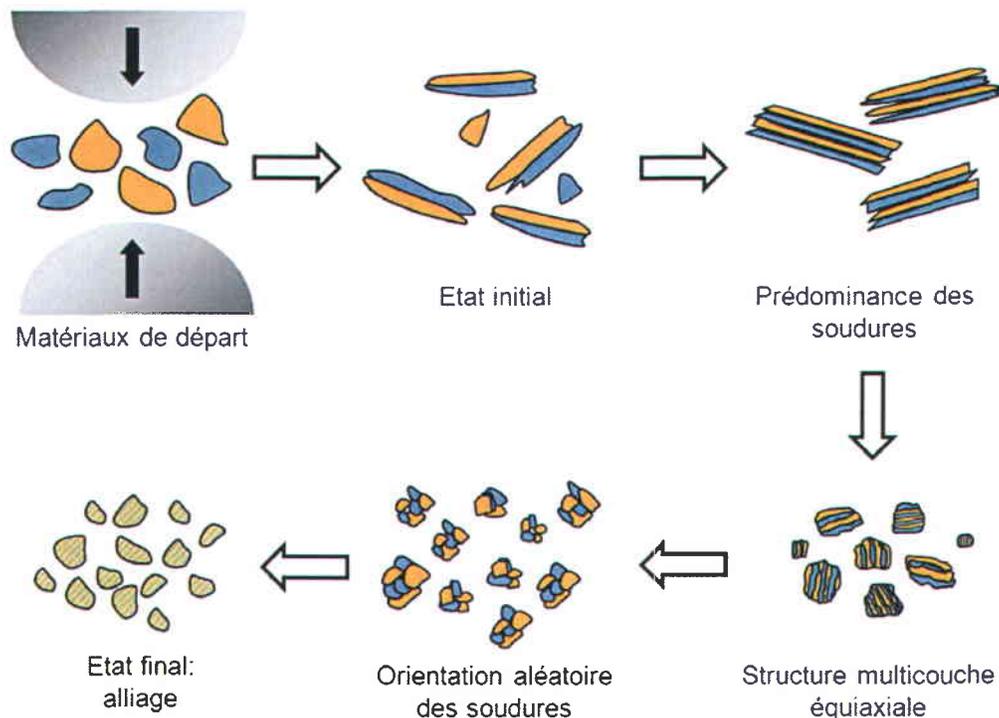


Figure IV.2. Les différentes étapes de la mécanosynthèse dans le cas d'un système ductile/ductile. (Adapté de [7]).

Le broyage d'un système ductile/fragile suit le même principe que celui du système ductile/ductile exposé sur la figure IV.2. Cependant, le broyage d'un système ductile/fragile conduit plutôt à la distribution de manière homogène de la phase fragile dans la phase ductile le long des espaces interlamellaires du matériau ductile.

Dans un système fragile/fragile, le mécanisme de formation des alliages est complexe et n'est encore pas complètement expliqué. De prime abord, la formation d'alliages entre deux matériaux fragiles semble peu probable en raison de l'absence de soudures à froid durant le processus. Cependant, la formation de tels alliages a déjà été rapportée dans la littérature [9]. Il apparaîtrait alors que l'augmentation locale de la température lors des collisions billes/poudres permettrait la diffusion des éléments entre deux particules voisines.

1.2.3. Nanostructuration de poudres

Lors des premiers stades du broyage d'une poudre élémentaire, les fortes déformations imposées par les impacts des billes sur la poudre entraîne l'apparition de bandes de cisaillement contenant une forte densité de dislocations. Au fur et à mesure du broyage, les tensions sur les cristallites deviennent de plus en plus fortes en raison de l'augmentation de la concentration des dislocations. Lorsqu'une certaine densité de dislocations est atteinte, les cristallites se désintègrent en sous-grains. La répétition de ces phénomènes au cours du broyage conduit par la suite à la formation de nanocristallites dont les orientations sont distribuées aléatoirement dans le matériau [2].

I.3. Influence des paramètres de broyage

Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la morphologie et la structure finale de la poudre broyée, dont notamment l'énergie, l'atmosphère et la température de broyage.

L'énergie du broyage dépend de l'énergie fournie par l'appareillage mais également de la densité et du nombre de billes utilisées dans le creuset.

Il existe trois types de broyeurs fournissant plus ou moins d'énergie: les broyeurs planétaires, les attriteurs et les broyeurs vibratoires. Le broyeur planétaire consiste en une plaque horizontale animée d'un mouvement de rotation, sur laquelle sont fixés les

creusets. Lors du broyage, la rotation des creusets se fait dans le sens inverse de celle de la plaque support. De la sorte, les billes sont projetées soit le long des parois du creuset soit d'un bord à l'autre du creuset sous l'effet de deux mouvements de rotation et d'une force centrifuge élevée.

Un broyeur de type attriteur consiste quant à lui en une chambre circulaire à double paroi en position verticale. Un axe vertical, possédant des pales horizontales sur toute sa longueur, est positionné au centre de la chambre. Lors du processus de broyage l'axe est mis en mouvement à haute vitesse par un moteur. Ceci permet alors aux pales de percuter les billes et les poudres contenues dans la chambre et d'effectuer ainsi le broyage. Notons que les attriteurs ont la capacité de broyer de grandes quantités de poudres (0,5 à 40 kg [2]), ce qui leur confère un intérêt particulier dans le milieu industriel.

Dans le cas des broyeurs vibratoires, un creuset contenant les poudres et les billes de broyage est fixé dans un étau relié à un arbre articulé par un moteur. Le creuset est soumis à un mouvement en forme de « 8 » dans toutes les directions de l'espace avec une vitesse de l'ordre de 1200 tours par minute. Le broyage vibratoire est considéré comme étant le plus énergétique. Le tableau IV-1 donne un aperçu des différentes vitesses d'impact des billes généralement obtenues par ces trois types de broyeur.

Tableau IV-1. Vitesse d'impact des billes selon le type de broyeur utilisé [7].

Type de broyeur	Vitesse d'impact des billes (m/s)
Attriteur	~ 0,5
Planétaire	2,5-4,7
Vibratoire	3,9-6

Cependant, l'énergie n'est pas uniquement déterminée par le type d'appareil utilisé. La densité, la taille et le nombre de billes jouent également un rôle important dans l'énergie fournie lors du broyage. Cette influence est représentée par le BPR (« Ball-to-Powder Ratio »), qui correspond au rapport de la masse des billes sur la masse des poudres dans le creuset. Plus le BPR sera élevé, plus le temps de broyage pourra être écourté. En effet, lorsque le BPR augmente, le libre parcours moyen des billes diminue, augmentant le nombre d'impact par unité de temps et par là même l'énergie fournie.

Généralement, il est recommandé d'utiliser des billes de tailles différentes afin d'obtenir une bonne efficacité des processus de soudure/fracture lors du broyage.

L'atmosphère de broyage est également un élément influant de manière singulière sur les propriétés finales du matériau. Classiquement, une atmosphère de broyage inerte (argon) est choisie, sachant que les surfaces fraîches générées lors du broyage sont très réactives. Cependant, l'utilisation d'atmosphères réactives a été reportée dans littérature afin de mener par exemple à la nitruration [10] ou à l'hydruration [11] de poudres.

Concernant la température, celle-ci agit sur la structure finale étant donné qu'elle modifie les processus de diffusion. L'augmentation de la température favorise ainsi la diffusion des éléments et peut dans certains cas entraîner l'amorphisation plutôt que la cristallisation d'un matériau. De même, l'utilisation d'une température élevée permet de diminuer le temps de broyage. A l'opposé, le broyage à basse température (par exemple sous azote liquide) est généralement utilisé pour favoriser la fracturation de matériaux ductiles tels que l'aluminium et ses alliages.

Finalement, des additifs peuvent être ajoutés dans le creuset pour réduire la contamination des poudres. Comme nous l'avons déjà vu, l'efficacité d'un broyage est conditionnée par l'alternance des soudures à froid et des fractures des particules. Néanmoins, dans le cas d'un matériau ductile, le soudage à froid entre les particules de poudres peut entraver cet équilibre sous l'effet de fortes déformations plastiques [1] et peut alors nuire à l'efficacité du broyage [7]. L'utilisation d'un additif (PCA pour « Process Control Agent »), jouant le rôle de lubrifiant ou de surfactant, peut permettre de réduire la soudure à froid en s'absorbant sur la surface des particules. Les PCA influent aussi sur l'érosion des outils de broyage (et donc sur la contamination de la poudre) et sur la taille finale des particules. Les PCA utilisés dans le procédé de broyage mécanique sont de différentes natures : solide, liquide ou gaz. Ce sont en général des produits organiques, comme l'acide stéarique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$), qui est l'un des PCA les plus utilisés dans la littérature. La quantité de PCA généralement introduite dans le creuset avant broyage est de 0,5 à 3 % de la masse de poudre à broyer [1].

I.4. Système utilisé lors de la thèse

Lors de cette thèse, les matériaux ont été synthétisés par broyage vibratoire à l'aide d'un broyeur SPEX 8000 (Figure IV.3). Les poudres ont été insérées dans des creusets de 55 mL en acier inoxydable contenant trois billes en acier inoxydable, deux de 11,1 mm et une de 14,3 mm (Figure IV.3). Les creusets ont toujours été scellés en boîte à gants afin d'effectuer les broyages sous atmosphère d'argon.



Figure IV.3. Broyeur SPEX 8000 et creusets et billes en acier inoxydable utilisés dans cette thèse.

Après avoir considéré les aspects théoriques et pratiques de la méthode de broyage mécanique à haute énergie, nous allons étudier son application dans la synthèse de nouveaux matériaux pour des électrodes à base de Si.

II. Electrodes négatives à base d'alliages Li_xSi synthétisés par mécanosynthèse

La cause majeure de la chute de capacité observée lors du cyclage d'électrodes composites à base de Si nanométrique est la formation continue de la SEI au cours du cyclage (chapitre 2). L'irréversibilité des électrodes composites à base de Si est particulièrement forte lors du premier cycle. Afin de réduire cette irréversibilité, la synthèse de composés pré lithiés a été envisagée lors de cette thèse. L'utilisation de composés pré lithiés à l'électrode négative d'un accumulateur Li-ion permettrait de compenser l'irréversibilité de l'électrode de Si, et éviterait ainsi de surdimensionner l'électrode positive pour compenser les pertes de capacité. La synthèse d'alliages Li_xSi a ici été choisie et réalisée par broyage mécanique (II.1). La mise en forme de ces alliages dans des électrodes composites est cependant complexe. De par leur réactivité, ces alliages à base de Li ne peuvent être exploités sous forme d'électrodes composites en

utilisant comme liant la CMC solubilisée en milieu aqueux. Il a alors été proposé de réaliser des électrodes composites à partir de liants polyacrylates, solubles en milieu organique. Il a été montré dans la littérature que les polyacrylates tels que le PAA (acide polyacrylique) ou le PAN (polyacrylonitrile) permettent dans le cas d'électrode à base de silicium ou de graphite [12-15], de diminuer la capacité irréversible au premier cycle et de former une couche protectrice sur le matériau d'électrode. La combinaison des alliages Li_xSi et des polyacrylates pourrait permettre de créer une SEI artificielle avant cyclage et par conséquent, de s'affranchir de la forte capacité irréversible observée avec les électrodes de silicium. Avant de discuter de la réalisation de ces électrodes composites (II.3), la synthèse (II.1) et la caractérisation des poudres (II.2) d'alliages Li_xSi seront présentées.

II.1. Synthèse des poudres d'alliages Li_xSi

Plusieurs exemples de synthèse d'alliages Li_xSi existent dans la littérature, avec des applications aussi bien dans les accumulateurs au lithium que dans le stockage de l'hydrogène. Plusieurs équipes ont démontré la possibilité de former les phases connues $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ par réaction à haute température entre le Li et le Si [16-18]. D'un autre côté, Ishihara *et al.* [19] et Hashimoto *et al.* [20] ont synthétisé respectivement les alliages $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ par broyage mécanique. Doi *et al.* [21] ont également réalisé la synthèse d'alliages Li_xSi par broyage mécanique mais aucun des alliages formés ne correspondait à une phase connue du système Li-Si. Ceci illustre l'une des particularités du broyage qui consiste en la formation de phases métastables.

Dans cette thèse, des alliages Li_xSi ont été obtenus par broyage vibratoire. Pour ce faire, du silicium et du lithium ont été introduits dans des creusets sous argon et en quantité stœchiométrique afin de former idéalement les alliages $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1,7}\text{Si}$), Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2,33}\text{Si}$), $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$). Le lithium utilisé se trouvait sous forme de granules (Alfa Aesar, 1 à 6 mm) tandis que le Si était soit du Si de taille 20 mesh (*i.e.* < 840 μm) soit du Si 20 mesh préalablement broyé pendant 20 h. Le rapport billes sur poudres (BPR) choisi était de 10:1 et le temps de broyage de 1 ou 3 h. Après broyage, les poudres formées ont été récupérées et stockées en boîte à gants sous argon.

Ce protocole expérimental a conduit à un très fort collage de la poudre sur les billes et les parois des creusets. En moyenne, seulement 30 % de la quantité de matériaux introduits initialement a pu être récupérée. Afin d'éviter au maximum le collage de la poudre, nous avons tenté de modifier les paramètres de broyage. Des modifications du protocole ont été entreprises en ajoutant un agent de contrôle (acide stéarique), en appliquant des temps de pause dans le processus de broyage pour faire descendre la température ou en réalisant la synthèse par broyage planétaire (dans des creusets en carbure de tungstène). Les deux premières modifications ont eu pour conséquence l'augmentation du collage de la poudre tandis que le broyage planétaire des poudres n'a pas conduit à la formation d'alliages. Par conséquent, le premier protocole de broyage a été conservé même si celui-ci implique un très fort collage des poudres et une perte importante de matière.

II.2. Caractérisations des poudres

La caractérisation des poudres broyées s'est faite via deux méthodes : la diffraction des rayons X (II.2.1) et l'électrochimie (II.2.2).

II.2.1. Caractérisations structurales

II.2.1.1. Cellule de mesure

Les alliages formés par réaction entre le Li et le Si sont très sensibles à l'air, s'enflammant parfois spontanément dès la sortie de la poudre à l'air libre. De ce fait, une cellule spéciale pour les mesures de diffraction des rayons X (annexe 3) a dû être élaborée (Figure IV.4a). Celle-ci est constituée de deux parties en acier inoxydable et d'un film de Kapton® transparent aux rayons X. Le film de Kapton® est bloqué entre le support de la poudre et la partie supérieure, permettant ainsi l'étanchéité de la cellule. Après avoir placé la poudre, la cellule est sortie de la boîte à gants et installée dans le diffractomètre.

Afin de vérifier l'étanchéité de la cellule durant le temps de mesure, des analyses de diffraction des rayons X ont été entreprises sur une poudre lithiée. Comme le montre la figure IV.4b, lorsque la cellule est sous air depuis plus de 60 h, la présence de LiOH est observée dans la poudre, ce qui implique que la poudre d'alliage a réagi avec l'air ambiant

et que la cellule n'est donc pas parfaitement étanche. Cependant, pour des temps d'exposition à l'air de la cellule de l'ordre de 2 h, correspondant au temps nécessaire pour obtenir un diffractogramme bien résolu sur une large gamme d'angles, aucun signal relatif au composé LiOH n'est constaté. Ainsi, la cellule est suffisamment étanche pour permettre les mesures de diffraction des rayons X sur les poudres lithiées.

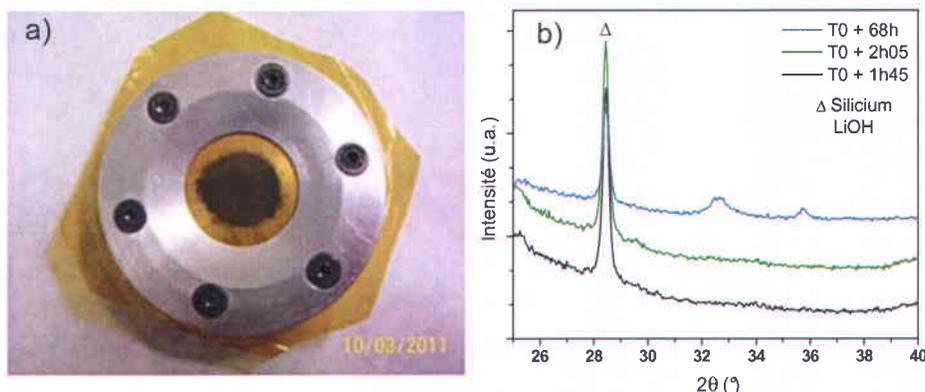


Figure IV.4. a) Cellule étanche utilisée pour les mesures DRX. La poudre est protégée de l'air par une feuille de Kapton® placée dans la boîte à gants sous argon. b) Evolution du signal de diffraction des rayons X d'un alliage Li_xSi en fonction du temps passé par la cellule hors de la boîte à gants.

II.2.1.2. Résultats

Les poudres de stœchiométrie de départ Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₅Si₄ et Li₂₂Si₅ réalisées par broyage mécanique ont été analysées par diffraction de rayons X. Les résultats pour les poudres broyées 3 h sont présentés sur la figure IV.5. Quelle que soit la stœchiométrie de départ, aucune présence de Si non allié n'est détecté. Notons que dans le cas de broyages de 1 h pour la stœchiométrie Li₁₂Si₇, la présence de Si pur a été constatée. Les profils de pic de toutes les poudres tendent à montrer que les alliages formés sont mal cristallisés. Les tailles de cristallites des poudres ont été calculées avec la formule de Scherrer [8]:

$$[IV-1] \quad D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

où D est la taille des cristallites, λ la longueur d'onde de la radiation utilisée, B la largeur à mi-hauteur du pic et θ l'angle de Bragg.

Pour toutes les poudres synthétisées, la taille des cristallites se situe entre 10 et 20 nm. Concernant le type de phases formées lors du broyage, il apparaît que celles-ci ne correspondent pas aux stœchiométries de départ choisies. Ainsi la poudre sensée mener à la phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ se rapproche plus de la phase Li_7Si_3 . De même, la poudre $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ semble présenter des similarités avec la phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Finalement, nous avons noté qu'aucun diffractogramme de poudre ne correspond parfaitement à une phase connue du système Li-Si. Les compositions exactes des phases créées par broyage mécanique ne peuvent donc être déterminées. Nous pouvons supposer que les phases formées sont des phases hors équilibre, ce qui est fréquent lors de la synthèse d'alliages par broyage mécanique.

Même si les phases formées ne coïncident pas avec les stœchiométries de départ recherchées, les poudres seront désignées dans la suite de ce chapitre par leur stœchiométrie de départ dans un souci de clarté.

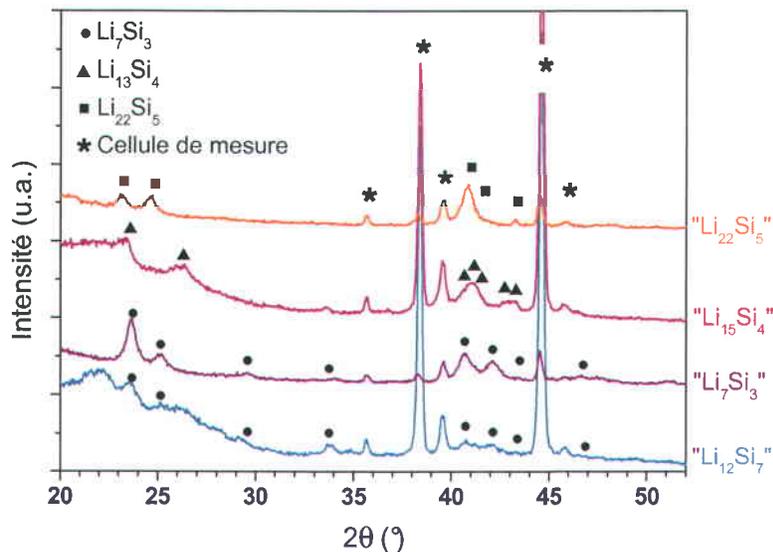


Figure IV.5. Diffractogrammes des différentes poudres synthétisées par broyage de Li avec de la poudre de Si préalablement broyée 20h avec comme stœchiométrie de départ $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Les différents symboles représentent les pics de diffraction d'alliages connus dans la littérature.

II.2.2. Caractérisations électrochimiques

II.2.2.1. Protocole de cyclage des poudres

Afin de pouvoir déterminer la signature électrochimique des poudres d'alliages formées, 88 % de poudre d'alliage ont été mélangés avec 12 % de carbone Sp en boîte à gants (pourcentage massique). 3 à 5 mg du mélange de poudres obtenu ont été prélevés et placés dans une cellule Swagelok® (annexe 2). Les cellules ont ensuite été montées de manière classique avec un séparateur imbibé d'électrolyte LP30 (1 M LiPF₆ dans 1:1 EC/DMC) et une contre-électrode en lithium métal, servant de référence. Les cyclages ont ensuite été menés en mode galvanostatique entre 0,005 et 1 V vs Li/Li⁺ à un régime de C/20, en considérant le Si comme matériau actif (insertion d'un Li par Si en 20 h).

Il est important de noter que la pesée des poudres de manière rigoureuse a été quasiment impossible de par la présence de nombreuses vibrations dans la boîte à gants. Ceci a grandement compliqué l'interprétation des courbes électrochimiques comme nous allons le voir ci-dessous.

II.2.2.2. Résultats

Les alliages synthétisés étant déjà lithiés, deux modes de cyclage différents sont possibles, à savoir commencer par la délithiation de la poudre (départ en charge) ou au contraire terminer la lithiation (départ en décharge). Dans cette étude, ces deux aspects ont été étudiés sur toutes les phases formées par broyage. Nous avons pu observer que la cyclabilité des poudres d'alliages était favorisée lorsque le départ était effectué en charge, *i.e.* quand l'alliage est délithié pour former en théorie du Si pur (résultats non montrés). Ceci concorde avec les résultats de thèse de Julien Danet [22] sur des alliages Li_xSi formés par réaction à haute température. Par conséquent, les résultats d'électrochimie présentés dans la suite de ce chapitre correspondront toujours à un départ en charge des électrodes au premier cycle.

Comme évoqué au paragraphe précédent, la pesée du mélange poudre d'alliages /carbone Sp a été très difficile. Il en a résulté une importante variation des valeurs de x données par les mesures électrochimiques (calculées à partir de la masse des matériaux dans l'électrode). En raison de ces variations, il est difficile de déterminer si la valeur de x

est faussée par la mesure de masse ou si elle relève d'une véritable signature électrochimique. Afin de pouvoir s'affranchir de la masse du matériau et ainsi d'observer le comportement théorique des alliages, les courbes de potentiel en fonction de x ont été normalisées en considérant que la lithiation (décharge) conduisait à l'insertion de 3,75 Li par Si (formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Notons que plusieurs cellules ont été cyclées pour une même composition d'alliage. La valeur de x donnée par l'électrochimie pouvait varier du simple au double. Les électrodes présentées ici sont celles qui apparaissent les plus représentatives malgré une assez large dispersion des résultats.

Notons également que le carbone Sp présent dans le mélange de poudres pourrait participer au cyclage des électrodes en réagissant avec les ions Li. Cependant, la quantité de carbone présente dans les électrodes (12 % massique) est négligeable. Nous avons déterminé par calcul qu'elle ne réagirait en théorie qu'avec $\sim 0,1$ Li par atome de Si quelle que soit la poudre d'alliage utilisée.

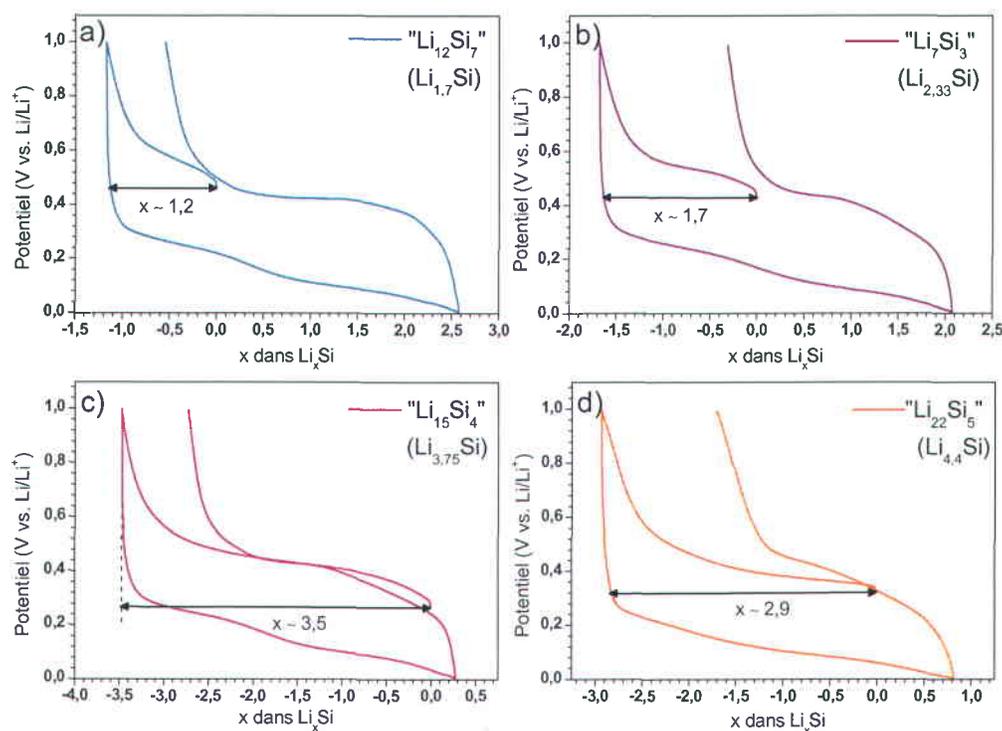


Figure IV.6. Evolution du potentiel en fonction de x avec départ en charge pour les alliages ayant les stœchiométries de départ a) $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, b) Li_7Si_3 , c) $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et d) $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Du fait du problème de mesure de masse, les courbes ont été normalisées de façon à lithier jusqu'à $x=3,75$ Li en décharge.

