

Centre EMT (Énergie, Matériaux et Télécommunications)

**ÉTUDE D'UN SOUS-PRODUIT DE LA RÉDUCTION
CARBOTHERMIQUE DE LA SILICE EN SILICIUM COMME MATÉRIAU
D'ÉLECTRODE NÉGATIVE POUR BATTERIES LITHIUM-ION**

Par

Alexandre Heitz

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

François Allard
INRS-EMT

Examineur externe

Alexis Laforgue
Centre de Recherche sur les
Innovations dans les Énergies Propres
Conseil national de recherche (CNRC)

Examineur externe

Dominic Leblanc
Centre d'excellence en électrification
des transports et en stockage d'énergie
d'Hydro-Québec

Directeur de recherche

Lionel Roué
INRS-EMT

À mon grand-père Pierre,

À ma mère,

*À ma famille et mes amis
devenus ma famille,*

À la science,

À la vie,

"Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme"

Antoine Lavoisier - *Traité élémentaire de chimie* (1789)

REMERCIEMENTS

Pour commencer, je remercie mon professeur Lionel Roué sans qui tout ce parcours n'aurait pas été possible, merci de m'avoir accepté dans l'équipe, merci de m'avoir guidé tout au long de ce parcours. Merci de m'avoir permis de voyager durant ces études grâce à différents projets, merci de m'avoir appris à gérer un laboratoire et pour le soutien apporté tout au long de ce parcours. Ce fut 5 années très enrichissantes qui m'ont fait grandir sur beaucoup d'aspects et m'ont beaucoup appris sur moi-même.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de ce parcours, Merci à Patrick, Victor, Samuel, Natalie, Thierry, Issac, etc... Un immense merci à Christophe Chabannier et Julie Gaudet pour leurs multiples aides sur différents sujets et surtout pour le temps que j'ai gagné grâce à vos connaissances. Merci à Alex l'informaticien et aux membres de l'administration. Merci à tous mes collègues de l'INRS, pour tous ces moments de convivialité partagés au bureau ou à l'extérieur et merci de m'avoir aidé lorsque j'en avais besoin. Merci particulièrement à Samuel, Mohamed, Victor et Lucas, merci à mon équipe Saeed, Natalie, Youling, Rima, Etienne, etc. Merci aussi à Miguel et Alonzo pour ces moments extra-professionnels. Merci à Elizabeth qui a été ma psychologue et un soutien inconditionnel durant la rédaction de cette thèse, merci de m'avoir écouté et de m'avoir donné des solutions.

Maintenant j'aimerais commencer par remercier ma mère sans qui je ne serais jamais venu ici. Merci de m'avoir poussé à continuer mes études dans les moments difficiles, d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir appris des choses aussi importantes que l'amour, la famille, les traditions et la sensibilité. Je t'aime maman. Puis je veux remercier mon père. Merci de m'avoir transmis la passion pour les matériaux, ce sont ces soirées à démonter des machines à laver dans le garage pour trier les matériaux quand j'étais un jeune garçon qui ont attisé ces instincts de scientifique en moi. Merci de m'avoir appris ces choses aussi importantes que sont le respect, l'instinct, la résilience et l'amitié, cela a forgé l'homme que je suis devenu. Je t'aime papa.

Je veux aussi remercier mon petit frère, Julien, qui à travers sa force mentale, sa persévérance et sa discipline a été un modèle, même si t'es le plus petit des frères ! Félicitations pour l'homme que tu es devenu, ton fils sera fier de toi. Je t'aime mon frerot. Merci à Margaux d'être là. Sachez que je serai toujours là pour vous si vous avez besoin de moi. Et un coucou à mon petit Léandre. Merci à ma cousine Isoline qui à travers ton courage et ta force me rappelles que chaque jour de la vie mérite d'être vécu comme si c'était le dernier. Quand je te vois te battre, ça me rappelle

toujours que je ne peux pas abandonner. Je t'aime ma Iso, Merci à toi mon Adri d'être là et un coucou à ma petite Cléa.

Maintenant je veux remercier le reste de ma famille, à commencer par mes grands-parents, Michelle, Monique et Alain qui sont les meilleurs grands-parents que j'aurais pu rêver merci de m'avoir appris les traditions familiales, la débrouillardise et pour tout votre amour. Une pensée pour mon papi Pierre qui je le pense serait très fier aujourd'hui, tu me manques toujours mon papi Pierrot ! Merci au reste de ma famille, votre soutien a vraiment été important, merci à Philippe et Catherine, merci à Véronique et Stéphane, merci à Valentin et Cassandre, merci à Etienne, merci à Damien, Virginie et leurs enfants, merci à Patrice et Sophie, merci à Laurie, Mathieu et leurs enfants, merci à Ariane et merci à Lara, Aymeric et leurs enfants.

Maintenant j'aimerais remercier tous mes amis sans qui ce parcours aurait été bien différents, merci à mon partenaire et ami, Laurence-Olivier aka Larry, pour ces belles années d'amitiés partagées ensemble. ! Merci car aussi c'est grâce à toi que j'ai pu intégrer cette belle gang de boys, la Légion et vive nos traditions ! Merci à Pasco, Thomas et Pierre-Marc ! d'avoir été là pendant ces 5 ans, Merci à mes amis du village, Flo et Benete, une amitié d'enfance, des chemins de vie très différents mais une amitié magnifique, vous me manquez les nez ! Merci à ma gang sétoise, David, Seb, Igor, JB et Eddie, des vrais amis qu'on rencontre une fois dans sa vie, une équipe qui a rendu mes études remplis d'aventures et de fous rires ! Merci à mon ancienne colocataire et amie de vie, Joséphine, de Sète à Montréal, toujours une fille en or. Merci pour toute la force que tu m'as donné pour ne pas lâcher et continuer de travailler chaque jour ! Merci à mon Wernou, de Sète à Montréal en passant par Montpellier, merci partenaire d'être toujours présent dans les moments où ça ne va pas, merci pour les valeurs que tu véhicules ! Merci à mon pote Kevin, depuis le parking de l'UJF aux vignobles de Tain en passant par l'appart miteux de Condillac, toujours fier de te compter encore parmi mes amis ! merci mon Pierre, depuis ces premiers matchs de foot où on en prenait 5 chaque semaine, en passant par les cours de code jusqu'à nos voyages on a bien grandi ! Merci à la gang de biches, plus de 12 ans plus tard vous êtes encore là et je suis bien content de vous avoir, merci à Marine, Robin, Romain (aka Roljin), Thomas, Loïc, Marylou, Mustapha, etc...Merci à mon Lucas, depuis Champos et même si t'es loin je suis content de toujours pouvoir te compter parmi mes amis, t'es une machine !

Et pour finir j'aimerais remercier la personne avec qui je partage ma vie, merci Elisabeth d'avoir cru en moi. T'avoir rencontré durant ce doctorat est la plus belle chose qui me soit arriver. Merci d'avoir toujours été là pendant tous ses moments difficiles, merci d'être l'épaule sur laquelle je peux me reposer, merci d'être aussi fantastique ! Je t'aime et j'ai confiance en notre futur à deux.

RÉSUMÉ

L'objectif premier de cette thèse était de revaloriser un sous-produit issu de la réduction carbothermique de la silice (SiO_2) en un matériau d'électrode négative de haute capacité pour batteries Li-ion. Ce sous-produit constitué de Si (64 % en poids), SiC (31 %), C (4 %) et SiO_2 (1 %) doit subir un broyage mécanique à haute énergie afin de diminuer sa granulométrie et d'homogénéiser sa composition chimique. Mais surtout, ce broyage permet d'amorphiser le silicium et induit la formation de SiC nanométrique par réaction mécano-chimique entre le Si et le C qui se rajoute au SiC micrométrique initialement présent dans le matériau. Ainsi, après 20 h de broyage, on obtient un composite Si/SiC/ SiO_2 (53/44/3) majoritairement constitué de particules micrométriques de Si amorphisé à ~75 % dans lesquelles des inclusions de SiC sont présentes. Ce composite a la particularité de ne pas former la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ lors de sa lithiation complète, phase qui est reconnue pour accentuer la fracturation délétère du silicium. Des travaux complémentaires ont permis de démontrer que 5 à 10 h de broyage suffisent pour empêcher la formation de la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et atteindre un taux d'amorphisation maximale du Si de ~75 %. Le SiC, par sa grande dureté, accentue possiblement la création de défauts structuraux dans la phase Si, favorisant son amorphisation. De plus, le caractère non-conducteur du SiC a pour effet de déplacer le potentiel de lithiation du Si vers des valeurs suffisamment négatives pour empêcher la formation du c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Ainsi, une électrode à base de scories de Si broyées 20 h est capable de maintenir une capacité supérieure à 1000 mAh/g (3 mAh/cm²) durant 100 cycles en demi-cellule. De plus, son calandrage n'affecte pas ses performances électrochimiques. Cependant, la faible efficacité coulombique initiale de l'électrode (~70 %) a un effet particulièrement néfaste sur sa cyclabilité en cellule complète. Fait remarquable, après une dizaine de cycles, aucune fissuration des particules n'est observée malgré leur taille micrométrique. Un changement notable de leur morphologie est cependant mis en évidence lors d'un cyclage prolongé (200 cycles). On observe en effet la formation de particules dendritiques/nanoporeuses dans lesquelles s'accumulent les produits de l'interphase solide-électrolyte. Ceci sous-entend que des travaux complémentaires devront être entrepris pour stabiliser cette interphase.

Mots-clés : batteries Li-ion, électrode négative, scories de Si, composites Si-SiC, broyage mécanique.

ABSTRACT

The primary objective of this thesis was to upgrade a by-product from the carbothermal reduction of SiO_2 into a high-capacity negative electrode material for Li-ion batteries. This by-product, made up of Si (64% wt), SiC (31 %), C (4 %) and SiO_2 (1 %), must undergo high-energy ball-milling to reduce its particle size and homogenize its chemical composition. Above all, this ball-milling process amorphizes the silicon and induces the formation of nanometric SiC through a mechanochemical reaction between Si and C, which is added to the micrometric SiC initially present in the material. Thus, after 20 h of ball-milling, a Si/SiC/ SiO_2 composite (53/44/3) is obtained, predominantly made up of micrometric particles of ~ 75 % amorphized Si in which SiC inclusions are present. This composite has the particularity of not forming the $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ phase when fully lithiated, a phase which is known to accentuate deleterious silicon fracturing. Further work has shown that 5 to 10 h of ball-milling is sufficient to prevent the formation of the $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ phase and achieve a maximum Si amorphization rate of ~ 75 %. SiC, with its high hardness, possibly accentuates structural defects in the Si phase, promoting its amorphization. In addition, the non-conductive nature of SiC shifts the Si lithiation potential to values sufficiently negative to prevent the formation of $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$. As a result, an electrode based on 20 h milled Si slag can maintain a capacity higher than 1000 mAh/g (3 mAh/cm²) over 100 cycles in half-cell. Moreover, its calendaring does not affect its electrochemical performance. However, its low initial coulombic efficiency (~ 70 %) has a detrimental effect on its cyclability in full-cell. Remarkably, no cracking of the particles is observed after ten cycles despite their micrometric size. However, a noticeable change in their morphology is observed after prolonged cycling (200 cycles): dendritic/nanoporous particles are formed, in which the products of the solid-electrolyte interphase accumulate. This suggests that further work is required to stabilize this interphase.

Keywords: Li-ion batteries, negative electrode, Si slag, Si-SiC composites, ball-milling.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES TABLEAUX.....	XXV
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XXVII
INTRODUCTION.....	1
I ÉTAT DE L'ART.....	3
I.1 GENERALITES SUR LES BATTERIES LI-ION.....	3
I.1.1 <i>Historique</i>	3
I.1.2 <i>Le marché des batteries Li-ion</i>	5
I.1.3 <i>Le prix des batteries Li-ion</i>	7
I.1.4 <i>Les technologies post Li-ion</i>	8
I.1.5 <i>Les différentes composantes d'une batterie Li-ion</i>	9
I.2 LE SILICIUM : UN MATÉRIAU D'ANODE PROMETTEUR.....	22
I.2.1 <i>Mécanisme de lithiation/délithiation du silicium</i>	23
I.2.2 <i>Processus de dégradation des électrodes de Si</i>	25
I.2.3 <i>Le marché des anodes de Si pour batteries Li-ion</i>	28
I.3 LES PRINCIPALES STRATÉGIES POUR AMÉLIORER LA CYCLABILITÉ DES ANODES DE SI.....	30
I.3.1 <i>1^{er} axe de recherche : le matériau actif</i>	30
I.3.2 <i>2^{eme} axe de recherche: le liant</i>	34
I.3.3 <i>3^{eme} axe de recherche: l'électrolyte</i>	36
I.4 LES TRAVAUX MENÉS À L'INRS-EMT DANS LE DOMAINE DES ANODES DE SI.....	39
I.4.1 <i>Optimisation de la formulation de l'électrode</i>	40
I.4.2 <i>Développement de méthodes d'analyses in-situ</i>	46
I.5 LES ANODES À BASE DE CARBURE DE SILICIUM.....	49
I.6 LE PROCÉDÉ PUREVAP.....	54
I.7 RÉFÉRENCES.....	58
II MÉTHODOLOGIE.....	75
II.1 LE BROYAGE MECANIQUE.....	75
II.2 FABRICATION DES ELECTRODES.....	76
II.2.1 <i>Composition de l'électrode</i>	76
II.2.2 <i>Préparation de l'encre</i>	79
II.2.3 <i>Enduction, séchage et découpe des électrodes</i>	80

II.2.4	<i>Calandrage des électrodes</i>	81
II.2.5	<i>Le procédé de maturation</i>	84
II.2.6	<i>L'assemblage de la cellule</i>	84
II.2.7	<i>Les protocoles de cyclage</i>	88
II.2.8	<i>Données extraites des mesures électrochimiques</i>	91
II.3	LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	93
II.3.1	<i>L'analyse chimique</i>	93
II.3.2	<i>L'analyse thermogravimétrique</i>	95
II.3.3	<i>L'analyse élémentaire en oxygène</i>	96
II.3.4	<i>L'analyse granulométrique</i>	96
II.3.5	<i>L'analyse BET</i>	97
II.3.6	<i>La diffraction des rayons X</i>	99
II.3.7	<i>La spectroscopie Raman</i>	106
II.3.8	<i>La microscopie électronique à balayage</i>	109
II.3.9	<i>La microscopie électronique en transmission</i>	117
II.3.10	<i>La dilatométrie operando</i>	118
II.3.11	<i>La microscopie optique operando</i>	121
II.3.12	<i>Mesures de masse et d'épaisseur des électrodes après cyclage</i>	125
II.4	REFERENCES	127
III	RÉSULTATS ET DISCUSSION	129
III.1	ÉTUDE DES SCORIES DE SILICIUM AVANT ET APRES BROYAGE DE 20 H	129
III.1.1	<i>Caractérisation de la poudre</i>	129
III.1.2	<i>Caractérisation de l'électrode avant cyclage</i>	142
III.1.3	<i>Performances électrochimiques</i>	146
III.1.4	<i>Évolution microstructurale et morphologique de l'électrode au cours du cyclage</i>	157
III.1.5	<i>Conclusion sur l'étude des scories de Si broyé 20 h</i>	181
III.2	INFLUENCE DE LA DUREE DE BROYAGE.....	182
III.2.1	<i>Microstructure</i>	182
III.2.2	<i>Morphologie</i>	185
III.2.3	<i>Performances électrochimiques</i>	188
III.2.4	<i>Observations post-mortem</i>	194
III.2.5	<i>Conclusion sur l'influence de la durée de broyage</i>	195
III.3	ÉTUDE DE COMPOSITES A BASE DE Si, SiC ET GR	196
III.3.1	<i>Étude comparée des composites $Si_{20h} + SiC$, $(Si + SiC)_{20h}$ et $(Si + Gr)_{20h}$</i>	196
III.3.2	<i>Étude de composites $(Si + SiC)_{20h}$ avec différents ratios Si/SiC</i>	203
III.3.3	<i>Étude de composites $Si_{20h} + Gr$ avec différents ratios Si/Gr</i>	211
III.3.4	<i>Conclusion sur les composites</i>	214

III.4 REFERENCES	215
IV CONCLUSION.....	221
V ANNEXE.....	223

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1: DENSITÉS D'ÉNERGIE VOLUMIQUE ET MASSIQUE DES PRINCIPALES TECHNOLOGIES DE BATTERIES RECHARGEABLES [1].....	3
FIGURE I.2 : CHRONOLOGIE DES PRINCIPALES AVANCEES RELATIVES AUX BATTERIES LI-ION [10].....	5
FIGURE I.3: ÉVOLUTION DU MARCHÉ DES BATTERIES LITHIUM-ION DANS LE MONDE ENTRE 2015 ET 2024 [11]. ...	6
FIGURE I.4: TAILLE DU MARCHÉ DES BATTERIES LITHIUM-ION (EN MILLIONS DE USD) PAR SECTEUR EN 2016 ET 2024 [11].	6
FIGURE I.5: ÉVOLUTION ET PROJECTION DE LA DEMANDE ANNUELLE DE VE DANS LE MONDE [11].	6
FIGURE I.6: (A) ÉVOLUTION ENTRE 2012 ET 2024 DE LA RÉPARTITION DES COÛTS DES ENTRE LES MATÉRIAUX ET LA FABRICATION; (B) COUT ACTUEL DES BATTERIES LI-ION EN FONCTION DE LEUR CHIMIE, LIEU DE PRODUCTION ET BASE DE COÛT (COÛT DE REVIENT, COÛT MARGINAL ET PRIX RÉEL); (C) RÉPARTITION DU COUT DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE FABRICATION D'UNE BATTERIE LI-ION [12-13].	8
FIGURE I.7: SCHÉMA D'UNE BATTERIE LI-ION EN DÉCHARGE [15].	10
FIGURE I.8: SENS DE CIRCULATION DES IONS Li^+ ET DES ÉLECTRONS LORS DE LA (A) DÉCHARGE ET DE LA (B) CHARGE D'UNE BATTERIE LI-ION [16].	11
FIGURE I.9: SCHÉMATISATION DE LA QUANTITÉ D'ÉNERGIE STOCKÉE DANS UNE BATTERIE LI-ION.	12
FIGURE I.10: (A) STRUCTURE DE TYPE LAMELLAIRE (EXEMPLE ICI AVEC $LiCoO_2$), (B) STRUCTURE DE TYPE SPINELLE (EXEMPLE ICI AVEC $LiMn_2O_4$) ET (C) STRUCTURE DE TYPE OLIVINE (EXEMPLE ICI AVEC LE $LiFePO_4$). 12	
FIGURE I.11: ÉVOLUTION DU MARCHÉ DES DIFFÉRENTS TYPES DE CATHODES POUR BATTERIES LI-ION ENTRE 2019 ET 2023.....	14
FIGURE I.12: LES DIFFERENTES ETAPES DE LITHIATION DU GRAPHITE [10].....	16
FIGURE I.13: CAPACITES VOLUMIQUES (A GAUCHE) ET MASSIQUES (A DROITE) DE DIFFERENTS MATERIAUX D'ANODE [27].....	18
FIGURE I.14: SCHEMATISATION DE LA COUCHE SEI FORMEE AUTOUR DE PARTICULES DE GRAPHITE [34B].....	22
FIGURE I.15: ÉVOLUTION DE LA DENSITE D'ENERGIE GRAVIMETRIQUE ET VOLUMETRIQUE D'UNE CELLULE LI-ION EN FONCTION DU RATIO SILICIUM/GRAPHITE DE L'ANODE [39].....	23
FIGURE I.16: DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME Si-Li [43].....	24
FIGURE I.17: (A) COURBES DE CHARGE/DECHARGE D'UNE ELECTRODE DE Si [27] ET (B) DIAGRAMME SCHEMATISANT SON MECANISME DE LITHIATION/DELITHIATION [42].	24
FIGURE I.18: SCHEMA DES DIFFERENTS PROCESSUS DE DEGRADATION DES ELECTRODES DE Si [45].....	26