Les résultats de cyclage des poudres d'alliages en électrode « sèche » (poudre d'alliage et carbone Sp sans liant conducteur) sont exposés sur la figure IV.6 pour les poudres de stœchiométrie initiale $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. La signature électrochimique des quatre alliages s'apparente à celle obtenue pour des alliages cristallisés par traitement thermique dans la thèse de J. Danet [22]. Les potentiels en circuit ouvert mesurés avant cyclage (Tableau IV-2) sur les quatre poudres attestent également de la présence d'alliages. Dans le cas du Si pur, le potentiel de circuit ouvert se situe aux alentours de 3 V vs Li/Li^+ . Dans le cas des poudres synthétisées, les valeurs de potentiel en circuit ouvert sont beaucoup plus basses, démontrant la présence d'alliages Li_xSi . De plus, nous pouvons noter que les valeurs de potentiel diminuent lorsque le taux de lithium théorique augmente (excepté pour les alliages $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$), démontrant que les compositions des alliages formées par broyage suivent la tendance des stœchiométries de départ impliquant un enrichissement en lithium des poudres.

Tableau IV-2. Potentiel en circuit ouvert (avant cyclage) correspondant aux alliages de la figure IV.6.

Alliages théoriques	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	Li_7Si_3	$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$
Potentiel en circuit ouvert (V vs. Li/Li^+)	0,45	0,40	0,26	0,31

Grâce à la normalisation effectuée sur les courbes de la figure IV.6, la quantité de lithium retiré à la première charge des alliages peut être estimée. En prenant l'exemple de l'alliage de stœchiométrie de départ Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2,33}\text{Si}$) de la figure IV.6b, il apparaît que 1,7 atomes de lithium par Si est extrait de l'alliage, en comparaison des 2,33 attendu si la phase formée était réellement Li_7Si_3 . Dans les trois cas, une quantité inférieure mais relativement proche de la stœchiométrie de départ est extraite des poudres d'alliages formées par broyage. Ces résultats confirment ceux obtenus par diffraction des rayons X indiquant la formation de phases de compositions différentes de celles visées avant broyage. Nous pouvons alors supposer que seule une partie du mélange Li/Si a réagi à l'intérieur du creuset pour former ces phases « hors équilibre ». Le restant, collé au creuset du broyage, contiendrait éventuellement les proportions de Li et de Si complémentaires de ces phases par rapport aux quantités introduites initialement.

La figure IV.7 expose les capacités incrémentales des différents alliages formés par broyage relatives aux cyclages de la figure IV.6. Premièrement, nous constatons qu'en dehors de la première délithiation, les courbes de capacité incrémentale présentent des profils similaires. Deuxièmement, ces profils sont semblables à ceux observés par Obrovac *et al.* pour le deuxième cycle des électrodes à base de Si micrométrique [23] et à celui de l'alliage cristallisé Li_7Si_3 étudié dans la thèse de Julien Danet [16]. Seul l'alliage de stœchiométrie initiale $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ possède un profil plus proche de celui du premier cycle du Si micrométrique [23]. Sachant que les profils de capacité incrémentale sont semblables à ceux du Si pur lors du deuxième cycle, *i.e.* lorsque le Si est amorphe, nous pouvons supposer que le départ en charge du cyclage des alliages (délithiation) a bien conduit à la formation de Si amorphe. Par conséquent, ceci semble indiquer que les réactions mises en jeu dans le cyclage des alliages sont similaires à celle du Si amorphe ou du Si cristallin après le premier cycle.

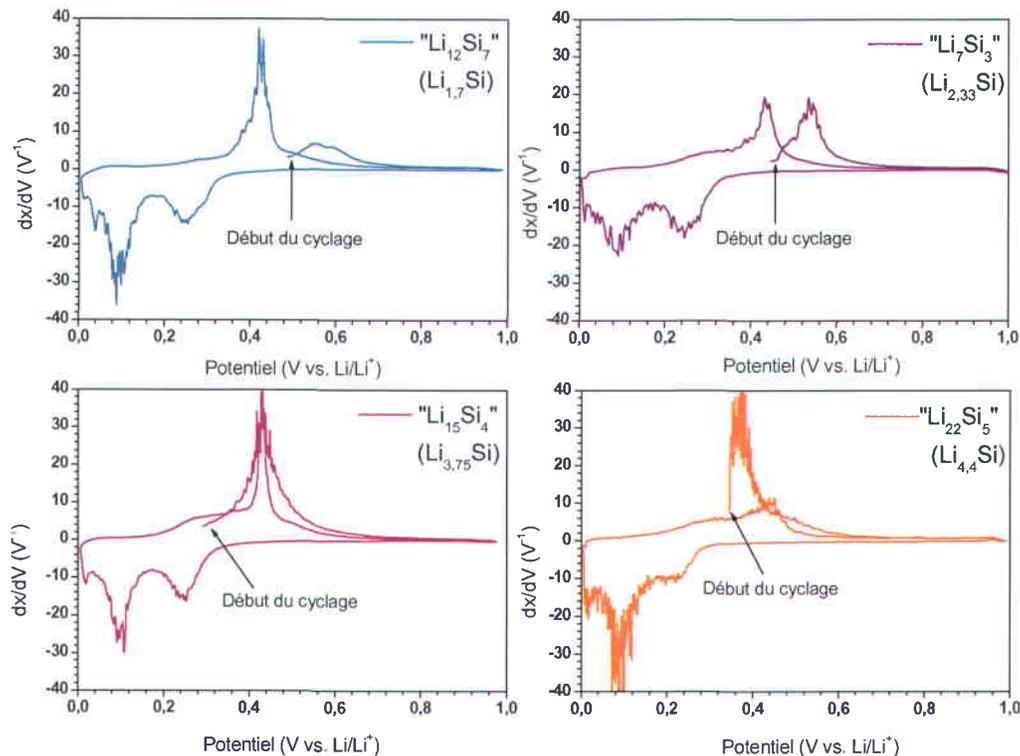


Figure IV.7. Capacités incrémentales des différentes poudres d'alliages correspondant aux évolutions du potentiel en fonction de x de la figure IV.6.

Le cyclage de ces électrodes « sèches » n'a pas été limité au premier cycle. Les poudres d'alliages ont été cyclées sur plusieurs cycles de charge/décharge. Les résultats de cette étude démontrent que la cyclabilité des poudres d'alliages est très faible. Quel que soit l'alliage, la capacité chute drastiquement et tend à devenir nulle au bout de seulement quelques cycles de charge/décharge. Aussi, de même que pour des électrodes de Si pur, la mise en forme de ces poudres dans des électrodes composites est nécessaire afin d'espérer améliorer la tenue en cyclage des matériaux.

II.3. Préparation d'électrodes composites à base d'alliages Li_xSi

II.3.1. Contraintes liées à l'utilisation d'alliages lithiés

Les alliages Li_xSi étant très réactifs avec l'air et l'eau, la réalisation d'électrodes composites a été complexe. D'une part, les encres d'électrodes ont dû être réalisées en boîte à gants afin de ne pas contaminer les poudres d'alliages et le protocole de réalisation des encres a dû être complètement modifié (II.3.3). D'autre part, l'utilisation de la CMC comme liant polymère a été proscrite étant donné que la CMC est soluble dans l'eau mais pas dans les solvants organiques classiques. Ainsi, il a été convenu d'utiliser des polymères polyacrylates solubles dans des solvants organiques. Toutefois, il a tout d'abord été essentiel de trouver une combinaison polymère/solvant efficace qui ne soit pas réactive avec les alliages Li_xSi (II.3.2).

II.3.2. Choix du polymère et du solvant

Le choix du polymère s'est d'abord porté sur l'acide polyacrylique (PAA) (Figure IV.8), ayant déjà permis d'améliorer la stabilité et la cyclabilité d'électrodes à base de graphite et/ou de silicium [12, 15, 24]. De nombreux solvants ont été évalués pour trouver une combinaison PAA/solvant adéquate. Deux conditions sont nécessaires: le solvant doit être capable de dissoudre le polymère mais ne doit pas être réactif aux potentiels très réducteurs des alliages préparés, en conséquence la réactivité des solvants doit être évaluée vis-à-vis du lithium. Pour cela, des essais de dissolution du polymère et de réactivité du solvant avec des granules de lithium ont été entrepris. Des solvants de type aromatique (toluène, dichlorobenzène, benzène,...), des alcanes (hexane, décane), des

alcènes, des solvants chlorés ainsi que des éthers ont été évalués. Dans le cas du PAA, seuls les solvants contenant des groupements oxygénés sont capables de dissoudre le polymère. Néanmoins, ces solvants sont réactifs avec le lithium tandis que les solvants non oxygénés tels que le toluène sont de prime abord inertes vis-à-vis du lithium. En conclusion, aucune combinaison PAA/solvant n'a pu satisfaire les exigences requises.

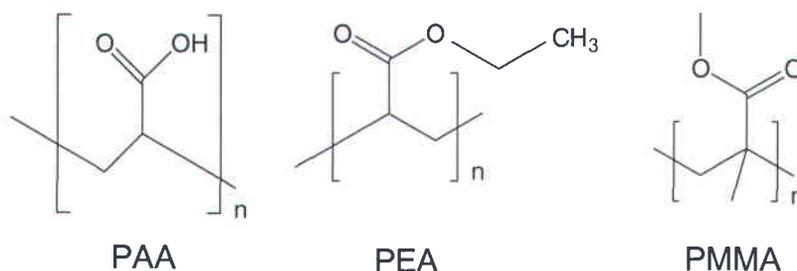


Figure IV.8. Formule chimique des polyacrylates évalués dans les électrodes composites à base de Li_xSi .

Par la suite, d'autres polyacrylates ont été envisagés. Le PEA (polyacrylate d'éthyle) ou le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), dont les formules chimiques sont exposées sur la figure IV.8, sont deux polymères solubles dans le toluène, solvant non réactif au contact avec une granule de lithium. Ces deux polymères ont donc été utilisés pour mettre au point des électrodes composites à base d'alliages Li_xSi .

II.3.3. Elaboration des électrodes

Le protocole de réalisation des électrodes composites à base d'alliages est assez différent de celui d'électrodes classiques à base de Si (chapitre 2, II.1.1). Les poudres étant très réactives à l'air et à l'eau, toutes les préparations ont été effectuées en boîte à gants ou sous atmosphère d'argon. Dans un premier temps, les encres d'électrodes à base d'alliages ont été réalisées par broyage planétaire dans des creusets en carbure de tungstène. Les poudres d'alliages, le carbone et le polymère prédissous dans le solvant ont été introduits dans le creuset dans la boîte à gants afin d'effectuer le broyage sous Ar. Après broyage, les films ont été déposés sur un film de cuivre de 25 μm d'épaisseur dans la boîte à gants et séchés dans la boîte à gants pendant 24h et sous vide pendant quelques heures.

La mesure des potentiels en circuit ouvert des films préparés par broyage planétaire indique qu'il y a réaction des alliages avec des composants de l'électrode pendant le mélange. La trop forte énergie fournie à l'encre par le broyeur planétaire a éventuellement pu faire réagir les alliages avec le polymère. Par conséquent, d'autres méthodes de mélange des composés moins agressives ont été étudiées. Ainsi les encres d'électrodes ont été préparées soit par agitation magnétique en boîte à gants, soit par mélange acoustique (Resodyn) hors de la boîte à gants (en scellant au préalable les piluliers sous argon), soit par combinaison des deux méthodes.

De nombreux paramètres ont été variés afin d'optimiser la mise en forme des électrodes tels que les temps de mélange, l'intensité ainsi que les quantités de polymères et de solvants. Notons que des temps de mélange par agitation magnétique trop longs (>10 h) ont conduit à la réaction des alliages avec le reste du mélange, alors que des temps trop courts (~ 1 h) entraînent une mauvaise tenue du composite sur le collecteur de cuivre. Les conditions de cyclage utilisées sont les mêmes que celles appliquées aux électrodes « sèches » (II.2.2.1).

II.4. Cyclage d'électrodes composites à base d'alliages Li_xSi

De nombreux tests électrochimiques ont été réalisés sur des électrodes à base des différentes poudres d'alliages, des polymères PEA et PMMA dissous dans le toluène et préparées dans différentes conditions. Ci-dessous (II.4.1), à titre d'exemple, les performances électrochimiques d'électrodes $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ /carbone/PEA préparées dans différentes conditions sont comparées avant qu'un bilan sur la cyclabilité des alliages Li_xSi ne soit dressé (II.4.2).

II.4.1. Exemple sur le système $\text{Li}_{12}\text{Si}_7/\text{C}/\text{PEA}$

La figure IV.9 représente les capacités de décharge pour trois types d'étude effectués sur la poudre $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: une électrode préparée par agitation magnétique, une électrode préparée par mélange acoustique et agitation magnétique, et une électrode « sèche » à base de carbone et de poudre $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sans liant à titre de comparaison. Les compositions et les temps de broyage des électrodes sont donnés dans le tableau IV-3.

Notons que cette fois-ci les capacités n'ont pas été normalisées, contrairement au cas des électrodes sèches du II.2.2.2.

Tableau IV-3. Compositions des électrodes de la figure IV.9. Les quantités de poudres d'alliages, de carbone et de polymère sont données en pourcentage massique.

Mode de préparation	Temps de mélange (h)	% $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	% Csp	% PEA	Volume toluène (mL)
Agitation magnétique	5 h	75	10	15	0,2
Agitation acoustique (+ agitation magn.)	5 min (+ 5 h)	80	12	8	0,2
Electrode « sèche »	/	88	12	/	/

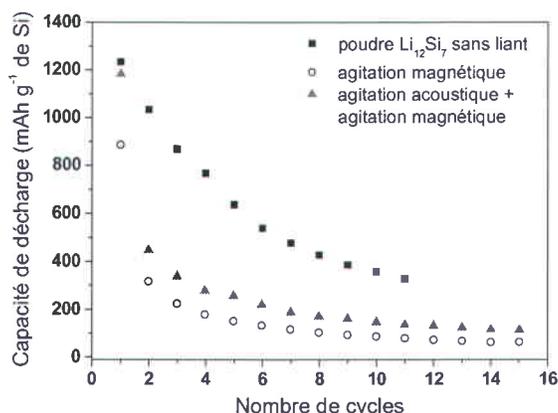


Figure IV.9. Evolution de la capacité de décharge pour des électrodes composites $\text{Li}_{12}\text{Si}_7/\text{C}/\text{PEA}$ préparées par agitation magnétique (○) ou par mélange acoustique suivie d'une agitation magnétique (▲). A titre de comparaison, les performances de la poudre seule (■) sont données.

Tout d'abord, quel que soit le type d'électrode, la lithiation ne conduit au maximum qu'à une capacité de 1200 mAh g^{-1} , comparé aux $\sim 3500 \text{ mAh g}^{-1}$ attendu pour la lithiation complète du Si pur. Ainsi il apparaît que les alliages synthétisés ne peuvent accueillir autant de lithium que le peut le Si. Notons par ailleurs que les capacités de charge au premier cycle ne dépassent pas les 400 mAh g^{-1} de Si, ce qui suggère que tout le lithium contenu dans l'alliage de départ n'est pas totalement extrait lors de la première charge. La mise en forme non-optimale de l'électrode pourrait alors être éventuellement nuisible à la désinsertion des atomes de Li de l'alliage. Une décomposition partielle des alliages lors de la mise en forme de l'électrode avant cyclage est également possible. Par

ailleurs, il existe un grand nombre de combinaisons solvants/polymères et nous n'avons peut-être pas trouvé l'optimale pour les alliages Li_xSi . Le problème majeur de ces électrodes serait alors leur formulation. Finalement, quel que soit le mode de préparation, la tenue en cyclage de l'alliage de stœchiométrie de départ $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ est quasi inexistante, les capacités de décharge chutent drastiquement pour atteindre une capacité nulle au bout de 15 cycles.

II.4.2. Conclusions sur le cyclage des alliages Li_xSi

Dans cette étude, des alliages Li_xSi métastables de compositions proches de celles des alliages connus dans la littérature ont été synthétisés. Ces alliages possèdent de très faibles tenues en cyclage lorsqu'ils sont utilisés à l'état de poudres. Malgré nos nombreuses tentatives de mise en forme de ces alliages dans des électrodes composites à base de polyacrylates et de solvants organiques, aucun cyclage réversible des alliages formés par broyage mécanique n'a pu être observé. Les formulations des électrodes utilisées dans cette thèse semblent inefficaces pour le cyclage réversible des alliages Li_xSi . D'autres études complémentaires doivent être entreprises afin de comprendre si les problèmes d'insertion/désinsertion du Li dans ces électrodes sont dus à un problème de formulation ou à un problème d'irréversibilité intrinsèque des alliages. Des mesures par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) permettraient de déterminer si tout le Li est extrait de ces alliages en fin de charge et si leur lithiation conduit bien à la formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ correspondant à l'insertion de 3,75 Li dans la structure. De même, des mesures DRX et EELS en fin de charge permettrait de déterminer si la délithiation des alliages conduit à la formation de Si amorphe comme dans le cas du Si. Par ailleurs, l'EELS pourrait être employée afin de tester la possible réactivité des alliages avec le carbone conducteur lors de la préparation des électrodes.

Après avoir étudié la question de l'irréversibilité liée à la formation de la SEI, le problème de conductivité électronique du Si va être abordé via le dopage de poudres de Si par broyage mécanique.

III. Dopage de poudres de Si par broyage mécanique

L'un des défauts du Si comme matériau actif d'électrode négative réside dans son caractère isolant. Ce manque de conductivité intrinsèque du matériau peut amplifier les problèmes de perte de contacts électriques dans l'électrode au cours du cyclage et donner lieu à une grande résistance ohmique interne, limitant ainsi les performances en puissance du matériau. Une des méthodes d'amélioration de la conductivité électrique du Si réside dans l'enrobage des particules de silicium par des éléments conducteurs tels que le cuivre ou le carbone (« coating ») [25, 26]. Néanmoins, les fortes variations volumiques subies par les particules de Si lors du cyclage peuvent altérer l'adhésion du revêtement sur la surface des particules. Une autre approche possible est l'utilisation de silicium dopé. Par exemple, Ohara *et al.* [27] ont déjà démontré que l'utilisation de Si de type *n* plutôt que du Si pur dans la préparation de films minces par dépôt sous vide améliore les performances en puissance et la durée de vie des électrodes.

Dans le même esprit, dans le cadre du projet ANR BaSilic, il a été décidé de réaliser un dopage du Si au bore (dopage type *p*) par broyage mécanique à haute énergie en utilisant des poudres de bore et de silicium purs dans des proportions diverses (III.1). Le choix du bore comme élément dopant se justifie notamment par sa faible réactivité dans l'air facilitant sa manipulation, contrairement au phosphore par exemple. Le travail de cette thèse a consisté en l'analyse par MET/EELS des poudres synthétisées afin de vérifier si le dopage par broyage mécanique est efficace (III.2). Les synthèses et autres caractérisations ont quant à elles été réalisées au sein du projet par Steeve Rousselot [6]. Les conclusions des résultats électrochimiques seront résumées succinctement au III.4.

III.1. Synthèse des poudres dopées

Comme mentionné au I.4, les broyages ont été réalisés avec un broyeur vibratoire SPEX 8000. Des poudres de Si (99,999 %, 20 mesh, CERAC) et de B (95 %, Laboratoire Mat) ont été utilisés comme matériaux de base pour la synthèse des poudres dopées. Différentes proportions de réactifs ont été introduites dans les creusets afin de synthétiser des poudres avec des taux de dopage différents. Les concentrations de bore (nombre d'atomes de B par mole de Si) choisies au départ sont: 0, 10^{20} , 10^{21} , 10^{22} et 10^{23}

(équivalentes à des pourcentages atomiques de B de 0, 0,0167, 0,167, 1,64 et 14,3 % at. B, respectivement). Ces différents taux de dopage seront désignés dans le texte par les termes B0, B20, B21, B22 et B23. Le broyage des poudres a été effectué sous argon pendant 20 h avec un BPR de 5:1.

III.2. Caractérisations EELS des poudres

Des caractérisations EELS ont été menées sur les poudres broyées afin de vérifier si le broyage mécanique entraîne bien l'insertion des atomes de bore dans la structure du Si. Très peu d'essais ont révélés la présence de bore dans les poudres. Ici, un exemple d'analyse obtenue sur la poudre B23 (dopage 10^{23} atomes de bore par mole de Si) est donné (III.2.3). Au préalable, les considérations expérimentales choisies (III.2.1) et les références obtenues sur le bore utilisé (III.2.2) sont exposées.

III.2.1. Considérations expérimentales

Les échantillons pour analyses MET/EELS ont été préparés en déposant une très petite quantité de poudre sur des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone amorphe.

Lors des mesures EELS sur les poudres dopées et sur le bore pur, la tension d'accélération était de 100 kV et la taille de sonde d'environ 20 nm. Les dispersions étaient de 0,08 eV/pixel pour le bore pur et de 0,16 eV/pixel pour les poudres dopées, associées respectivement à des résolutions de 0,8 et 1,2 eV. L'utilisation d'une dispersion de 0,16 eV/pixel dans le cas des poudres dopées a permis d'observer sur un même spectre le seuil $L_{2,3}$ du Si (~ 100 eV) et le seuil K du B (~ 190 eV), et de quantifier ainsi les proportions de chaque élément.

III.2.2. Signature EELS du bore

Les références obtenues sur le bore pur utilisé dans les broyages sont exposées sur la figure IV.10 pour les pertes faibles (Figure IV.10a) et les pertes de cœur au seuil K du bore (Figure IV.10b). A titre de comparaison, une référence issue de la littérature [28] sur le bore a été ajoutée sur la figure IV.10b.

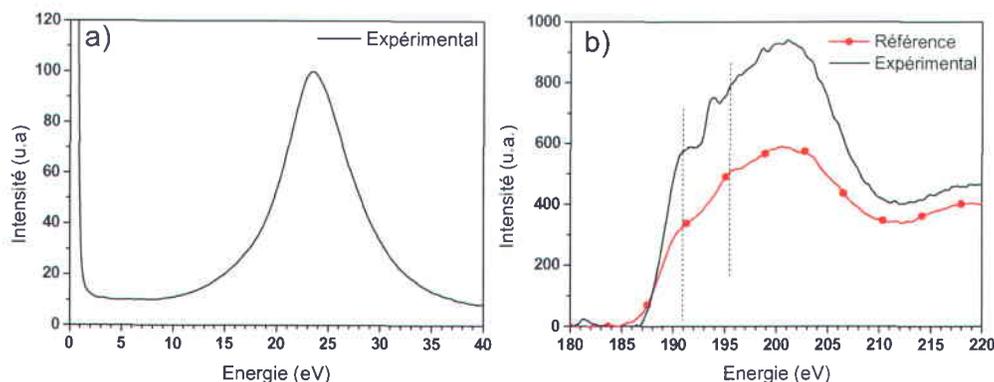


Figure IV.10. a) Spectre expérimental de pertes faibles du bore pur et b) spectre expérimental des pertes de cœur au seuil K du bore comparé à un spectre de référence de la littérature [28].

Le spectre des pertes faibles du bore pur se caractérise par un plasmon situé à 23,9 eV, tandis que les pertes de cœur affichent deux pics à $\sim 190,6-190,8$ eV et $\sim 194-195$ eV. La signature des pertes de cœur sont cohérentes avec celles de la littérature même si un pic aux alentours de 194 eV est discernable sur le spectre du bore utilisé dans cette étude. Cette signature semble correspondre à la présence d'oxyde de bore [29, 30]. Bien que l'oxyde soit en faible quantité, des questions se posent quant à l'influence de la présence de cet oxyde dans la capacité d'insertion du bore dans le Si.

III.2.3. Exemple des résultats EELS sur la poudre dopée B23

Plusieurs analyses EELS ont été menées sur trois échantillons différents de la poudre B23 (10^{23} atomes de bore par mole de Si), la plus riche en B. Toutefois, seule une analyse sur trois de la même poudre dopée B23 a démontré la présence de bore dans la poudre.

Un exemple des résultats EELS montrant la présence de bore est présenté sur la figure IV.11. Premièrement, les spectres de pertes faibles (Figure IV.11a) de la poudre B23 se caractérisent par la présence de deux plasmons, un plasmon à 17 eV et un autre aux alentours de 23 eV. Ceci illustre tout d'abord le fait qu'aucun alliage défini tel que SiB_6 n'est formé. En effet, des mesures EELS réalisées sur le composé SiB_6 montrent la présence d'un unique plasmon à ~ 22 eV sur les spectres de pertes faibles (résultats non montrés). De même, la présence de deux pics de plasmon et non d'un seul met en évidence l'inhomogénéité de la poudre. Si l'insertion des atomes de bore dans le Si avait

été efficace, un seul pic de plasmon serait observé, vraisemblablement à une énergie légèrement supérieure à 17 eV étant donné la faible quantité de bore initialement introduite dans le mélange. Les quantifications traduisent également ce manque d'homogénéité dans la poudre.

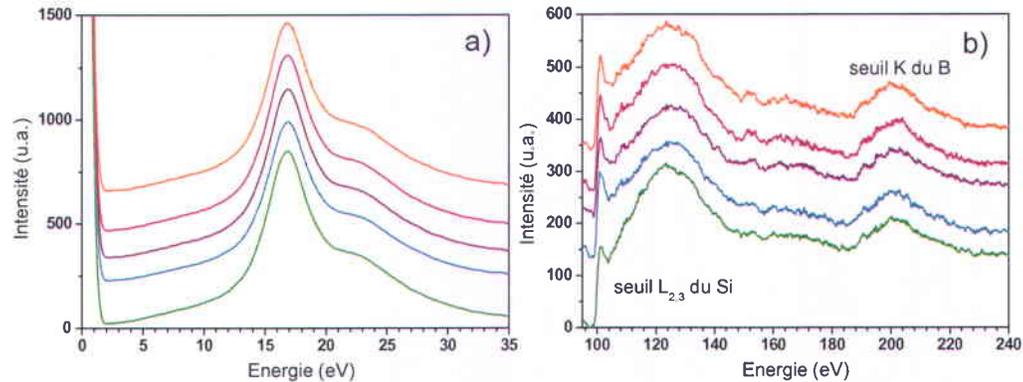


Figure IV.11. Spectres a) de pertes faibles et b) de pertes de cœur de la poudre Si dopée à 10^{23} atomes de bore par Si. La dispersion utilisée permet d'observer sur le même spectre le seuil L du silicium et le seuil K du bore.

Etant donné que les spectres de pertes de cœur enregistrés sur la poudre B23 contiennent à la fois le seuil L du Si et le seuil K du B (Figure IV.11b), il est possible de déterminer sur ces spectres les proportions de chacun des éléments. Les quantifications associées aux mesures sur la poudre B23 sont répertoriées dans l'annexe 4. Quelques valeurs de quantifications rapportent la présence de bore et de silicium dans les proportions attendues (10^{23} atomes de B par mole de Si ou 14,3 % atomique de B). Cependant, d'autres quantifications révèlent la présence de zones contenant très peu ou au contraire beaucoup de bore. Ainsi, les résultats correspondant à la composition attendue paraissent fortuits. Ces quantifications résultent uniquement de la juxtaposition des deux matériaux dans les proportions de départ, ce qui est corroboré par la présence de deux plasmons distincts. Les mesures EELS semblent alors montrer qu'il n'y a pas insertion des atomes de bore dans la structure du Si mais que ceux-ci sont plutôt dispersés de manière hétérogène dans la poudre.