FIGURE I.19: IMAGE STEM ET CARTOGRAPHIES EDS (Si, O, F) D'UNE PARTICULE DE SILICIUM APRES 60 CYCLES [48].	27
FIGURE I.20: SCHEMA ILLUSTRANT LA RUPTURE DE LA SEI A LA SURFACE D'UNE PARTICULE DE Si [52].	28
FIGURE I.21: IMAGE MEB DE LA SURFACE D'UNE ELECTRODE DE Si APRES 1 CYCLE [53].	28
FIGURE I.22: PREVISION (A) DE LA TAILLE DU MARCHE ET (B) DES DOMAINES D'APPLICATION DES ANODES DE Si POUR LA PERIODE 2023-2032 [54].	29
FIGURE I.23: ÉVOLUTION DU NOMBRE DE PUBLICATIONS PORTANT SUR LES ANODES À BASE DE Si POUR BATTERIES LI-ION DEPUIS 1995. LA RECHERCHE EST FAITE À L'AIDE DE LA BASE DE DONNÉES DE SCOPUS POUR LES MOTS-CLÉS "LI-ION BATTERIES" ET "Si ANODE" [55].	30
FIGURE I.24: SCHEMATISATION DES PRINCIPALES STRATEGIES D'OPTIMISATION DES MATERIAUX ACTIFS A BASE DE Si [58].	31
FIGURE I.25: EXEMPLES DE MATERIAUX MICROPOREUX A BASE DE Si AUTO-ASSEMBLES A L'ECHELLE NANOMETRIQUE [67].	32
FIGURE I.26: (A) CAPACITE SPECIFIQUE ET (B) RETENTION DE CAPACITE (NORMALISEE AU 2^E CYCLE) EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES D'ELECTRODES A BASE DE DIFFERENTS COMPOSITES Si-TiN [114].	34
FIGURE I.27: DIFFERENTS CONCEPTS DE LIANTS POUR LES ANODES DE Si [46].	35
FIGURE I.28: (A) STRUCTURE CHIMIQUE ET ILLUSTRATION DE L'INTERACTION ENTRE LA NACMC, LE BORATE DE SODIUM (SB) ET LES NANOPARTICULES DE Si. (B) CAPACITE SPECIFIQUE ET EFFICACITE COULOMBIQUE DU LIANT NACMC-SB ET DU NACMC EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES. (C) REPRESENTATION SCHÉMATIQUE DES CONFIGURATIONS Si/NACMC-SB AU COURS DU PROCESSUS DE LITHIATION/DÉLITHIATION [133].	36
FIGURE I.29: REACTIONS DE DECOMPOSITION PROPOSEES POUR UN ELECTROLYTE A BASE DE CARBONATE D'ETHYLENE CONTENANT UN ADDITIF FEC [144].	38
FIGURE I.30: LES DIFFERENTS AXES DE RECHERCHE DE L'EQUIPE ROUE DANS LE DOMAINE DES ANODES DE Si. 39	
FIGURE I.31: CAPACITÉS DE DÉCHARGE ET EFFICACITÉ COULOMBIQUE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES D'ÉLECTRODES À BASE DE Si MICROMÉTRIQUE BROYÉ OU NANOMÉTRIQUE POUR (A) DES DÉCHARGES COMPLÈTES ET (B) DES DÉCHARGES LIMITÉES À 1200 MAH/G DE Si [150].	41
FIGURE I.32: SCHEMATISATION DE LA RETICULATION DU LIANT CMC AVEC LES IONS Zn²⁺ ET COMPARAISON DE LA TENUE AU CYCLAGE D'UNE ANODE DE Si AVEC ET SANS L'AGENT RETICULANT Zn²⁺ [156].	43
FIGURE I.33: COMPARAISON DE LA TENUE AU CYCLAGE D'UNE ÉLECTRODE DE Si ENDUITE SUR UN COLLECTEUR DE COURANT DE Cu STANDARD ET SUR UN COLLECTEUR PRÉALABLEMENT RUGOSIFIÉ (À GAUCHE). IMAGE MEB DU COLLECTEUR DE COURANT AVANT ET APRÈS TEXTURATION (À DROITE) [161].	45

FIGURE I.34: (A) SCHÉMA DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET COURBE DE DÉCHARGE/CHARGE MONTRANT LES ÉTAPES OÙ L'ÉLECTRODE A ÉTÉ OBSERVÉE PAR TRX; (B) COUPES 2D (X,Y) DE L'INTERFACE ÉLECTRODE/CU PENDANT LE CYCLE ÉLECTROCHIMIQUE POUR L'ÉLECTRODE STANDARD (TAILLE DU PIXEL: 200 NM); (C) RENDU 3D DE LA FISSURATION PENDANT LA DÉLITHIATION DE L'ÉLECTRODE STANDARD ET DE L'ÉLECTRODE MATURÉE [165].	47
FIGURE I.35: (A) REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE L'INITIATION ET DE LA PROPAGATION DES FISSURES DANS LE SI (À GAUCHE) ET DE LEUR SUPPRESSION EN PRÉSENCE DE SiC (À DROITE). (B) PROPAGATION DES FISSURES À PARTIR DES BORDS DU MICROINDENTEUR POUR LE Si, (C) ABSENCE DE FISSURATION DANS LE COMPOSITE Si-SiC DANS LES MÊMES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE MICRO-INDENTATION; (D) RÉTENTION DE CAPACITÉ D'UNE CELLULE COMPLÈTE Si-SiC/LCO CYCLÉE À C/2 [178].	51
FIGURE I.36: PROFIL CALCULÉ DU POTENTIEL D'INTERCALATION DES IONS LITHIUM DANS LA STRUCTURE $Li_x(SiC)_6$ [197].	52
FIGURE I.37: (A) REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE BATTERIE LI-ION AVEC ANODE DE B-SiC. LE B-SiC AVEC UNE COUCHE D'OXYDE NATIF (SiO_x) A UNE CINÉTIQUE DE DIFFUSION DES IONS Li^+ TRÈS LIMITÉE, CE QUI SE TRADUIT PAR UNE PERFORMANCE INFÉRIEURE DE LA BATTERIE (~ 79 MAH/G). L'ÉLIMINATION DE LA COUCHE DE SiO_x FAVORISE AINSI LA CINÉTIQUE DE DIFFUSION DES IONS Li^+ EN LA MULTIPLIANT PAR 5. CETTE AMÉLIORATION CONTINUE LORSQUE LA SURFACE DU SiC EST MODIFIÉE PAR DU CARBONE DOPÉ À L'AZOTE, ENTRAINANT UNE AUGMENTATION D'UN ORDRE DE GRANDEUR DE LA CAPACITÉ SPÉCIFIQUE RÉVERSIBLE (~ 930 MAH/G) AINSI QU'UNE MULTIPLICATION PAR 35 DE LA CINÉTIQUE DE DIFFUSION DES IONS Li^+ . (B) PERFORMANCES EN CYCLAGE DES ANODES $SiCA@C$ (A= ACID-WASHED) ET $SiC@C$ À 0,1 A/G [198].	53
FIGURE I.38: VUE SCHÉMATIQUE EN COUPE VERTICALE DE L'APPAREIL DE RÉDUCTION DE LA SILICE EN SILICIUM PAR ARC SOUS VIDE SELON LE PROCÉDÉ PUREVAP [199].	55
FIGURE II.1: PHOTOS (A) DU BROYEUR VIBRATOIRE SPEX 8000M ET (B) DU CREUSET ET DES BILLES EN ACIER INOXYDABLE.	76
FIGURE II.2: IMAGE MEB EN MODE ÉLECTRON SECONDAIRE DE L'ADDITIF CONDUCTEUR GNP.	77
FIGURE II.3: FORMULE CHIMIQUE DE LA CMC.	78
FIGURE II.4: (A) MÉLANGEUR PLANÉTAIRE FRITSCH; (B) CREUSET ET BILLES UTILISÉS POUR LE MÉLANGEAGE DE L'ENCRE.	80
FIGURE II.5: (A) SCHÉMA DU LAMINAGE UTILISÉ POUR CALANDRER NOS ÉLECTRODES; (B) PHOTO DU LAMINOIR UTILISÉ.	82
FIGURE II.6: (A) SCHÉMA DE LA CELLULE « SWAGELOK »; (B) PHOTO DES PIÈCES UTILISÉES POUR L'ASSEMBLAGE D'UNE CELLULE « SWAGELOK ».	85
FIGURE II.7: SCHÉMA DE LA FORMATION DE DENDRITES DE LITHIUM DANS UNE CELLULE SWAGELOK.	87

FIGURE II.8: SCHÉMA EN MODÈLE ÉCLATÉ D'UNE CELLULE BOUTON.	87
FIGURE II.9: SCHÉMA DÉCRIVANT LE PRINCIPE DE LA MESURE DE LA GRANULOMÉTRIE LASER.	97
FIGURE II.10: EXEMPLE D'ISOTHERME D'ADSORPTION AVEC INDICATION DE LA GAMME DE PRESSION DANS LAQUELLE L'ÉQUATION BET PEUT ÊTRE APPLIQUÉE.	98
FIGURE II.11: (A) TUBE À RAYONS X: SCHÉMA ET PHOTO DU TUBE; (B) SCHÉMA DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X SUR UNE FAMILLE DE PLANS RÉTICULAIRES; (C) PHOTO DU DIFFRACTOMÈTRE RX UTILISÉ.	101
FIGURE II.12: ÉVOLUTION DE LA CONTRIBUTION INSTRUMENTALE EN FONCTION DE L'ANGLE DE DIFFRACTION SUR LE XRD BRUKER D8 ADVANCE UTILISÉ DURANT LA THÈSE	102
FIGURE II.13: EXEMPLE DE DÉCONVOLUTION RX RÉALISÉES PAR M. ZHAO ET AL. SUR DU SILICIUM BROYÉ 12 H [12].	106
FIGURE II.14: (A) DESCRIPTION DES DIFFÉRENTS MODES DE DIFFUSION, SEULE LA DIFFUSION RAMAN STOCKES ET ANTI-STOCKES PERMETTENT D'OBTENIR L'EFFET RAMAN, (B) SPECTRE DE RAIES OBTENUES POUR LES DIFFÉRENTS MODES DE DIFFUSION. DANS LE SPECTRE DE RAIES OBTENUES, L'INTENSITE DU SIGNAL EST ETUDIÉE EN FONCTION DU DECALAGE RAMAN EXPRIME EN NOMBRE D'ONDE SELON LA FORMULE :	107
FIGURE II.15: DÉCONVOLUTION DES PICS DU SPECTRE RAMAN DU SILICIUM BROYÉ 20 H.	108
FIGURE II.16: (A) MODÈLE ÉCLATÉ DES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DU MEB, (B) SCHÉMA DÉCRIVANT LES DIFFÉRENTS MOUVEMENTS DES ÉLECTRONS DÉFINISSANT LES DIFFÉRENTS MODES D'IMAGERIE, (C) SCHÉMA DÉCRIVANT LES DIFFÉRENTES INTERACTIONS ENTRE L'ÉCHANTILLON ET LE FAISCEAU D'ÉLECTRONS, (D) PHOTO DU MEB UTILISÉ LORS DE CETTE THÈSE.	110
FIGURE II.17: IMAGE D'ÉLECTRODES APRÈS CYCLAGE AVEC UN SÉPARATEUR CELGARD (EN HAUT) ET UN SÉPARATEUR WHATMAN (EN BAS); (B) PHOTO MEB MONTRANT LA PRÉSENCE DES FIBRES RÉSIDUELLES DU SÉPARATEUR WHATMAN À LA SURFACE D'UNE ÉLECTRODE DE SILICIUM [15].	112
FIGURE II.18: EXEMPLE DE LIGNES DE KIKUCHI DÉTECTÉS SUR UNE PARTICULE DE SiC POUR UN POLYTYPE DE: (A) A-SiC ET (B) B-SiC.	113
FIGURE II.19: (A) SCHÉMA DE LA CAVITÉ DE L'ÉLECTRODE ÉTUDIÉE PAR FIB-SEM; (B) SCHÉMA DES ÉTAPES RÉALISÉES POUR L'OBTENTION DES IMAGES SEM [16].	114
FIGURE II.20: (A) SCHÉMA DES PRINCIPAUX COMPOSANTS DU MET, (B) SCHÉMA EXPLIQUANT LA TRANSMISSION DES ÉLECTRONS AINSI QUE LE PLAN DANS LEQUEL CHAQUE MODE D'IMAGERIE FONCTIONNE.	118
FIGURE II.21: SCHÉMA DE LA CELLULE DE DILATOMÉTRIE ECD-2.	121
FIGURE II.22: (A) SCHÉMA DE LA CELLULE ECC-OPTO-STD AVEC SA CONFIGURATION USUELLE (I.E. AVEC L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL AU SOMMET); (B) SCHÉMA DE LA NOUVELLE CONFIGURATION AVEC L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL EN BAS DE LA CELLULE.	122

FIGURE II.23: PHOTO DE LA CELLULE DE MICROSCOPIE AVEC LA PRÉSENCE D'UNE BULLE DE GAZ OBSTRUANT LE CHAMP DE VISION, LA PHOTO EST PRISE APRÈS LA PREMIÈRE LITHIATION LORSQUE LA MESURE A ÉTÉ ARRÊTÉE.	124
FIGURE III.1: ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE SOUS O₂ DES SCORIES DE SILICIUM (A) AVANT ET (B) APRÈS BROYAGE.	131
FIGURE III.2: DIFFRACTOGRAMMES RX DE LA POUDRE DE SCORIES DE Si AVANT ET APRÈS BROYAGE DE 20 H.	132
FIGURE III.3: DIFFRACTOGRAMMES RX APRÈS DIFFÉRENTS TEMPS DE BROYAGE (DE 0 À 40 H) D'UN MÉLANGE DE POUDRE DE Si ET DE C AVEC UN RATIO MASSIQUE DE 1:1.	133
FIGURE III.4: AFFINEMENT RIETVELD DES DIFFRACTOGRAMMES RX DE LA POUDRE DE SCORIE DE Si AVANT (A) ET APRÈS BROYAGE (B).	134
FIGURE III.5: DÉCONVOLUTION DU DIFFRACTOGRAMME RX (A) DES SCORIES DE Si ET (B) DU Si BROYÉS 20 H.	137
FIGURE III.6: SPECTRE RAMAN DE LA POUDRE DE SCORIE DE Si AVANT BROYAGE.	138
FIGURE III.7: IMAGES MET D'UNE ZONE RICHE EN SiC (A) ET EN Si (B) AVEC CLICHÉ DE DIFFRACTION INCLUS EN HAUT À DROITE. IMAGE MET-ADF COMPILÉE DE 4 IMAGES ASSOCIÉES À DIFFÉRENTES ONDES DIFFRACTANTES (C). IMAGES MET D'UNE ZONE Si/SiC AVEC ZOOM SUR LES PLANS ATOMIQUES D'UNE ZONE RICHE EN SiC (E) ET D'UNE ZONE RICHE EN Si (F-G).	139
FIGURE III.8: COURBES DE DISTRIBUTION DU DIAMÈTRE DES PARTICULES DE LA POUDRE DE SCORIES DE Si À L'ÉTAT INITIAL (COURBE A), APRÈS BROYAGE AU SPEX PENDANT 20 H (COURBE B), APRÈS DÉSAGGLOMÉRATION SUBSÉQUENTE À L'AIDE D'UN MÉLANGEUR FRITSCH PENDANT 1 H (COURBE C), SUIVIE D'UN TRAITEMENT AUX ULTRASONS PENDANT 30 MIN (COURBE D).	141
FIGURE III.9: IMAGES MEB EN MODE ÉLECTRONS SECONDAIRES ET CARTOGRAPHIES EDX POUR LES ÉLÉMENTS Si (CYAN) ET C (ROUGE) DE LA POUDRE DE SCORIES DE SILICIUM (A) AVANT BROYAGE ET (B) APRÈS 20 H DE BROYAGE.	142
FIGURE III.10: IMAGES BIB-SEM (MODE BSE) TRANSVERSALES DE L'ELECTRODE A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS.	144
FIGURE III.11: (A) IMAGE BIB-SEM (MODE BSE) EN COUPE TRANSVERSALE DE L'ELECTRODE ET (B) SEGMENTATION DE L'IMAGE AVEC LES FEUILLETS DE GRAPHENE GNP EN JAUNE ET LE LIANT CMC EN BLEU.	144
FIGURE III.12: IMAGES BIB-SEM (MODE BSE) ET CARTOGRAPHIE EDX CORRESPONDANTES POUR LES ELEMENTS C (ROUGE) ET Si (CYAN) DE L'ELECTRODE. DES IMAGES, A PLUS FORT GROSSISSEMENT, CENTREES SUR QUELQUES PARTICULES DE SCORIES DE Si SONT MONTREES A DROITE.	146
FIGURE III.13: (A) IMAGE BIB-SEM (MODE BSE) FOCALISEE SUR UNE PARTICULE DE SCORIE DE Si ET (B) SA CARTOGRAPHIE EBSD CORRESPONDANTE.	146

FIGURE III.14: (A) ÉVOLUTION DE LA CAPACITE SPECIFIQUE DE DECHARGE ET DE L'EFFICACITE COULOMBIQUE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES; (B) COURBES DE POTENTIEL DE DECHARGE-CHARGE ET (C) COURBES dQ/dV CORRESPONDANTES AUX 1 ^{ER} , 10 ^{EME} , 50 ^{EME} ET 200 ^{EME} CYCLES D'UNE ELECTRODE DE SCORIE DE Si BROYEE 20 H (2 MG DE SCORIES DE Si /CM ²).	147
FIGURE III.15: COURBES dQ/dV FOCALISEE SUR LA DELITHIATION (CHARGE) D'UNE ELECTRODE (2 MG DE SCORIES DE Si /CM ²) CYCLEE A UNE DENSITE DE COURANT DE 18 MA/G (COURBE BLEUE) ET SUITE A UN POTENTIEL DE DECHARGE MAINTENU A 5 mV PENDANT 24 H (COURBE ROUGE).....	149
FIGURE III.16: COURBES dQ/dV D'UNE ELECTRODE DE Si BROYE 20 H (2 MG DE Si /CM ²) CYCLEE A UNE DENSITE DE COURANT DE 400 MA/G DE Si.	150
FIGURE III.17: CAPACITE IRREVERSIBLE (A) PAR CYCLE ET (B) CUMULEE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES D'UNE ELECTRODE DE SCORIE DE Si BROYE 20 H (2 MG DE SCORIES DE Si /CM ²).	151
FIGURE III.18: ÉVOLUTION DES CAPACITES IRREVERSIBLES RELATIVES ASSOCIEES A LA SEI (CIR _{SEI}) ET AUX DECONNEXIONS (CIR _{DECONNEXIONS}) EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES.	152
FIGURE III.19: ÉVOLUTION DE LA CAPACITE DE DECHARGE DE L'ELECTRODE (MASSE SURFACIQUE DE 1 MG DE SCORIES DE Si/CM ²) EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT DE CHARGE/DECHARGE ALLANT DE 0,18 A 7,2 A/G DE SCORIES DE Si BROYEE.....	153
FIGURE III.20: ÉVOLUTION DE LA CAPACITE SURFACIQUE DE DECHARGE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES POUR DIFFERENTES MASSES SURFACIQUES D'ELECTRODE (DE 1 A 5 MG DE SCORIES DE Si /CM ²).	154
FIGURE III.21: COMPARAISON DE LA RETENTION DE CAPACITE D'UNE ELECTRODE (2 MG DE SCORIES DE Si /CM ²) NON-CALANDREE, CALANDREE ET CALANDREE-MATUREE.....	155
FIGURE III.22: (A) COURBES DE CHARGE/DECHARGE (CYCLES 1 ET 2) EN DEMI-CELLULE DE L'ELECTRODE DE SCORIES DE Si CALANDREE-MATUREE (2,44 MG SCORIE DE Si /CM ²); (B) COURBES DE CHARGE/DECHARGE (CYCLES 1 ET 2) EN DEMI-CELLULE DE L'ELECTRODE NCA D'UNE CAPACITE NOMINALE DE 3,5 MAH/CM ² ; (C) COURBES DE CHARGE/DECHARGE (CYCLES 1, 2, 5 ET 50) D'UNE CELLULE COMPLETE CONSTITUEE D'UNE ELECTRODE NEGATIVE DE SCORIE DE Si CALANDREE-MATUREE ET D'UNE ELECTRODE POSITIVE NCA AVEC UN RATIO N/P DE 1,1; (D) ÉVOLUTION AVEC LE CYCLAGE DE LA CAPACITE SURFACIQUE ET DE L'EFFICACITE COULOMBIQUE DE LA CELLULE COMPLETE.....	156
FIGURE III.23: DIFFRACTOGRAMME WAXS (A) DE L'ELECTRODE DE SCORIES DE Si BROYEE 20 H AVANT ET APRES 1, 10 ET 50 CYCLES; (B) DE L'ELECTRODE DE Si BROYEE 20 H A L'ETAT INITIAL ET APRES 10 ET 50 CYCLES. ...	158
FIGURE III.24: (A) COURBE DILATOMÉTRIQUE AU COURS DES PREMIERS 10 CYCLES D'UNE ÉLECTRODE DE SCORIES DE Si BROYÉE 20 H (2 MG/CM ²); (B) CAPACITÉS DE DÉCHARGE ET DE DÉCHARGE CORRESPONDANTES. LA DENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE EST DE 90 MA/G DE SCORIE DE Si AU PREMIER CYCLE, 180 MA/G POUR LES 5 CYCLES SUIVANTS PUIS 360 MA/G POUR LES 4 DERNIERS CYCLES.	160

FIGURE III.25: (A) VIDÉO ET (B) IMAGES DE LA SURFACE D'UNE ÉLECTRODE DE SCORIE DE Si ENREGISTRÉES DURANT LES DEUX PREMIERS CYCLES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE OPERANDO.....	162
FIGURE III.26: IMAGES DE LA SURFACE D'UNE ÉLECTRODE DE Si ENREGISTRÉES DURANT LES DEUX PREMIERS CYCLES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE OPERANDO [28].....	162
FIGURE III.27: VARIATION RELATIVE DE LA MASSE ET DE L'ÉPAISSEUR DES ÉLECTRODES: (A) DE SCORIES DE Si (1 MG/CM²) ET (B) DE Si (2 MG/CM²) EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES; (C) VARIATION RELATIVE DE L'ÉPAISSEUR ET DE LA MASSE APRÈS 200 CYCLES D'ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si SELON LEUR MASSE SURFACIQUE INITIALE.	164
FIGURE III.28: IMAGES BIB-SEM TRANSVERSALES D'ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si (2 MG/CM²) APRÈS DIFFÉRENTES DURÉES DE CYCLAGE SOIT DE GAUCHE À DROITE: AVANT CYCLAGE, APRÈS 1 CYCLE, APRÈS 10 CYCLES ET APRÈS 200 CYCLES, OBSERVÉES: (A) À L'ÉCHELLE DE L'ÉLECTRODE, (B) AU NIVEAU DE L'INTERFACE AVEC LE COLLECTEUR DE COURANT, (C) À L'ÉCHELLE D'UNE PARTICULE DE SCORIE DE Si.....	167
FIGURE III.29: (A) IMAGES BIB-SEM TRANSVERSALES D'ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si APRÈS DIFFÉRENT TEMPS DE CYCLAGE AVEC DE GAUCHE À DROITE: AVANT CYCLAGE, APRÈS 1 CYCLE, APRÈS 10 CYCLES ET APRÈS 200 CYCLES; (B) SEGMENTATION DES IMAGES CORRESPONDANTES AVEC EN NOIR LA POROSITÉ, EN BLEU LE LIANT, EN GRIS CLAIR LE Si, EN GRIS FONCÉ LE SiC, EN JAUNE L'ADDITIF CONDUCTEUR ET EN VERT LA SEI+LIANT.....	168
FIGURE III.30: (A) IMAGE BIB-SEM TRANSVERSALE D'UNE ÉLECTRODE DE SCORIES DE Si APRÈS 200 CYCLES; (B) SEGMENTATION DE L'IMAGE AVEC EN NOIR LA POROSITÉ, EN GRIS CLAIR LE Si, EN GRIS FONCÉ LE SiC, EN JAUNE L'ADDITIF CONDUCTEUR ET EN VERT LA SEI.....	168
FIGURE III.31: (A) IMAGES SEM DE L'ÉLECTRODE DE SCORIES DE Si AVEC DE GAUCHE À DROITE: SURFACE DE L'ÉLECTRODE, AGRANDISSEMENT SUR LA MICROCAVITÉ USINÉE PAR FIB ET IMAGE TRANSVERSALE DE LA MICROCAVITÉ; IMAGES SEM TRANSVERSALES DE LA MICROCAVITÉ AVANT CYCLAGE, APRÈS LE 1^{ER} CYCLE ET APRÈS LE 10^{EME} CYCLE: (B) AU CŒUR D'ÉLECTRODE ET (C) ET AU NIVEAU DE L'INTERFACE AVEC LE COLLECTEUR DE COURANT.	171
FIGURE III.32: IMAGES FIB-SEM TRANSVERSALE DE LA MICROCAVITÉ DE L'ÉLECTRODE (A) À L'ÉTAT INITIAL ET (B) IMAGE SEGMENTÉE CORRESPONDANTE AVEC LES CONTOURS DE SEGMENTATION EN ROUGE POUR DE LA POROSITÉ; (C) APRÈS 10 CYCLES ET (D) IMAGE SEGMENTÉE CORRESPONDANTE AVEC LES CONTOURS DE SEGMENTATION EN ROUGE DE LA COUCHE DE SEI.	171
FIGURE III.33: ILLUSTRATION DE LA SEGMENTATION D'UNE IMAGE SEM D'UNE ÉLECTRODE DE SCORIES DE Si APRÈS 200 CYCLES : (A) SEGMENTATION DES PARTICULES DE SCORIES DE Si (I.E., PHASES Si + SiC); (B) SEGMENTATION DE LA SEI MÉLÉE AUX PARTICULES DE SCORIES DE Si (SEI_{INTRA}). LA POROSITÉ (EN NOIR) EST ENSUITE SEGMENTÉE ET LA PHASE RESTANTE CORRESPOND À LA SEI_{EXTRA}. LA SEGMENTATION COMPLÈTE (C) MONTRE LE Si EN ROUGE, LE SiC EN BLEU, LA POROSITÉ EN NOIR, LA SEI_{INTRA} EN VERT CLAIR ET LA SEI_{EXTRA} EN GRIS.	173

FIGURE III.34: (A) ÉVOLUTION DURANT LE CYCLAGE DES FRACTIONS VOLUMIQUES DES DIFFÉRENTES PHASES SEGMENTÉES. (B-D) REPRÉSENTATION 3D DES VOLUMES ANALYSÉS À L'ÉTAT INITIAL (B), AU 10 ^{ÈME} CYCLE (C) ET AU 200 ^{ÈME} CYCLE (D) AVEC UNE VUE RAPPROCHÉE DES PARTICULES DE SCORIES DE Si AVEC Si EN ROUGE ET SiC EN BLEU.....	175
FIGURE III.35: REPRÉSENTATION 3D DES DIFFÉRENTES PHASES SEGMENTÉES DANS L'ÉLECTRODE AVANT CYCLAGE, APRÈS 10 CYCLES ET APRÈS 200 CYCLES: EN BLEU FONCÉ LA PHASE SiC; EN ROUGE LA PHASE Si; EN BLEU CLAIR LES PORES ET EN VERT LES PHASES RESTANTES (I.E. GNP + SEI). VOLUME DE $5,7 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$...	176
FIGURE III.36: REPRÉSENTATION 3D DES PARTICULES DE SCORIES DE Si CONSTITUÉES DE Si (EN ROUGE) ET DE SiC (EN BLEU FONCÉ) (A) À L'ÉTAT INITIAL, (B-D) APRÈS 10 CYCLES ET (E-G) APRÈS 200 CYCLES (UNE SEGMENTATION D'UNE PARTICULE PLEINE ET D'UNE AUTRE EN COUPE TRANSVERSALE EST PRÉSENTÉE ICI). LA SEI INTRA-PARTICULES ET LA SEI EXTRA-PARTICULES EST REPRÉSENTÉE RESPECTIVEMENT EN BLEU CLAIR ET EN VERT. LA PREMIÈRE COLONNE MONTRE UNIQUEMENT LE MATÉRIAU ACTIF, LA DEUXIÈME COLONNE AJOUTE LA SEGMENTATION DE LA SEI _{INTRA} ET LA DERNIÈRE COLONNE COMPLÈTE LA SEGMENTATION EN AJOUTANT LA SEI _{EXTRA}	179
FIGURE III.37: ÉVOLUTION DE LA RUGOSITÉ DES PARTICULES DE SCORIES DE Si AVEC LE CYCLAGE.	179
FIGURE III.38: ÉVOLUTION AVEC LE CYCLAGE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE SCORIES DE Si NOTE MA POUR MATIÈRE ACTIVE (A-D), DE LA TAILLE DES PORES (E-H) ET DE L'ÉPAISSEUR DE LA SEI (I-K) PRÉSENTÉES SOUS FORME DE COURBES DE DISTRIBUTION EN % CUMULÉE ET VISUALISÉES SOUS FORME D'ÉCHELLES DE COULEUR SUR LES VUES 3D DES VOLUMES ANALYSÉS. LES ÉTAPES DE CYCLAGES ÉTUDIÉES SONT: (B ET F) L'ÉTAT INITIAL, (C, G ET J) APRES LE 10 ^{ÈME} CYCLE ET (D, H ET K) APRES LE 200 ^{ÈME} CYCLE.....	180
FIGURE III.39: (A) DIFFRACTOGRAMMES RX DE LA POUDRE DE SCORIES DE Si EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE. (B) FOCALISATION SUR LA ZONE 20-40°	183
FIGURE III.40: DÉCONVOLUTION DES COMPOSANTES A-Si ET C-Si DU PIC DRX DU Si SITUÉ À $\sim 28,5^\circ$ EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE.	184
FIGURE III.41: ÉVOLUTION (A) DU RATIO Si AMORPHE / (Si CRISTALLIN + Si AMORPHE), (B) DE LA TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES DE Si ET (C) DE LA TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES DE SiC EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE.....	185
FIGURE III.42: IMAGES MEB MONTRANT L'ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES DE SCORIES DE Si EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE.	186
FIGURE III.43: ÉVOLUTION DE LA TAILLE MÉDIANE (D_{50}) DE LA POUDRE EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE POUR LA POUDRE BROYÉE ET LA POUDRE BROYÉE PUIS DÉSAGGLOMÉRÉE AUX ULTRASON.	187
FIGURE III.44: ÉVOLUTION DU RATIO MASSIQUE Fe/Si EN FONCTION DE LA DURÉE DE BROYAGE.	187
FIGURE III.45: ÉVOLUTION DE LA CAPACITÉ SPÉCIFIQUE DE DÉCHARGE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES DES ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si BROYÉE 0, 1, 5, 10, 20 ET 40 H.....	188

FIGURE III.46: COURBES DIFFÉRENTIELLES dQ/dV AUX CYCLES 1, 2, 5, 10, 50 ET 100 DES ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si BROYÉS : (A) 0 H, (B) 1 H, (C) 5 H, (D) 10 H, (E) 20 H ET (F) 40 H.	191
FIGURE III.47: COURBES DIFFÉRENTIELLES dQ/dV DU 1^{ER} CYCLE DES DIFFÉRENTES ÉLECTRODES À BASE DE SCORIES DE Si AVEC EN BAS À GAUCHE, UN AGRANDISSEMENT DE LA ZONE DE LITHIATION ENTRE 0,3 ET 0 V ET EN HAUT À DROITE, UN AGRANDISSEMENT DE LA ZONE DE DÉLITHIATION ENTRE 0,35 ET 0,55 V.	192
FIGURE III.48: ÉVOLUTION AU COURS DU CYCLAGE DE LA RÉSISTANCE DE POLARISATION D'UNE ÉLECTRODE DE SCORIE DE Si NON-BROYÉE ET BROYÉE 40 H.	193
FIGURE III.49: (A) PERFORMANCE DES DIFFÉRENTES ÉLECTRODES EN FONCTION DE LA DENSITÉ DE COURANT; (B) NORMALISATION PAR RAPPORT À LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE MESURÉE À 0,4 A/G.	193
FIGURE III.50: IMAGES MEB APRÈS 100 CYCLES DE LA SURFACE DES ÉLECTRODES FAITES À PARTIR DE SCORIE DE Si BROYÉE (A) 0 H, (B) 1 H, (C) 5 H, (D) 10 H, (E) 20 H ET (F) 40 H.	194
FIGURE III.51: VARIATION DE MASSE ET D'ÉPAISSEUR DES ÉLECTRODES APRÈS 100 CYCLES EN FONCTION DU TEMPS DE BROYAGE.	195
FIGURE III.52: (A,C,E) DIFFRACTOGRAMMES RX DES COMPOSITES $Si_{20H} + SiC$, $(Si + SiC)_{20H}$ ET $(Si + GR)_{20H}$ ET (B,D,F) DÉCONVOLUTION DES PICS DANS LA ZONE 20-40°.	198
FIGURE III.53: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES COMPOSITES $Si_{20H} + SiC$, $(Si + SiC)_{20H}$ ET $(Si + GR)_{20H}$.	199
FIGURE III.54: IMAGES MEB (A-C) DES POUDRES ET (E-F) DES ÉLECTRODES DE (A, D) $Si_{20H} + SiC$, (B, E) $(Si + SiC)_{20H}$ ET (C, F) $(Si + GR)_{20H}$.	199
FIGURE III.55: COURBES DE DÉCHARGE/CHARGE ET COURBES dQ/dV AUX CYCLES 1, 10 ET 100 DES COMPOSITES (A,B) $Si_{20H} + SiC$, (C,D) $(Si + SiC)_{20H}$ ET (E,F) $(Si + GR)_{20H}$.	200
FIGURE III.56: COURBES dQ/dV AU 1^{ER} CYCLE DES COMPOSITES $Si_{20H} + SiC$, $(Si + SiC)_{20H}$ ET $(Si + GR)_{20H}$.	201
FIGURE III.57: ÉVOLUTION (A) DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE ET (B) DE LA RÉTENTION DE CAPACITÉ EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES DES COMPOSITES $Si_{20H} + SiC$, $(Si + SiC)_{20H}$ ET $(Si + GR)_{20H}$. VALEURS MOYENNÉES SUR 3 CELLULES PAR FORMULATION.	201
FIGURE III.58: ÉVOLUTION DE L'EFFICACITÉ COULOMBIQUE ET DE LA CAPACITÉ IRRÉVERSIBLE CUMULÉE EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES DES COMPOSITES (A) $Si_{20H} + SiC$, (B) $(Si + SiC)_{20H}$ ET (C) $(Si + GR)_{20H}$. VALEURS MOYENNÉES SUR 3 CELLULES PAR FORMULATION.	202
FIGURE III.59: IMAGES SEM DE LA SURFACE DES ÉLECTRODES $Si_{20H} + SiC$, $(Si + SiC)_{20H}$ ET $(Si + GR)_{20H}$ APRÈS 100 CYCLES.	203
FIGURE III.60: (A) DIFFRACTOGRAMMES RX DES DIFFÉRENTS COMPOSITES $(Si + SiC)_{20H}$; (B) ÉVOLUTION DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DE SiC ET Si ET (C) DU TAUX D'AMORPHISATION DU Si EN FONCTION DE LA FRACTION MASSIQUE DE SiC.	204

FIGURE III.61: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES COMPOSITES (Si + SiC)_{20H} SELON LEUR RATIO Si/SiC.	205
FIGURE III.62: IMAGE MEB EN MODE ÉLECTRONS SECONDAIRES DE LA SURFACE DES ÉLECTRODES (Si + SiC)_{20H}.	206
FIGURE III.63: POROSITÉ DES ÉLECTRODES À BASE DE (Si + SiC)_{20H} EN FONCTION DU TAUX DE SiC.	206
FIGURE III.64: ÉVOLUTION DES COURBES dQ/dV AU 1^{ER} CYCLE (A) EN LITHIATION, (B) EN DÉLITHIATION, (C) DU POTENTIEL DU SECOND PIC DE LITHIATION DU Si SITUÉ VERS 0,1 V ET (D) DE L'INTENSITÉ DU PIC DE DÉLITHIATION DU C-Li₁₅Si₄ SITUÉ VERS 0,44 V EN FONCTION DU RATIO Si/SiC. LA DENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE EST DE 180 MA/G DE Si+SiC.	208
FIGURE III.65: COURBES dQ/dV AU 1^{ER} CYCLE DU COMPOSITE Si/SiC 50/50 À UNE DENSITÉ DE COURANT DE 90 ET 180 MA/G Si+SiC.	208
FIGURE III.66: ÉVOLUTION (A) DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE DES COMPOSITES (Si + SiC)_{20H} AU COURS DU CYCLAGE, (B) DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE AU 1^{ER}, 100^E ET 200^E CYCLE EN FONCTION DE LA TENEUR EN Si ET DE (C) DE LEUR RÉTENTION DE CAPACITÉ ENTRE LES CYCLES 6 ET 200.	209
FIGURE III.67: ÉVOLUTION DU GAIN DE MASSE ET D'ÉPAISSEUR APRÈS 200 CYCLES DES ÉLECTRODES (Si + SiC)_{20H} EN FONCTION DE LA FRACTION MASSIQUE DE SiC.	210
FIGURE III.68: IMAGES MEB À DIFFÉRENTS GROSSISSEMENTS DE LA SURFACE DES ÉLECTRODES CYCLÉES 200 FOIS AVEC UN RATIO Si/SiC DE 0/100 (IMAGES DU HAUT) ET DE 20/80 (IMAGES DU BAS).	211
FIGURE III.69: ÉVOLUTION DES COURBES dQ/dV AU 1^{ER} CYCLE (A) EN LITHIATION, (B) EN DÉLITHIATION, (C) DU POTENTIEL DU SECOND PIC DE LITHIATION DU Si SITUÉ VERS 0,1 V ET (D) DE L'INTENSITÉ DU PIC DE DÉLITHIATION DU C-Li₁₅Si₄ SITUÉ VERS 0,45 V EN FONCTION DU RATIO Si/Gr. LA DENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE EST DE 180 MA/G DE Si+Gr.	212
FIGURE III.70: ÉVOLUTION (A) DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE DES COMPOSITES Si_{20H} + Gr AU COURS DU CYCLAGE, (B) DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE AU 1^{ER} ET 100^E CYCLE EN FONCTION DE LA TENEUR EN Si ET DE (C) DE LEUR RÉTENTION DE CAPACITÉ ENTRE LES CYCLES 6 ET 200.	213
FIGURE III.71: (A,C) COURBES DE CHARGE/DÉCHARGE ET (B,D) LEURS DÉRIVÉES dQ/dV AUX CYCLES 1, 10 ET 100 ET (E) ÉVOLUTION DE LA CAPACITÉ DE DÉCHARGE AU COURS DU CYCLAGE DES COMPOSITES Si_{20H} + Gr AVEC RATIO Si/Gr 20/80 ET (Si + SiC)_{20H} AVEC UN RATIO Si/SiC 20/80.	214