Notons que l'analyse des plasmons sur une poudre contenant 50 % atomique de bore et 50 % atomique de Si signale l'incorporation du B dans certaines zones de l'échantillon. En effet, les spectres de pertes faibles sont décalés de quelques dizaines d'eV seulement par rapport à la position du plasmon du Si pur, dénotant l'incorporation

de quelques atomes de B dans la structure du Si, comme déjà observé dans la littérature sur des films minces de Si dopé au B [31]. Notons que du bore pur a également été observé sur cette poudre. Ceci semble montrer que certaines conditions de broyage peuvent permettre la solubilisation du B dans le Si, toutefois ces conditions (fort excès de B) sont incompatibles avec une utilisation dans des électrodes pratiques.

III.3. Autres caractérisations

Toutes les poudres synthétisées par broyage mécanique ont été analysées par diffraction des rayons X afin de déterminer si le dopage au B par broyage a été efficace. Aucun pic correspondant au bore seul n'a été observé sur les diffractogrammes des poudres. Cependant, cette absence de bore seul ne confirme pas la formation de Si dopé. En effet, aucun bore n'a également été détecté sur des diffractogrammes réalisés sur les mélanges Si + B avant broyage, en raison de la très faible quantité de bore dans les poudres et de sa faible sensibilité aux rayons X. Les paramètres de maille des différentes poudres ont été calculés à partir des diffractogrammes enregistrés. Il apparaît que le paramètre de maille du Si ne varie pas significativement avec l'ajout du B, excepté pour le composé B23 (le plus riche en bore), où une légère baisse du paramètre de maille est observée. Ceci indique que certains atomes de Si (rayon atomique de 110 pm) sont substitués par des atomes de B (rayon atomique de 85 pm) dans la poudre de Si, même si les analyses EELS montrent que le bore est en majeure partie libre dans la poudre.

Des mesures de résistivité à quatre pointes ont également été conduites afin de déterminer l'influence de la présence de l'ajout de bore dans les poudres de Si (Tableau IV-4). Les résistivités électriques attendues pour les différents taux de dopage (déterminées à partir des données de la littérature [32]) sont également données dans le tableau. La résistivité électrique de l'échantillon sans bore (B0) est beaucoup plus faible que prévu ce qui peut être dû à la formation lors du processus de broyage de nombreux défauts associés à des impuretés interstitielles (O, Fe), des dislocations et/ou des joints de grains. Le broyage du Si avec du bore induit une diminution importante de la résistivité électrique de Si. La valeur de résistivité la plus faible est observée avec l'échantillon B21. Cependant, nous pouvons noter que les valeurs de résistivité des échantillons broyés sont beaucoup plus élevées que celles attendues. Ceci peut s'expliquer en partie par les

résistances de contact entre les particules de poudre, mais surtout, ceci reflète le fait que seule une fraction des atomes de B présents initialement est incorporée dans le réseau de Si, comme indiqué par les mesures EELS. Ceci est confirmé par l'augmentation de la résistivité électrique pour les échantillons les plus riches en bore (B22 et B23) en raison d'une quantité plus élevée d'atomes de B non alliés.

Tableau IV-4. Valeurs des résistivités calculées et attendues des différentes poudres dopées.

Poudre	B0	B20	B21	B22	B23
R mesurée (Ω cm)	190	0,18	0,13	0,20	0,30
R attendue (Ω cm)	$> 10^3$	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$	$< 10^{-4}$

III.4. Effet du dopage sur les performances électrochimiques d'électrodes à base de Si

Suite aux caractérisations des poudres dopées, des études électrochimiques ont été entreprises en configuration d'électrodes composites Si/C/CMC selon le mode de préparation déjà décrit au chapitre 2, II.1.1. Dans le cas de ces électrodes, seulement 0,5 mL de solution ont été utilisés dans l'encre d'électrode. Aucune différence entre les poudres dopées et non dopées n'est observée, que ce soit pour un cyclage sans limitation de capacité, avec une capacité de décharge limitée à 1200 mAh g^{-1} ou pour des études en puissance (application de différents régimes de charge). Ceci peut dans un premier temps indiquer que le caractère isolant du Si avant lithiation ne joue pas un rôle clé dans les performances en cyclage des électrodes à base de Si. L'augmentation de la conductivité électrique des particules de silicium induite par le broyage mécanique du Si avec du B n'aurait alors pas d'effet significatif sur les performances électrochimiques des électrodes composites à base de Si, de carbone et de CMC. Ainsi, il apparaîtrait que la présence du carbone Sp bien dispersé dans des proportions modérées (12 % en masse) serait suffisante pour assurer un bon transport électronique au sein de ce type d'électrodes composites à base de Si. Dans un deuxième temps, l'absence de différences dans les réponses électrochimiques des poudres broyées avec et sans bore pourrait s'expliquer par l'absence d'incorporation significative du B dans la structure du Si comme le démontrent les analyses EELS sur la poudre B23.

IV. Nanostructuration de poudres de Si par broyage mécanique

L'étude de la première délithiation décrite au chapitre 2 a démontré que dans le cas de Si nanométrique, les transitions de phases impliquées lors de la délithiation étaient plus progressives que celles du Si micrométrique, favorisant ainsi le cyclage des électrodes. Toutefois, l'utilisation de Si nanométrique pose des problèmes de synthèse, de toxicité et surtout de coût, pouvant être un frein à leur utilisation à l'échelle industrielle. Dans cette partie, nous proposons la synthèse de matériaux à faible coût, d'aspect micrométrique mais nanostructurés, via le procédé de broyage mécanique à haute énergie. Les paramètres de synthèse (IV.1) et la caractérisation des poudres ainsi que des électrodes réalisées (IV.2) seront d'abord détaillés. Nous verrons ensuite les caractéristiques électrochimiques de ces électrodes ainsi que la comparaison de leurs performances avec celles de Si nanométrique dans un électrolyte adapté (IV.3). Finalement, l'utilisation de wafers de Si comme matériaux de départ sera décrite (IV.4) suivie de quelques perspectives de travail (IV.5).

IV.1. Synthèse des poudres et élaboration des électrodes

Des échantillons de silicium de granulométrie et de morphologie différentes ont servi de matériaux de départ afin d'observer une possible influence de ces paramètres sur les caractéristiques des poudres finales. Quatre poudres de Si commerciales ont été utilisées comme matériau de départ:

- Si 1-5 μm (Alfa Aesar, 99,9 %)
- Si 1-20 μm (Alfa Aesar, cristallin/amorphe, 99,9985 %)
- Si -20 mesh (*i.e.* <840 μm) (Cerac, 99,999 %)
- Si nanométrique (50 nm, Alfa Aesar, 98 %).

Les matériaux ont été synthétisés par broyage vibratoire (SPEX, I.4) sous argon pendant 20 h avec un BPR de 5:1, excepté dans le cas du Si nanométrique où le BPR était de 20:1. Le volume occupé par le Si nanométrique dans le creuset étant beaucoup plus important que dans le cas des autres poudres, une quantité de poudre inférieure a été introduite afin d'obtenir un remplissage du creuset équivalent aux autres broyages.

Le rendement des broyages (défini comme le rapport des masses de poudres avant et après broyage) est de l'ordre de 90 % dans chaque cas, indiquant que les soudures à froid entre les poudres et les outils de broyage sont limitées. Aucune présence de fer n'a été détectée par dispersion d'énergie de rayons X (EDX, annexe 3) sur les poudres de Si broyées, ce qui suggère que l'érosion du creuset et des billes est faible au cours du broyage. Les quantités d'oxygène présentes dans les poudres avant et après broyage ont été mesurées par analyse élémentaire (LECO) sur les Si 1-5 μm et Si 20 mesh. Les pourcentages massiques d'oxygène et de SiO_2 correspondant sont rassemblés dans le tableau IV-5. Dans les deux cas, les taux d'oxygène sont plus élevés dans les poudres broyées que dans les poudres non broyées. Ceci est vraisemblablement relié à la création lors du broyage de nouvelles surfaces hautement réactives, conduisant à une augmentation de l'oxydation de la surface des particules de Si lors de l'exposition de la poudre à l'air ambiant en sortie du creuset.

Tableau IV-5. Pourcentage massique d'oxygène et de SiO_2 déduit dans les poudres Si 1-5 μm et Si 20 mesh non broyées et broyées.

Poudres de départ	Etat des poudres (non broyé (NB) ou broyé (BM))	% O	% SiO_2
Si 1-5 μm	NB	2,4 \pm 0,1	4,5 \pm 0,2
	BM	4,5 \pm 0,1	8,5 \pm 0,2
Si 20 mesh	NB	0,03 \pm 0,01	0,06 \pm 0,02
	BM	1,4 \pm 0,1	2,6 \pm 0,2

La préparation des électrodes à base des Si non broyés et broyés est la même que celle exposée au chapitre 2, et est rappelée ci-dessous. Par contre, les conditions de cyclage des électrodes sont différentes et sont là également détaillées.

Dans tous les cas, que ce soit pour les poudres broyées ou non broyées, les électrodes ont été préparées en mélangeant 80 % de Si, 12 % de carbone Sp et 8 % de CMC (pourcentage massique). Une quantité totale de 200 mg de matériaux a été introduite avec 0,5 mL (1 mL dans le cas du Si nanométrique non broyé) d'une solution tampon à pH 3 (acide citrique + KOH). Le mélange a été effectué avec trois billes en nitrure de silicium à 500 tr min^{-1} pendant 60 minutes en utilisant un mélangeur Fritsch

Pulverisette 7. La suspension réalisée a ensuite été déposée sur une feuille de cuivre (25 μm), séchée à température ambiante pendant 12 h, puis à 100 °C sous vide pendant 2 h. Comme déjà mentionné au chapitre 2, l'acide citrique et le KOH de la solution tampon ne s'évaporent pas pendant le processus de séchage et doivent donc être pris en compte dans la masse des électrodes. En tenant compte du volume de solution utilisée, les compositions Si/C/CMC/(acide citrique+KOH) en % massique sont de 73.1/11.0/7.3/8.6 pour les électrodes à base de Si broyé et de Si micrométrique non broyé et de 67.3/10.2/6.7/15.8 pour les électrodes à base de Si nanométrique non broyé.

Au niveau électrochimique, les études ont été effectuées à 20 °C en cellules Swagelok (Annexe 2) en mode galvanostatique entre 1 et 0,005 V vs. Li/Li⁺ à l'aide d'un cycleur Arbin BT2000 ou d'un cycleur VMP (Biologic Co.). Les cellules, assemblées sous argon, comprennent:

- un disque de 0,785 cm² de l'électrode à tester
- un séparateur imprégné d'un électrolyte 1 M LiPF₆ dissous dans un mélange 1:1 de carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) (noté LP30) ou dans un mélange 1:1 EC/carbonate de diéthyle (DEC) avec 10 % massique de carbonate de fluoroéthylène (FEC) et 2 % massique de carbonate de vinylène (VC).
- un disque de Li métallique de 1 cm² comme contre-électrode et électrode de référence.

Les électrodes ont été cyclées soit sans limitation de la capacité ou avec une capacité de décharge limitée de 1200 mA h g⁻¹ de Si à un régime de 1 lithium inséré en 2 h en décharge (lithiation) et en charge (délithiation), correspondant à une densité de courant de 480 mA g⁻¹ de silicium. Quelques conditions particulières ont également été utilisées, notamment pour des études en puissance, elles seront précisées dans le texte. Toutes les capacités présentées dans ce chapitre sont données en fonction de la masse de Si présente dans les électrodes.

Dans un souci de reproductibilité des résultats, trois à six cellules au minimum ont été cyclées pour un même test, et la quantité de Si présente dans chaque électrode a été fixée à 0,7 mg \pm 10 %, ce qui correspond à une épaisseur d'électrode de 20-25 microns \pm 10 %. Quelques électrodes exposées dans ce manuscrit contiennent des quantités de Si

différentes de cette gamme, leur grammage sera précisé dans le texte. Notons par ailleurs que les études électrochimiques concernant le Si nanométrique non broyé ont été réalisées par Driss Mazouzi [33] dans le cadre du projet ANR BaSilic.

Après avoir détaillé les conditions de synthèse des poudres et de préparation des électrodes, les caractérisations morphologique, surfacique et structurale des poudres sont exposées ci-après.

IV.2. Caractérisation des poudres et des électrodes

IV.2.1. Morphologie des poudres

L'effet du broyage mécanique sur la morphologie des poudres est illustré par les images de microscopie électronique à balayage (annexe 3) de la figure IV.12 pour les exemples des poudres Si 1-5 μm et Si 20 mesh.

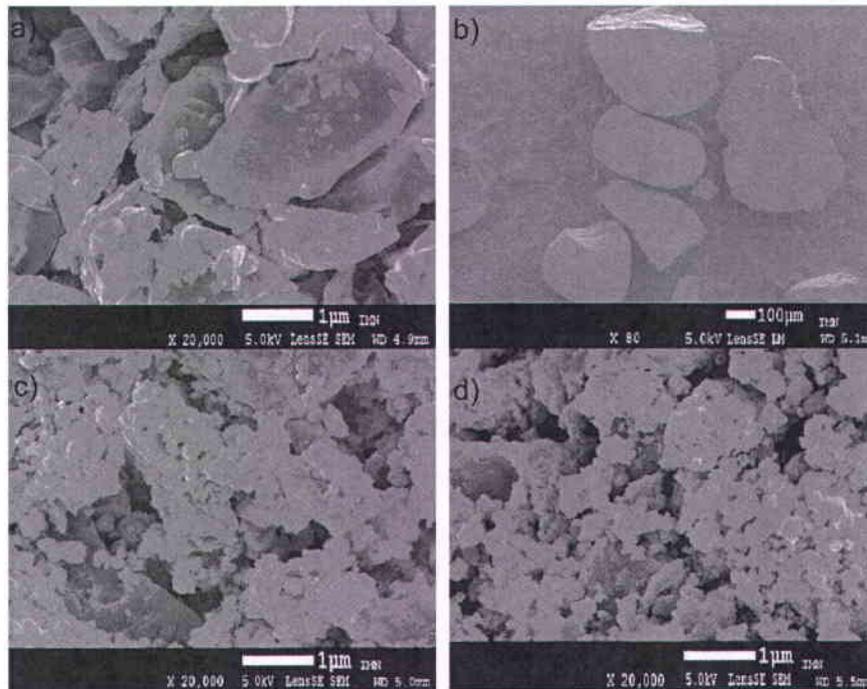


Figure IV.12. Images de microscopie électronique à balayage des poudres Si 1-5 μm a) avant et c) après broyage et des poudres Si 20 mesh b) avant et d) après broyage.

Les aspects morphologiques des poudres non broyées et broyées diffèrent sensiblement. En effet, la poudre Si 1-5 μm non broyée est constituée de particules denses de quelques microns (Figure IV.12a) et la distribution de taille des particules obtenue par

granulométrie laser (annexe 3) (Figure IV.13a) affiche une seule population de taille bien définie autour de 2 μm . 97 % des particules présentent une taille inférieure à 5 μm et le diamètre médian est de 1,8 μm (Tableau IV-6). A l'inverse, la poudre Si 1-5 μm broyée se compose d'agglomérats poly-disperses, eux-mêmes constitués de particules submicrométriques plus ou moins soudées entre elles (Figure IV.12c). Cette morphologie particulière résulte des processus répétés de fracture et de soudure à froid durant le broyage des poudres. Nous pouvons remarquer que la même morphologie de poudre est obtenue dans le cas du Si 20 mesh broyé (Figure IV.12d) bien que le matériau de départ soit de taille quasi millimétrique (Figure IV.12b). Ceci implique que, après 20 h de broyage, la morphologie des poudres broyées est indépendante de la taille des particules du matériau de départ. Ceci a également été confirmé sur les poudres de Si 1-20 μm et de Si nanométrique broyées.

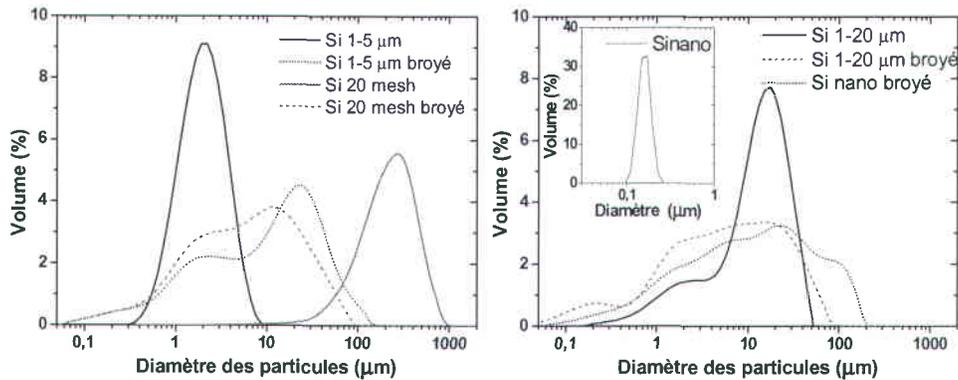


Figure IV.13. Distribution de la taille des particules pour toutes les poudres commerciales non broyées et broyées 20h.

Les mesures granulométriques sur les différentes poudres broyées vont dans le même sens que les observations MEB. Les distributions de taille de toutes les poudres broyées (Figure IV.13 a et b) sont assez similaires et s'étendent de $\sim 0,05$ à ~ 200 μm avec deux populations principales centrées autour de 2-3 μm et de 10-20 μm et une population secondaire autour de 0,2 μm . Dans le cas du Si nanométrique broyé, une population est également observée aux alentours de 100 μm . Les diamètres médians de toutes les poudres broyées se situent entre 5 et 10 μm . Dans le cas du Si 1-5 μm , la figure IV.13a souligne le fait que le broyage produit des particules plus larges que la poudre Si 1-5 μm de départ. En effet, le diamètre médian dans le cas du Si 1-5 μm broyé (10,8 μm) est

presque cinq fois supérieur à la valeur du Si 1-5 μm broyé. Le même phénomène est observé pour la poudre de Si nanométrique. Au contraire, dans le cas du Si 20 mesh, le broyage de la poudre entraîne la diminution de la taille des particules, avec un diamètre médian de 5,6 μm contre 232 μm pour la poudre non broyée. Ceci reflète le fait que la taille des particules finale des matériaux broyés provient de l'équilibre entre les soudures à froid et les fractures lors du broyage, qui dépendent principalement des propriétés mécaniques du matériau et non de la taille des particules de départ.

Même si les diamètres médians des poudres broyées sont assez larges, les images MEB (Figures IV.12 c et d) soulignent le fait que les poudres ont un aspect rugueux et qu'elles se composent de petites particules soudées entre elles de seulement 100 à 200 nm. Du fait de cette plus faible taille des particules, la surface BET (Brunauer, Emmett et Teller, annexe 3) des poudres broyées est plus grande que celles des poudres non broyées (Tableau IV-6), à l'exception du Si nanométrique. Les poudres broyées possèdent une surface BET de l'ordre de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quel que soit le matériau initial.

Tableau IV-6. Surfaces BET et diamètres médians issus des courbes de granulométrie avant et après broyage pour toutes les poudres commerciales étudiées.

Poudres de départ	Etat des poudres (non broyé (NB) ou broyé (BM))	Surface BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Diamètre médian (μm)
1-5 μm	NB	6 ± 1	1,8
	BM	12 ± 1	10,8
20 mesh	NB	$0,5 \pm 1$	232
	BM	12 ± 1	5,6
1-20 μm	NB	$2,5 \pm 1$	12,3
	BM	12 ± 1	5,4
Nano	NB	57 ± 1	0,15
	BM	13 ± 1	10,3

IV.2.2. Composition de surface

Les compositions de surface des poudres non broyées et broyées avant et après préparation des électrodes ont été déterminées par spectrométrie de photoélectrons induits (XPS, annexe 3). A titre d'exemple, les spectres au niveau 2p du Si des poudres Si 1-5 μm broyées et non broyées et des électrodes à base de ces poudres sont respectivement

présentés sur les figures IV.14 et IV.16. La déconvolution des pics a été effectuée en prenant en compte les niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du Si. L'écart entre ces deux pics a été fixé à 0,61 eV et le ratio des aires des pics 3/2 et 1/2 fixé à 2:1. Les spectres ont été calibrés en plaçant le pic $2p_{3/2}$ du Si à 98,8 eV. Les énergies de liaison, les attributions des pics et les concentrations atomiques correspondantes sont rassemblés dans le tableau IV-7 pour toutes les poudres (hormis le Si nanométrique et le Si 20 mesh non broyé) et dans le tableau IV-8 pour toutes les électrodes (hormis le Si 20 mesh non broyé).

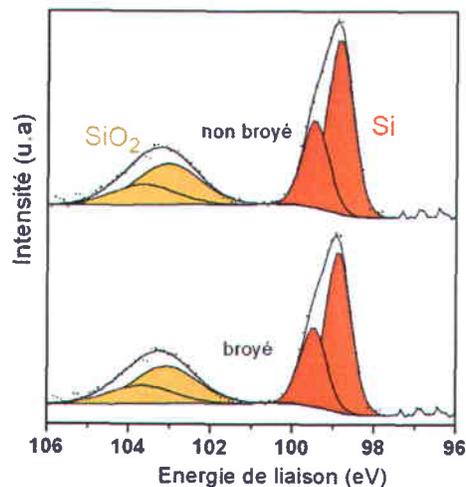


Figure IV.14. Spectres XPS dans la région du pic Si 2p des poudres Si 1-5 μm non broyées et broyées.

Tout d'abord, la figure IV.14 expose les spectres Si 2p des poudres Si 1-5 μm broyées et non broyées. Les spectres sont divisés en deux composantes. Le principal doublet, situé à ~ 99 eV, est attribué au silicium pur, alors que le deuxième doublet se réfère à l'oxyde de silicium, provenant de la couche native de SiO_2 présente en surface des particules [34, 35]. Les poudres broyées et non broyées présentent des spectres similaires. Par contre, dans le cas du Si 1-5 μm non broyé, la concentration en SiO_2 est plus importante que celle du Si 1-5 μm broyé (Tableau IV-7). La contribution du SiO_2 est de 37 % contre 29 % dans le cas de la poudre broyée. Ce résultat est corroboré par le décalage entre les pic de SiO_2 du broyé (102,7-103,3 eV) et du non broyé (103,1-103,7 eV). Il a été démontré précédemment dans la littérature que dans le cas de matériaux à base de Si, un décalage vers les hautes énergies peut être relié à une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO_2 [36, 37]. Nous pouvons donc en conclure que la couche

de surface de SiO_2 est plus mince sur la poudre broyée que sur le Si non broyé. Ceci peut s'expliquer par la formation, au cours du processus de broyage, de surfaces fraîches ayant une haute densité de défauts de surface et des joints de grains, qui facilitent vraisemblablement la formation rapide d'une couche fine de SiO_2 par réaction avec l'atmosphère ambiante lorsque l'échantillon est retiré du creuset. Ceci est en accord avec les travaux de Zidoune *et al.* [38] sur des poudres de Mg présentant une plus fine couche de surface de MgO sur la poudre de Mg broyée que sur la poudre non broyée. Cette observation a été attribuée à la plus forte réactivité de la poudre broyée avec l'air, qui favorise la formation rapide d'une couche mince et dense de MgO.

Ces résultats peuvent sembler en désaccord avec les résultats de concentrations d'oxygène dans les poudres, montrant une quantité plus importante d'oxygène dans la poudre broyée (Tableau IV-5). Toutefois, ces deux observations ne sont pas contradictoires. La présence d'une quantité plus importante d'oxygène peut s'expliquer par la plus grande surface BET développée par le Si broyé. De même, nous pouvons également imaginer que l'oxydation ne se produise pas uniquement en sortie de creuset mais également lors du broyage avec des traces d'oxygène présentes dans l'atmosphère du creuset et/ou sur les outils de broyage. En raison des fractures/soudures répétées lors du broyage, une partie de l'oxygène pourrait réagir avec les particules [38].

Néanmoins, il est important de remarquer que dans le cas du Si 1-20 μm , la quantité de SiO_2 est plus importante dans la poudre broyée que dans la poudre non broyée (Tableau IV-7) et que la poudre Si 20 mesh broyée possède une concentration d'oxyde beaucoup plus faible que la poudre Si 1-5 μm broyée. Les compositions de surface des poudres semblent alors légèrement différer selon le matériau de départ utilisé.

En complément des analyses XPS, des mesures de potentiel zêta ont été faites sur les poudres Si 1-5 μm broyées et non broyées. La zétamétrie (annexe 3) est une technique qui permet de déterminer la stabilité électrostatique d'une suspension. Cette stabilité est principalement régie par les fonctions chimiques de surface et par le pH de la suspension. Une suspension est stable lorsque son potentiel zêta est nul, *i.e.* lorsque la charge au voisinage de la surface des particules est nulle (point de charge nulle). Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH des poudres Si 1-5 μm broyées et non broyées sont

présentées sur la figure IV.15. Elles indiquent qu'aucune différence n'existe entre les deux poudres, le point de charge nulle étant obtenu dans les deux cas pour un pH proche de 3. Ceci confirme par ailleurs que l'utilisation d'une solution à pH 3 conduit à la neutralisation des SiO^- de surface en SiOH et des COO^- de la CMC en COOH ($\text{pKa}(\text{CMC})=3,5$ [39]), favorisant la réaction d'estérification entre la surface des particules de Si et la CMC [40]. Ces résultats de zétamétrie suggèrent alors que la chimie de surface (type et teneur des groupements de surface) est sensiblement la même pour les deux types de matériau (Si 1-5 μm broyé et non broyé).

Tableau IV-7. Données XPS du pic Si 2p pour les poudres Si 1-5 μm et Si 1-20 μm non broyées et broyées et Si 20 mesh broyées. Les concentrations sont données en pourcentage atomique.

Poudres de départ	Etat des poudres (non broyé (NB) ou broyé (BM))	Energie de liaison (eV)	Attribution	Concentration (%)
1-5 μm	NB	98,8-99,4 103,1-103,7	Si-Si SiO ₂	63 37
	BM	98,8-99,4 102,7-103,3	Si-Si SiO ₂	71 29
20 mesh	BM	98,8-99,4 102,7-103,3	Si-Si SiO ₂	86 14
1-20 μm	NB	98,8-99,4 102,7-103,3	Si-Si SiO ₂	88 12
	BM	98,8-99,4 102,7-103,3	Si-Si SiO ₂	82 18

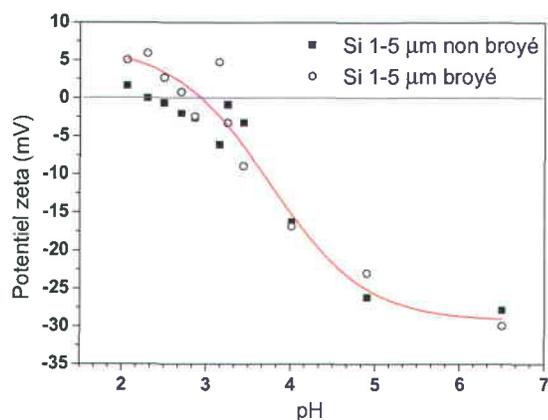


Figure IV.15. Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les poudres de Si 1-5 μm non broyées et broyées.

Afin d'étudier plus en détail le comportement des poudres broyées après préparation de l'électrode à pH 3, des mesures XPS ont été effectuées sur des électrodes composites préparées soit avec les poudres de Si initiales, soit avec les poudres broyées. La figure IV.16 donne l'exemple du Si 1-5 μm . Les résultats pour les autres poudres sont rassemblés dans le tableau IV-8, exceptés ceux de la poudre 20 mesh non broyée, étant donné que la taille des particules, trop importante, empêche toute mise en forme de la poudre dans une électrode composite. Comme déjà observé par Mazouzi *et al.* [40], les spectres relatifs aux électrodes composites se caractérisent par trois composantes au niveau Si 2p (Figure IV.16). Les premiers et deuxièmes doublets situés à ~ 99 et $\sim 102,5$ eV sont associés au Si^0 et aux groupements SiOH , respectivement. Le troisième doublet offre des informations encore plus intéressantes sur la chimie de surface du Si dans l'électrode composite. Ce troisième doublet, situé à $\sim 103,5$ eV, se rapporte à des liaisons R(O)OSi . Ces liaisons proviennent de la réaction d'estérification entre la surface du Si et les chaînes de polymère CMC, ayant lieu durant la préparation de l'électrode dans une solution tamponnée à pH 3 [40]. Ceci souligne encore une fois l'existence d'une liaison covalente entre la CMC et la surface des particules de Si [41, 42].

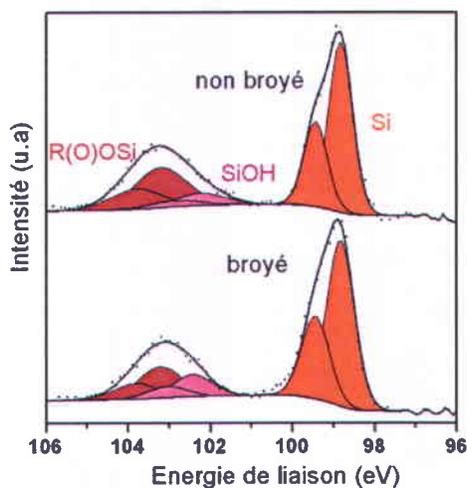


Figure IV.16. Spectres XPS dans la région du pic Si 2p des électrodes à base des poudres de Si 1-5 μm non broyées et broyées.

Les concentrations atomiques déduites des mesures XPS permettent de déterminer l'importance de cette liaison entre la surface du Si et la CMC (Tableau IV-8). Il apparaît ainsi que le taux en R(O)OSi est plus élevé dans le cas de l'électrode à base de Si 1-5 μm

non broyé (31 %) que dans le cas de l'électrode à base de Si 1-5 μm broyé (20 %). Ceci indique que la poudre de Si initiale semble plus disposée à se lier avec le polymère CMC lorsqu'elle est mise sous forme d'électrode composite que la poudre non broyée. Une des explications possibles est que la forte rugosité des poudres broyées (Figures IV.12c et d), rend plus difficile l'accès des chaînes de CMC aux abords de la surface des particules de Si, en raison de contraintes stériques plus élevées, ce qui pourrait alors entraîner une plus faible probabilité de liaisons entre la CMC et le Si.

Tableau IV-8. Données XPS du pic Si 2p pour les électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé et broyé, Si 1-20 μm non broyé et broyé, Si nanométrique non broyé et broyé et Si 20 mesh broyé. Les concentrations sont données en pourcentage atomique.

Poudres de départ	Etat des poudres (non broyé (NB) ou broyé (BM))	Energie de liaison (eV)	Attribution	Concentration (%)
1-5 μm	NB	98,8-99,4	Si-Si	60
		102,2-102,8	Si-OH	9
		103,2-103,8	R(O)OSi	31
	BM	98,8-99,4	Si-Si	67
		102,4-103,0	Si-OH	13
		103,2-103,8	R(O)OSi	20
20 mesh	BM	98,8-99,4	Si-Si	69
		102,1-102,7	Si-OH	20
		103,2-103,8	R(O)OSi	11
1-20 μm	NB	98,8-99,4	Si-Si	74
		102,1-102,7	Si-OH	14
		103,0-103,6	R(O)OSi	12
	BM	98,8-99,4	Si-Si	68
		102,5-103,1	Si-OH	13
		103,2-103,8	R(O)OSi	19
Nano	NB	98,8-99,4	Si-Si	71
		102,4-103,0	Si-OH	15
		103,2-103,8	R(O)OSi	14
	BM	98,8-99,4	Si-Si	64
		102,4-103,0	Si-OH	18
		103,1-103,7	R(O)OSi	18

Néanmoins, les mesures faites sur les autres poudres broyées et non broyées (Si nanométrique, Si 1-20 μm) ne semblent pas en parfait accord avec les résultats obtenus sur le Si 1-5 μm (Tableau IV-8). Nous pouvons en effet noter que les concentrations de R(O)OSi sont plus importantes dans le cas des électrodes à base de poudres broyées que

dans celles à base des Si de départ. Ceci semble relié aux valeurs de pourcentage de SiO_2 évoquées précédemment. Sachant que le taux de SiO_2 est plus important dans le cas de la poudre Si 1-20 μm broyée que non broyée, la capacité à former des liaisons d'estérification avec la CMC est également plus importante. Notons toutefois que les valeurs des concentrations en R(O)OSi se situent aux alentours de 20 % dans toutes les poudres broyées. Il apparaît alors que les poudres broyées possèdent le même comportement vis-à-vis de la CMC lors de la préparation des électrodes dans une solution tampon à pH 3 et finalement que le broyage des poudres n'entraîne pas nécessairement d'amélioration dans la formation de liaisons entre la CMC et les particules de Si. Notons toutefois que l'interprétation des résultats d'XPS sur les électrodes composites est complexe. Ainsi nous pouvons éventuellement imaginer que la présence plus ou moins marquée de la CMC sur certaines particules de Si puissent masquer préférentiellement certaines régions plus ou moins oxydées.

IV.2.3. Structure cristalline des poudres

Après avoir étudié la morphologie et le comportement en surface des poudres, leur structure cristalline a été examinée par diffraction des rayons X (DRX) et par Microscopie Electronique en Transmission (MET). A titre d'exemple, les diffractogrammes des poudres Si 1-5 μm non broyée, Si 1-5 μm broyée et Si 20 mesh broyé sont représentés sur la figure IV.17. Seul le pic correspondant au plan caractéristique (111) de la structure cfc est présenté.

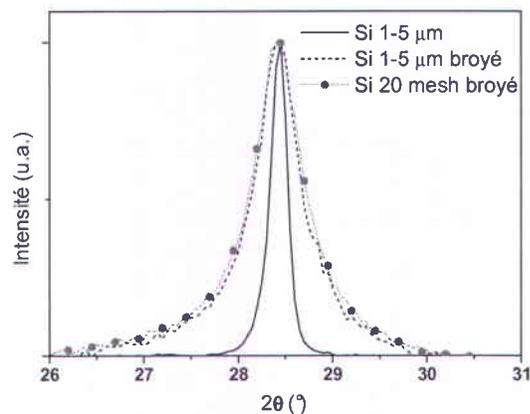


Figure IV.17. Diffractogrammes de rayons X (pic 111 du Si) des poudres 1-5 μm non broyées et broyées et de la poudre Si 20 mesh broyée.

Tableau IV-9. Taille des cristallites des différentes poudres commerciales avant et après broyage calculées avec la formule de Scherrer.

Poudres de départ	Etat des poudres (non broyé (NB) ou broyé (BM))	Taille des cristallites (nm)
1-5 µm	NB	39 ± 1
	BM	14 ± 1
20 mesh	NB	35 ± 1
	BM	11 ± 1
1-20 µm	NB	29 ± 1
	BM	12 ± 1

Comme attendu, les pics des poudres broyées sont beaucoup plus larges que celui de la poudre non broyée, en raison de la diminution de la taille des cristallites et, dans une moindre mesure, de l'augmentation des microcontraintes sur la maille cristalline pendant le processus de broyage. En utilisant l'équation de Scherrer (équation IV-1), la taille des cristallites a été calculée pour les poudres Si 1-5 µm, Si 1-20 µm et Si 20 mesh broyées et non broyées à partir des pics (111). Les valeurs sont données dans le tableau IV-9. La taille des cristallites avant broyage pour toutes les poudres est de l'ordre de 30 à 40 nm tandis que celle des poudres broyées est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres seulement, ce qui confirme la diminution de la taille des cristallites avec le broyage. Afin d'obtenir des informations plus précises de ces diffractogrammes, la taille des cristallites ainsi que les microcontraintes ont été déterminées pour les poudres Si 1-5 µm broyée et non broyée par la formule de Scherrer-Wilson [43]:

$$[IV-2] \quad \frac{\beta_{hkl}^2}{\tan^2 \theta_{hkl}} = \frac{\lambda \beta_{hkl}}{D_{hkl} \sin \theta_{hkl}} + 16 \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle^{1/2}$$

où D_{hkl} est la taille des cristallites, $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle$ le pourcentage de microcontraintes dans la direction $\langle hkl \rangle$, λ la longueur d'onde de la radiation, θ l'angle de Bragg et β la largeur intégrale à la moitié du maximum du pic. En ce qui concerne la poudre non broyée, la taille des cristallites et le pourcentage de microcontraintes ont été déterminées comme étant de 44 ± 1 nm et de 0,016 % respectivement. En comparaison, le Si broyé présente une taille de cristallites de 10 ± 1 nm et un pourcentage de microcontraintes de 0,15 %.

Ceci confirme le fait que le broyage des poudres de Si entraîne une augmentation des microcontraintes et conduit à la réduction de la taille des cristallites à ~ 10 nm.

La présence des cristallites a également été confirmée par les images MET, réalisées par exemple sur la poudre Si 20 mesh broyée, comme illustré sur la figure IV.18c. Bien que la poudre soit constituée d'agglomérats de particules (Figure IV.18a et b), la présence de cristallites d'une dizaine de nanomètres est confirmée sur l'image haute résolution de la figure IV.18c. Les images MET haute résolution révèlent également la présence de nombreux défauts d'empilement et de dislocations dans les poudres broyées. Contrairement aux particules nanométriques commerciales, où les plans adoptent une seule et unique direction cristallographique [34, 44], des plans cristallographiques peuvent être observés dans de nombreuses directions sur la poudre broyée (Figure IV.18c), comme il a déjà été signalé dans la littérature [45, 46]. Par conséquent, de nombreux domaines cristallins (de quelques nanomètres) et de nombreux joints de grains sont présents dans l'échantillon broyé.

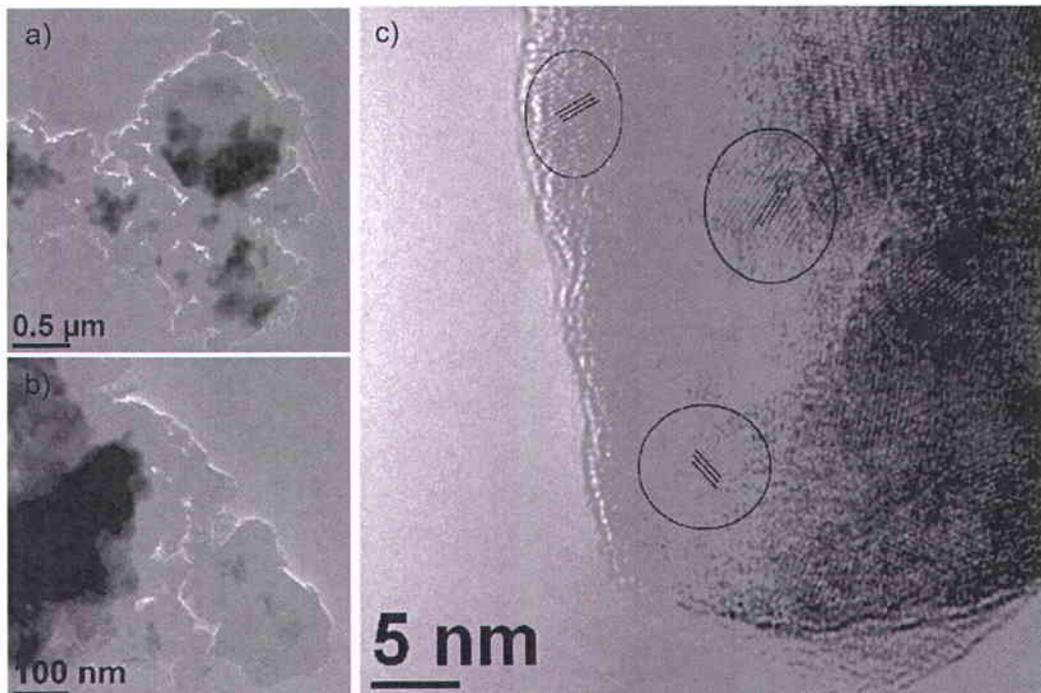


Figure IV.18. a) b) et c) Images MET de la poudre Si 20 mesh broyée. Les domaines nanocristallins (~ 10 nm) et les orientations cristallines sont indiqués par des cercles et des lignes, respectivement sur l'image c).

Par ailleurs, la présence d'une couche de SiO₂ en surface des particules de Si n'est pas clairement perceptible par nos analyses MET. Ceci est corroboré par les analyses EELS à l'extrême surface des particules qui montrent qu'aucune couche bien définie de SiO₂ n'existe en surface du Si broyé (Figure IV.19). Les spectres de perte de cœur du Si de la figure IV.19b correspondant aux zones pointées sur la figure IV.19a traduisent la présence d'une très faible quantité de SiO₂, révélée par le léger épaulement à 108-109 eV pour les zones 1 et 2. Ces résultats semblent conformes aux résultats XPS précédents, qui suggéraient la formation d'une couche très fine de SiO₂ sur la poudre broyée.

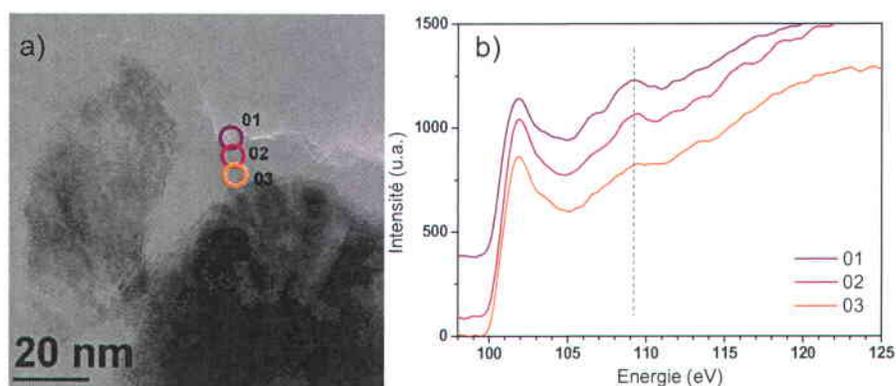


Figure IV.19. a) Image MET de la poudre Si 20 mesh broyée et b) spectres EELS de perte de cœur au seuil Si,L des zones pointées sur l'image a).

Au vu des caractérisations structurales et morphologiques, il a été démontré que, grâce à la technique de broyage mécanique, simple et peu coûteuse, des poudres de Si à la fois micrométriques et nanostructurées peuvent être facilement synthétisées, indépendamment de la taille des particules du silicium de départ. Cette nanostructuration créée sur le Si par broyage mécanique à haute énergie est susceptible de jouer un rôle clé sur les performances des électrodes à base de Si, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

IV.3. Performances électrochimiques des électrodes

Dans un premier temps, les performances en cyclage des différentes poudres broyées ont été comparées afin de déterminer si le matériau de départ influençait le fonctionnement des électrodes. La figure IV.20 regroupe les évolutions des capacités de décharge des électrodes à base des différentes poudres broyées pour un cyclage sans

limitation de la capacité dans l'électrolyte LP30. A l'instar des caractérisations morphologiques, les caractéristiques de la poudre de départ n'influencent pas les caractéristiques électrochimiques des poudres broyées. Les évolutions des capacités sont sensiblement similaires d'une électrode à l'autre. Ceci est remarquable et indique que le procédé de fabrication par broyage mécanique est « universel », *i.e.* qu'il conduit aux mêmes résultats électrochimiques quel que soit le type de Si utilisé comme matériau de départ. Ceci constitue un avantage considérable vis-à-vis des autres méthodes de synthèse.

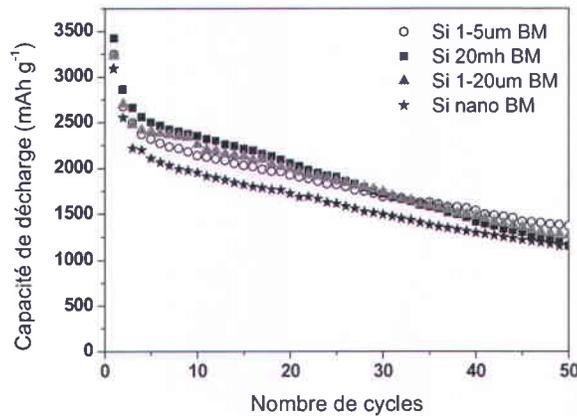


Figure IV.20. Evolution au cours du cyclage des capacités de décharge des électrodes à base des différentes poudres broyées. Les électrodes ont été cyclées sans limitation de capacité dans l'électrolyte LP30.

Sachant que les performances électrochimiques des poudres broyées sont équivalentes, nous nous sommes focalisés sur une seule poudre broyée pour déterminer l'effet du broyage sur les performances électrochimiques des poudres. Ainsi nous avons choisi de comparer les comportements et les performances électrochimiques du Si 1-5 µm non broyé, de taille micrométrique et sous forme cristallisée, aux performances du même matériau, cette fois-ci broyé.

IV.3.1. Effet du broyage sur le comportement électrochimique

IV.3.1.1. Processus de (dé)lithiation

La figure IV.21 montre les courbes classiques d'évolution du potentiel au premier cycle ainsi que les capacités incrémentales correspondantes pour des électrodes composites préparées à partir de Si 1-5 µm non broyé et broyé. La courbe d'évolution du

potentiel au premier cycle de l'électrode à base de Si non broyé (Figure IV.21a) présente des plateaux de potentiel bien définis en décharge à $\sim 0,1$ V et en charge à $\sim 0,45$ V. Ces deux plateaux sont classiquement observés dans le cyclage de particules de silicium de l'ordre de quelques microns [47-49]. En comparaison, la courbe de potentiel de l'électrode à base de Si broyé (Figure IV.21c) varie de façon monotone à la fois en charge et en décharge, sans présence de plateaux de potentiel bien définis. Ce type de comportement fait écho aux résultats du chapitre 2 (II.4.1.3) sur le Si nanométrique et a également été fréquemment constaté dans la littérature sur des particules de Si nanométrique [50, 51] ou des films minces de Si [27]. Plus particulièrement, ces courbes sans plateau de potentiel sont caractéristiques de particules de silicium de l'ordre de 50 à 200 nm [52]. Par ailleurs, nous pouvons noter que la réaction de lithiation au premier cycle débute dans le cas du Si broyé (Figure IV.21c et d) pour un potentiel $>0,3$ V, alors que dans le cas du Si non broyé la réaction n'est amorcée qu'à partir d'un potentiel plus bas inférieur à 0,2 V (Figure IV.21a et c). Ceci démontre que les réactions d'alliages dans le cas du broyé sont moins abruptes (*i.e.* transition de phase plus progressive) que dans le cas du non broyé, et se déroulent de façon similaire au Si nanométrique.

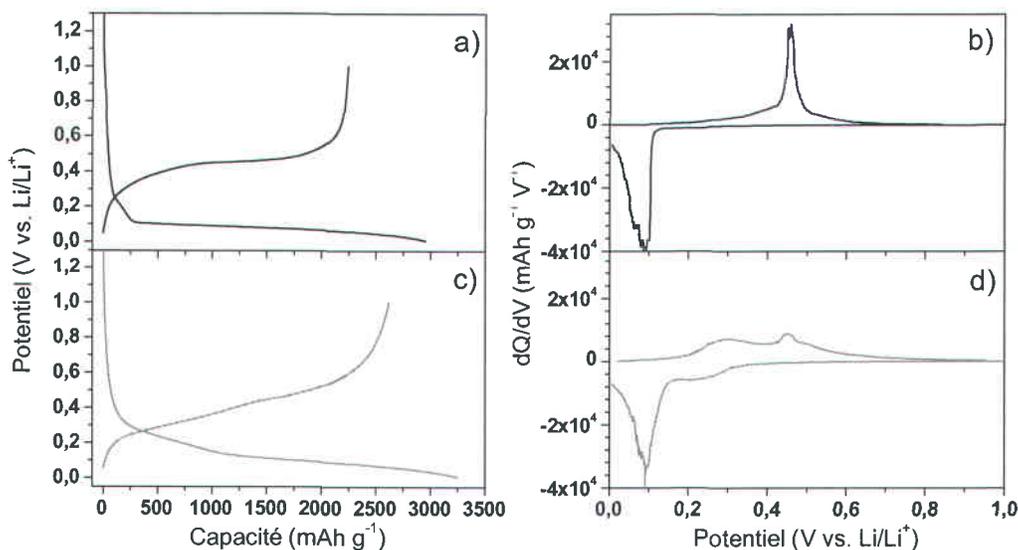


Figure IV.21. Evolution du potentiel et des capacités incrémentales au premier cycle dans l'électrolyte LP30 des électrodes à base de (a et b) Si 1-5 μm non broyé et (c et d) Si 1-5 μm broyé.

Les courbes de capacité incrémentale confirment de la même manière le comportement « nano » du matériau broyé. En ce qui concerne la délithiation, un pic intense à $\sim 0,45$ V est clairement perceptible pour l'électrode à base du Si non broyé (Figure IV.21b). Ce pic résulte de la transformation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en une phase amorphe Li_2Si par une réaction de biphasage, comme décrit au chapitre 2 (II.4.1.3) [52-54]. D'un autre côté, dans le cas de l'échantillon broyé (Figure IV.21d) un comportement similaire à celui du Si nanométrique étudié dans le chapitre 2 (II.4.1.3) est obtenu. Ainsi, le pic à $\sim 0,45$ V est beaucoup moins intense que dans le cas du matériau non broyé. De plus, un autre pic large à $\sim 0,3$ V apparaît sur la courbe, dénotant la présence d'un processus de biphasage plus progressif comme nous l'avons déterminé au chapitre 2 pour le Si nanométrique (II.3) [55]. Là également, il est important de noter que cette signature électrochimique de capacité incrémentale ressemble étroitement à celle couramment rapportée dans la littérature dans le cas de particules de taille nanométrique ou de films minces de Si [50, 53, 56].

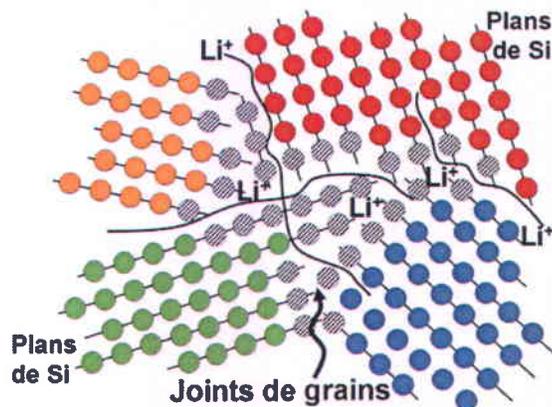


Figure IV.22. Schéma de la structure nanocristalline des poudres broyées illustrant les joints de grains (hachures) permettant l'accommodation des contraintes volumiques et où les ions Li^+ sont supposés diffuser préférentiellement.

A ce jour, les changements de phase liés à ces signatures particulières de capacité incrémentale et d'évolution du potentiel dans le cas du Si nanométrique ne sont pas totalement élucidés, mais certaines interprétations ont été proposées dans la littérature [52]. Sur la base de ces interprétations, le comportement « nano » de la poudre broyée peut être en partie expliqué. A l'échelle nanométrique, la poudre de silicium broyée se compose d'un grand nombre de régions cristallines de taille nanométrique, séparées par

des joints de grains. Comme schématisé sur la figure IV.22, ces joints de grain situés à l'interface entre les différents domaines nanométriques peuvent être considérés comme amorphes en raison de la distribution aléatoire des atomes dans ces régions. Étant donné que la proportion de ces régions interfaciales de type amorphe est relativement élevée dans la poudre broyée, ainsi que dans les poudres de Si nanométrique, nous pouvons alors en déduire que le comportement électrochimique de la poudre broyée dépend très probablement de réactions similaires à celles du Si nanométrique. De manière générale, nous pouvons affirmer, comme le montre les figures IV.21c et d, que le comportement électrochimique de la poudre broyée, nanostructurée, est extrêmement proche de celui de particules de Si nanométrique, malgré l'aspect micrométrique du matériau.

IV.3.1.2. Cyclabilité des électrodes

Afin de comparer les performances de la poudre Si 1-5 μm broyée par rapport à celles de la poudres non broyée, des études électrochimiques de durée de vie des électrodes ont été effectués dans l'électrolyte LP30 sur 50 cycles, sans limitation de la capacité. En ce qui concerne l'évolution des capacités de décharge au cours du cyclage donnée sur la figure IV.23a, il apparaît que la chute de capacité observée est nettement plus faible dans le cas de l'électrode à base de Si broyé. L'électrode à base de Si broyé affiche une rétention de capacité de 1370 mAh g^{-1} au bout de 50 cycles, tandis que l'électrode à base du Si non broyé atteint seulement une capacité de 550 mAh g^{-1} à ce stade du cyclage.