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1: LISTE DES MATÉRIAUX DE CATHODE AYANT ATTEINT LE STADE DE LA COMMERCIALISATION [17A-17B].....	13
TABLEAU I.2: PRINCIPAUX AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MATÉRIAUX DE CATHODE AYANT ATTEINT LE STADE DE LA COMMERCIALISATION [18].....	13
TABLEAU I.3: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SELS DE LI COURAMMENT UTILISES DANS LES BATTERIES LI-ION [15].....	19
TABLEAU I.4: LISTE DES PRINCIPAUX SOLVANTS ORGANIQUES UTILISÉS DANS LES ÉLECTROLYTES DE BATTERIE LI-ION [15,29,30].....	20
TABLEAU II.1: COMPOSITION DES ENCREs ET DES ÉLECTRODES.....	79
TABLEAU II.2: DENSITÉ THÉORIQUE DES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DES ÉLECTRODES.....	83
TABLEAU III.1: COMPOSITION DE LA POUDRE DE SCORIES DE Si AVANT ET APRES 20 H DE BROyAGE.....	131
TABLEAU III.2: TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES ET DU TAUX DE MICRO-CONTRAINTES DES PHASES Si ET SiC AVANT ET APRES BROyAGE CALCULES EN UTILISANT LE MODELE DE HALL-WAGNER ET UNE DECONVOLUTION DES PICS SELON UN AFFINEMENT DE VOIGT.....	134
TABLEAU III.3: TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES ET DU TAUX DE MICRO-CONTRAINTES DES PHASES Si, 6H-SiC, 3C-SiC ET 2H-C AVANT ET APRES UN BROyAGE DE 20 H DÉTERMINÉS À PARTIR DES AFFINEMENTS RIETVELD.....	135
TABLEAU III.4: DV₁₀, DV₅₀ ET DV₉₀ EXTRAITES DES ANALYSES PSD.....	140
TABLEAU III.5: PRINCIPALES DONNÉES QUANTITATIVES EXTRAITES DES IMAGES FIB-SEM PRÉSENTÉES EN FIGS. III.31-32.....	173
TABLEAU III.6: VALEURS DES FRACTIONS VOLUMIQUES DES DIFFÉRENTES PHASES EXTRAITES DES ANALYSES 3D-FIB/SEM.....	174
TABLEAU III.7: RÉSUMÉ DES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES DES ÉLECTRODES DE SCORIES DE Si SELON LA DURÉE DE BROyAGE.....	188
TABLEAU III.8: COMPOSITION INITIALE ET FINALE DES COMPOSITES ÉTUDIÉS.....	196
TABLEAU III.9: TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES DE SiC ET DE Si ET DU TAUX D'AMORPHISATION DU Si DANS LES COMPOSITES Si_{20H} + SiC, (Si + SiC)_{20H} ET (Si + GR)_{20H}.....	197
TABLEAU III.10: GAIN DE MASSE ET D'ÉPAISSEUR DES ÉLECTRODES Si_{20H} + SiC, (Si + SiC)_{20H} ET (Si + GR)_{20H} APRES 100 CYCLES. VALEURS MOYENNÉES SUR 3 CELLULES PAR FORMULATION.....	202
TABLEAU III.11: D₁₀, D₅₀ ET D₉₀ DES COMPOSITES (Si + SiC)_{20H} SELON LEUR RATIO Si/SiC.....	205

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION I.1: RÉACTION À L'ÉLECTRODE NÉGATIVE EN DÉCHARGE.	11
ÉQUATION I.2: RÉACTION À L'ÉLECTRODE POSITIVE EN DÉCHARGE.	11
ÉQUATION I.3: RÉACTION À L'ÉLECTRODE NÉGATIVE EN CHARGE.	11
ÉQUATION I.4: RÉACTION À L'ÉLECTRODE POSITIVE EN CHARGE.	11
ÉQUATION I.5: RÉACTION D'ALLIAGE.	14
ÉQUATION I.6: REACTION DE CONVERSION.	15
ÉQUATION I.7: RÉACTION DES MATÉRIAUX DE CONVERSION AVEC LE LITHIUM - ÉTAPE 1/2.	17
ÉQUATION I.8: RÉACTION DES MATÉRIAUX DE CONVERSION AVEC LE LITHIUM - ÉTAPE 2/2.	17
ÉQUATION I.9: RÉACTION DE RÉDUCTION CARBOTHERMIQUE DE LA SILICE EN SILICIUM.	56
ÉQUATION I.10: RÉACTION DE TRANSFORMATION DES IMPURETÉS EN SELS MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DE CHLORE.	57
ÉQUATION II.1: CALCUL DE LA POROSITE.	82
ÉQUATION II.2: CALCUL DE LA DENSITE EXPERIMENTALE.	82
ÉQUATION II.3: CALCUL DE LA DENSITE THEORIQUE.	82
ÉQUATION II.4: CALCUL DE LA HAUTEUR ENTRE LES ROULEAUX.	83
ÉQUATION II.5: RELATION ENTRE LA POROSITE ET L'ÉPAISSEUR.	83
ÉQUATION II.6: CALCUL DE LA POROSITE APRES CALANDRAGE.	83
ÉQUATION II.7: CALCUL DU RATIO N/P.	88
ÉQUATION II.8: CALCUL DU GRAMMAGE.	89
ÉQUATION II.9: CALCUL DE LA MASSE DE MATERIAU ACTIF.	89
ÉQUATION II.10: CALCUL DE LA CAPACITE THEORIQUE DE L'ELECTRODE.	89
ÉQUATION II.11: CALCUL DE L'INTENSITÉ DU COURANT IMPOSE.	89
ÉQUATION II.12: EXEMPLE DE CALCUL DE LA MASSE DE MATERIAU ACTIF - 1/3.	89
ÉQUATION II.13: EXEMPLE DE CALCUL DE LA CAPACITE THEORIQUE DE L'ELECTRODE - 2/3.	89
ÉQUATION II.14: EXEMPLE DE CALCUL DE L'INTENSITE DU COURANT IMPOSE - 3/3.	90
ÉQUATION II.15: CALCUL DE LA CAPACITE SPECIFIQUE.	91
ÉQUATION II.16: CALCUL DE LA CAPACITE SURFACIQUE.	91

ÉQUATION II.17: CALCUL DE L'EFFICACITE COULOMBIQUE	91
ÉQUATION II.18: CALCUL DE LA CAPACITE SPECIFIQUE IRREVERSIBLE.....	91
ÉQUATION II.19: CALCUL DE LA CAPACITE SPECIFIQUE IRREVERSIBLE CUMULEE	92
ÉQUATION II.20: CALCUL DE LA CAPACITE IRREVERSIBLE RELATIVE DUE A LA DECONNEXION DES PARTICULES .	92
ÉQUATION II.21: CALCUL DE LA CAPACITE IRREVERSIBLE RELATIVE DUE A LA SEI.....	92
ÉQUATION II.22: CALCUL DE LA POLARISATION DE L'ELECTRODE.....	92
ÉQUATION II.23: CALCUL DE LA RESISTANCE DE POLARISATION DE L'ELECTRODE.....	93
ÉQUATION II.24: ÉQUATION DE L'ÉLIMINATION DU CARBONE	93
ÉQUATION II.25: ÉQUATION D'OXYDATION DU SILICIUM PAR L'ACIDE NITRIQUE	94
ÉQUATION II.26: ÉQUATION DE RÉACTION DE LA SILICE AVEC L'ACIDE FLUORHYDRIQUE HF.....	94
ÉQUATION II.27: ÉQUATION TOTALE DE L'ÉLIMINATION DU SILICIUM	95
ÉQUATION II.28: ÉQUATION BET	98
ÉQUATION II.29: CALCUL DES COEFFICIENTS A ET B DE L'ÉQUATION BET.....	99
ÉQUATION II.30: CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE.....	99
ÉQUATION II.31: LOI DE BRAGG.....	100
ÉQUATION II.32: CALCUL DE LA TAILLE DES CRISTALLITES.....	102
ÉQUATION II.33: CALCUL DE B SELON UN PROFIL DE GAUSS	103
ÉQUATION II.34: CALCUL DE B SELON UN PROFIL DE LORENTZ.....	103
ÉQUATION II.35: CALCUL DE B SELON UN PROFIL DE VOIGT	103
ÉQUATION II.36: ÉQUATION DE HALL-WAGNER	103
ÉQUATION II.37: CALCUL DE LA TAILLE DES CRISTALLITES SELON LE MODELE DE HALL-WAGNER	104
ÉQUATION II.38: CALCUL DU TAUX DE MICRO-CONTRAINTES SELON LE MODELE DE HALL-WAGNER.....	104
ÉQUATION II.39: CALCUL DE LA DISTANCE INTERPLANAIRE SELON LA LOI DE BRAGG.....	104
ÉQUATION II.40: CALCUL DE LA DISTANCE INTERPLANAIRE SELON LE PARAMETRE DE MAILLE	104
ÉQUATION II.46: CALCUL DE LA FRACTION DE SI AMORPHE.....	105
ÉQUATION III.1: CALCUL DE LA TENEUR EN SiO ₂	130
ÉQUATION III.2: CALCUL DE LA FRACTION FINALE DE Si.....	130
ÉQUATION III.3: CALCUL DE LA FRACTION FINALE DE SiC	131

ÉQUATION III.4: CALCUL DE LA DENSITÉ EXPÉRIMENTALE DE L'ÉLECTRODE.....	142
ÉQUATION III.5: FORMULE DE LA DENSITÉ THEORIQUE DE L'ÉLECTRODE - 1/2	143
ÉQUATION III.6: FORMULE DE LA DENSITÉ THÉORIQUE DE L'ÉLECTRODE - 2/2	143
ÉQUATION III.7: CALCUL DE LA DENSITÉ THÉORIQUE DE L'ÉLECTRODE	143
ÉQUATION III.8: CALCUL DE LA POROSITE	143
ÉQUATION III.9: FORMULE DE LA CAPACITE IRREVERSIBLE RELATIVE (CIR) ASSOCIEE A LA SEI	151
ÉQUATION III.10: FORMULE DE LA CAPACITE IRREVERSIBLE RELATIVE (CIR) ASSOCIEE AUX DECONNEXIONS ..	151
ÉQUATION III.11: FORMULE DE LA VARIATION VOLUMIQUE DE L'ELECTRODE	160
ÉQUATION III.12: FORMULE DE LA RUGOSITÉ MOYENNE ARITHMÉTIQUE (RA)	179

INTRODUCTION

Le silicium est majoritairement produit via une réduction de la silice SiO_2 en présence de carbone dans un four à arc autour de 2000°C permettant d'obtenir un silicium de grade métallurgique (98-99 % de pureté). Afin d'obtenir un silicium de plus haute pureté tel que le silicium de qualité solaire (6-7N), des processus de raffinage complexes et coûteux par voie chimique et/ou métallurgique sont requis. La compagnie PyroGenesis associée à HPQ Silicon ont développé un nouveau procédé, nommé PUREVAP™, permettant de réduire la silice en silicium et d'éliminer les impuretés en une seule étape, grâce à l'utilisation d'un four à arc sous vide induisant une vaporisation rapide des impuretés. Cependant, ce procédé engendre un sous-produit, appelé scories de Si, constitué d'un mélange de Si, SiC et C. En raison de la forte consommation d'énergie dans le processus de production du silicium, ce sous-produit représente une perte considérable d'énergie et de matière. HPQ Silicon nous a ainsi donné le mandat d'évaluer la possibilité de revaloriser ce sous-produit pour le marché des batteries Li-ion. C'est l'objectif premier de cette thèse.

Les batteries Li-ion sont actuellement les batteries rechargeables les plus performantes sur le marché. Cependant, leur densité d'énergie doit être augmentée pour pouvoir répondre pleinement aux nouvelles exigences du marché des véhicules électriques. Pour ce faire, il est nécessaire de développer des matériaux d'électrode possédant des capacités de stockage supérieures à celles des matériaux actifs actuellement utilisés dans les batteries Li-ion. À ce titre, l'utilisation du silicium comme matériau actif de l'électrode négative est très prometteuse car sa capacité massique théorique est dix fois supérieure à celle du graphite actuellement utilisé dans la majorité des batteries Li-ion commerciales (3578 vs. 372 mAh/g). Sa capacité volumique théorique est également largement supérieure à celle du graphite (2249 vs. 779 mAh/cm³). De plus, sa fenêtre de potentiel (0,4-0,05 V vs. Li/Li⁺) plus élevée que celle du graphite rend ce matériau plus sécuritaire en limitant les risques de formation de dendrites de lithium métallique et de court-circuit qui en résultent. Enfin, le silicium est un composé peu coûteux, abondant, non toxique et facilement recyclable. Cependant, la forte expansion volumique du silicium lors de sa lithiation (~300 % contre ~10 % pour le graphite) pose des défis importants pour obtenir une stabilité en cyclage comparable à celle du graphite. En effet, cette large variation volumique conduit à la fracturation du Si, à la désintégration de l'électrode (décohésion, délamination) ainsi qu'à une instabilité de la SEI (Solid Electrolyte Interphase), induisant une perte de capacité importante au cours des cycles de charge/décharge.

L'une des solutions pour limiter ces phénomènes délétères est d'utiliser des matériaux à base de Si nanostructurés (nanoparticules, nanofils, nanocomposites, etc.). Cependant, la faible compacité et la réactivité de surface élevée propres aux matériaux nanostructurés sont des obstacles à leur commercialisation. En outre, leur synthèse est souvent coûteuse et implique plusieurs étapes complexes qui sont difficiles à transposer à l'échelle industrielle. L'introduction de ces nanomatériaux dans les lignes de fabrication des batteries pose également des problèmes car ils sont connus pour présenter des risques d'inhalation et d'explosion. Dans ce contexte, le broyage mécanique à haute énergie apparaît comme une méthode de synthèse prometteuse. En effet, elle permet la production de particules de Si micrométrique ayant une structure nanocristalline voire amorphe qui présentent les avantages des poudres de Si nanométriques en termes de performances électrochimiques sans les inconvénients en termes de compacité, de coût, de manipulation, etc... Dans le cadre de cette thèse, nous démontrerons que le broyage mécanique à haute énergie peut être utilisé pour produire un matériau d'électrode de haute capacité à partir des scories de Si issu du procédé PUREVAP.

Cette thèse est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique présentant la batterie Li-ion et se focalise plus particulièrement sur les études publiées à ce jour dans le domaine des électrodes négatives à base de silicium, incluant celles de notre laboratoire qui seront à la base des travaux réalisés durant cette thèse. Le second chapitre présente les différents protocoles expérimentaux mis en place et appliqués tout au long de cette thèse tant au niveau de la préparation des matériaux d'électrode que de leur caractérisation morphologique, chimique, structurale et bien sûr électrochimique. Le troisième chapitre présente les principaux résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse sous la forme de trois sous-parties : la première est une étude complète des scories de Si avant et après un broyage de 20 h; la deuxième est une étude où la durée de broyage a été variée et la troisième est une étude de composites à base de Si, SiC et/ou graphite. Cette thèse se terminera par une conclusion générale qui mettra en avant les principaux résultats et proposera des perspectives pour une éventuelle suite à ce travail.

I ÉTAT DE L'ART

I.1 Généralités sur les batteries Li-ion

I.1.1 Historique

Avant la commercialisation des batteries Li-ion au début des années 1990, la communauté scientifique a déjà mis au point des batteries rechargeables intéressantes comme la batterie au plomb, la batterie Ni-Cd et la batterie Ni-MH. Mais ces trois technologies souffrent du même problème : si on veut alimenter des systèmes compacts comme l'électronique portable ou plus demandant en énergie comme les voitures électriques, alors ces technologies ne sont pas suffisamment performantes. Ceci va amener la recherche scientifique à développer la batterie lithium-ion qui présente des densités d'énergie massique et volumique largement supérieures à celles de ses concurrentes (**Fig. I.1**).

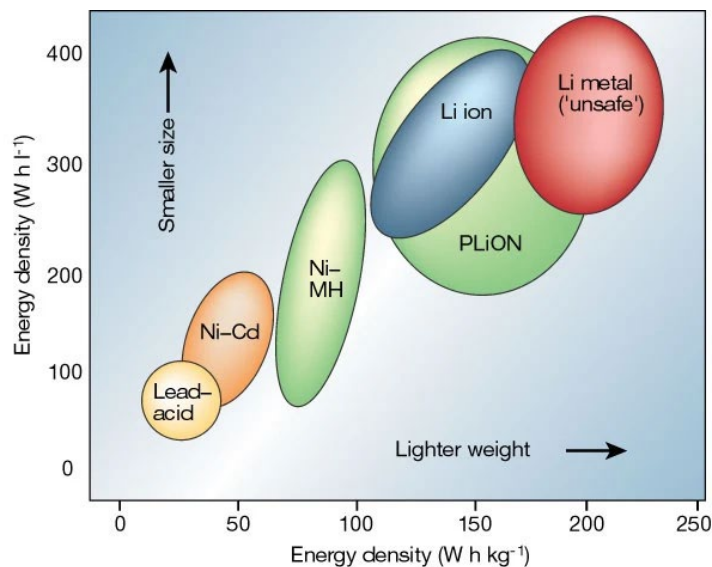


Figure I.1: Densités d'énergie volumique et massique des principales technologies de batteries rechargeables [1].

Avant d'en arriver aux batteries Li-ion, de nombreux travaux ont été menés sur des systèmes à base de lithium métallique. Les premières expériences datent de 1912 avec les travaux du chimiste américain Gilbert N. Lewis qui propose la première version d'une batterie au lithium métallique mais sa technologie était inenvisageable pour une utilisation commerciale en raison

des problèmes de sécurité causés par l'instabilité du lithium métallique [2]. C'est en 1949 qu'un brevet français est déposé par Jan Harek dans lequel il démontre la possibilité de stabiliser le lithium dans certains électrolytes organiques via la formation d'une couche de passivation à la surface du lithium [3]. Il propose ainsi un nouvel électrolyte exempt d'eau et des cathodes composées de matériaux alcalins ou alcalino-terreux. Ces travaux permettront au début des années 70 à l'industriel SAFT de mettre au point les premiers prototypes de batterie Li-métal pour des applications militaires [4,5].

Au début des années 80, J.B. Goodenough et Koichi Mizushima vont développer une cathode à base d'oxyde de cobalt LiCoO_2 [6]. Cette découverte sera suivie par celle d'une autre cathode à base d'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 en 1981. Du côté de l'électrode négative, en 1980, le chercheur Rachid Yazami propose l'utilisation de graphite comme matériau d'électrode et déposera en 1985 un brevet sur l'utilisation de ce matériau comme anode des batteries au lithium [7,8]. Ces travaux conduiront plus tard Akira Yoshino à développer une batterie Li-ion basée sur un matériau d'anode carboné [9]. Ces avancées vont mener en 1991 à la première batterie Li-ion commercialisée par Sony en se basant sur les travaux de J.B. Goodenough, Akira Yoshino et M. S. Whittingham qui leur ont valu le prix Nobel de Chimie en 2019. Les travaux de J.B. Goodenough se poursuivront dans le domaine des matériaux de cathode avec en 1996 le développement d'une cathode à base de LiFePO_4 (LFP) disposant d'une meilleure stabilité et d'une sécurité accrue en dépit d'une diminution de la densité énergétique de la batterie. Cette cathode est toujours une des plus utilisées à ce jour même si des cathodes offrant des densités d'énergie plus élevées ont fait leur apparition comme le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) et le $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA). Le LFP reste attractif puisqu'il présente un très bon compromis entre coût, sécurité et performance. La **Figure 1.2** résume la chronologie des principales avancées qui ont conduit aux batteries Li-ion actuelles.

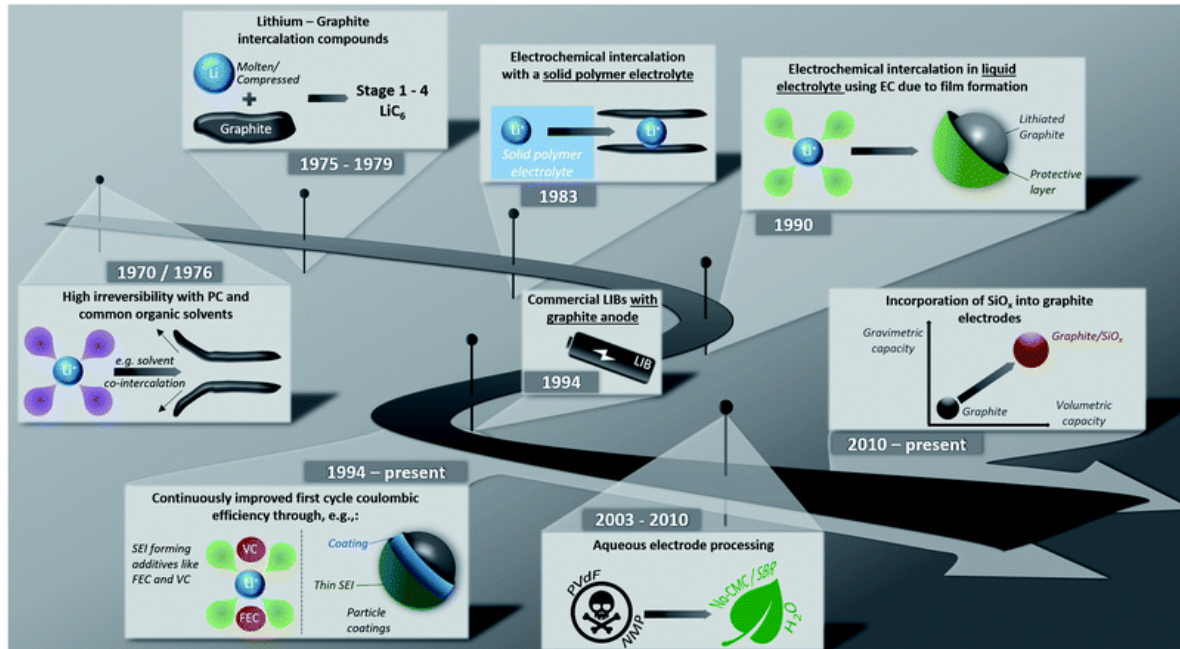


Figure I.2 : Chronologie des principales avancées relatives aux batteries Li-ion [10].

I.1.2 Le marché des batteries Li-ion

Le marché des batteries Li-ion est passé d'un peu plus de 20 milliards \$US en 2015 à presque 60 milliards \$US en 2024 (Fig. I.3) Cette augmentation est principalement associée à leur utilisation croissante dans le secteur de l'automobile (Fig. I.4). En 2023, environ 10 millions de véhicules électriques (VE) ont été vendus dans le monde. Les prévisions indiquent que la production de VE devrait dépasser les 60 millions en 2040 (Fig. I.5). Cela signifie que plus de la moitié des voitures vendues dans le monde seront électriques, marquant une transition significative vers des transports plus durables.

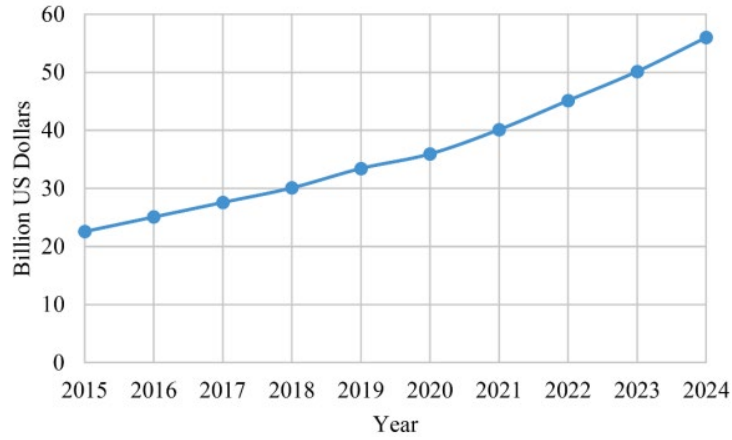


Figure I.3: Évolution du marché des batteries lithium-ion dans le monde entre 2015 et 2024 [11].

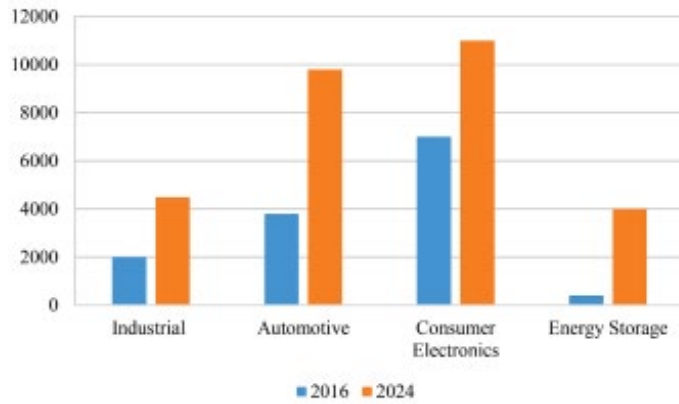


Figure I.4: Taille du marché des batteries lithium-ion (en millions de USD) par secteur en 2016 et 2024 [11].

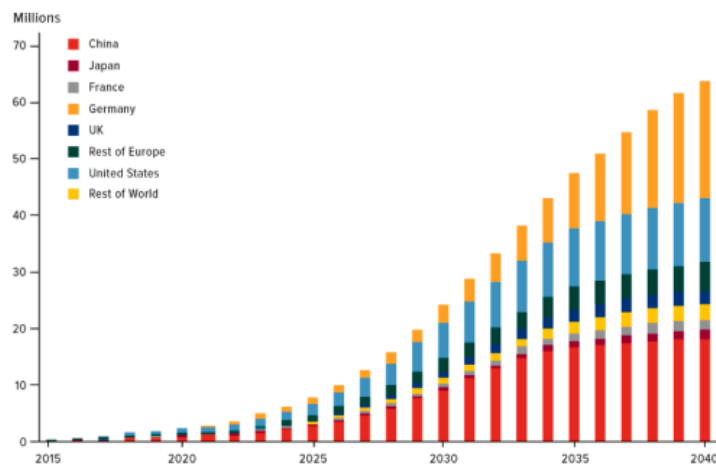


Figure I.5: Évolution et projection de la demande annuelle de VE dans le monde [11].

I.1.3 Le prix des batteries Li-ion

Le prix des batteries Li-ion a notablement diminué au cours des dernières années, passant de 800 USD/kWh en 2012 à moins de 100 USD/kWh aujourd'hui (**Fig. I.6a**). Plus précisément (**Fig. I.6b**), les coûts des batteries lithium-ion varie actuellement entre 60 à 100 USD/kWh, en fonction de la chimie de la cathode (LFP ou NMC), de la géographie (Chine ou Occident) et de la base de coût (coût de revient, coût marginal et prix réel). Comme le montre la **Figure I.6a**, la baisse du prix des batteries Li-ion est essentiellement due à la diminution des coûts de fabrication du fait de l'optimisation des procédés de production et de l'avènement des giga-usines induisant une économie d'échelle. Les matériaux représentaient 10 % du coût d'une batterie au lithium-ion en 2012, 50 % en 2019 et jusqu'à deux tiers pendant les pics de prix des matières premières de 2022. Au cours des dix dernières années, le coût des matières premières a augmenté à un taux de croissance annuel moyen de 3 %. La comparaison des coûts des matériaux par rapport au coût total des batteries montre qu'il pourrait être difficile de poursuivre le rythme de la déflation de la dernière décennie. De fait, le prix des matériaux va certainement dicter la trajectoire future du prix des batteries.

Comme le montre la **Figure I.6c**, les coûts de fabrication des batteries lithium-ion se répartissent comme suit: 45 % pour la fabrication des électrodes, 25 % pour l'assemblage des cellules et 30 % pour la finition des cellules. Dans le futur, des économies significatives pourront être réalisées en utilisant un solvant aqueux au lieu du NMP pour la fabrication des cathodes, en utilisant des procédés de revêtement à sec, en augmentant l'épaisseur des électrodes, en améliorant la mouillabilité des électrodes et en réduisant le temps de formation de la SEI [12].

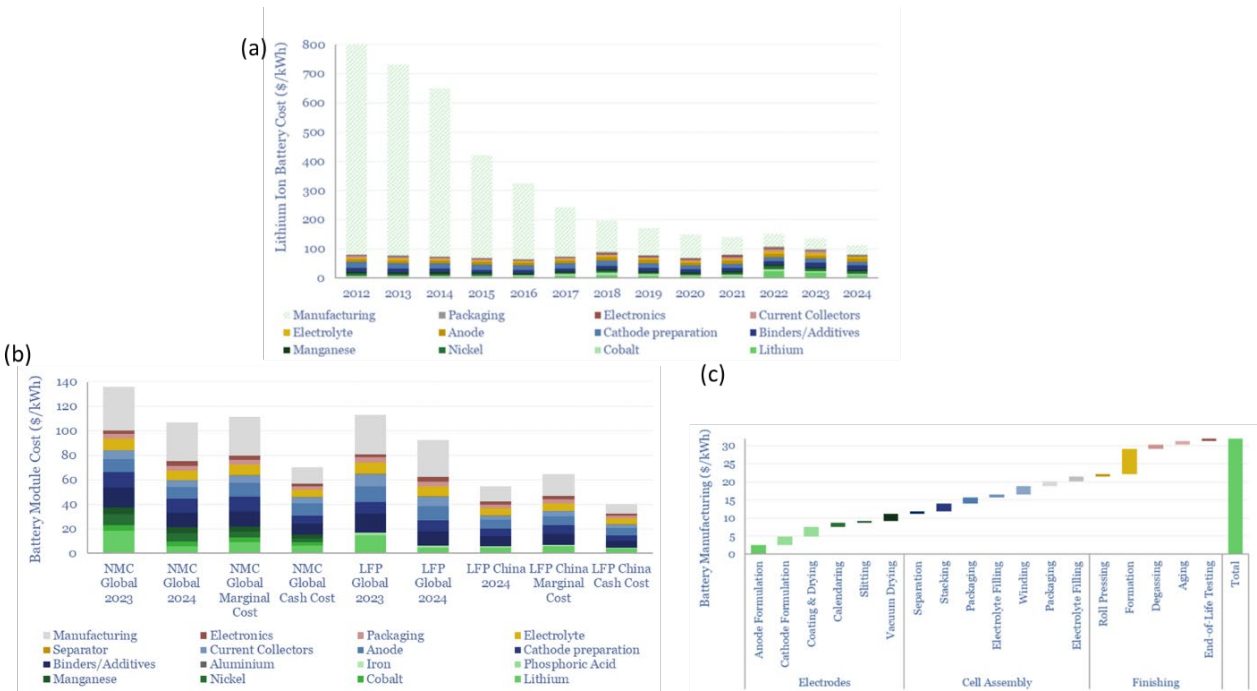


Figure I.6: (a) Évolution entre 2012 et 2024 de la répartition des coûts des entre les matériaux et la fabrication; (b) Cout actuel des batteries Li-ion en fonction de leur chimie, lieu de production et base de coût (coût de revient, coût marginal et prix réel); (c) Répartition du cout des différentes étapes de fabrication d'une batterie Li-ion [12-13].

I.1.4 Les technologies post Li-ion

Les prochaines générations de batteries ne devront pas être limitées par les ressources naturelles comme c'est le cas avec la technologie Li-ion. C'est pourquoi la communauté scientifique s'intéresse entre autres aux batteries Na-ion. Le sodium est un élément disponible en grande quantité dans l'eau de mer et est donc plus abondant et disponible que le lithium. Il existe aussi d'autres technologies sans lithium comme les batteries Mg-ion et K-ion [14A] mais seules les batteries Na-ion ont aujourd'hui atteint un premier stade de commercialisation, notamment par la compagnie chinoise CATL. Néanmoins, leur densité énergétique est environ 30 % inférieure à celle des batteries lithium-ion, ce qui limite leur domaine d'utilisation à des applications stationnaires [14B-14C].

On observe aussi un regain d'intérêt pour des batteries au lithium métallique telles que les batteries Li/S et Li/O₂ qui offrent des densités d'énergie théoriques largement supérieures aux batteries Li-ion. Cependant, du fait des nombreux verrous technologiques non résolus à ce jour (faible durée vie, faible puissance, etc.), leur commercialisation n'est pas envisagée à moyen

terme. Une technologie plus proche de la commercialisation est certainement la batterie lithium tout-solide. Une telle configuration permet entre autres de s'affranchir de l'utilisation d'électrolytes organiques inflammables et toxiques. En revanche, ces systèmes tout-solide souffrent généralement d'une faible conductivité ionique et de fait, ont de faibles performances à basse température. À ce jour, seul le fabricant Blue Solution commercialise des batteries lithium tout-solide, intégrant un électrolyte polymère (Li/PEO/LFP). Malgré leurs avantages, les batteries lithium à électrolyte solide se heurtent encore à des défis technologiques qui les empêchent d'être commercialisées à grande échelle et à coût compétitif. Par exemple, les fabricants doivent maîtriser le contrôle de la pression des cellules afin de maintenir un bon contact électrode/électrolyte lors de leur cyclage. BYD, le deuxième constructeur mondial de véhicules électriques, s'attend à ce que les voitures électriques équipées de batteries lithium tout-solide d'une densité énergétique de 500 Wh/kg soient disponibles à large échelle d'ici la fin de la décennie.

1.1.5 Les différentes composantes d'une batterie Li-ion

La batterie Li-ion usuelle est constituée d'une électrode positive composée d'un oxyde lithié et d'une électrode négative composé de graphite (**Fig. 1.7**). Les matériaux d'électrodes sont supportés sur un collecteur de courant qui doit être inerte au potentiel de travail des électrodes. Généralement, l'aluminium et le cuivre sont utilisés respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative. Entre ces deux électrodes, un séparateur poreux sert de support d'imprégnation pour l'électrolyte ainsi que de barrière physique et isolante entre les deux électrodes. Le séparateur est généralement constitué de polyoléfines (tels que le polypropylène et le polyéthylène) ou de fibres de borosilicates. L'électrolyte, jouant le rôle de conducteur des ions Li^+ entre les deux électrodes, est le plus souvent composé de sels de lithium dissous dans un solvant organique généralement à base de carbonates.

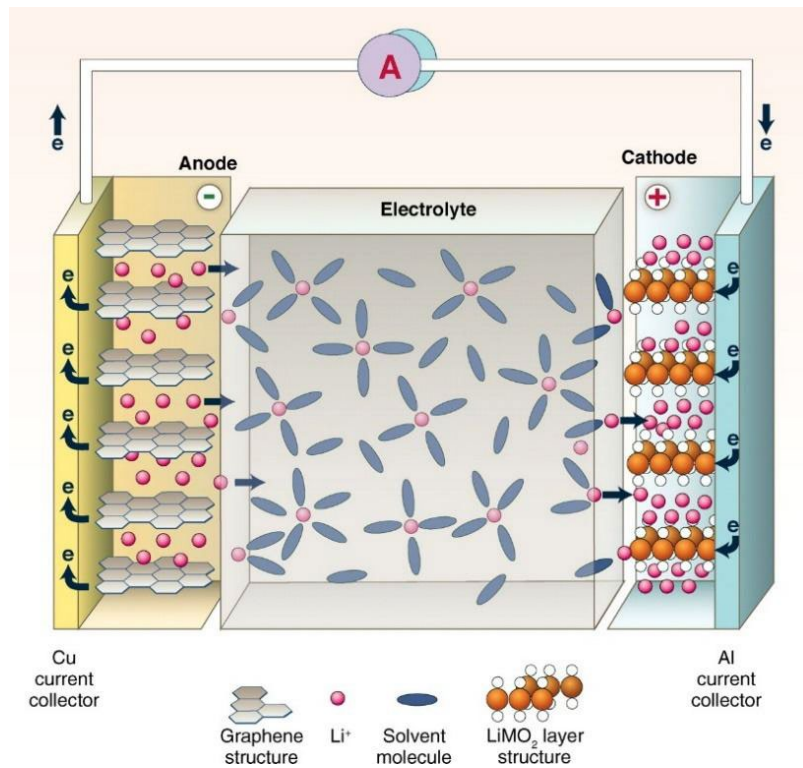


Figure I.7: Schéma d'une batterie Li-ion en décharge [15].

Comme le montre la **Figure I.8a-b**, lorsqu'on charge la batterie, l'énergie électrique apportée va permettre aux ions Li^+ de quitter l'électrode positive et de s'insérer dans l'électrode négative, c'est la lithiation (électroréduction) du graphite qui joue alors le rôle de cathode et la délithiation (électro-oxydation) de l'oxyde métallique lithié qui est alors l'anode. Lors de la décharge, les réactions sont inversées, les ions Li^+ vont retourner vers l'électrode positive. Ainsi lorsqu'ils retournent vers l'électrode positive, l'énergie chimique produite (réaction d'oxydo-réduction) est converti en électricité via le circuit électrique externe. La décharge correspond donc à la lithiation de l'oxyde métallique qui devient la cathode et à la délithiation du graphite qui est alors l'anode. Les électrodes négative et positive sont usuellement nommées respectivement anode et cathode ce qui est incorrecte car elles jouent les deux rôles selon que l'on soit en charge ou en décharge comme expliqué précédemment. Pour plus de précision, ces notations viennent d'une convention adoptée par l'industrie et le milieu académique qui considère la batterie dans sa phase de décharge (hérité du fait que les premières batteries produites étaient des batteries primaires, donc toujours en décharge).