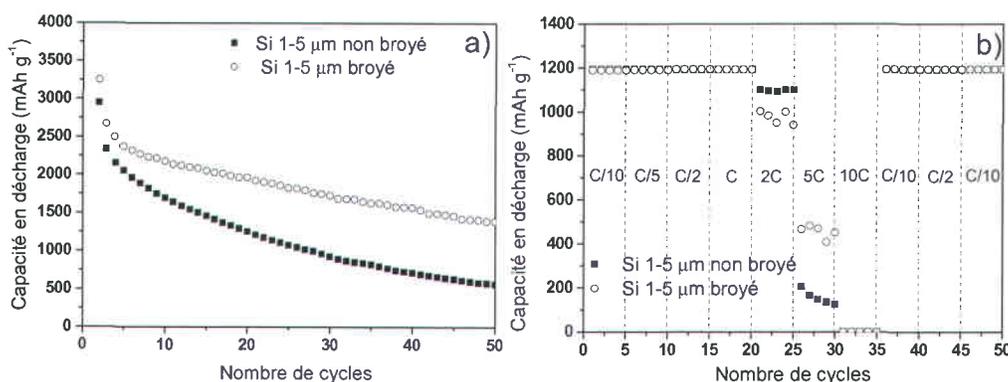


Figure IV.23. a) Evolution au cours du cyclage des capacités de décharge d'électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (■) et broyé (○) pour un cyclage sans limitation de la capacité. b) Performances en puissance d'électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé ou broyé. La capacité de décharge est limitée à 1200 mAh g^{-1} . Les cyclages ont été effectués dans l'électrolyte LP30.

Ces observations sont étayées par l'évolution des capacités incrémentales (Figure IV.24) correspondant aux cyclages de la figure IV.23a. Une forte diminution des pics anodiques et cathodiques est constatée au cours du cyclage pour l'échantillon de Si non broyé (Figure IV.24a), et plus particulièrement pour le pic anodique à 0,45 V. En revanche, pour l'échantillon broyé (Figure IV.24b), la diminution de l'intensité des pics durant le cyclage est beaucoup moins importante, ce qui révèle que la dégradation de l'électrode est moins poussée dans le cas de la poudre broyée. Dans les deux cas, le pic anodique à bas potentiel associé à la cristallisation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ diminue significativement plus rapidement que les autres pics, confirmant le fait que la transformation de la phase cristallisée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en Li_2Si amorphe entraîne une perte de capacité en cyclage plus importante que les autres transformations. Au vu de la faible modification de l'allure des courbes de capacité incrémentales au cours du cyclage pour le Si broyé, nous supposons que la poudre broyée conserve sa nanostructuration durant le cyclage, même après plusieurs passages par la formation de Si amorphe en fin de charge.

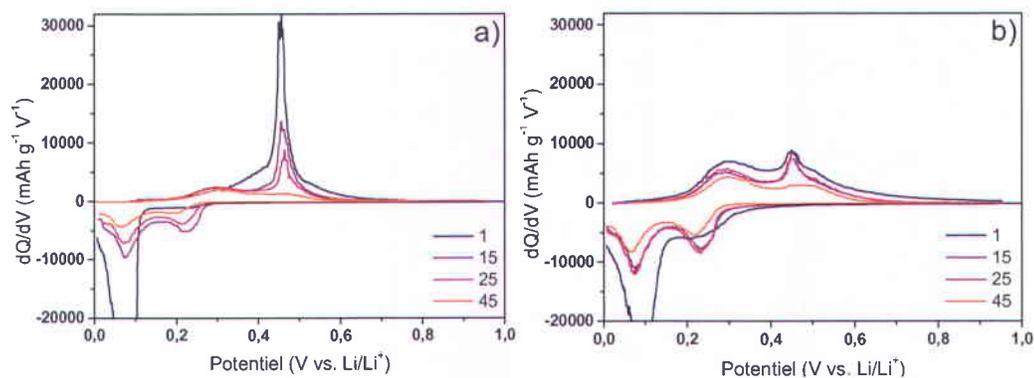


Figure IV.24. Capacités incrémentales des électrodes à base de a) Si 1-5 μm non broyé et b) Si 1-5 μm broyé correspondant aux évolutions des capacités de la figure IV.23a.

L'amélioration des performances observée avec le Si broyé doit manifestement provenir de sa structure nanocristalline. Plus précisément, nous suggérons que les régions interfaciales (joints de grains), en grande concentration dans la poudre broyée, servent de chemins préférentiels de diffusion du Li dans le matériau [57], tel qu'observé dans des composés nanostructurés SnMn_3C [58] ou pour la diffusion de l'hydrogène dans des hydrures métalliques nanostructurés (par broyage mécanique) [59]. Il en résulterait une concentration quasi homogène du Li à la périphérie des domaines cristallins. La

diminution de la taille des cristallites, qui réduit les distances de diffusion du Li dans le Si, contribuerait aussi à rendre plus homogène la lithiation de la poudre de Si. De fait, une diffusion plus homogène du Li dans les particules de Si pourrait se produire du fait de la présence de ces joints de grains et des domaines cristallins plus petits, conduisant ainsi à une transition de phase plus progressive, comme il a été démontré sur la figure IV.24b. Dans le même esprit, elle permettrait de limiter la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation, préjudiciable à la bonne cyclabilité des électrodes [23, 48]. Ainsi, les variations volumiques des particules de Si nanostructurées seraient plus progressives et plus homogènes, ce qui limiterait les contraintes mécaniques et donc la fracturation des particules lors des cycles de charge/décharge. Des études de dilatométrie et d'émission acoustique *in situ* sont actuellement en cours à l'INRS afin de confirmer cette hypothèse. En dernier lieu, la fracturation des particules pourrait être limitée du fait de leur taille submicrométrique (100-250 nm) dans les agglomérats constituant la poudre broyée (*cf.* Fig. IV.12 c et d). En effet, une étude MET *in situ* sur des particules de Si nanométrique de Liu *et al.* [60] montre que pour des diamètres de particules inférieures à 150 nm, la lithiation ne conduit pas à la fracturation des particules, tandis que des fractures sont observées sur de plus grosses particules. Une étude MET *in situ* du comportement des particules de Si broyé lors des processus de lithiation/délithiation serait alors une perspective attrayante et pertinente pour confirmer cette hypothèse.

Notons par ailleurs que les performances en puissance des électrodes ne semblent pas être grandement améliorées par le broyage des poudres. Une étude en cyclage à différents régimes de décharge (C/10 à 10C) en limitant la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} a été entreprise sur des électrodes à base de Si non broyé et de Si broyé (Figure IV.23b). Différents régimes de lithiation ont été successivement imposés, alors que le régime de charge a été maintenu constant à C/10. Ce mode de cyclage reflète le possible comportement en puissance des électrodes de Si lors de la charge des accumulateurs Li-ion. La figure IV.23b ne révèle pas d'amélioration probante de la réponse en puissance des électrodes de Si broyé. En prenant l'hypothèse que la diffusion des ions lithium est favorisée dans la poudre broyée, les performances en puissance des électrodes devraient être largement augmentées. Cependant, il est possible que l'étape cinétiquement limitante

ne soit pas la diffusion du lithium au sein des particules de Si mais plutôt la diffusion des ions lithium au sein du réseau poreux de l'électrode composite. Cette hypothèse est peu probable pour des électrodes ayant peu cyclé du fait des électrodes minces (20-25 microns) utilisées dans ce travail, mais peut s'avérer importante dans le cas d'électrodes en fin de vie du fait de l'obstruction de la porosité par la SEI. Des analyses complémentaires (*e.g.*, spectroscopie d'impédance) seront nécessaires pour conclure définitivement sur l'effet du broyage sur la cinétique de diffusion du lithium à différents stades du vieillissement en cyclage.

Notre interprétation de la meilleure réponse en cyclage des échantillons de Si micrométriques nanostructurés est basée sur l'hypothèse d'une diffusion préférentielle du Li via les joints de grains et sur la présence de domaines cristallins nanométriques. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse concernant l'effet de la nanostructuration, des expériences sont envisagées pour obtenir si possible des échantillons de même morphologie et même chimie de surface, mais non nanostructurés, c'est-à-dire possédant des cristallites de la taille des plus petites particules observées dans les poudres broyées (0,2 μm) ou du moins de la taille des cristallites observée dans le cas du Si micrométrique non broyé (~ 45 nm). Nous projetons alors pour la suite de ces travaux d'effectuer un recuit à haute température de la poudre broyée afin d'espérer éliminer la nanostructuration.

IV.3.1.3. Etude de l'irréversibilité

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des performances électrochimiques du Si broyé, nous avons tenté d'étudier l'irréversibilité obtenue lors des cyclages des matériaux broyé et non broyé, qui correspond à la capacité perdue à chaque cycle entre la décharge et la charge. Il convient au préalable de discuter des informations fournies par l'étude de l'irréversibilité dans les cellules en configuration Li-métal. En configuration Li-métal, le lithium métallique constitue un réservoir quasi infini de lithium, fournissant à l'électrode de Si tout le lithium nécessaire aux réactions irréversibles se produisant tout au long du cyclage. Ainsi à chaque cycle, il y a suffisamment de lithium à la contre-électrode pour compenser l'irréversibilité à chaque cycle et ne pas enfreindre le cyclage du matériau. Ces capacités irréversibles produites à chaque cycle peuvent être sommées sur

tout le cyclage pour rendre compte de la quantité de lithium perdu dans les réactions parasites, comme nous allons le voir dans cette partie.

La présence d'une réserve quasi inépuisable de lithium pose des questions quant à l'interprétation de l'irréversibilité et quant à la contribution du lithium métallique. Ainsi, il n'est pas évident que l'irréversibilité observée en configuration Li-métal soit extrapolable à la configuration Li-ion. *In fine*, il apparaît alors essentiel dans toute étude d'étudier la réponse des électrodes soit en cellule symétrique (électrode Si vs. électrode Si pré lithiée) [61], soit en cellules Li-ion complètes, *i.e.* sans réservoir de lithium, afin de déterminer la réelle réponse en cyclage de l'électrode.

Malgré cela, des informations pertinentes peuvent être extraites de l'analyse de l'irréversibilité en configuration Li-métal. Deux méthodes ont ici été appliquées : la décomposition de l'irréversibilité selon deux phénomènes, la déconnexion des particules et la formation de la SEI, et l'utilisation de la méthode de mesures gravimétriques développée dans le projet BaSilic par Mazouzi *et al.* [33].

a) Décomposition de l'irréversibilité

Dans le but de mieux comprendre l'effet bénéfique du broyage sur les performances en cyclage des électrodes, des courbes de capacités irréversibles cumulées relatives ont été tracées sur la figure IV.25. La capacité irréversible relative (CIR) est définie ici comme le rapport entre la capacité irréversible perdue à chaque cycle et la capacité délivrée en charge. La formule correspondante est la suivante :

$$[IV-3] \quad CIR = \frac{C_{Dn} - C_{Cn}}{C_{Cn}}$$

où C_{Dn} et C_{Cn} sont respectivement les capacités de décharge et de charge au cycle n . La valeur de la CIR relative traduit la proportion de la capacité irréversible perdue par rapport à la capacité produite. Ainsi, en divisant par la capacité délivrée, la chute de capacité propre à chaque électrode est prise en compte dans le calcul et l'interprétation de l'irréversibilité.

Les valeurs des CIR pour les électrodes à base de Si non broyé et de Si broyé de la figure IV.23a sont données en cumulé sur la figure IV.25, *i.e.* en sommant les valeurs des CIR à chaque cycle ; ceci revient à appliquer la formule suivante:

$$[IV-4] \quad CIR_{cum} = \sum_{1-n} \left(\frac{C_{Dn} - C_{Cn}}{C_{Cn}} \right)$$

Au début du cyclage (5 premiers cycles), les évolutions de la capacité irréversible cumulée sont presque identiques dans le cas des échantillons broyé et non broyé. Cependant, l'irréversibilité au premier cycle de l'électrode à base de Si broyé représente seulement 19 % de la capacité de décharge contre 24 % pour l'électrode à base de la poudre initiale. De la même manière, au-delà de ces cinq premiers cycles, l'échantillon broyé se caractérise par des pertes de capacité moins importantes. En effet, la pente de la courbe de la figure IV.25 est nettement plus faible pour l'électrode à base de Si broyé. Il a déjà été montré dans la littérature que la capacité irréversible des électrodes composites à base de Si nanométrique est principalement due à la formation d'une couche de SEI à la surface des particules [62]. La croissance continue de la SEI au cours du cyclage limite la diffusion du Li dans les pores de l'électrode composite, augmente la résistance de polarisation et conduit à la chute de la capacité des électrodes.

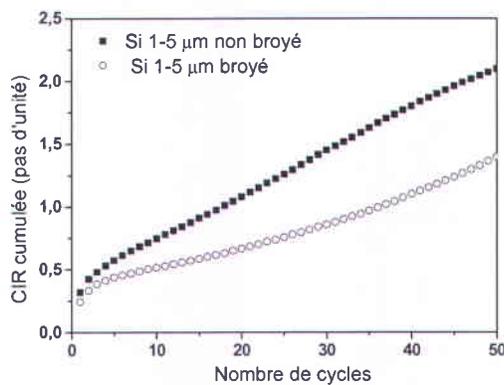


Figure IV.25. Evolution des capacités irréversibles cumulées pour les électrodes à base de Si 1-5 µm non broyé (■) et broyé (○) de la figure IV.23.

Pour tenter d'aller plus loin dans l'interprétation de l'irréversibilité, nous avons essayé de déterminer si le gain de réversibilité observé avec l'échantillon broyé provenait d'une amélioration des problèmes liés à la SEI et/ou des problèmes liés à la déconnexion

des particules (perte des contacts électriques). Dans ce but, nous avons fondé notre analyse sur l'hypothèse que l'irréversibilité due à la déconnexion des particules est principalement créée pendant la charge, lorsque les particules se contractent [47], tandis que l'irréversibilité liée à la SEI est presque exclusivement générée pendant la décharge, comme démontré dans le chapitre 2 sur l'étude de la première délithiation [55]. Ces deux hypothèses sont schématisées sur la figure IV.26. La capacité irréversible relative associée à la déconnexion de particules ($CIR_{DECONN.}$) est alors définie comme suit:

$$[IV-5] \quad CIR_{DECONN.} = \frac{C_{Cn} - C_{Cn+1}}{C_{Cn}}$$

où C_{Cn} est la capacité de charge au cycle n et C_{Cn+1} est la capacité de charge au cycle $n+1$. La différence de capacité en charge entre le cycle n et le cycle $n+1$ représente la part de capacité perdue dans des déconnexions électroniques de particules (Figure IV.26).

D'un autre côté, la capacité irréversible relative associée à la SEI (CIR_{SEI}) est déterminée comme étant (Figure IV.26):

$$[IV-6] \quad CIR_{SEI} = \frac{C_{Dn+1} - C_{Cn}}{C_{Cn}}$$

avec C_{Dn+1} la capacité de décharge au cycle $n+1$. La capacité perdue liée à la formation de la SEI est considérée comme étant la différence entre la capacité de décharge au cycle $n+1$ et la capacité de charge au cycle précédent.

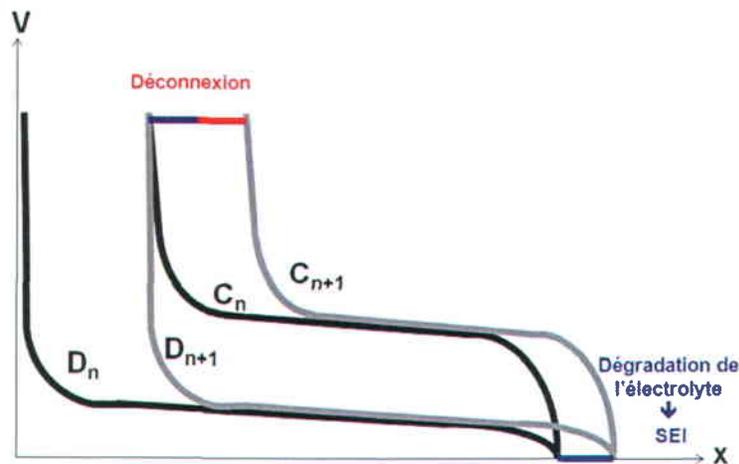


Figure IV.26. Schéma illustrant les deux hypothèses concernant les irréversibilités liées à la formation de la SEI et à la déconnexion des particules.

Là encore, les deux capacités irréversibles (CIR_{DECONN} et CIR_{SEI}) sont normalisées par la capacité délivrée, de manière à s'affranchir de la baisse de capacité propre à chaque échantillon. Ces hypothèses sur l'irréversibilité des électrodes peuvent être perçues comme assez restrictives. Tout d'abord, la SEI n'est pas uniquement créée lors de la décharge. Une partie de la SEI peut ainsi être générée au début de la charge lorsque le potentiel est proche de celui du lithium métal et que de nouvelles surfaces créées par le « dégonflement » des particules sont accessibles aux solvants de l'électrolyte. Deuxièmement, la déconnexion des particules n'est pas exclusivement due à la perte de contact électrique. L'accumulation de produits de dégradation sur les particules peut obstruer l'accès des ions aux particules, comme il a été observé par MET/EELS au chapitre 2, pour des cyclages très longs toutefois. Néanmoins, ces phénomènes ne sont supposés représenter qu'une petite partie des irréversibilités, en particulier au début du cyclage, et les hypothèses liées aux équations IV-5 et IV-6 peuvent être considérées comme valides en première approximation.

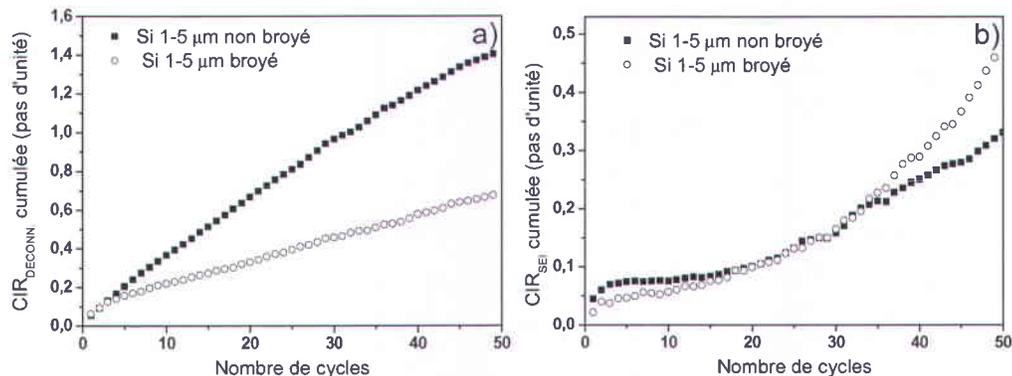


Figure IV.27. a) Evolution des capacités irréversibles cumulées associées a) à la déconnexion et b) à la SEI, pour les électrodes à base de Si 1-5 µm non broyé (■) et broyé (○) de la figure IV.23.

Sur le même principe de somme des capacités irréversibles produites à chaque cycle de l'équation IV-4, les deux profils d'irréversibilité CIR_{DECONN} et CIR_{SEI} sont donnés en valeurs cumulées en fonction du nombre de cycles sur les figures IV.27a et b, respectivement. Après les dix premiers cycles, il apparaît que l'irréversibilité associée à la déconnexion de particules est réduite par un facteur deux lorsque la poudre broyée est utilisée. En ce qui concerne l'évolution de l'irréversibilité liée à la formation SEI, aucune différence majeure ne peut être observée entre les échantillons broyés et non broyés

jusqu'au 35^{ème} cycle. Par la suite, l'irréversibilité relative à la SEI est supérieure pour l'électrode à base de Si broyé. Par conséquent, nous pouvons conclure que le broyage n'a pas de profonde influence sur la formation de la SEI. Cependant, cette observation est particulièrement intéressante sachant que le broyage des poudres induit une augmentation de la surface spécifique de la poudre de Si (mesures BET, tableau IV-6) ainsi qu'une diminution du greffage de la CMC avec les particules de Si. Ces deux caractéristiques sont toutes deux supposées préjudiciables à la stabilisation de la SEI et par conséquent sont sensées conduire à une dégradation rapide de l'électrode. Néanmoins, la pulvérisation des particules broyées étant limitée, la fracturation de la SEI et la création de surfaces fraîches sont supposées moindres dans le cas du Si broyé, ce qui expliquerait que l'irréversibilité due à la SEI ne soit pas exacerbée dans le cas du Si broyé.

En conclusion, sur la base des figures IV.27a et b, il semble s'avérer que le broyage du Si n'engendre aucune modification significative de l'irréversibilité due à la SEI mais inhibe plutôt la désintégration de l'électrode. De cette manière, le broyage des poudres contribue à un gain significatif sur la rétention de capacité au cours du cyclage. La nanostructuration créée au sein de la poudre et la présence de joints de grain doit permettre à la poudre de mieux accommoder les variations de volume au cours des processus répétés de lithiation/délithiation, ce qui peut limiter la fracturation et la déconnexion des particules de Si, ainsi que la rupture de la couche de SEI. Ceci a alors pour conséquence la réduction de l'irréversibilité générée à chaque cycle comme le confirme la diminution des CIR (Figure IV.25) et CIR_{DISCONN} (Figure IV.27a) cumulées. La diminution de l'irréversibilité permet ainsi d'augmenter de manière significative la durée de vie des électrodes.

b) Caractérisation de l'irréversibilité par mesures gravimétriques

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'irréversibilité des électrodes à base de Si broyé, et plus particulièrement sur l'irréversibilité liée à la SEI, la méthode de mesures gravimétriques sur les électrodes [33] développée au sein du projet ANR BaSilic a été appliquée.

La méthode développée par Mazouzi *et al.* consiste à comparer la capacité irréversible générée au long du cyclage d'électrodes à base de Si avec des mesures *ex situ*

de variation d'épaisseur et de masse des électrodes par rapport à leur état initial. Plus précisément, après cyclage et arrêt en fin de charge, les électrodes sont récupérées en boîte à gants et rincées avec du DMC afin d'éliminer l'électrolyte restant sur la surface (rinçage effectué 2 fois sous agitation). Les électrodes sont ensuite séchées sous vide à température ambiante avant d'être finalement pesées et que leur épaisseur soit mesurée à l'aide d'un micromètre (Mitutoyo).

Cette méthode a ici été mise en pratique sur des électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé et broyé pour des cyclages à capacité de décharge limitée à 1200 mAh g^{-1} pour les cycles 1, 10, 20 et 50. La limitation de la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} permet d'éviter les phénomènes de déconnexion associés au cyclage à capacité maximale (chapitre 1, II.4.3.2). Ainsi, nous pouvons supposer que les phénomènes d'irréversibilité observés pour ce type de cyclage sont globalement la conséquence de la formation de la SEI au cours du cyclage. Par ailleurs, les mesures ont été réalisées sur des électrodes cyclées dans deux électrolytes différents : l'électrolyte classique LP30 et un électrolyte à base de FEC et VC favorisant la stabilisation de la SEI. En effet, il a déjà été démontré dans la littérature [63-65] que l'ajout de FEC et VC dans l'électrolyte, combiné à l'effet pontant de la CMC avec les particules de Si conduit à la formation d'un SEI plus stable sur les électrodes à base de Si, entraînant ainsi une meilleure stabilité de la capacité au cours du cyclage (chapitre 1, II.4.4.2). Finalement, les données obtenues par Mazouzi *et al.* sur des électrodes à base de Si nanométrique ont été ajoutées à celles des Si micrométriques non broyé et broyé à titre de comparaison.

Les capacités irréversibles aux différents stades de cyclage ainsi que les gains de masse et variations d'épaisseur associées sont présentés sur les figures IV.28a et b, c et d et e et f respectivement. Les valeurs correspondant aux cyclages dans l'électrolyte LP30 sont présentées sur la gauche de la figure tandis que les cyclages dans l'électrolyte à base de FEC/VC sont donnés sur la droite. Comme Mazouzi *et al.* l'ont déjà constaté, les pertes de capacité au cours du cyclage (Figure IV.28a et b) sont corrélées avec l'augmentation de la masse (Figure IV.28c et d) et de la variation d'épaisseur des électrodes (Figure IV.28e et f) [33]. Dans tous les cas, l'irréversibilité augmente de manière continue au cours du cyclage, dénotant vraisemblablement la consommation

continue d'ions et d'électrons dans des réactions de dégradation de l'électrolyte. Ceci suggère alors que l'irréversibilité est principalement causée par l'accumulation de produits de dégradation insolubles dans l'électrolyte sur l'électrode composite, dans le cas de cyclage avec une capacité de décharge limitée à 1200 mAh g^{-1} .