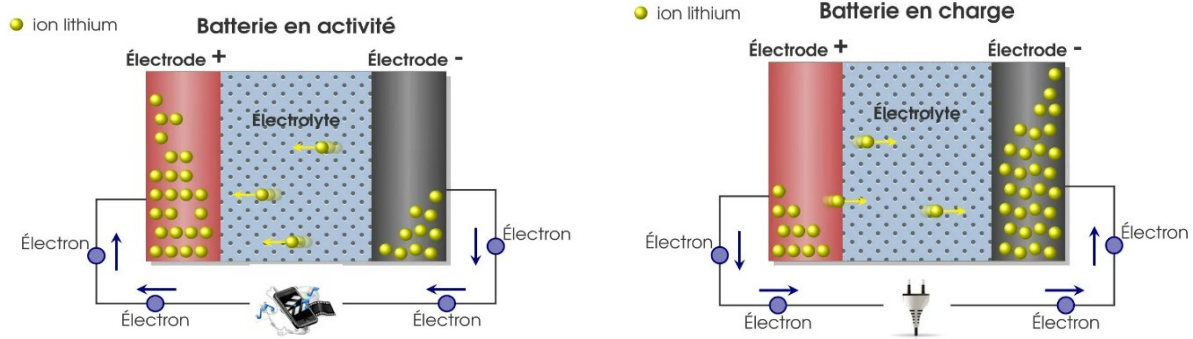
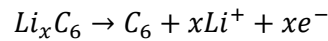


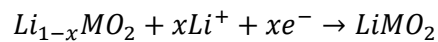
Figure I.8: Sens de circulation des ions Li^+ et des électrons lors de la (a) décharge et de la (b) charge d'une batterie Li-ion [16].

Fonctionnement de la batterie Li-ion en décharge:

Équation I.1: Réaction à l'électrode négative en décharge.

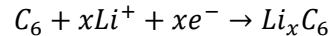


Équation I.2: Réaction à l'électrode positive en décharge.

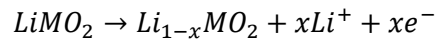


Fonctionnement de la batterie Li-ion en charge:

Équation I.3: Réaction à l'électrode négative en charge.



Équation I.4: Réaction à l'électrode positive en charge.



La densité d'énergie d'une batterie Li-ion dépend à la fois de la différence de potentiel entre les deux électrodes et du nombre d'ions lithium stockés par unité de poids et de volume selon l'équation : Énergie (Wh/kg ou L) = Voltage (V) x Capacité (Ah/kg ou L) (**Fig. I.9**). Le choix des matériaux actifs des électrodes négatives et positives des batteries Li-ion se fait donc en premier lieu sur la base de ces deux critères. À cela se rajoute des critères tels que :

- Avoir une bonne compatibilité avec l'électrolyte,
- Avoir une bonne conductivité électronique et ionique,
- Être thermiquement et chimiquement stables,
- Être constitué d'éléments abondants et peu coûteux,
- Être synthétisable à large échelle et via des procédés peu coûteux,
- Être non toxique et recyclable.

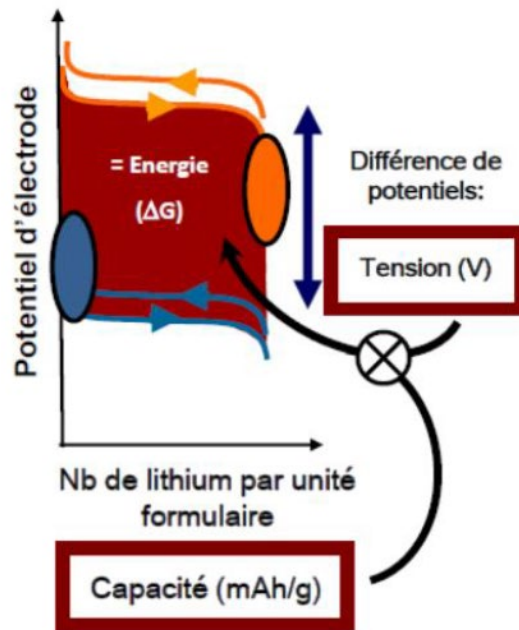


Figure I.9: Schématisation de la quantité d'énergie stockée dans une batterie Li-ion.

I.1.5.1 L'électrode positive

- Les matériaux d'insertion

Les matériaux d'insertion sont les plus utilisés comme matériaux de cathode. On distingue 3 grandes familles selon leur structure: lamellaire (ex : LiCoO_2), spinelle (ex : LiMn_2O_4), et olivine (ex : LiFePO_4) (Fig. I.10).

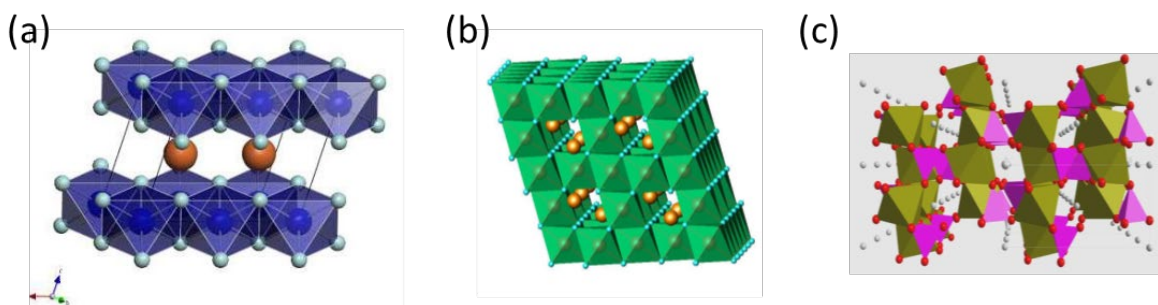


Figure I.10: (a) Structure de type lamellaire (exemple ici avec LiCoO_2), (b) Structure de type spinelle (exemple ici avec LiMn_2O_4) et (c) Structure de type olivine (exemple ici avec le LiFePO_4).

Parmi les nombreux matériaux de cathode étudiés à ce jour, seuls un petit nombre a atteint le stade de la commercialisation (**Tableau I.1**), présentant différents avantages et inconvénients (**Tableau I.2**).

Tableau I.1: Liste des matériaux de cathode ayant atteint le stade de la commercialisation [17A-17B]

Matériaux	Nom commun	Structure du matériau	Potentiel de fonctionnement (V vs Li ⁺ /Li)	Capacité spécifique (mAh/g)
LiCoO ₂	LCO	Lamellaire	3,9	140
LiNi _{1-x-y} Co _x Al _y O ₂	NCA	Lamellaire	3,8	180-200
LiNi _{1-x-y} Mn _x Co _y O ₂	NMC	Lamellaire	3,8	160-230
LiMn ₂ O ₄	LMO	Spinelle	4,1	100-120
LiFePO ₄	LFP	Olivine	3,45	170

Tableau I.2: Principaux avantages et inconvénients des matériaux de cathode ayant atteint le stade de la commercialisation [18].

Cathode	Avantages	Inconvénients
LCO	Meilleur compromis en termes de capacité, de voltage, de cyclabilité, de durée de vie et de sécurité	Cout élevé et limitations des ressources en cobalt, faible stabilité thermique, dégradation à courant élevé ou lors de cycles profonds
NCA	Haute capacité, durée de vie calendaire élevée	Cout élevé et limitations des ressources de Ni et de Co, durabilité faible à température élevée
NMC	Haute capacité, sécuritaire, flexibilité de composition (ex : NMC111, NMC532, NMC811) pour optimiser les performances selon l'application visée	Cout et limitations des ressources de Ni et de Co
LMO	Cout faible et abondance du Mn, haut voltage, sécuritaire,	Durée de vie limitée, faible capacité, isolant, déformation Jahn-Teller
LFP	Cout faible et abondance du fer, faible toxicité, sécuritaire, excellente tenue au cyclage	Faible densité d'énergie, très isolant, et besoin de nanostructuration

La cathode au phosphate de fer lithié (LFP) s'est imposé comme une option attrayante pour les batteries de VE en raison de son coût inférieur par rapport aux cathodes nickel-manganèse-cobalt (NMC) et nickel-cobalt-aluminium (NCA). De fait, la part du LFP sur le marché mondial des batteries s'accroît (**Fig. I.11**), principalement en raison de l'adoption des cathodes LFP pour les VE en Chine. Bien que le LFP offre des avantages significatifs en termes de coût, ainsi que des avantages liés à sa tenue au cyclage et à sa stabilité thermique, il présente un inconvénient majeur : sa densité énergétique est inférieure à celle des cathodes NMC ou NCA. Malgré des améliorations dans la conception des packs de batteries, cela limite l'autonomie des VE alimentés par des batteries à cathode LFP. Le phosphate de fer lithium-manganèse (LMFP) est une solution potentielle à ce défi. Le LMFP conserve les avantages de coût du LFP tout en améliorant la densité énergétique grâce à l'ajout de manganèse dans la composition de la cathode. Cette évolution pourrait aider à combler l'écart de performance entre les batteries LFP et celles à base de NMC.

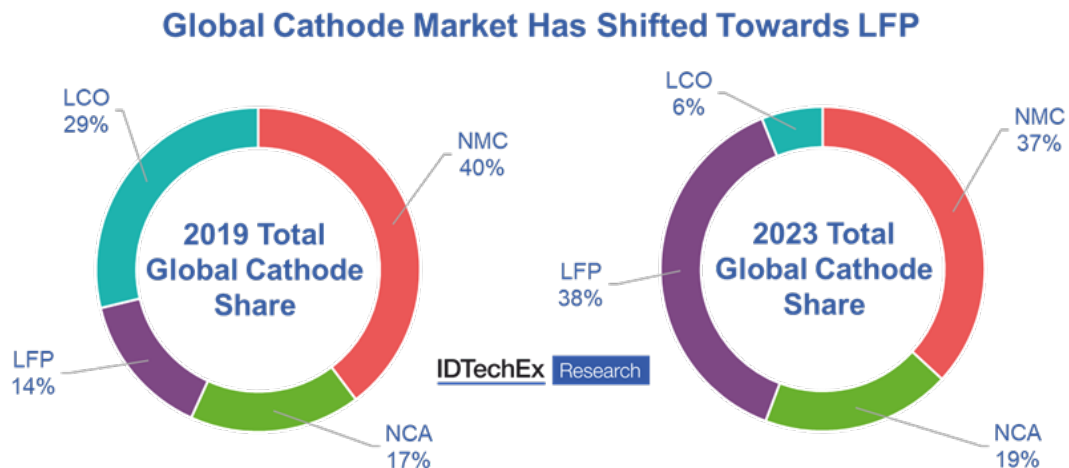
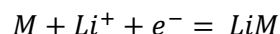


Figure I.11: Évolution du marché des différents types de cathodes pour batteries Li-ion entre 2019 et 2023.

- Les matériaux d'alliages

Avec les matériaux d'alliages, un mécanisme différent régit la lithiation puisque le Li et le métal vont s'allier selon la réaction:

Équation I.5: Réaction d'alliage

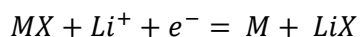


Cette réaction entraîne une variation de volume du matériau beaucoup plus importante que dans un matériau d'insertion. Parmi les matériaux d'alliage étudiés on peut citer Li_2Se [19A]. La capacité élevée de ces matériaux en fait des candidats de choix mais le coût élevé et la rareté des éléments constituant ces matériaux sont d'importants freins à leur commercialisation.

- Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion en sont toujours au stade du développement. Ces matériaux vont réagir avec le Li selon la réaction:

Équation I.6: Réaction de conversion



X étant un halogène (ex : F, Cl) ou chalcogène (ex : S, O) et M= Fe, Bi, Ag...

Une liste répertoriant tous les matériaux déjà testés a été dressée par Nitta *et al.* [17A]. Ces matériaux peuvent fournir d'importantes capacités mais au détriment d'une basse tension de fonctionnement. De plus, ils ont généralement une conductivité faible et une expansion volumique importante conduisant à des problèmes de délamination d'électrode et de ségrégation électronique du matériau actif.

I.1.5.2 L'électrode négative

Tout comme pour les matériaux de cathode, il existe une diversité de matériaux plus ou moins performants. De la même manière que pour les cathodes, ceux-ci vont se différencier par leur mécanisme de réaction avec le lithium et vont ainsi se classer selon qu'ils soient des matériaux d'insertion, de conversion ou d'alliages.

Les matériaux d'insertion

Les matériaux d'insertion sont, comme pour les matériaux de cathodes, les plus utilisés comme matériaux d'anode dans les batteries Li-ion. Parmi ces matériaux, le graphite est le plus utilisé du fait de son abondance, son faible coût et ses excellentes performances électrochimiques. Il peut être d'origine naturel ou synthétique. Ce dernier représentait environ 73 % du marché des anodes en graphite en 2023, contre environ 60 % en 2020. Le principal moteur de ce changement est la

baisse du prix de l'énergie en Chine et une forte concurrence qui ont entraîné une baisse des prix du graphite artificiel, avec des prix aussi bas que 6 USD/kg [19B].

L'insertion du Li entre les feuillets de graphite se fait en plusieurs étapes (Fig. I.12) pour aboutir à la stœchiométrie LiC_6 correspondant à une capacité spécifique théorique de 372 mAh/g avec potentiel de fonctionnement autour de 0,15 V vs. Li/Li^+ . Lors de l'insertion du Li entre les feuillets de graphite, il y a une expansion volumique maximale de l'ordre de 10 %, ce qui est faible en comparaison d'autres matériaux d'anode (voir plus loin). Ceci explique en grande partie son excellente stabilité en cyclage. On notera cependant une perte de capacité initiale de l'ordre de 5-10 % associée à la formation de la SEI. Il peut également y avoir une exfoliation des feuillets de graphite du fait de l'intercalation d'ions Li^+ solvatés. Ces phénomènes peuvent être cependant minimisés via l'optimisation de la composition de l'électrolyte et le traitement de surface du graphite (dépôt d'une fine couche de carbone amorphe).

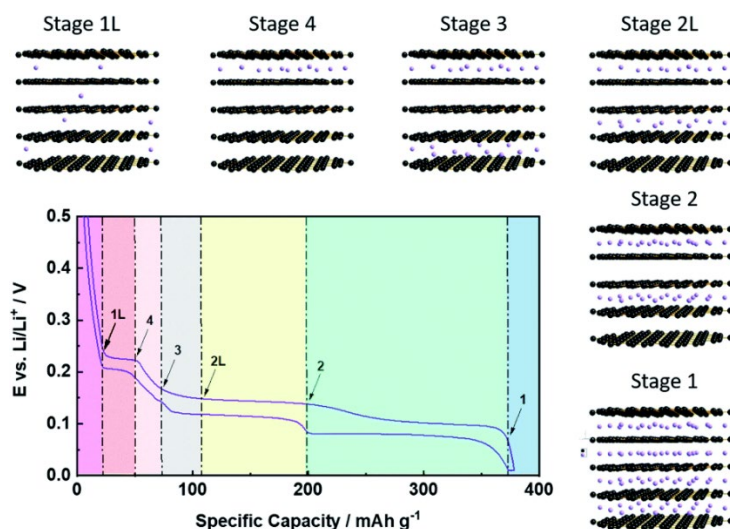


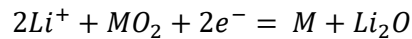
Figure I.12: Les différentes étapes de lithiation du graphite [10].

Bien que le graphite soit le principal matériau d'insertion utilisé, des anodes à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont aussi commercialisées, notamment par Altairnano Inc., Toshiba Inc et Microvast Inc. [20,21]. Ce matériau possède cependant une capacité spécifique plus faible que le graphite, soit 170 mAh/g, et un potentiel de fonctionnement plus élevé ($\sim 1,55$ V vs Li/Li^+) mais il possède une très bonne réponse en puissance ainsi qu'une très bonne stabilité en cyclage.

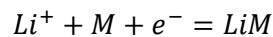
Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion sont à l'heure actuelle les matériaux d'anode les moins étudiés et probablement les moins compris. Le mécanisme de la réaction de conversion a été mise en évidence entre autres par Poizot *et al.* avec des oxydes métalliques [22]. Le Li⁺ réagit avec l'oxyde métallique MO₂ pour former une phase métallique nanométrique et une phase de Li₂O. La phase métallique ainsi formé peut alors réagir avec d'autres ions Li⁺ :

Équation I.7: Réaction des matériaux de conversion avec le lithium - Étape 1/2



Équation I.8: Réaction des matériaux de conversion avec le lithium - Étape 2/2



avec M=Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Ru, etc...

L'inconvénient de cette réaction est la formation irréversible de Li₂O qui possède une faible conductivité électrique conduisant à une perte de capacité initiale importante ainsi qu'une faible réponse en puissance [23]. À cela s'ajoute d'importants changements morphologiques avec des expansions volumiques de plus de 200 % [24,25].

D'autres matériaux comme les phosphites, sulfites ou nitrites du type MX (avec M= Fe, Mn, Ni, Co, Cu etc.... et X= S, P, N) sont aussi étudiés pour leur faible potentiel de fonctionnement et leur faible polarisation comparée aux oxydes ou encore leur faible hystérésis [26].

Les matériaux d'alliages

Les matériaux d'alliages apparaissent comme de bons candidats du fait de leur haute capacité massique et volumique en comparaison du graphite (**Fig. I.13**). L'attrait pour les matériaux d'alliages est apparu dès les années 1990 mais a vraiment connu un essor depuis les années 2000. Ces matériaux d'alliages peuvent être des métaux de transition comme Zn ou Ag, des métaux non-ferreux comme Al ou des alcalino-terreux comme Mg, des pnictogènes comme Bi ou des chalcogènes comme le Si, le Ge, et le Sn. L'analyse de leur coût de production, de la disponibilité des ressources et d'une utilisation compatible avec l'environnement permet de tirer des conclusions sur les métaux d'alliages qui pourraient être utilisés dans les batteries Li-ion commerciales [27]. Il en ressort que le silicium est certainement un des matériaux d'alliages les plus prometteurs mais il fait face à de nombreux défis comme nous le verrons plus loin.

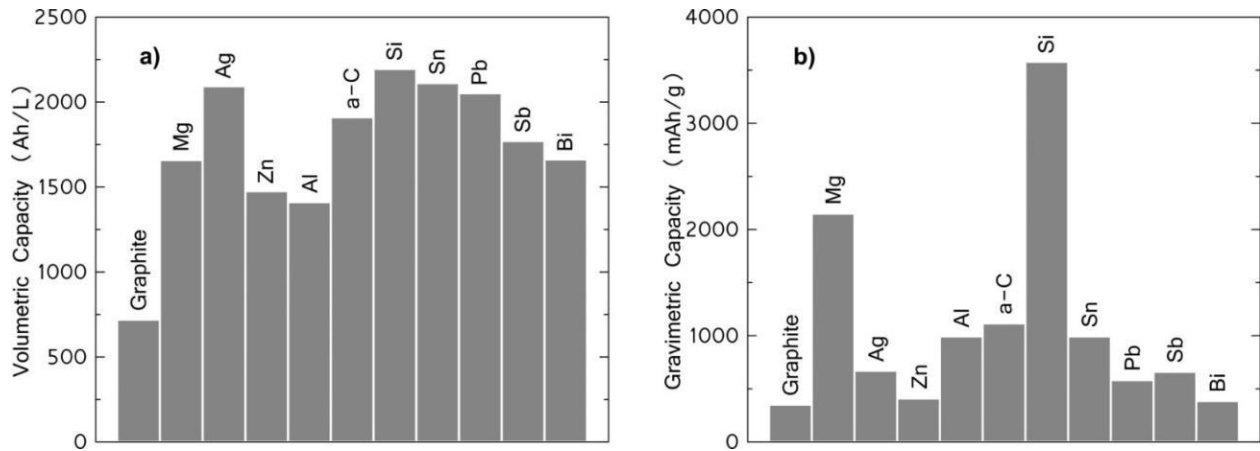


Figure I.13: Capacités volumiques (à gauche) et massiques (à droite) de différents matériaux d'anode [27].