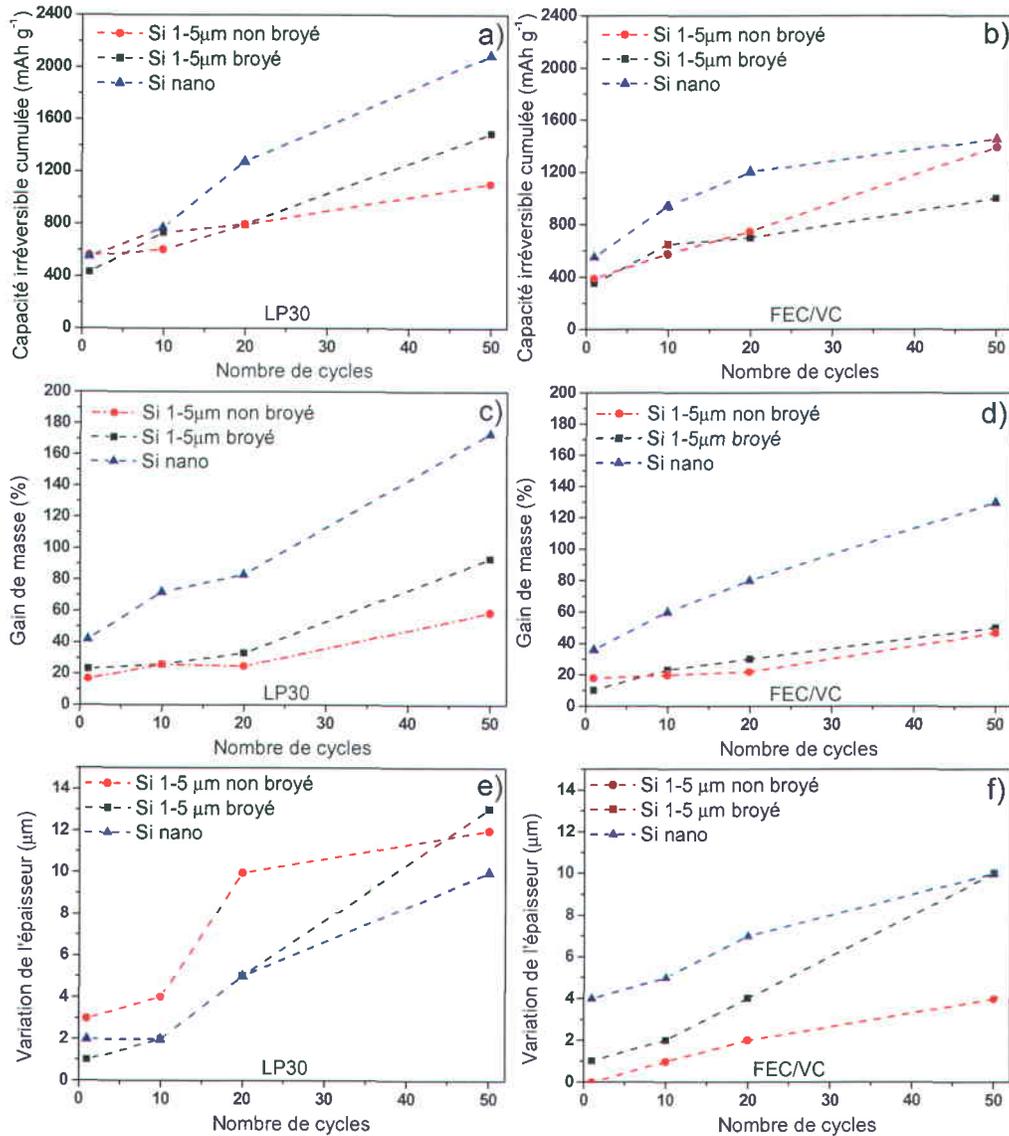


Figure IV.28. Capacité irréversible cumulée, gain de masse (%) et variation de l'épaisseur au cours du cyclage pour des électrodes à base de Si 1-5 μm non broyé (●), broyé (■) et de Si nanométrique (▲) dans a), c) et e) l'électrolyte LP30 et b), d) et f) l'électrolyte à base d'additifs FEC/VC, respectivement. Les données pour le Si nanométrique sont issues des travaux de Mazouzi *et al.* [33].

Les courbes de capacités irréversibles des électrodes à base de Si non broyé et broyé confirment le fait que le broyage des poudres n'entraîne pas d'amélioration sur l'irréversibilité liée à la SEI. La figure IV.28a indique même que l'irréversibilité est légèrement plus importante dans la poudre broyée pour un cyclage à 1200 mAh g^{-1} dans l'électrolyte LP30. Par contre, l'irréversibilité générée dans les électrodes à base de Si micrométrique est bien moins forte que dans le cas du Si nanométrique. Ceci peut s'expliquer par la plus grande surface BET développée par le Si nanométrique ($57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), susceptible de favoriser les réactions en surface avec l'électrolyte.

Finalement, ces courbes confirment l'intérêt des additifs FEC et VC pour le cyclage d'électrodes à base de Si. Dans les trois cas, l'irréversibilité est diminuée avec les additifs FEC et VC (Figure IV.28b). De même, les gains de masses et les variations d'épaisseur des électrodes (Figure IV.28 d et f) sont plus faibles que dans le cas de cyclage dans l'électrolyte LP30, confirmant que l'utilisation de FEC et VC réduit la quantité de produits de dégradation et permet la formation d'une SEI plus stable. L'effet bénéfique des additifs FEC et VC est encore plus flagrant sur des cyclages plus longs, comme Mazouzi *et al.* l'ont démontré [33].

Etant donné l'apport conséquent de l'utilisation des additifs FEC et VC sur la réduction de la capacité irréversible, des études en cyclage à long terme dans un électrolyte à base de FEC/VC ont été entrepris sur le Si broyé et comparés aux performances du Si nanométrique. Ils sont exposés ci-dessous.

IV.3.2. Comparaison entre le Si broyé et le Si nanométrique avec les additifs FEC et VC

Il a été démontré dans la partie précédente avec l'exemple du Si 1-5 μm cyclé à pleine capacité (Fig. IV.23) que des électrodes à base de Si broyé à haute énergie possèdent une meilleure rétention de capacité que des électrodes à base de Si non broyé. Il reste désormais à déterminer si le Si broyé peut être compétitif vis-à-vis du Si nanométrique. Pour aborder cette question, des études électrochimiques de durée de vie ont été menées sur des électrodes à base de Si 20 mesh broyé dans un électrolyte à base de LiPF_6 dissous dans 1:1 EC/DEC contenant 10 % massiques de carbonate de fluoroéthylène (FEC) et 2 % massiques de carbonate de vinylène (VC). Pour la

comparaison, des essais sur du Si nanométrique effectués dans les mêmes conditions par Driss Mazouzi [33] ont été ajoutés à l'étude. Comme il a été évoqué précédemment, nous avons choisi d'ajouter les additifs FEC et VC dans l'électrolyte afin d'améliorer les performances de nos électrodes.

Finalement, étant donné que les performances des poudres de Si broyées sont équivalentes (Figure IV.20), nous avons décidé d'utiliser le Si 20 mesh broyé pour cette étude comparative avec le Si nanométrique dans FEC/VC, sachant que le Si 20 mesh de départ est le matériau le moins coûteux.

IV.3.2.1. Cyclabilité des électrodes avec les additifs FEC et VC

La figure IV.29a présente l'évolution au cours du cyclage de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique d'une électrode à base de Si nanométrique (carrés pleins) et d'une électrode à base de Si 20 mesh broyé (cercles ouverts) cyclées sans limitation de la capacité. Les masses de Si dans ces électrodes sont de l'ordre de 0,5 mg. Une impressionnante rétention de capacité est obtenue sur plus de 600 cycles avec l'échantillon broyé, la capacité délivrée lors du 600^{ème} cycle restant au dessus de 1600 mAh g⁻¹. La chute de capacité du premier au second cycle est assez élevée pour le Si broyé, mais après cette étape, la capacité demeure extrêmement stable. La valeur de l'efficacité coulombique (rapport de la capacité de charge sur la capacité de décharge) est de 81 % pour le premier cycle et atteint pour les cycles suivants un état assez stable entre 99,1 et 99,8 % (Figure IV.29a). De manière générale, les électrodes à base de Si 20 mesh broyé montrent des efficacités coulombiques de l'ordre de 80 % au premier cycle et atteignent des efficacités supérieures à 99 % pour le reste du cyclage. En comparaison, l'électrode à base de Si nanométrique délivre au début du cyclage une capacité supérieure à celle de l'échantillon broyé. Cependant, par la suite, la capacité baisse de manière significative et continue au cours du cyclage. L'efficacité coulombique au premier cycle est de 88 % et se stabilise autour de 99,2 à 99,9 % pour les cycles suivants.

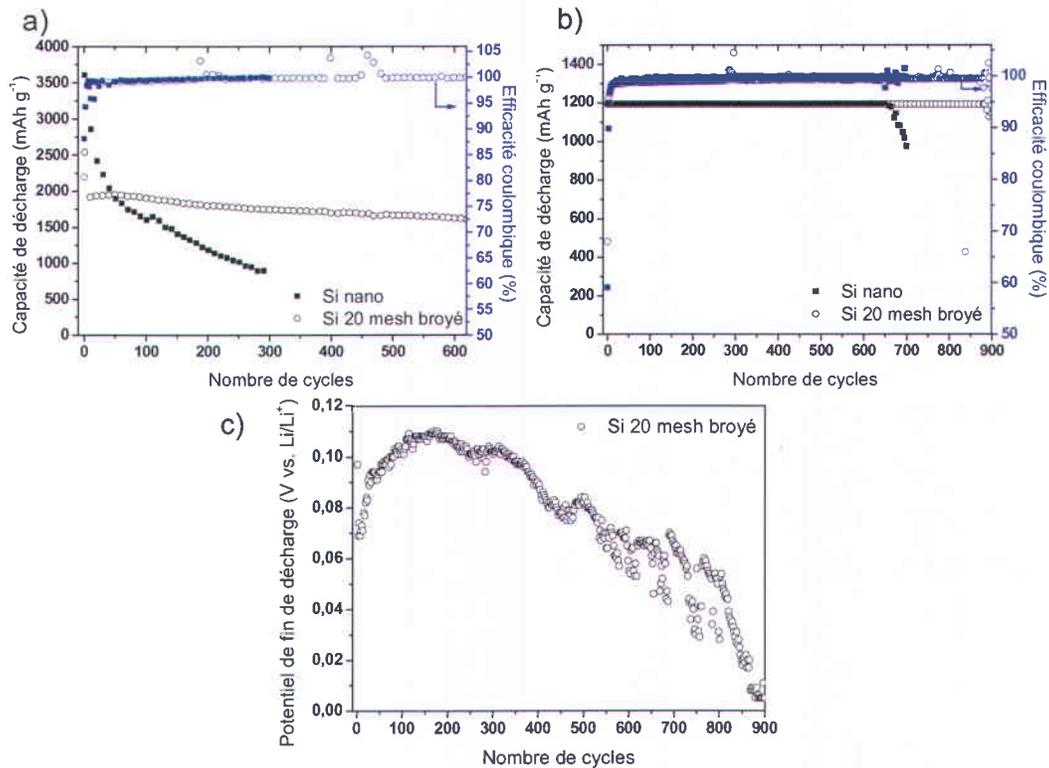


Figure IV.29. Capacité de décharge et efficacité coulombique d'électrodes à base de Si 20 mesh broyé (○) et de Si nanométrique (■) pour des cyclages a) sans et b) avec limitation de la capacité de décharge à 1200 mAh g⁻¹ dans un électrolyte contenant les additifs FEC et VC. c) Potentiel de fin de décharge associé à l'électrode Si 20 mesh broyé cyclée à capacité limitée de la figure b).

Notons que dans de nombreux cas, que ce soit pour des électrodes à base de Si nanométrique ou de Si broyé, des valeurs d'efficacité coulombique supérieures à 100 % sont observées pour certains cycles, *i.e.* que la capacité délivrée en charge est plus importante que la capacité délivrée en décharge. Ceci est probablement dû à des réactions parasites avec l'électrolyte consommant des ions Li⁺ et/ou des électrons lors de la charge. Une étude approfondie de ces réactions parasites et des cyclages en cellule Li-ion complète (face à une positive LiFePO₄ par exemple) seront nécessaires afin de statuer sur le possible impact de ces phénomènes sur le cyclage des électrodes. Notons également que seules des mesures par un coulomètre à haute précision permettent d'obtenir des valeurs d'efficacité coulombique suffisamment précises. La précision sur les valeurs d'efficacité coulombique mesurées dans cette étude peut être estimée à seulement ±0,1-0,5 % [66].

Les très bonnes performances en cyclage, sans limitation de la capacité, des électrodes à base Si broyé sont corroborées par les courbes de capacités incrémentales

correspondantes (Figure IV.30a). Une grande stabilité électrochimique est constatée entre le 5^{ème} et le 600^{ème} cycle, au contraire de l'électrode à base de Si nanométrique où les courbes de capacité incrémentale diminuent considérablement du 5^{ème} au 300^{ème} cycle (Figure IV.30c). Un léger décalage des pics (~ 20 mV) vers les potentiels inférieurs en décharge et vers des potentiels plus élevés en charge se manifeste du 5^{ème} au 600^{ème} cycle pour l'électrode à base de Si broyé, reflétant une faible augmentation de l'impédance de l'électrode et ainsi une grande stabilité du système. Dans le cas de l'électrode à base de Si nanométrique, ces décalages sont également observés. En revanche, le décalage de ces pics est au moins supérieur à 30 mV au 300^{ème} cycle pour l'échantillon nanométrique contre 15 mV pour l'échantillon broyé, montrant une augmentation plus importante de la polarisation de l'électrode au cours du cyclage dans le cas du Si nanométrique.

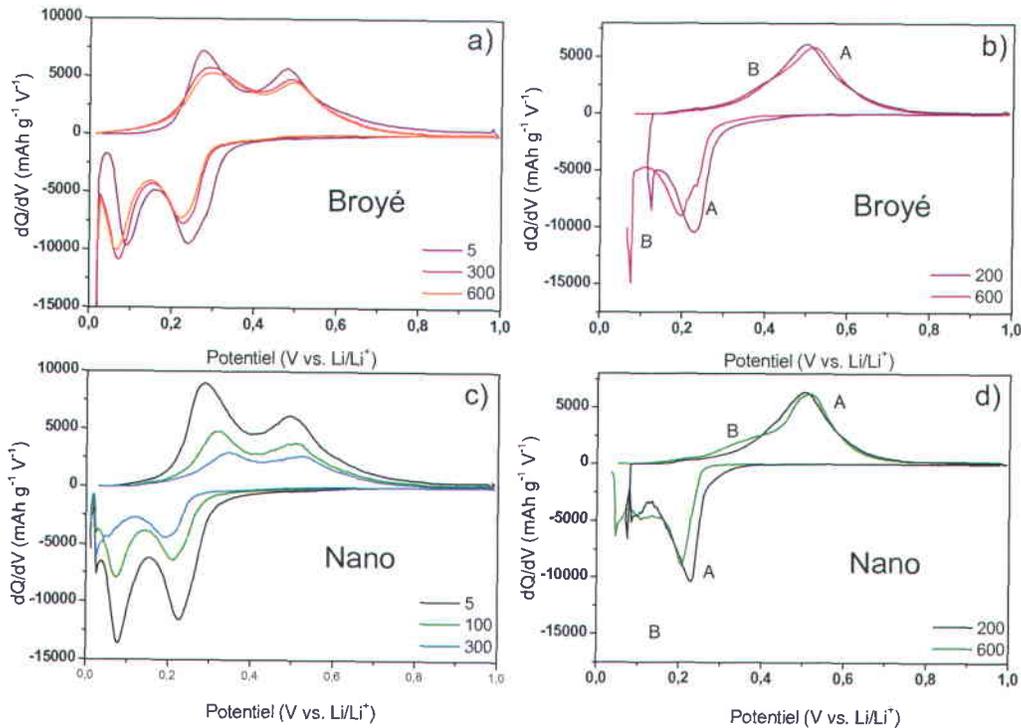


Figure IV.30. Capacité incrémentale au cours du cyclage dans l'électrolyte à base de FEC/VC correspondant aux électrodes de la figure IV.29, avec des électrodes cyclées respectivement sans et avec limitation de la capacité de décharge (1200 mAh g⁻¹) à base de (a et b) Si 20 mesh broyé ou (c et d) Si nanométrique.

En limitant la capacité de décharge à 1200 mAh g⁻¹ de Si et pour des quantités de Si de l'ordre de 0,9 mg, l'électrode à base de Si 20 mesh broyé présente une stabilité

impressionnante de 900 cycles de charge/décharge, contre 650 cycles pour l'électrode à base de Si nanométrique (Figure IV.29b). Pour ce type de cyclage, la capacité de décharge est d'abord constante puisque c'est la consigne imposée, puis celle-ci finit par chuter brusquement en fin de vie. Cette chute de capacité s'explique par la variation du potentiel de fin de décharge (Figure IV.29c). Tant que ce potentiel est supérieur au potentiel de coupure de 0,005V, la capacité de décharge peut être maintenue à 1200 mAh g⁻¹ de Si. Cependant, lorsque le potentiel de coupure est atteint, la capacité de décharge ne peut plus atteindre les 1200 mAh g⁻¹ et celle-ci chute alors rapidement. L'augmentation du potentiel de fin de décharge lors des 200 premiers cycles peut s'expliquer par une mise en forme progressive de l'électrode liée au mouillage de tous les grains par l'électrolyte et à une réorganisation du réseau Si/C/CMC. La diminution progressive après 200 cycles est interprétée comme provenant d'une augmentation de la polarisation observée lors de l'analyse des courbes de capacité incrémentale, présentée ci-dessous. Notons par ailleurs que même si en moyenne, le potentiel de fin de décharge chute au cours du cyclage, des variations importantes sont parfois observées d'un cycle à un autre. Ces variations pourraient être causées soit par une instabilité des produits de dégradation, soit par la fracture de la couche de SEI à certaines étapes du cyclage ou par l'apparition de dendrites de Li. Notons que ce « bruit » est plus ou moins important d'une cellule à une autre.

Concernant les courbes de capacité incrémentale de l'échantillon broyé (Figure IV.30b), une augmentation de la polarisation de l'électrode est là également constatée. Des décalages de potentiel sont observés à la fois en charge et en décharge du 5^{ème} au 900^{ème} cycle (~ 40 mV après 900 cycles). Un comportement similaire est mis en évidence pour l'électrode Si nanométrique (Figure IV.30d). Les deux profils de capacités incrémentales se caractérisent par deux phénomènes, notés ici A et B, qui correspondent à des réactions d'insertion/désinsertion du Li avec le Si [23]. Comme Oumellal *et al.* [62] l'ont déjà souligné, une diminution de la capacité incrémentale associée au phénomène A se produit au cours du cyclage, coïncidant avec une augmentation du phénomène B. Dans le cas de la charge, par exemple, Oumellal *et al.* ont conclu que le phénomène B, correspondant à la formation d'alliages riches en lithium (plus bas en potentiel) comparé au phénomène A, contrebalance la diminution du phénomène A afin d'atteindre la capacité de 1200 mAh g⁻¹

demandée. Ce principe de vases communicants entre les étapes A et B reflète le fait que, au cours du cyclage, les particules sont petit à petit déconnectées, obligeant ainsi les autres particules à aller dans un état de lithiation plus profond (plus bas en potentiel) pour maintenir la capacité imposée à l'électrode. Néanmoins, dans le cas des électrodes à base de Si broyé et de Si nanométrique (Figures IV.30b et d), le pic relié au phénomène B est quasi inexistant au début du cyclage et n'augmente que légèrement par la suite. L'augmentation de l'étape B est cependant légèrement plus faible dans le cas de Si broyé que dans le cas du Si nanométrique.

Nous supposons que le cyclage du Si broyé s'effectue globalement via des alliages faiblement lithiés lorsque la capacité de décharge est limitée à 1200 mAh g^{-1} , et qu'alors l'électrode n'a pas besoin d'aller chercher de la capacité supplémentaire via des alliages riches en lithium (phénomène B). En fait, les processus d'insertion/désinsertion semblent très homogènes dans le matériau broyé. Les meilleures performances du Si broyé par rapport au Si nanométrique lorsque la capacité de décharge est limitée à 1200 mAh g^{-1} , peuvent provenir de meilleures connexions électroniques associées à la plus grande taille des particules dans le matériau broyé, ces particules pouvant être plus facilement reliées au collecteur de courant par le réseau de percolation électronique formé par l'additif carboné.

L'augmentation de la polarisation de l'électrode (Figure IV.29c) est par conséquent responsable de la fin de vie des électrodes. Cette polarisation est sans aucun doute provoquée par la précipitation sur l'électrode de produits de dégradation de l'électrolyte et par l'accumulation de ces produits, bouchant la porosité de l'électrode et entravant ainsi la diffusion des ions Li^+ [33, 40, 62].

En conclusion, il apparaît que la combinaison de trois stratégies d'optimisation des électrodes à base de Si permet d'obtenir de très bonnes performances à partir de matériaux micrométriques. Ces stratégies sont: (i) la préparation d'électrodes composites à base de liant CMC préparées dans une solution tamponnée à pH 3 favorisant le greffage covalent de la CMC avec les particules de silicium [40]; (ii) l'utilisation de poudres nanocristallines produites par broyage mécanique, qui induisent une transition de phase plus progressive lors des réactions d'insertion/désinsertion du Li et une meilleure

accommodation de l'expansion volumique ; et (iii) la présence des additifs FEC et VC dans l'électrolyte qui réduisent la décomposition de l'électrolyte à la surface des particules [33]. La synergie créée par ces trois stratégies produit des électrodes compétitives vis-à-vis des meilleures électrodes à base de Si nanométrique ou nanostructuré obtenues dans la littérature (Tableau IV-10).

Tableau IV-10. Comparaison des performances des électrodes à base de Si micrométrique réalisées dans la thèse avec celles de l'état de l'art sur des électrodes à base de Si nanométrique ou nanostructuré.

Référence	Matériau actif	Capacité spécifique (mAh g ⁻¹ d'électrode)	Capacité surfacique (mAh cm ⁻² d'électrode)
Résultats de la thèse	poudre de Si micrométrique	1170 (au 600 ^{ème} cycle)	0.82 (au 600 ^{ème} cycle)
		880 (sur 900 cycles)	1.05 (sur 900 cycles)
Liu <i>et al.</i> [67]	poudre de Si nanométrique	1400 (au 650 ^{ème} cycle)	0.42 (au 650 ^{ème} cycle)
Kovenlenko <i>et al.</i> [68]	poudre de Si nanométrique	770 (sur 1300 cycles)	?
Koo <i>et al.</i> [69]	poudre de Si nanométrique	1200 (au 100 ^{ème} cycle)	?
H. Wu <i>et al.</i> [70]	nanotubes de Si	1500 (au 600 ^{ème} cycle)	0.15 (au 600 ^{ème} cycle)

IV.3.2.2. Avantages du Si broyé par rapport au Si nanométrique

Les poudres broyées réalisées dans cette thèse par broyage mécanique à haute énergie développent les mêmes avantages que les poudres nanométriques de Si. Ces avantages du Si broyé proviennent en particulier de sa structure nanocristalline générée par les nombreuses fractures et soudures lors du broyage. La présence de domaines nanocristallins séparés par de nombreux joints de grains faciliterait la diffusion du lithium dans le matériau et induirait ainsi une transition de phase plus progressive et des

processus de lithiation plus homogènes. Le fait que la poudre broyée soit constituée d'agglomérats de particules submicrométriques pourrait aussi la rendre moins sensible aux variations volumiques. Ainsi, à l'instar du Si nanométrique, l'utilisation de la poudre broyée permettrait de réduire la pulvérisation des particules causée par les phénomènes d'expansion et de contraction volumique et la fracturation de la SEI lors du cyclage. Pour finir, la plus large distribution de taille des particules du matériau broyé pourrait permettre une meilleure connexion des particules avec le réseau conducteur de carbone et favoriser ainsi le cyclage du matériau.

Tableau IV-11. Densités tapées, capacités spécifiques et capacités volumiques associées pour le Si nanométrique, le Si broyé et le graphite. Les calculs ont été faits du point de vue du matériau actif, en supposant que des électrodes composites puissent être préparées avec la densité tapée du matériau.

Matériau	Densité tapée (g cm ⁻³)	Capacité spécifique (mAh g ⁻¹)	Capacité volumique (mAh cm ⁻³)
Si nanométrique	0,16	1200	192
	0,16	1800	288
Si broyé	0,70	1200	840
	0,70	1800	1260
Graphite	1,16 [71]	360	418

Mais le principal avantage du Si broyé réside surtout dans le fait qu'il ne possède pas les inconvénients du Si nanométrique. Tout d'abord, la taille micrométrique de la poudre broyée favorise une densité d'assemblage («packing density») des particules plus élevée que celle du Si nanométrique, susceptible de générer une électrode composite moins poreuse. De fait, on peut s'attendre à obtenir une électrode ayant une capacité volumique supérieure à celle d'une électrode à base de Si nanométrique [72]. Afin de quantifier cet avantage, des mesures de densité tapée ont été menées sur le Si broyé et le Si nanométrique. Les densités tapées ont été déterminées en tapant sur un support une éprouvette graduée contenant une quantité connue de poudre [73]. L'éprouvette a été tapée pendant 2 min avec environ 60 tapotements par min et les mesures ont été doublées. Les résultats de densité tapée répertoriés dans le tableau IV-11 indiquent que la densité de l'échantillon broyé est environ quatre fois supérieure à celle de la poudre nanométrique ($d = 0,7 \pm 0,1 \text{ g cm}^{-3}$ pour la poudre broyée et $d = 0,16 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ pour la poudre

nanométrique). Les capacités volumiques théoriques dérivant de ces densités tapées peuvent être calculées en fonction de capacités spécifiques données (Tableau IV-11). Les valeurs calculées établissent clairement que, en théorie, seules les électrodes à base de Si broyé peuvent espérer supplanter les électrodes de graphite en termes de capacité volumique.

Toutefois, dans le cas des électrodes étudiées dans cette thèse, la porosité des électrodes est assez élevée, environ 70 % quel que soit le matériau actif, ce qui correspond à une densité d'électrode d'environ $0,7 \text{ g cm}^{-3}$, conduisant à des capacités volumiques de l'ordre de $400\text{-}500 \text{ mAh cm}^{-3}$, bien inférieures à la théorie, et pas assez compétitives vis-à-vis du graphite (Tableau IV-11). La porosité des électrodes composites est en fait fortement dépendante de l'étape de préparation des électrodes composites et des interactions qui existent entre tous les constituants dans la suspension [42, 74]. Une des perspectives importantes pour atteindre des densités d'électrodes suffisantes pour la commercialisation dans les accumulateurs Li-ion seraient alors d'étudier l'influence du calandrage (densification des électrodes en appliquant une pression) sur la tenue en cyclage de l'électrode composite à base de silicium, ce qui n'a encore jamais été étudié. Des premiers résultats de densification des électrodes à base de Si broyé seront abordés au IV.5.3.

Mais surtout, le principal avantage du Si broyé est que, alors que le Si nanométrique est coûteux, difficilement manipulable et toxique [75-77], la synthèse du matériau broyé est facilement réalisable à l'échelle industrielle, peu chère et la poudre est facilement manipulable du fait de sa taille micrométrique. Les poudres de Si broyé pourraient alors parfaitement convenir à une application industrielle en comparaison du Si nanométrique.

Cependant, les performances électrochimiques des électrodes à base de Si broyé posent encore quelques problèmes. L'efficacité coulombique des électrodes broyées ($\sim 99\%$) est encore insuffisante pour considérer une application commerciale. Ainsi, avec cette irréversibilité de 1 % à chaque cycle, toute la capacité d'une positive serait théoriquement consommée en 100 cycles en configuration Li-ion. Pour espérer atteindre 1000 cycles, l'efficacité coulombique de ces électrodes doit atteindre 99,9 % au minimum. D'autres

études sur la formulation des électrodes et sur la composition de l'électrolyte devraient améliorer la stabilité de la SEI et par la même l'efficacité coulombique de ces électrodes.

Finalement, nous allons voir que des électrodes composites à base de Si peuvent également être produites en utilisant de wafers de Si comme matériau de départ.