I.1.5.3 L'électrolyte

Les électrolytes liquides

Dans la batterie Li-ion traditionnelle, les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de Li dissous dans un solvant organique. Tous comme les matériaux d'électrode, les électrolytes doivent remplir certaines conditions:

- Être utilisable en toute sécurité (*i.e.* avoir un point éclair le plus élevé possible)
- Être le moins nocif possible pour l'environnement
- Être peu coûteux
- Être capable de dissoudre une quantité suffisante de sels de Li (*i.e.* constante diélectrique élevée)
- Avoir une viscosité faible et assurer un bon transport des ions
- Être liquide sur une large gamme de température
- Être stable dans la plage des potentiels d'opération

Les sels de lithium utilisés dans les batteries Li-ion vont se différencier par leur conductivité ionique dans un solvant donné, leur température de décomposition (T_d) et de fusion (T_f). Il faut une température de décomposition qui soit la plus élevée possible. Par exemple, LiPF_6 est décomposé autour de 80°C en $\text{LiF} + \text{PF}_5$, ce dernier conduisant à la formation de HF hautement corrosif en présence de trace d'eau [28]. Une liste de sels communément utilisés comme électrolytes de batterie Li-ion sont données dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3: Principales caractéristiques des sels de Li couramment utilisés dans les batteries Li-ion [15].

Sel	Masse molaire (g/mol)	Conductivité (mS/cm, 1 mol/L à 25°C)		Température de décomposition et de fusion (°C)
		Dans	Dans	
		l'EC/DMC	le PC	
LiPF ₆	152	10,7	5,8	80/200
LiAsF ₆	196	11,1	5,7	>100/340
LiClO ₄	106	8,4	5,6	>100/236
LiBF ₄	94	4,9	3,4	>100/293
LiBOB	156	-	1,7	>100/234

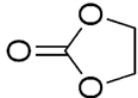
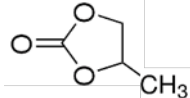
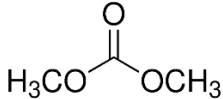
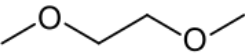
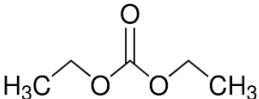
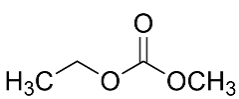
De plus, il faut que les anions composant le sel (PF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, etc.) soient stables face aux réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. Il faut aussi qu'une fois dissous, les composés du sel soient thermiquement stables et compatibles avec les matériaux formant l'enveloppe de la batterie. Par ailleurs, des sels comme LiAsF₆ sont perçus de manière défavorable à cause leur toxicité. Mais la principale caractéristique recherchée est une conductivité ionique élevée dans les solvants organiques c'est pourquoi un composé comme le LiPF₆ est largement utilisé.

Étant donné qu'un sel de Li va avoir une conductivité ionique qui est dépendante du milieu électrolytique, les solvants utilisés ont un impact direct sur les propriétés du milieu. De manière générale, ce sont des mélanges binaires ou ternaires de solvants aprotiques qui sont utilisés car ils apportent plusieurs avantages. Ils permettent notamment de :

- Modifier la gamme de température de fonctionnement d'un électrolyte car les solvants ont des températures différentes de solidification, ébullition et point éclair.
- Augmenter la solubilité du sel de Li et par conséquent la concentration des ions Li⁺.
- Optimiser la stabilité de l'électrolyte face aux réactions secondaires ou indésirables et à la décomposition de l'électrolyte et par conséquent améliorer la durée de vie de la batterie et sa sécurité.
- Obtenir une conduction ionique optimale en améliorant le transport efficace des ions Li et ainsi améliorer les performances.

Une liste des solvants organiques les plus communément utilisés sont présentés dans le **Tableau I.4.**

Tableau I.4: Liste des principaux solvants organiques utilisés dans les électrolytes de batterie Li-ion [15,29,30].

Solvant	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Structure	Densité (g/cm ³) à 25°C	Viscosité	Température de solidification/ébullition/point éclair (°C)
Carbonate d'éthylène	C ₃ H ₄ O ₃	88		1,32	1,9 (40°C)	36/248/160
Carbonate de propylène	C ₄ H ₆ O ₃	102		1,20	2,53 (25°C)	-48/242/132
Carbonate de diméthyle	C ₃ H ₆ O ₃	90		1,07	0,59 (20°C)	4/91/18
Ether diméthyle	C ₄ H ₁₀ O ₂	90		0,87	-	-58/84/7
Carbonate de diéthyle	C ₅ H ₁₀ O ₃	118		0,98	0,75 (25°C)	-74/126/31
Carbonate d'éthyle méthyle	C ₄ H ₈ O ₃	104		1,006	0,65 (25°C)	-53/110/17

Les électrolytes solides

- Composition : fabriqués à partir de matériaux solides qui conduisent les ions, comme des céramiques (ex : Li₇La₃Zr₂O₁₂) ou des polymères (ex : poly(oxyde d'éthylène)).
- Avantages : généralement meilleure sécurité et stabilité thermique, réduisant les risques d'incendie.
- Inconvénients : conductivité ionique généralement inférieure à celle des électrolytes liquides, ce qui peut limiter les performances de la batterie, en particulier à basse température [31].

Les électrolytes en gel

- Composition : combinaison de liquides et de solides, souvent à base de polymères.

- Avantages : offrent un bon compromis entre sécurité et conductivité, tout en étant moins volatils que les électrolytes liquides.
- Inconvénients : Moins courants et peuvent avoir des performances variables selon la formulation.

Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont une classe d'électrolytes qui suscite un intérêt croissant dans les batteries lithium-ion en raison de leurs propriétés uniques.

- Composition : ce sont des sels qui sont liquides à température ambiante. Ils sont composés d'un cation souvent issu d'une amine et d'un anion généralement fluoré. Parmi les plus utilisés, on peut citer les cations imidazolium et pyrrolidinium combinés à l'anion fluoré bis(tri fluorométhanesulfonyl) imide [NTf₂]⁻.
- Avantages : présentent une faible volatilité, une large fenêtre de potentiel électrochimique et une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures élevées (environ 300°C), ce qui les rend moins susceptibles de se décomposer ou de s'enflammer par rapport aux électrolytes liquides traditionnels à base de carbonates. Bien que leur conductivité puisse être inférieure à celle des électrolytes liquides traditionnels, des recherches montrent qu'ils peuvent être optimisés pour améliorer cette propriété [32,33].
- Inconvénients : synthèse souvent complexe et coûteuse.

I.1.5.4 L'interphase solide/électrolyte

Lors du fonctionnement de la batterie, l'électrolyte doit être électrochimiquement inerte afin de ne pas réagir avec les matériaux d'électrodes. Mais expérimentalement le caractère hautement réducteur ou oxydant des matériaux d'électrodes va altérer sa stabilité. En conséquence, des réactions secondaires se produisent à la surface des matériaux actifs, entraînant la formation de produits de décomposition de l'électrolyte. Une couche composée de ces produits va alors se former à la surface du matériau actif. Cette couche, appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI), va stabiliser cette interface en passivant la surface oxydante de la cathode et réductrice de l'anode. C'est sur cette dernière qu'une attention particulière est accordée puisqu'elle est plus importante, d'une épaisseur pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres. Elle peut être

responsable de certains disfonctionnements de la batterie en entravant la diffusion des ions lithium et augmentant de ce fait l'impédance de la batterie. De plus, des ions Li^+ vont être consommés de façon irréversible lors de la formation de cette couche. De fait, si elle est instable, la couche de SEI va directement impacter les performances de la batterie (efficacité coulombique, autodécharge, durée de vie...) [34A].

La SEI est habituellement constituée d'une 1^{ère} couche inorganique plus dense issue de la décomposition du sel de lithium, où se retrouve principalement du LiF et Li_2O , et d'une 2^{ème} couche organique plus poreuse constituée de produits de décomposition du solvant tels que des polycarbonates (Fig. I.14) [34B]. La formation de la SEI va aussi donner lieu à la formation de gaz tels que H_2 , CO_2 ou C_2H_4 [35]. Afin de stabiliser la SEI, des additifs d'électrolyte sont souvent utilisés comme le carbonate de fluoro-éthylène (FEC) [36] et le carbonate de vinylène (VC) [37].

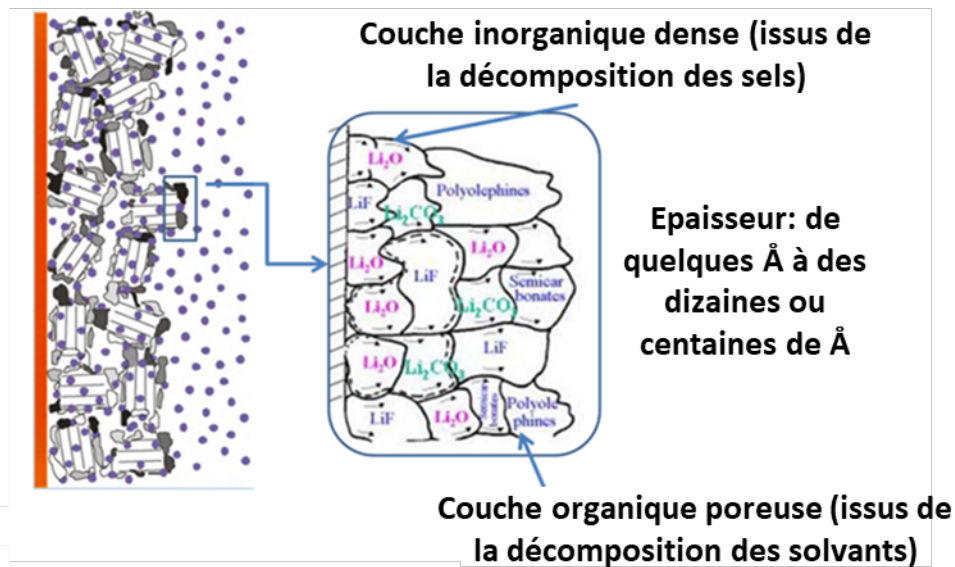


Figure I.14: Schématisation de la couche SEI formée autour de particules de graphite [34B].

I.2 Le silicium : un matériau d'anode prometteur

Comme mentionné précédemment, le Si est un matériau d'anode très prometteur du fait de son abondance (27,7 % de la croûte terrestre soit le 2^{ème} élément le plus abondant après l'oxygène), son faible coût, sa non-toxicité et sa recyclabilité. Plus important encore, le silicium est capable de fournir une capacité spécifique 10 fois supérieure à celle du graphite (3579 vs. 372 mAh/g) et une capacité volumique 3 fois supérieure (2194 vs. 719 mAh/cm³ [27]. De plus son potentiel de fonctionnement est relativement bas ($\sim 0,4$ V vs Li/Li^+ comparé à $\sim 0,1$ V pour le graphite) [27].

Ainsi, comme le montre la **Figure I.15**, l'intégration d'une anode graphite-Si avec une teneur en Si de ~25 % permettrait d'augmenter de ~20 % la densité d'énergie volumique et massique des batteries Li-ion. On notera que pour une teneur en Si supérieure à 25-30 %, le gain devient beaucoup moins marqué, du fait entre autres des limitations apportées par la cathode.

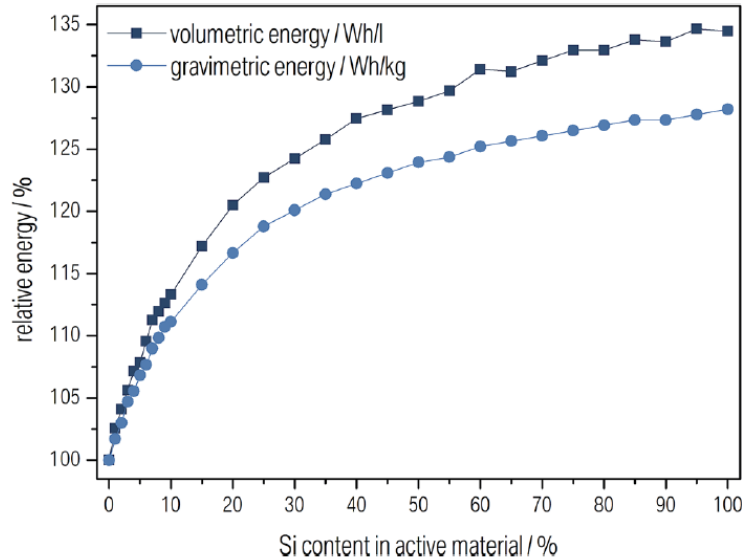


Figure I.15: Évolution de la densité d'énergie gravimétrique et volumétrique d'une cellule Li-ion en fonction du ratio silicium/graphite de l'anode [39].

I.2.1 Mécanisme de lithiation/délithiation du silicium

Les premières études électrochimiques sur le système Li-Si datent du milieu des années 70 [39-41] mais ce sont les travaux de l'équipe de J. Dahn en 2007 [42] qui vont permettre de mieux comprendre ce système.

Selon le diagramme de phase du système Li-Si (**Fig. I.16**), la lithiation électrochimique du silicium devrait conduire à 4 plateaux de potentiel associées à formation successive des phases $\text{Li}_{12}\text{Si}_{17}$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et ultimement $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ dont la capacité spécifique théorique est de 4200 mAh/g. Mais en pratique, ces phases ne se forment qu'à haute température. En fait, la phase la plus lithiée se formant électrochimiquement à température ambiante est $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, correspondant à une capacité spécifique de 3579 mAh/g [27]. De plus, un seul plateau de lithiation est observé autour de 0,1 V (**Fig. I.17a**), attribuable à un système biphasé associé à la transformation progressive du silicium cristallin en silicium amorphe selon le mécanisme suivant (**Fig. I.17b**):

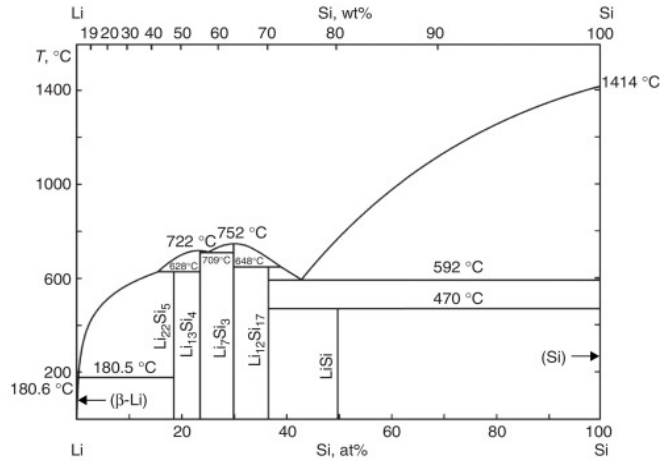


Figure I.16: Diagramme de phase du système Si-Li [43].

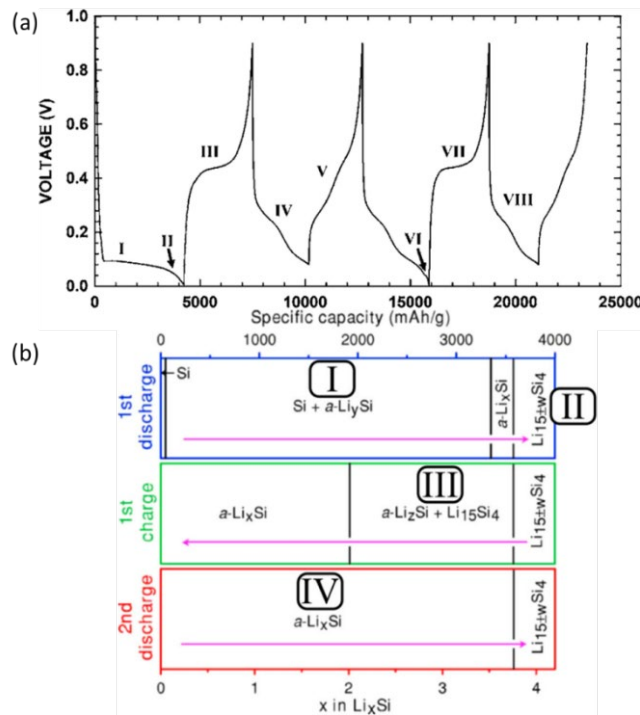


Figure I.17: (a) Courbes de charge/décharge d'une électrode de Si [27] et (b) diagramme schématisant son mécanisme de lithiation/délithiation [42].

Étape I:(1^{er} lithiation): $c\text{-Si} \rightarrow a\text{-Li}_y\text{Si} \rightarrow a\text{-Li}_x\text{Si}$

Lors de la 1^{er} lithiation, le potentiel de l'électrode de Si diminue drastiquement pour atteindre rapidement un plateau à environ 0,1 V. Durant cette diminution du potentiel, la réduction de l'électrolyte et la formation de la couche de SEI ont lieu. Cette étape se fait à un potentiel généralement situé autour de 1 V dépendamment de l'électrolyte utilisé. Lorsque le plateau est atteint, une couche de $a\text{-Li}_y\text{Si}$ va alors se former à la surface des particules de Si et croître

progressivement vers l'intérieur des particules selon un mécanisme cœur-coquille pour former une phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$. Durant toute cette étape, le potentiel va légèrement diminuer tandis que la lithiation progresse et la phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$ va atteindre le stade le plus lithié atteignable avec une valeur de x égale à 3,75 correspondant à une capacité de 3579 mAh/g.

Étape II : (fin de la 1^{ère} lithiation) : $a\text{-Li}_{3.75}\text{Si} \rightarrow c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$

Cette étape intervient lorsque le potentiel attend environ 0,05 V et correspond à la transformation de la phase amorphe $a\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ en phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$.

Étape III : (1^{ère} délithiation) : $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow a\text{-Li}_x\text{Si} \rightarrow a\text{-Si}$

Durant cette étape, le potentiel va rapidement augmenter jusqu'à atteindre un plateau autour de 0,45 V qui traduit une réaction biphasique où la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ se transforme en $a\text{-Li}_x\text{Si}$ jusqu'à une stœchiométrie $a\text{-Li}_2\text{Si}$. Par la suite, le potentiel augmente à nouveau avec la délithiation progressive du $a\text{-Li}_2\text{Si}$ en $a\text{-Si}$.

Étape IV : (2^{ème} lithiation) : $a\text{-Si} \rightarrow a\text{-Li}_x\text{Si}$

Au début de la 2^{ème} lithiation, les particules de Si sont sous forme de $a\text{-Si}$. Comme lors de la 1^{ère} lithiation, le potentiel chute rapidement mais ici la pente présente 2 pseudo-plateaux. Ces 2 plateaux situés autour de 0,25 et 0,1 V indiquent respectivement la pénétration des ions Li dans un environnement principalement entouré de liaison Si-Si et celle dans un environnement où les atomes de Si sont majoritairement adjacent à des atomes de Li [44]. Si le potentiel passe en dessous de la valeur critique de ~ 50 mV, la phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ se formera à nouveau mais elle peut être évitée si une limite de potentiel plus élevée est imposée. Ceci se traduira alors par l'absence de plateau à 0,45 V lors de la délithiation subséquente (étape V sur la **Figure I.17a**).

I.2.2 Processus de dégradation des électrodes de Si

La dégradation des électrodes de silicium résulte de la forte variation volumique du silicium lors de sa lithiation qui peut atteindre 290 % pour l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Cette variation volumique importante du Si va engendrer des contraintes mécaniques à l'échelle des particules de Si et de l'électrode, conduisant à trois mécanismes de dégradation (**Fig. I.18**) : la pulvérisation des particules de silicium, la délamination/décohésion de l'électrode et la croissance continue de la SEI. Ces

différents phénomènes sont fortement dépendants de la composition et de la microstructure de l'électrode, de la composition de l'électrolyte et des conditions de cyclage comme nous le verrons plus loin.