IV.4. Utilisation de wafers de Si comme matériau de départ

Quelques études récentes ont déjà démontré la possibilité de produire des électrodes à base de nanofils de Si [78] ou des électrodes de Si macroporeux à partir de wafers de Si [79]. Ici, le même protocole de synthèse des poudres (IV.1) par broyage mécanique à haute énergie a été appliqué sur des wafers de Si (orientation 100, type *p*, 10-20 $\Omega \text{ cm}^{-1}$). Des caractéristiques morphologique et structurale (IV.4.1) et des performances électrochimiques (IV.4.2) similaires à celles des poudres broyées exposées précédemment peuvent être obtenues en utilisant des wafers de Si comme matériau de départ. L'utilisation de déchets de wafers de Si pourrait donner naissance à une voie de recyclage des panneaux photovoltaïques à base de Si en fin de vie et/ou des déchets de l'industrie du Si.

IV.4.1. Morphologie et structure de la poudre de wafers de Si broyés

Comme dans le cas des poudres commerciales broyées, la morphologie de la poudre de wafers broyés a été étudiée par microscopie électronique à balayage et par granulométrie laser. L'image MEB de la figure IV.31a illustre le fait que la poudre de wafers de Si broyés est constituée d'agglomérats de particules de Si allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, comme dans le cas des poudres commerciales broyées. La distribution de la taille des particules de la poudre de wafers est très proche de celles des poudres de Si commerciales broyées. Trois populations de tailles à environ 100 nm, 1 μm et 30 μm apparaissent sur la figure IV.31b. Le diamètre médian est équivalent à ceux des poudres commerciales broyées avec une valeur de 11,5 μm . À l'instar des poudres broyées du IV.4, la poudre de wafers de Si broyés a un aspect micrométrique tout en étant constituée d'agglomérats de particules de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

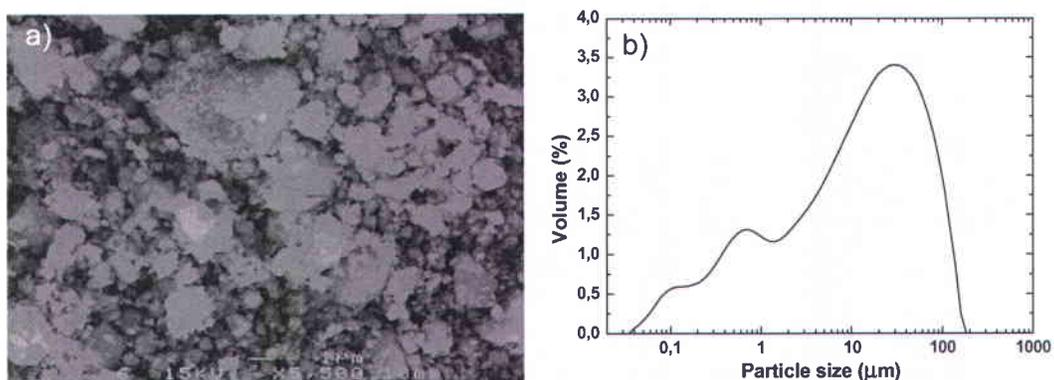


Figure IV.31. a) Image MEB et b) distribution de la taille des particules de la poudre de wafers de Si broyés.

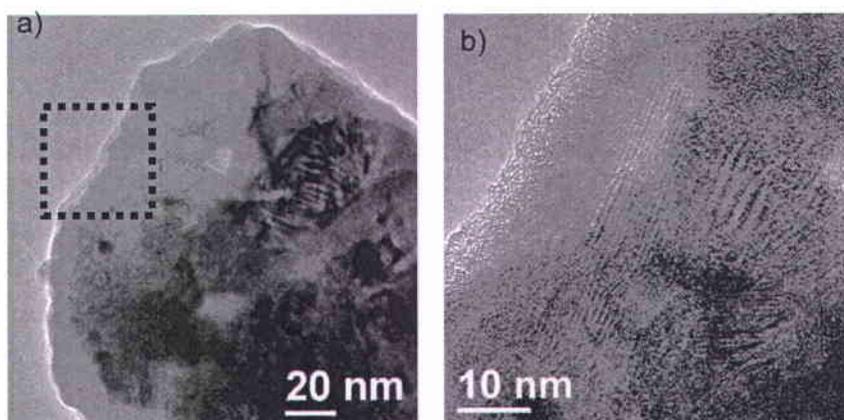


Figure IV.32. Images MET de la poudre de wafers de Si broyés. L'encadré de la figure a) représente la zone imagée de la figure b).

La figure IV.32 présente des images MET de la poudre de wafers de Si après 20 h de broyage. La Figure IV.32a illustre l'effet des phénomènes de fracture et de soudure répétés ayant lieu au cours du processus de broyage. Comme dans le cas des poudres commerciales broyées, beaucoup de défauts et dislocations sont observables sur la poudre de wafers broyés, comme le souligne l'image à haute résolution de la figure IV.32b. Diverses orientations cristallines sont également repérables et, par conséquent, un grand nombre de domaines cristallins et de joints de grains existent dans la poudre. A partir des images MET, la taille de ces domaines cristallins est estimée à environ 10 nm, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les poudres commerciales broyées. A partir du diffractogramme de rayons X de la poudre de wafers broyés (résultats non montrés), la

valeur de la taille des cristallites a été estimée à 10 nm et le taux de microcontraintes à 0,28 % par la méthode de Scherrer-Wilson (équation IV-2).

IV.4.2. Performances électrochimiques

Au niveau électrochimique, les mêmes études de cyclage que pour les électrodes à base de Si broyé du IV.3.2.1 ont été réalisées. La capacité de décharge a été limitée à 1200 mAh g⁻¹ et les électrodes ont été cyclées dans l'électrolyte à base de FEC et VC. Toutefois, notons que le régime utilisé avec les électrodes à base de wafers de Si broyés est de 1 Li/Si en 1 h au lieu de 1Li/Si en 2h pour les électrodes à base de poudres de Si broyés.

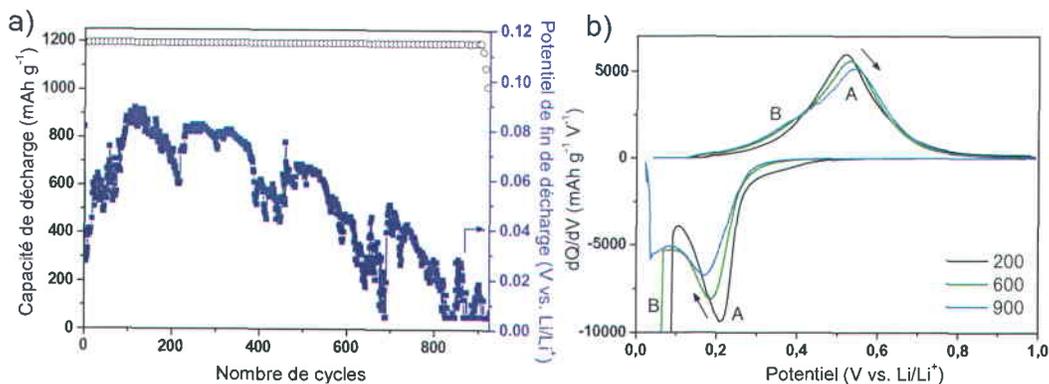


Figure IV.33. a) Evolution au cours du cyclage de la capacité de décharge et du potentiel de fin de décharge pour une électrode à base de wafers de Si broyés cyclée à 1200 mAh g⁻¹ de Si dans l'électrolyte à base de FEC/VC. b) Capacités incrémentales associées à la figure a).

La figure IV.33a décrit l'évolution de la capacité de décharge au cours du cyclage d'une électrode composite à base de wafers de Si broyés. L'électrode démontre une cyclabilité impressionnante de 900 cycles avec une capacité constante de 1200 mAh g⁻¹ de Si. En dehors des dix premiers cycles, le rendement coulombique est supérieur à 99 % durant tout le cyclage, même si des valeurs d'efficacité coulombique supérieures à 100 % sont encore constatées. Toutefois ces valeurs relèvent plutôt d'un problème de réactivité de l'électrolyte et non pas d'un problème au niveau du matériau actif.

Les profils de capacité incrémentale correspondant à différents stades de cyclage de la figure IV.33a confirment les performances exceptionnelles des poudres de wafers de Si en configuration d'électrodes composites (Figure IV.33b). D'après la figure IV.33b, il apparaît que l'électroactivité de l'électrode est très stable au cours du cyclage. En

regardant plus précisément les phénomènes d'oxydation, seul le pic A est présent jusqu'à la chute de la capacité de l'électrode. Ainsi, l'étape B est quasi inexistante après plus de 900 cycles, ce qui signifierait, comme déjà exposé au IV.3.2.1, que la pulvérisation et la déconnexion des particules sont très limitées dans les électrodes à base de wafers de Si. Nous pouvons donc supposer que la chute de la capacité vers 900 cycles n'est pas due à la pulvérisation de l'électrode lors du cyclage mais plutôt à une augmentation progressive de la polarisation de l'électrode [33]. L'évolution du potentiel de fin de décharge au cours du cyclage de l'électrode à base de wafers de Si broyés est présentée sur la figure IV.33a. Comme il a déjà été constaté pour les électrodes à base de Si broyé du IV.3.2.1, le potentiel de fin de décharge diminue au cours du cyclage et atteint finalement la tension de coupure (0.005V). La perte de capacité apparaissant au-delà de 900 cycles coïncide avec le point où le potentiel atteint la tension de coupure. L'augmentation de la polarisation de l'électrode est par conséquent probablement responsable de la fin de vie de l'électrode. Cette polarisation de l'électrode est en outre confirmée par les décalages de potentiel observés sur les courbes de capacités incrémentales (Figure IV.33b), en particulier sur la partie cathodique des courbes où des contraintes cinétiques liées au transport des ions Li^+ dans la porosité de l'électrode sont susceptibles d'être opérantes [33, 62]. Il est donc raisonnable de supposer que la formation de la SEI au cours du cyclage induise l'augmentation de la polarisation observée en obstruant progressivement les pores de l'électrode composite et en y entravant ainsi la diffusion des ions Li^+ [33, 62]. Notons que le potentiel de fin de décharge (Figure IV.33) fluctue de manière importante au cours du cyclage, dénotant probablement une forte instabilité de la SEI ou une formation importante de dendrites de Li.

Il apparaît donc que seule la formation de la SEI est responsable de la fin de vie et de l'irréversibilité des électrodes à base de wafers de Si broyés. En conséquence, nous pensons que ce matériau pourrait présenter une durée de vie quasi illimitée si un traitement de surface ou une composition d'électrolyte adéquat, conduisant à la formation d'une SEI stable, pouvait être découvert.

En conclusion, nous avons ici montré que des wafers de silicium peuvent être recyclés dans des électrodes à base de Si en utilisant le processus aisé et peu coûteux qu'est le broyage mécanique à haute énergie. Le broyage de wafers de Si permet de produire des poudres de Si nanostructurées et micrométriques qui présentent des performances exceptionnelles lorsqu'elles sont utilisées dans des électrodes composites et des solutions d'électrolytes optimisées. Nous pouvons envisager que cette méthode facile de production de poudres de Si pourrait devenir une voie de recyclage des déchets de wafers de Si des industries photovoltaïque et électronique.

IV.5. Perspectives d'amélioration des performances des électrodes à base de Si broyé

IV.5.1. Défis futurs

Comme il a déjà été mentionné précédemment, même si les électrodes broyées possèdent d'excellentes performances en comparaison de la littérature, des étapes importantes doivent être franchies pour espérer une application de ces électrodes dans des accumulateurs commerciaux. Deux des problèmes majeurs restant à résoudre sont l'irréversibilité générée tout au long du cyclage (efficacité coulombique <100 %) et les densités volumiques encore trop faibles des électrodes. Le dernier point est abordé dans la partie qui suit.

IV.5.2. Densification des électrodes

Les capacités volumiques obtenues avec les électrodes composites à base de Si broyé atteignent seulement des valeurs proches de la capacité volumique développée par le graphite, du fait de la grande porosité des électrodes. Pour pouvoir profiter pleinement de la capacité volumique que le Si peut fournir en théorie, l'une des solutions envisageable est le calandrage des électrodes, qui consiste à appliquer une pression sur le film d'électrode afin d'en réduire l'épaisseur et donc de diminuer sa porosité.

Des essais préliminaires de calandrage ont été menés sur des électrodes à base de Si 20 mesh broyé. De nombreuses pressions de calandrage ont été appliquées, mais il apparaît que la porosité des électrodes ne peut être abaissée en dessous de 50 %. De plus,

aucune relation ne semble exister entre la pression appliquée et la porosité finale obtenue. Malgré cela, une étude en cyclage de ces électrodes densifiées a été réalisée en limitant la capacité de décharge à 1200 mAh g^{-1} de Si et en utilisant l'électrolyte avec FEC et VC.

La figure IV.34 donne l'exemple de la cyclabilité d'une électrode densifiée à $6,4 \text{ tonnes/cm}^2$. Initialement, la porosité de cette électrode était de 72 %. Après calandrage, la porosité de l'électrode a été abaissée à 55 %. Les porosités ont été déterminées à partir du volume réel de l'électrode (épaisseur mesurée à l'aide d'un micromètre Mitutoyo multipliée par la surface de l'électrode) et du volume occupé par les matériaux denses.

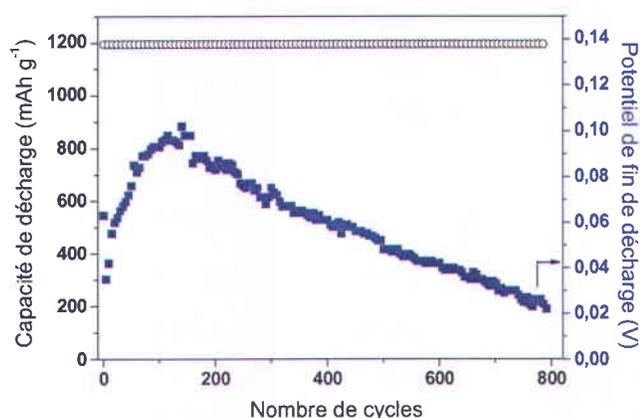


Figure IV.34. Evolution des capacités et du potentiel de fin de décharge au cours du cyclage d'une électrode à base de Si 20 mesh broyé densifiée à $6,4 \text{ tonnes/cm}^2$ cyclée dans l'électrolyte à base de FEC/VC.

Même en ayant réduit sa porosité, la réponse en cyclage de l'électrode (Figure IV.34) est similaire à ce que nous avons déjà observé sur les électrodes non densifiées (Figure IV.29b). Cependant, l'efficacité coulombique au premier cycle de cette électrode est de seulement 55 %, et n'atteint les 99 % qu'au bout d'une cinquantaine de cycles. Notons par ailleurs que l'électrode était toujours en cours du cyclage au moment de la rédaction de ce manuscrit, et qu'au vu du potentiel de fin de décharge, nous pouvons supposer qu'elle atteindra sa fin de vie vers 900 cycles.

Finalement, en tenant compte de la porosité de l'électrode (ou de son volume), la capacité volumique fournie pour une capacité spécifique de 880 mAh g^{-1} d'électrode (1200 mAh g^{-1} de Si) est de 660 mAh cm^{-3} . Par conséquent, une légère amélioration de la capacité volumique générée est atteinte en densifiant les électrodes. Malgré ces résultats

encourageants, d'autres efforts doivent être accomplis pour augmenter de façon significative la capacité volumique de ces électrodes.

Conclusion

Lors de ce chapitre, trois méthodes d'optimisation des électrodes à base de Si ont été proposées en utilisant comme méthode de synthèse le broyage mécanique à haute énergie. La première, consistant à utiliser des alliages Li_xSi mis en forme dans des électrodes composites à base de polyacrylates, n'a pas été concluante. Aucune combinaison polymère/solvant n'a permis une bonne cyclabilité des alliages Li_xSi formés par broyage mécanique. Cette étude pose des questions quant à la réactivité des alliages avec les constituants des électrodes et au rôle du polymère. La deuxième méthode s'est attachée à améliorer la conductivité électronique de poudres de Si par dopage au bore. Nos mesures MET/EELS ont démontré que le bore était faiblement inséré dans la structure du Si. L'ajout de faibles quantités de bore dans les poudres de Si n'entraîne par ailleurs aucune amélioration des performances des électrodes, suggérant que le réseau de carbone conducteur présent au sein de l'électrode est suffisant pour assurer une bonne conductivité électronique.

En dernier lieu, le broyage mécanique de poudres de Si commerciales ou de wafers de Si a conduit à la formation d'électrodes composites à bas coût et très performantes dans un électrolyte avec les additifs FEC/VC. Ces résultats ouvrent la voie au recyclage de déchets de Si issus de l'industrie des panneaux solaires et de l'électronique pour l'élaboration d'électrodes négatives peu coûteuses. Les perspectives de cette étude sont notamment l'évaluation de divers grades de Si recyclé provenant de ces industries comme matériau de départ de nos électrodes composites.

Finalement, les matériaux synthétisés ici par broyage mécanique ont une tenue au cyclage exceptionnelle. Toutefois, d'autres efforts doivent être entrepris pour améliorer encore les performances de nos électrodes, notamment via la formulation des électrodes, les proportions et la nature du carbone conducteur et les proportions de CMC utilisées dans cette thèse n'ayant pas été optimisées. Des analyses complémentaires doivent également être effectuées pour comprendre en détails le rôle du broyage mécanique sur les

performances du Si. Les derniers verrous primordiaux à lever dans le cyclage de ces électrodes résident dans la réalisation d'électrodes denses et dans l'augmentation de leur efficacité coulombique. De nouvelles compositions d'électrolyte et/ou des traitements de surface appropriés sur les matériaux broyés pourraient être des solutions envisageables pour stabiliser la SEI. Ces améliorations devront être validées par l'étude de nos électrodes dans des cellules Li-ion complètes et à l'échelle du prototype.

Références

- [1] L. Lu, M.O. Lai, *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, Etats-Unis, (1998).
- [2] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1-184.
- [3] H.J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, 6 (1995) 33-42.
- [4] C.C. Koch, *Nanostruct. Mater.*, 9 (1997) 13-22.
- [5] S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J.L. Bobet, E. Akiba, J. Huot, *J. Alloys Compd.*, 484 (2009) 154-158.
- [6] S. Rousselot, Thèse de l'INRS, Canada, (2009).
- [7] P.R. Soni, *Mechanical Alloying*, Cambridge International Science Publishing, (2000).
- [8] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1-184.
- [9] T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2 (2012) 22-48.
- [10] Y. Chen, J. Fitz Gerald, J.S. Williams, S. Bulcock, *Chem. Phys. Lett.*, 299 (1999) 260-264.
- [11] J. Huot, E. Akiba, T. Takada, *J. Alloys Compd.*, 231 (1995) 815-819.
- [12] S. Komaba, T. Ozeki, K. Okushi, *J. Power Sources*, 189 (2009) 197-203.
- [13] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 1380-1389.
- [14] J. Li, D.-B. Le, P.P. Ferguson, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2991-2995.
- [15] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 3004-3010.
- [16] J. Danet, T. Brousse, K. Rasim, D. Guyomard, P. Moreau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 220-226.
- [17] E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J.-F. Colin, S. Jouanneau Si Larbi, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4956-4965.
- [18] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9239.
- [19] K.N. Ishihara, F. Kubo, K. Irie, K. Shichi, E. Yamasue, H. Okumura, *J. Alloys Compd.*, 434-435 (2007) 542-545.
- [20] Y. Hashimoto, N. Machida, T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 177-180.
- [21] K. Doi, S. Hino, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Power Sources*, 196 (2011) 504-507.
- [22] J. Danet, Thèse de l'Université de Nantes, (2011).
- [23] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A103-A108.
- [24] S. Komaba, K. Okushi, T. Ozeki, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, T. Saito, H. Groult, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) A107-A110.
- [25] J.W. Kim, J.H. Ryu, K.T. Lee, S.M. Oh, *J. Power Sources*, 147 (2005) 227-233.
- [26] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.*, 9 (2009) 3370-3374.
- [27] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, *J. Power Sources*, 136 (2004) 303-306.
- [28] The EELS database, <http://pc-web.cemes.fr/eelsdb/>.
- [29] P.N. Rowley, R. Brydson, J. Little, S.R.J. Saunders, H. Sauer, W. Engel, *Oxid. Met.*, 35 (1991) 375-395.
- [30] G. Yang, G. Möbus, R.J. Hand, *Micron*, 37 (2006) 433-441.
- [31] M. Duchamp, C.B. Boothroyd, M.S. Moreno, B.B. van Aken, W.J. Sopper, R.E. Dunin-Borkowski, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 093513-093518.
- [32] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., John Wiley & Sons, (2006).
- [33] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *J. Power Sources*, 220 (2012) 180-184.

- [34] I. Sandu, P. Moreau, D. Guyomard, T. Brousse, L. Roué, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1297-1303.
- [35] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1107-1115.
- [36] M.A. T. Schroeder, B. Richter, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Microelectron. Reliab.*, 40 (2000) 841-844.
- [37] T. Hattori, H. Yamagishi, N. Koike, K. Imai, K. Yamabe, *Appl. Surf. Sci.*, 41-42 (1989) 416-419.
- [38] M. Zidoune, M.H. Grosjean, L. Roué, J. Huot, R. Schulz, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 3041-3055.
- [39] L.T. Cuba-Chiem, L. Huynh, J. Ralston, D.A. Beattie, *Langmuir*, 24 (2008) 8036-8044.
- [40] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12 (2009) A215-A218.
- [41] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 2801-2806.
- [42] U. Maver, A. Znidarsic, M. Gaberscek, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 4071-4075.
- [43] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York, (1974).
- [44] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 353.
- [45] R. Chen, Z. Huang, C.Q. Chen, J.Y. Shen, Y.G. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, 280 (2000) 146-150.
- [46] J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *Philos. Mag. Lett.*, 79 (1999) 305-314.
- [47] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A306-A309.
- [48] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A93-A96.
- [49] J. Li, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A156-A161.
- [50] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 1765-1774.
- [51] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 547-549.
- [52] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 877-885.
- [53] T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A838-A842.
- [54] J. Li, A. Smith, R.J. Sanderson, T.D. Hatchard, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A283-A288.
- [55] M. Gauthier, J. Danet, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, P. Moreau, *J. Power Sources*, 227 (2013) 237-242.
- [56] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A194-A197.
- [57] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, 196 (2011) 13-24.
- [58] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3206-3212.
- [59] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.*, 288 (1999) 217-225.
- [60] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, *ACS Nano*, 6 (2012) 1522-1531.
- [61] J.C. Burns, L.J. Krause, D.-B. Le, L.D. Jensen, A.J. Smith, D. Xiong, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1417-A1422.
- [62] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 6201-6208.
- [63] N.-S. Choi, K.H. Yew, K.Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, *J. Power Sources*, 161 (2006) 1254-1259.

- [64] R.R. Garsuch, D.-B. Le, A. Garsuch, J. Li, S. Wang, A. Farooq, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A721-A724.
- [65] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershtinsky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) A1440-A1445.
- [66] A.J. Smith, J.C. Burns, S. Trussler, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A196-A202.
- [67] G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V.S. Battaglia, L. Wang, W. Yang, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 4679-4683.
- [68] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science*, 334 (2011) 75-79.
- [69] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K.T. Lee, N.-S. Choi, J. Cho, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 8762-8767.
- [70] 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, *Nat. Nanotechnol.*, 7 (2012) 310-315.
- [71] T. Zheng, Y. Liu, E.W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2581-2590.
- [72] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 366-377.
- [73] S. Jouanneau, J.R. Dahn, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 495-499.
- [74] M. Cereboud, B. Lestriez, D. Guyomard, A. Videcoq, R. Ferrando, *Langmuir*, 28 (2012) 10713-10724.
- [75] S.T. Stern, S.E. McNeil, *Toxicol. Sci.*, 101 (2008) 4-21.
- [76] G. Oberdörster, V. Stone, K. Donaldson, *Nanotoxicol.*, 1 (2007) 2-25.
- [77] S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, *Powder Technol.*, 117 (2001) 3-39.
- [78] A. Vlad, A.L.M. Reddy, A. Ajayan, N. Singh, J.-F.o. Gohy, S. Melinte, P.M. Ajayan, *PNAS*, 109 (2012) 15168-15173.
- [79] M. Thakur, S.L. Sinsabaugh, M.J. Isaacson, M.S. Wong, S.L. Biswal, *Sci. Rep.*, 2 (2012) 795.

Conclusion générale

Ce travail de thèse, centré sur les électrodes à base de silicium, s'est focalisé sur deux approches : l'une fondamentale sur la caractérisation des mécanismes réactionnels du Si, et l'autre plus appliquée sur l'élaboration d'électrodes de Si efficaces et peu coûteuses.

Dans un premier temps, l'intérêt de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) couplée à la microscopie électronique en transmission (MET) pour la caractérisation d'électrodes de Si a été confirmé. Dans la continuité des travaux de thèse de Julien Danet, la première délithiation des électrodes à base de Si a été étudiée *ex situ* par EELS. L'analyse des plasmons à différentes étapes de la délithiation a permis de déterminer la composition locale des électrodes, à partir de la base de données sur les alliages Li_xSi établie dans la thèse de J. Danet. Ces travaux ont mis en évidence les différences de comportement électrochimique entre le Si nanométrique et le Si micrométrique. Même si dans les deux cas le début de la délithiation est régi par un phénomène de biphasage, la transition de phase demeure plus progressive dans le Si nanométrique. Par ailleurs, la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ en fin de lithiation, préjudiciable au cyclage du Si, est limitée dans le cas du Si nanométrique, justifiant en partie les meilleures performances des particules nanométriques. D'un autre côté, une étude EELS *ex situ* a été conduite à différentes étapes de la vie d'électrodes composites à base de Si nanométrique et a mis en exergue le rôle critique de la SEI sur la cyclabilité des électrodes à base de Si. Des électrodes cyclées à 1200 mAh g^{-1} de Si, ne délivrant plus que 80 % de leur capacité initiale, ont notamment été explorées par EELS. Leurs analyses *post mortem* soulignent la présence de composés de type Li_4SiO_4 , déjà observé dans la littérature, dont la formation au cours du cyclage consomme des ions Li^+ . Par ailleurs, des composés carbonés non lithiés ainsi que du LiF ont été détectés en grande proportion sur ces électrodes *post mortem*, soulignant la production continue au cours du cyclage de produits de dégradation de l'électrolyte, responsables de l'irréversibilité observée sur les électrodes à base de Si. En raison de l'obstruction de la porosité par la croissance de cette

SEI, l'accès des ions Li^+ aux particules est endigué et il en résulte inéluctablement la chute de la capacité.

Sur la base des conclusions des caractérisations à l'échelle nanométrique, trois voies d'optimisation des électrodes ont été conduites dans cette thèse par le biais d'une méthode de synthèse efficace et simple à mettre en œuvre: le broyage mécanique à haute énergie. Ces trois approches consistent en:

1- la lithiation du Si avant cyclage via la réalisation d'alliages Li_xSi . L'idée principale était de combiner un matériau pré lithié avec des polymères polyacrylates dans le but de compenser l'irréversibilité au premier cycle des électrodes de Si et d'éviter ainsi le surdimensionnement de l'électrode positive. Cependant, aucune cyclabilité des électrodes n'a pu être obtenue à partir des combinaisons alliage/polyacrylate/solvant testées, suggérant soit un problème d'irréversibilité des alliages, soit vraisemblablement un problème de formulation et/ou de compatibilité des alliages avec les additifs.

2- Le dopage de silicium par des atomes de bore afin d'augmenter la conductivité électronique du matériau actif. L'objectif des travaux de cette thèse était la caractérisation de l'insertion du bore dans la structure du Si par EELS. La substitution du Si par des atomes de bore est faible, expliquant probablement l'absence d'amélioration du comportement électrochimique des poudres contenant du bore.

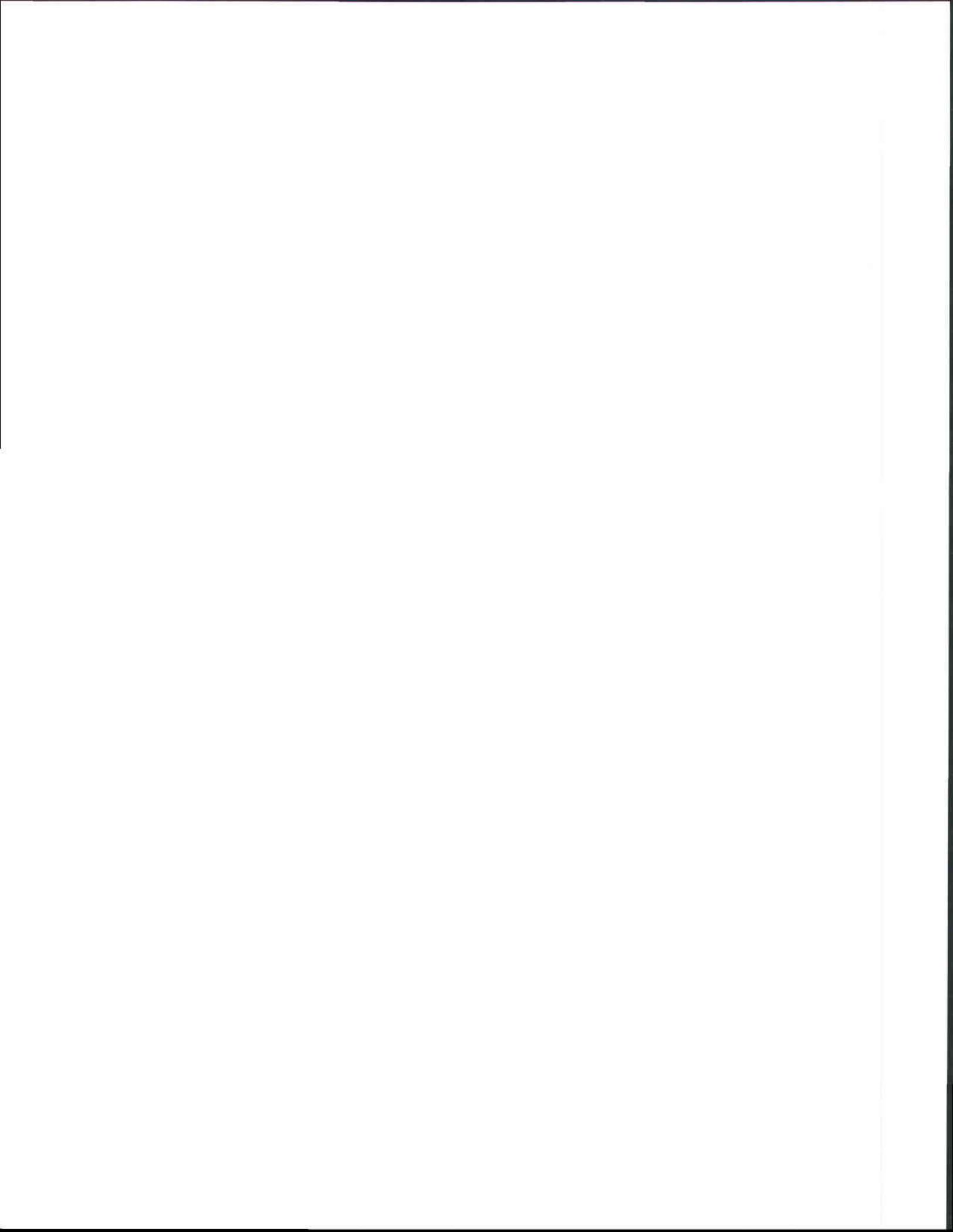
3- La synthèse de silicium micrométrique nanostructuré afin de se rapprocher du comportement électrochimique du Si nanométrique et de produire des matériaux d'électrodes de Si économiquement viables.

Cette dernière approche a conduit à l'élaboration du matériau phare de cette thèse, synthétisable à partir de simples poudres micrométriques ou de wafers de Si. L'utilisation de Si micrométrique nanostructuré avec le polymère CMC à pH 3, combinée à un électrolyte contenant les additifs FEC et VC a mené à des performances remarquables, équivalentes voire supérieures à celle d'électrodes de Si nanométrique. Plusieurs hypothèses ont été émises quant à l'origine de ces performances. La nanostructuration et la morphologie particulière de la poudre pourrait respectivement induire une transition de phase plus douce lors du cyclage et une meilleure réponse à l'expansion volumique du matériau. Une étude plus poussée de ces électrodes devra être réalisée afin de mieux

comprendre l'influence précise du broyage mécanique sur leur comportement électrochimique. D'autre part, l'optimisation de ces électrodes n'est pas complète. L'étude de nouveaux additifs d'électrolyte et de traitements de surface doit être poursuivie afin de stabiliser la SEI au cours du cyclage et ainsi améliorer l'efficacité coulombique de l'électrode. Par ailleurs, l'évaluation des électrodes à base de Si broyé en cellules complètes et à l'échelle du prototype s'avèrent vitale pour déterminer leur réelle viabilité commerciale.

Enfin, la préparation d'échantillons ultra-minces d'électrodes de Si par ultramicrotomie et cryo-ultramicrotomie pour l'observation au MET a été amorcée dans cette thèse. Ce travail constitue une première étude de faisabilité de l'application de l'ultramicrotomie et de la cryo-ultramicrotomie pour l'observation à l'échelle nanométrique des accumulateurs au Li, et établit les bases de la réalisation de coupes d'électrodes. Les travaux réalisés dans cette thèse ont offert une vision globale des interactions entre les différents matériaux présents au sein d'électrodes composites à base de Si avant cyclage. Nous projetons d'ici peu de cartographier par MET/EELS *ex situ* des électrodes de Si à différents stades de cyclage et d'adapter nos résultats à d'autres matériaux d'électrodes positive ou négative. Nous espérons *in fine* réaliser des coupes d'un ensemble électrode négative/séparateur imbibé d'électrolyte/électrode positive afin de cartographier à l'échelle nanométrique une cellule complète à différents stades de cyclage.

D'autres efforts restent encore à déployer avant d'envisager une application commerciale des électrodes de Si. Toutefois cette thèse offre d'ores et déjà une solution élégante pour la mise en œuvre d'électrodes à base de Si peu coûteux, levant ainsi le verrou économique résidant dans la production de Si nanométrique. Les caractérisations EELS entreprises dans cette thèse ont également mis l'accent sur la problématique de l'électrolyte et motivent à étendre nos connaissances en matière d'électrolyte et d'additifs et à entreprendre des collaborations avec différents groupes de part le monde.



Annexes

Annexe 1 : Modélisation du fond continu des spectres EELS au seuil K du Li

Dans le cas du traitement des pertes de cœur au seuil K du Li, la modélisation du fond continu par une loi puissance AE^{-r} n'a pas été concluante. Cette méthode n'a en effet pas permis de modéliser parfaitement le fond continu et a engendré des variations importantes d'intensité en fonction de la fenêtre énergétique choisie pour effectuer la modélisation. Afin d'obtenir une modélisation du fond continu efficace, une méthode de modélisation du fond continu par plusieurs fonctions lorentziennes développée dans la thèse de Julien Danet [1] a été appliquée. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucun choix de fenêtre énergétique. La modélisation se fait par des fonctions lorentziennes sachant que le fond continu au seuil K du Li provient majoritairement du plasmon et des diffusions multiples. Toutefois, cette méthode de modélisation est bien plus complexe à mettre en œuvre que celle de la loi puissance. Un exemple de modélisation par cette méthode est présenté sur la figure A1.1.

Notons qu'avant d'appliquer cette méthode de modélisation, l'intensité maximale du seuil K du lithium a été normalisée à 100.

Pour plus de détails sur cette modélisation du fond continu, nous invitons le lecteur à lire la thèse de Julien Danet [1].

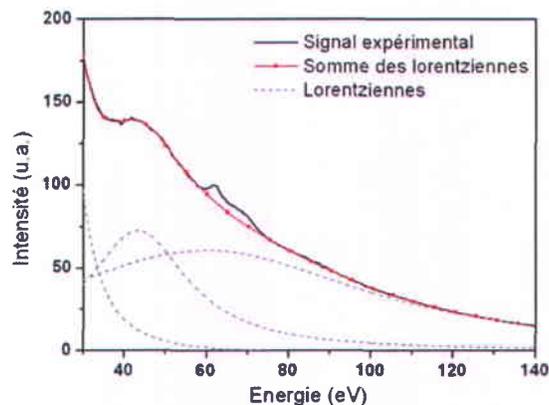


Figure A1.1. Modélisation du fond continu au seuil K du lithium par des fonctions lorentziennes.

Annexe 2 : Tests électrochimiques

A2.1. Cellule électrochimique

Les électrodes de cette thèse ont été testées dans des cellules de type Swagelok® (Figure A2.1). Ces cellules sont composées de deux pistons collecteurs de courant, d'un bâti, de l'électrode à tester, d'une électrode en lithium métallique et d'un séparateur en fibre de verre imbibé d'électrolyte. Le lithium métallique constitue à la fois la contre-électrode et l'électrode de référence. Les deux électrodes situées de part et d'autre du séparateur sont pressées en sandwich à l'intérieur du bâti par les deux pistons. Pour pouvoir isoler électriquement l'ensemble électrodes/séparateur du reste de la cellule, une feuille de Mylar, feuillet isolant, est placée à l'intérieur du bâti. Des joints placés sur les pistons permettent d'assurer l'étanchéité de la cellule.

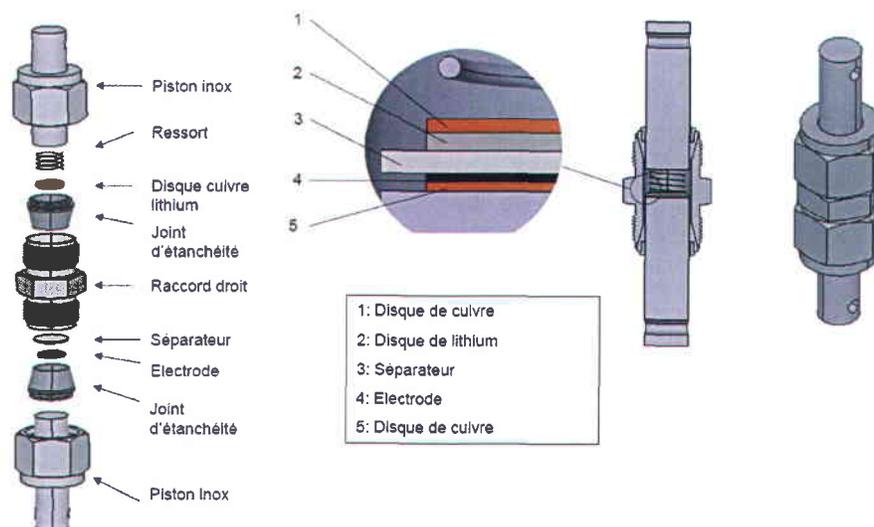


Figure A2.1. Schéma des cellules Swagelok® et du montage des accumulateurs [1].

A2.2. Grandeurs caractéristiques des accumulateurs

Plusieurs grandeurs définissent les réactions d'insertion du lithium dans les matériaux d'électrodes d'accumulateurs.

Le taux d'intercalation x (nombre de lithium inséré) peut être calculé à partir de la loi de Faraday :

$$[\text{Eq. 1}] \quad Q_e = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} I dt = x \frac{m}{M} F$$

où Q_e est la quantité d'électricité engagée, m la masse de matériau actif dans l'électrode, M la masse molaire du matériau actif et F la constante de Faraday.

La capacité spécifique C_m (massique) de l'électrode correspond à la quantité d'électricité disponible dans l'électrode. Elle est déterminée à partir du taux d'intercalation par la relation :

$$[\text{Eq. 2}] \quad C_m = x \frac{F}{3600} \frac{1000}{M}$$

où C_m est exprimée en mAh g⁻¹ ou en Ah kg⁻¹.

Le régime de charge ou de décharge exprime quant à lui le courant imposé au matériau. Classiquement, le régime correspond au temps t nécessaire pour réaliser une charge ou une décharge complète, *i.e.* insérer ou désinsérer le maximum d'ions lithium (x_{max}). Il est noté C/t où t est exprimé en heures. À titre d'exemple, un régime de 1C signifie que la valeur de x_{max} (capacité maximale) est atteinte en 1 heure. Cependant, dans certains cas, comme dans cette thèse, le régime peut correspondre à l'insertion ou la désinsertion de $x=1$ atome de Li en t heures au lieu de $x=x_{max}$ en t heures.

Annexe 3 : Méthodes de caractérisation

Cette partie est consacrée à la description très succincte des techniques de caractérisation utilisées au cours cette thèse. Les caractéristiques des appareillages et les conditions de mesures sont également détaillées.

A3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive de détermination de la structure cristalline de matériaux. Elle consiste à projeter un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon. Suite à cette interaction, les rayons X sont diffusés à travers les atomes des différents plans cristallographiques de l'échantillon et sont ensuite réémis. Le phénomène de diffraction se produit alors par les interférences constructives entre les différents rayons émis. Les interférences sont constructives lorsque les conditions de la loi de Bragg sont remplies :

$$[\text{Eq.3}] \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) et θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Dans le cas d'échantillons sous forme de poudres, les matériaux étant polycristallins, un grand nombre de cristallites orientés de façon aléatoire existent. Par conséquent, en variant l'angle d'incidence, les conditions de diffraction de la loi de Bragg sont toujours satisfaites par les différentes familles de plans présentes dans la poudre. Le diffractogramme d'une poudre est ainsi obtenu en mesurant l'intensité du faisceau diffracté pour différents angles d'incidence.

Les analyses DRX ont été effectuées dans cette thèse à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 en géométrie Bragg-Brentano utilisant une source de radiation Cu K_α ayant une longueur d'onde de $\lambda=154,0598$ pm.

A3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie de la surface et de la morphologie d'un échantillon basée sur les interactions électrons/matière. Au niveau expérimental, un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon. Ce sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés issus de l'interaction entre le faisceau électronique et le matériau qui sont utilisés en microscopie électronique à balayage. Les électrons secondaires permettent d'obtenir un contraste topographique et par conséquent d'observer la morphologie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés conduisent quant à eux à des contrastes liés aux différences de composition chimique dans le matériau, les éléments de faible numéro atomique apparaissant plus sombres sur les images. Le nom de microscopie électronique à balayage provient du fait que le faisceau balaye l'échantillon pour en réaliser l'image.

L'analyse chimique des échantillons peut se faire par analyse EDX dans le MEB. L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes lors des interactions électron/matière est liée à leur nature chimique. Une analyse des éléments présents dans l'échantillon peut être recueillie en analysant le spectre des rayons X émis.

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7600F ou d'un microscope JEOL JSM-6300F équipé d'un détecteur EDX. En ce qui concerne l'analyse chimique, celle-ci a été effectuée sur une profondeur de 0.5-1 μm et sur une surface de 0.2 cm^2 . La précision des mesures est de l'ordre de $\pm 10\%$.

A3.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La surface spécifique constitue la surface réelle développée par un matériau en comparaison de sa surface apparente. La détermination de la surface spécifique par la méthode BET repose sur le principe d'adsorption de molécules de gaz en monocouches à la surface d'un matériau. Le principe consiste à tracer l'isotherme d'adsorption du matériau en mesurant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative du gaz

P/P_0 (avec P et P_0 les pressions d'équilibre et de vapeur saturante du gaz, respectivement). La surface BET peut ensuite être estimée à partir de la courbe dans la gamme de pression $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Notons que la détermination de la surface BET n'est pas applicable à tous les types d'isothermes.

Les isothermes d'adsorption des poudres ont été établies à l'aide d'un analyseur Quantachrome Autosorb sous krypton à 77 K. Avant chaque analyse, la poudre a été dégazée à 200 °C sous vide pendant 2 h.

A3.4. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface (profondeur <10 nm). Le principe de la spectroscopie XPS est la mesure de l'énergie cinétique de photoélectrons éjectés du matériau lors de l'interaction avec une radiation X. L'énergie cinétique E_{cin} mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison E_l caractéristique du niveau de cœur à partir duquel l'électron a été éjecté selon la relation :

$$[Eq.4] \quad h\nu - E_{cin} = E_l$$

avec $h\nu$ est l'énergie du photon. L'intérêt de la détermination des énergies de liaison réside dans l'extrême sensibilité du signal à l'environnement chimique des atomes. L'analyse des déplacements chimiques des pics fournit des informations sur l'environnement des atomes et sur les degrés d'oxydation des éléments.

Les mesures XPS ont été obtenues par un spectromètre ESCAM Escalab 220i XL équipé d'une source monochromatique AlK_{α} travaillant à 1486,6 eV. Les spectres ont toujours été calibrés en plaçant le pic $2p_{3/2}$ du Si^0 à 98,8 eV. La déconvolution des spectres XPS et la quantification ont été effectués avec le logiciel CasaXPS.

A3.5. Granulométrie laser en voie liquide [2]

La mesure de la taille des particules par granulométrie laser repose sur le principe de la diffraction de la lumière. Dans l'analyseur, la poudre est mise en suspension dans un liquide sous agitation (éthanol, eau,...) et est illuminée par un rayonnement laser. Lorsque le faisceau irradie les particules, des phénomènes de diffraction de la lumière sont

observés. L'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de diffraction sont caractéristiques du diamètre des particules. Un traitement optique et mathématique de l'image de diffraction permet d'obtenir la distribution de tailles des particules en fonction du volume de matériau. Notons que plusieurs hypothèses sont faites dans la mesure de la taille des particules par granulométrie laser, notamment celle impliquant la sphéricité des particules.

Les distributions de taille des particules ont été déterminées dans cette thèse à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 Malvern (Centre de caractérisation des matériaux, Université de Sherbrooke), excepté pour la poudre Si 20 mesh non broyée qui a été analysée à l'aide d'un appareil Beckman Coulter LS 230 en voie sèche.

A3.6. Mesures de potentiel zêta [2]

La mesure du potentiel zêta est un moyen de déterminer le comportement d'émulsions et de dispersions, elle rend compte des interactions entre les particules et les espèces chargées en solution. Le potentiel zêta correspond à la charge électrique au voisinage de la surface d'une particule lorsque celle-ci est en solution avec des ions. La stabilité d'une solution correspond à une valeur de potentiel zêta proche de 0 (point de charge nulle). Le potentiel zêta varie en fonction du pH de la solution, de la concentration des espèces chargées ou de la présence de tensioactifs.

Le potentiel zêta est déterminé à partir de la mobilité électrophorétique de la suspension sous un champ électrique, mesurée par le zétamètre, en appliquant un modèle de calcul, le plus courant étant celui de Smoluchowski.

Les potentiels zêta ont été déterminées lors de cette thèse à l'aide d'un zétamètre zetasizer NS (Malvern). Les poudres ont été dispersées dans des solutions de HCl/NaOH à différents pH avant passage dans l'appareil. Les solutions ont été préparées au minimum 2 h avant les mesures afin de stabiliser le pH. Aucun sel de fond n'a été utilisé dans les solutions.

Annexe 4 : Quantifications EELS sur la poudre B23 (poudre dopée à 10^{23} atomes de bore par mole de Si)

Le tableau ci-après regroupe quelques uns des résultats de quantification EELS des teneurs en Si et en B dans la poudre B23. Une brève description de la méthode de quantification est auparavant exposée.

La quantification des éléments par EELS dans un échantillon est basée sur l'analyse des pertes de cœur. Pour effectuer ces quantifications, il est nécessaire d'avoir sur un même spectre les seuils considérés et d'éliminer au préalable le fond continu.

L'intensité d'un seuil d'ionisation (perte de cœur) est en fait proportionnelle au nombre d'atomes N_k , à l'intensité du faisceau I_0 et à la section efficace σ_K de l'élément:

$$[\text{Eq. 5}] \quad I_k = N_k \sigma_k I_0$$

Toutefois, il est impossible d'intégrer l'intensité du seuil sur toute la gamme de pertes d'énergie. De même, tous les électrons diffusés inélastiquement ne peuvent être collectés du fait de la limitation de l'ouverture angulaire β des spectromètres. Il est alors nécessaire de préciser dans l'équation 5 la fenêtre énergétique Δ choisie pour chaque seuil et l'angle de collection β .

En considérant deux éléments A et B, caractérisés par deux seuils d'ionisations bien distincts, le rapport des nombres d'atomes N_A et N_B des deux éléments peut être déterminé par la relation suivante à partir de l'équation 5 [3]:

$$[\text{Eq. 6}] \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\Delta, \beta) \sigma_B(\Delta, \beta)}{I_B(\Delta, \beta) \sigma_A(\Delta, \beta)}$$

avec $I_A(\Delta, \beta)$ et $I_B(\Delta, \beta)$ les intensités intégrées des seuils d'ionisation et $\sigma_A(\Delta, \beta)$ et $\sigma_B(\Delta, \beta)$ les sections efficaces des deux éléments. Les rapports des teneurs des deux éléments A et B peuvent alors être obtenues relativement aisément grâce à cette équation.

La précision et l'exactitude de ces quantifications sont influencées par de nombreux facteurs, notamment par le modèle atomique utilisé pour établir les valeurs des sections efficaces. Les calculs de sections efficaces conduisent respectivement à des incertitudes de l'ordre de 5 et 15 % pour la plupart des seuils K et des seuils L [4].

Tableau A4-1. Concentrations atomiques en Si et en B de la poudre B23 déduites des mesures EELS.

N° analyse	% atomique Si	% atomique B
1	83 ± 11	17 ± 3
2	85 ± 11	14 ± 3
3	73 ± 9	26 ± 4
4	72 ± 9	28 ± 4
5	89 ± 12	11 ± 2
6	86 ± 11	14 ± 2
7	95 ± 13	5 ± 1
8	20 ± 3	80 ± 10
9	60 ± 16	40 ± 17
10	85 ± 11	15 ± 2

[1] J. Danet, Thèse de l'Université de Nantes, (2011).

[2] H. Terrisse, Cours du Master II Energies nouvelles et Renouvelables, Nantes, (2010).

[3] R.F. Egerton, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 016502.

[4] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 3rd ed. (2011).

Electrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances

Doté d'une capacité spécifique théorique dix fois supérieure à celle du graphite, le silicium se pose comme un matériau actif prometteur pour les électrodes négatives d'accumulateurs Li-ion. Alors que la majorité des études se focalise sur le Si nanométrique, ce travail de thèse propose la réalisation d'électrodes à bas coût via la mécanosynthèse d'un Si nanostructuré de taille micrométrique. L'approche suivie dans ce travail est la compréhension des mécanismes réactionnels à l'échelle nanométrique des électrodes en vue d'optimiser leurs performances.

La caractérisation et l'étude des mécanismes de défaillance d'électrodes composites ont été menées *ex situ* par microscopie électronique en transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Ces analyses ont permis de visualiser les différentes interactions Si/matière inactive et les mécanismes de changement de phase. La détection de composés de dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage a par ailleurs été corrélée aux mécanismes de fin de vie des électrodes.

Le matériau phare de cette thèse a été obtenu par simple broyage mécanique de poudres millimétriques ou de wafers de Si. L'intérêt majeur est l'obtention d'électrodes à bas coût (*e.g.* à partir de déchets de l'industrie du Si). La nanostructuration du Si créée par broyage mécanique, couplée à des formulations d'électrode et d'électrolyte adaptées, a conduit à des performances remarquables (900 cycles à 1200 mAh g⁻¹ de Si) et supérieures à celles d'électrodes de Si nanométrique.

Mots clés : Accumulateurs Li-ion, électrode négative, silicium, broyage mécanique, spectroscopie de perte d'énergie des électrons, microscopie électronique en transmission.

Silicon based negative electrodes for Li-ion batteries: reaction mechanism at the nanoscale and performance optimization

With a theoretical specific capacity ten times higher than that of graphite, silicon establishes itself as a promising active material for negative electrodes of Li-ion batteries. While most research focuses on nanometric Si, the present study reports the achievement of cheap electrodes prepared through the synthesis of a micrometric nanostructured Si by mechanical milling. The approach chosen for this study was the understanding of reaction mechanisms at the nanoscale by the characterization of electrodes, in order to further optimize the performance.

Characterization and study of failure mechanism of Si electrodes have been carried out by *ex situ* electron energy loss spectroscopy and transmission electron microscopy. These analyses have provided information about the different interactions between the active material and the composite additives and about phase changes. Besides, the formation of electrolyte degradation products upon cycling was correlated to the end of life mechanism of the electrode.

The key material of this thesis was obtained by simple mechanical milling of commercial millimetric powders or Si wafers. The main interest is the production of low cost Si electrodes (*e.g.* from industrial Si wastes). The nanostructuration created in the Si powder by the milling process, coupled with appropriate electrode and electrolyte formulations, provides remarkable performance (900 cycles at a capacity of 1200 mAh g⁻¹ of Si), higher than those of electrodes based on nanometric Si.

Keywords: Li-ion batteries, negative electrode, silicon, mechanical milling, electron energy loss spectroscopy, transmission electron microscopy.