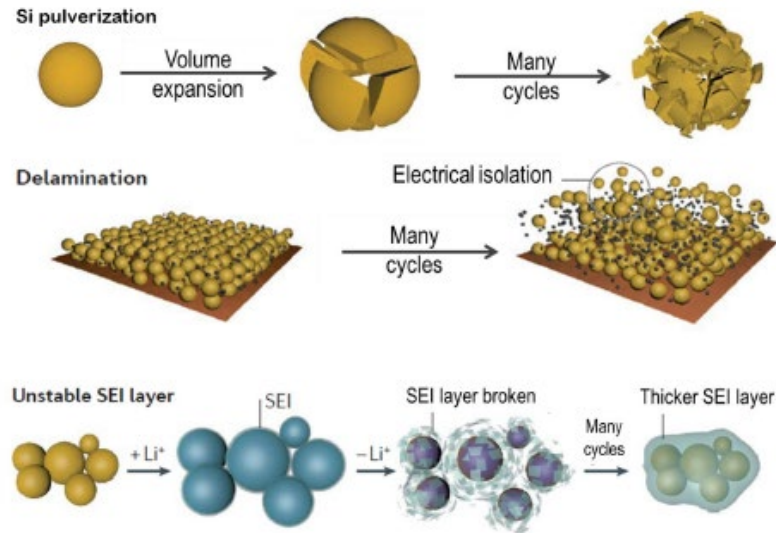


Figure I.18: Schéma des différents processus de dégradation des électrodes de Si [45].

1.2.2.1 Pulvérisation et porosification des particules de Si

Les particules de Si se fissurent et se pulvérisent sous l'effet des contraintes mécaniques imposées par l'expansion de la couche de $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$ en surface et la compression du cœur de $\beta\text{-Si}$ [46]. La fracturation des particules de Si peut provoquer leur isolation électronique, les rendant électrochimiquement inactives. Qui plus est, elle conduit à la création de nouvelles surfaces accentuant la croissance de la SEI. La lithiation/délithiation répétée des particules de Si va conduire à leur nanoporosification. Cette évolution morphologique n'est pas spécifique au système Si-Li mais aussi observée pour des composés subissant un fort désalliage tel que le système Sn-Li [47]. Cette structure poreuse/filamenteuse offre plus de surface pour la dégradation de l'électrolyte et favorise la croissance de la SEI au sein des particules (Fig. I.19).

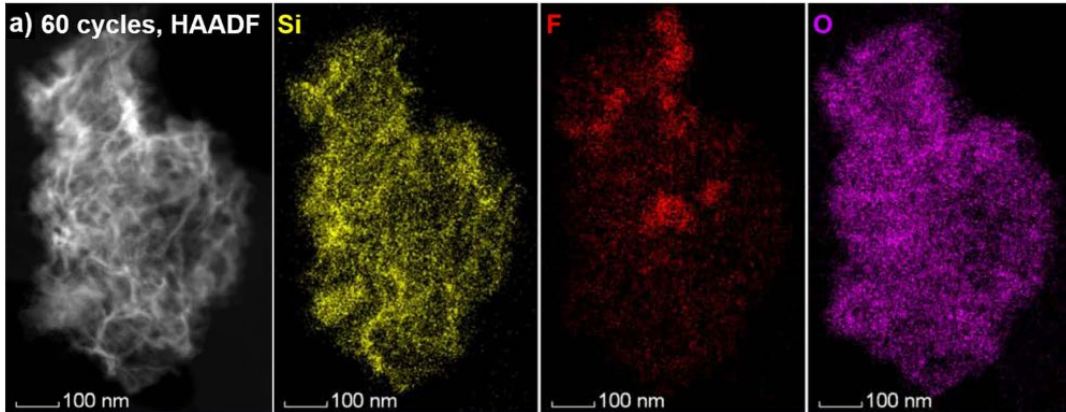


Figure I.19: Image STEM et cartographies EDS (Si, O, F) d'une particule de silicium après 60 cycles [48].

I.2.2.2 Instabilité et croissance de la SEI

Dans le cas du graphite dont la variation volumique est faible ($\sim 10\%$), la SEI se forme essentiellement durant le 1^{er} cycle et elle est stable lors des cycles subséquents. À l'opposé, la forte variation volumique du Si va conduire lors de sa délithiation (contraction) à la fissuration de la SEI formée durant la 1^{er} lithiation, laissant apparaître de nouvelles surfaces réactives qui formeront une nouvelle couche de SEI lors de la lithiation suivante (**Fig. I.20**). À cela se rajoute la fracturation et la porosification des particules de Si qui vont aussi créer de nouvelles surfaces réactives à l'électrolyte. Ainsi, cycle après cycle, on observe une croissance de la SEI pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de nm d'épaisseur après une centaine de cycles [49], augmentant notablement la masse et l'épaisseur de l'électrode [50]. En plus de consommer irréversiblement des ions lithium, la SEI bloque la diffusion des ions lithium au sein du réseau poreux de l'électrode, ce qui augmente la polarisation de l'électrode et contribue à la baisse de ses performances [51]. Elle peut aussi isoler électroniquement des particules de Si qui deviennent alors inactives.

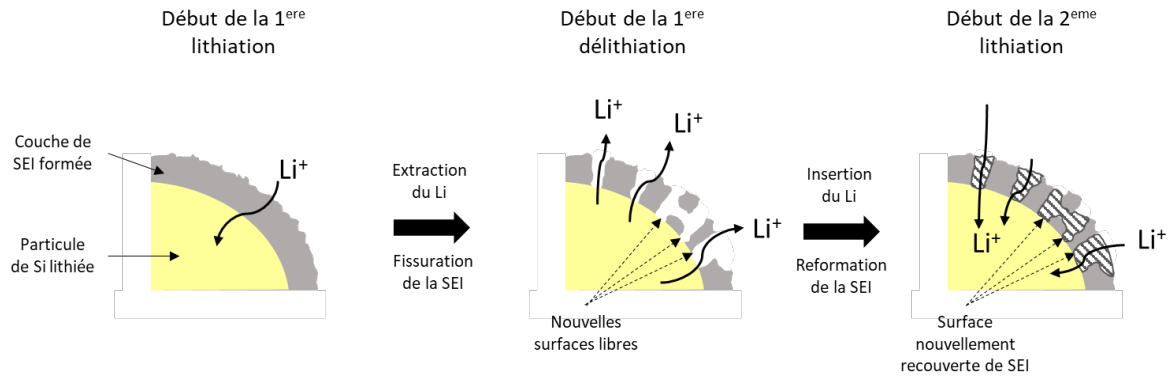


Figure I.20: Schéma illustrant la rupture de la SEI à la surface d'une particule de Si [52].

I.2.2.3 Délamination et décohésion de l'électrode

La variation volumique du Si engendre des contraintes mécaniques non seulement au niveau des particules mais aussi à l'échelle de l'électrode. Cela se traduit par la rupture du réseau liant/matériau actif diminuant sa résistance mécanique et engendrant sa fissuration et sa délamination du collecteur de courant (**Fig. I.21**). Ces phénomènes ont lieu principalement durant la 1^{er} délithiation du Si lorsque l'électrode se contracte, et vont conduire à une isolation électrique des particules de Si du fait de la rupture du réseau électronique percolant [53].

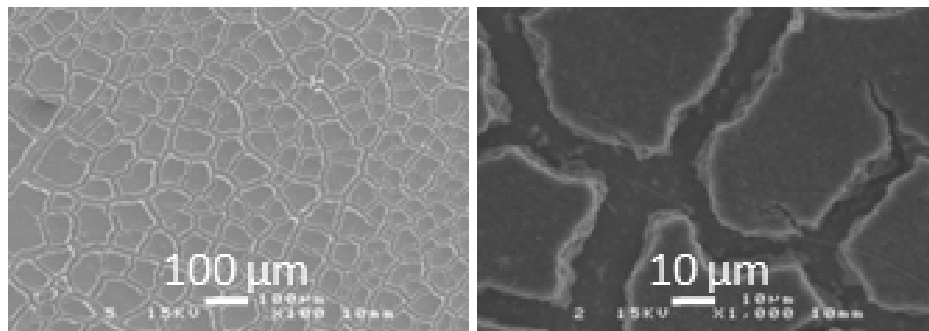


Figure I.21: Image MEB de la surface d'une électrode de Si après 1 cycle [53].

I.2.3 Le marché des anodes de Si pour batteries Li-ion

On observe une accélération de la demande de matériaux d'anode en silicium en raison des besoins croissants de batteries à haute densité énergétique, en particulier pour les véhicules électriques. Selon un récent rapport de Business Research Insights [54], la taille du marché mondial des matériaux d'anode en silicium était de 0,58 milliard de dollars en 2023 et devrait

atteindre 13,78 milliards de dollars d'ici 2032 (**Fig. I.22a**), soit un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 42,1 %, et sera principalement appliqué au secteur de l'automobile (**Fig. I.22b**).

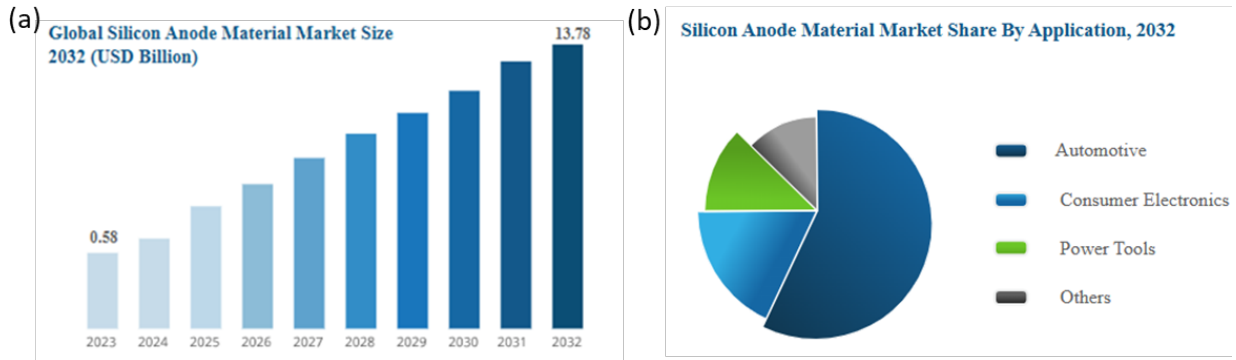


Figure I.22: Prédiction (a) de la taille du marché et (b) des domaines d'application des anodes de Si pour la période 2023-2032 [54].

À l'échelle mondiale, des acteurs majeurs comme Panasonic et LG Chem ont déjà commencé à commercialiser des batteries Li-ion intégrant des anodes avec du silicium. Ces entreprises tirent parti de leur expertise en matière de production de batteries pour optimiser les processus d'intégration du silicium. La teneur en Si ou SiO_x dans ces anodes commerciales est cependant faible (typiquement moins de 10 % en poids) ce qui limite les gains énergétiques. Des start-ups comme Amprius et Sila Nanotechnologies innovent en développant des solutions basées sur des anodes à forte teneur en silicium qui promettent de révolutionner le secteur avec des performances inégalées mais leur viabilité commerciale n'est pas encore clairement démontrée. Les constructeurs automobiles investissent aussi dans des partenariats avec des fournisseurs de matériaux avancés pour intégrer des anodes au silicium pour leurs futurs modèles de VE. Des pays comme la Chine et les États-Unis investissent aussi massivement dans la recherche et le développement d'anodes au silicium, notamment à travers des collaborations entre universités et industries. Des techniques de fabrication avancées sont explorées pour une production plus efficace et plus rentable. La nanostructuration et les matériaux composites ainsi que des revêtements de surface et des additifs d'électrolyte sont étudiés pour améliorer les performances et la stabilité des électrodes à base de silicium.

I.3 Les principales stratégies pour améliorer la cyclabilité des anodes de Si

Comme indiqué précédemment, les électrodes à base de Si pour batteries Li-ion offrent de nombreux avantages mais ont aussi des inconvénients qui limitent leur usage commercial. De fait, la communauté scientifique travaille activement et depuis plusieurs années pour résoudre ces problématiques, comme en témoigne les centaines d'articles scientifiques publiés annuellement dans ce domaine (**Fig. I.23**).

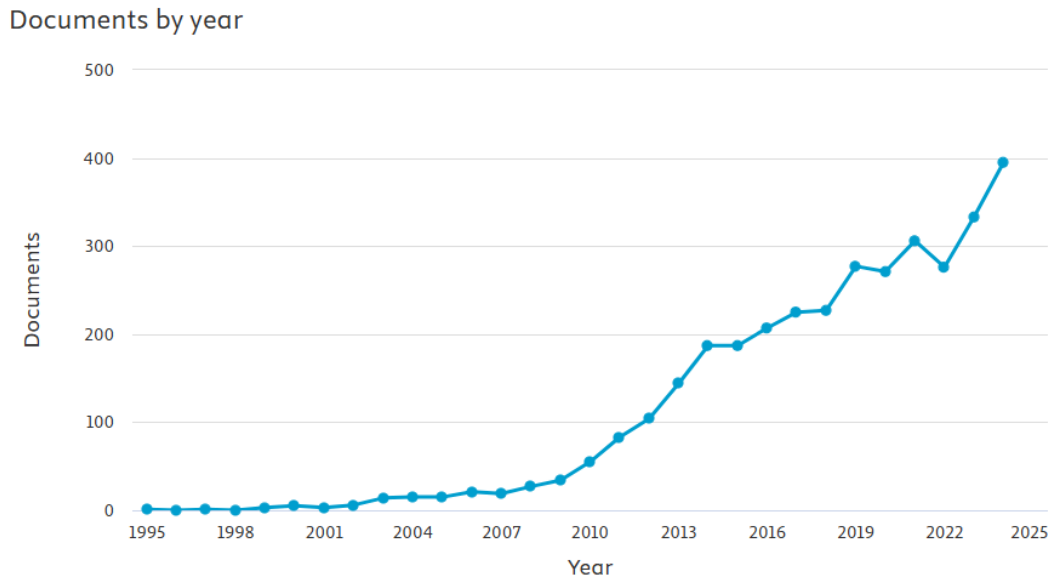


Figure I.23: Évolution du nombre de publications portant sur les anodes à base de Si pour batteries Li-ion depuis 1995. La recherche est faite à l'aide de la base de données de Scopus pour les mots-clés "Li-ion batteries" et "Si anode" [55].

D'excellentes revues détaillant l'état de l'art dans ce domaine ont été publiées récemment [56,57]. De fait, je présenterai ci-après uniquement quelques travaux que je considère comme exemplaires des principaux axes de recherche développés à ce jour et qui portent sur l'optimisation du matériau actif (axe 1), du liant (axe 2), et de l'électrolyte (axe 3)

I.3.1 1^{er} axe de recherche : le matériau actif

Le matériau actif étant la composante principale de l'électrode, la majorité des travaux sur les anodes de Si s'est focalisée sur son optimisation via différentes stratégies dont les principales sont résumées en **Figure I.24**.

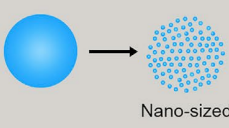

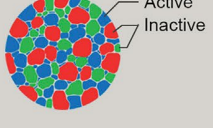
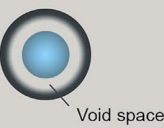
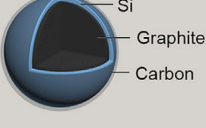
Size Control	Surface Coating	Active/Inactive Alloy	Void Space Engineering	Composite
 <ul style="list-style-type: none"> · Strain mitigation · Faster ion diffusion and electron transfer 	 <ul style="list-style-type: none"> · Improvement in electrical conductivity · Reducing side reaction · Increasing fracture resistance 	 <ul style="list-style-type: none"> · Improvement in electrical conductivity · Dilution of Li-active phase with the inactive phase 	 <ul style="list-style-type: none"> · Securing the material integrity · Preventing the continuous SEI layer growth 	 <ul style="list-style-type: none"> · Great productivity · Synergy with graphite · Calenderable for high electrode density

Figure I.24: Schématisation des principales stratégies d'optimisation des matériaux actifs à base de Si [58].

I.3.1.1 Nanostructuration du Si

La fissuration des particules de Si est tout autant dépendante de leur diamètre que de leur état cristallin. En effet, il a été montré que les particules de c-Si se fissurent lorsque leur diamètre initial dépasse 150 nm [59] alors que les particules de a-Si peuvent avoir une taille de 850 nm avant de se fissurer [60]. Cette différence s'explique principalement par le fait que la lithiation va se faire préférentiellement selon le plan (110) dans le cas du c-Si alors que la lithiation du a-Si est isotropique. Cette lithiation anisotropique du c-Si induit des contraintes locales plus importantes à l'interface c-Si/a-Li_xSi [61,62]. La diminution de la taille des particules de Si permet aussi de raccourcir les distances de diffusion du lithium et donc de faciliter sa diffusion au sein du silicium. Cependant, une diminution de la taille des particules de Si signifie une augmentation de leur surface effective et donc une accentuation de leur SEI.

On observe aussi un intérêt pour des structures plus complexes telles que des nanofils, nanotubes, nanofeuillets, etc. qui peuvent relaxer plus facilement les contraintes mécaniques associées à leur variation volumique [63]. Cependant, la difficulté de produire de telles structures à l'échelle industrielle et à prix compétitif est un frein à leur développement commercial [64]. C'est pourquoi l'utilisation de simples nanoparticules de Si est généralement préférée par les industriels puisque celles-ci peuvent être obtenues par des moyens plus simples et moins coûteux comme le broyage mécanique [65,66].

Les nanomatériaux de Si présentent une meilleure stabilité au cyclage, mais souffrent d'une faible efficacité coulombique initiale et d'une faible densité tapée. Bien qu'ils possèdent une capacité gravimétrique élevée, leur capacité volumique est souvent plus faible que celle du graphite. L'assemblage de nanostructures de Si en particules secondaires de taille micrométrique peut combiner les avantages des nano- et des micro-matériaux pour obtenir simultanément densité et

capacité élevées. En outre, ils ont de nombreux pores pour s'adapter à l'expansion volumique et réduire ainsi le changement de volume au niveau de la particule et de l'électrode [67]. Par exemple, Liu *et al.* ont fabriqué des microbilles poreuses de Si d'un diamètre allant jusqu'à 10 μm via l'auto-assemblage de nanoparticules de Si à l'aide d'émulsifiants (Fig. I.25a) [68]. Ces microbilles présentent une capacité réversible de 2350 mAh/g à un régime de C/20 et une rétention de capacité de 97 % après 1000 cycles à C/2, nettement supérieure à celle de nanoparticules de Si (Fig. I.25b). Des nanofils de Si peuvent aussi être assemblés en particules secondaires micrométriques. Par exemple, Jeong *et al.* [69,70] ont fabriqué des grappes de nanofils de Si d'une taille moyenne de 2,7 μm par une méthode de décomposition de l'iodure de silicium (Fig. I.25c). Ces particules présentent de nombreux vides entre les nanofils et peuvent ainsi s'adapter à d'importantes variations de volume, leur assurant une excellente stabilité en cyclage (Fig. I.25d). Récemment, Choi *et al.* ont aussi produit du Si poreux de taille micrométrique composé de nanofils de Si à l'aide d'une méthode de réduction électrochimique en sels fondus de SiO_2 issu d'écorces de riz [70].

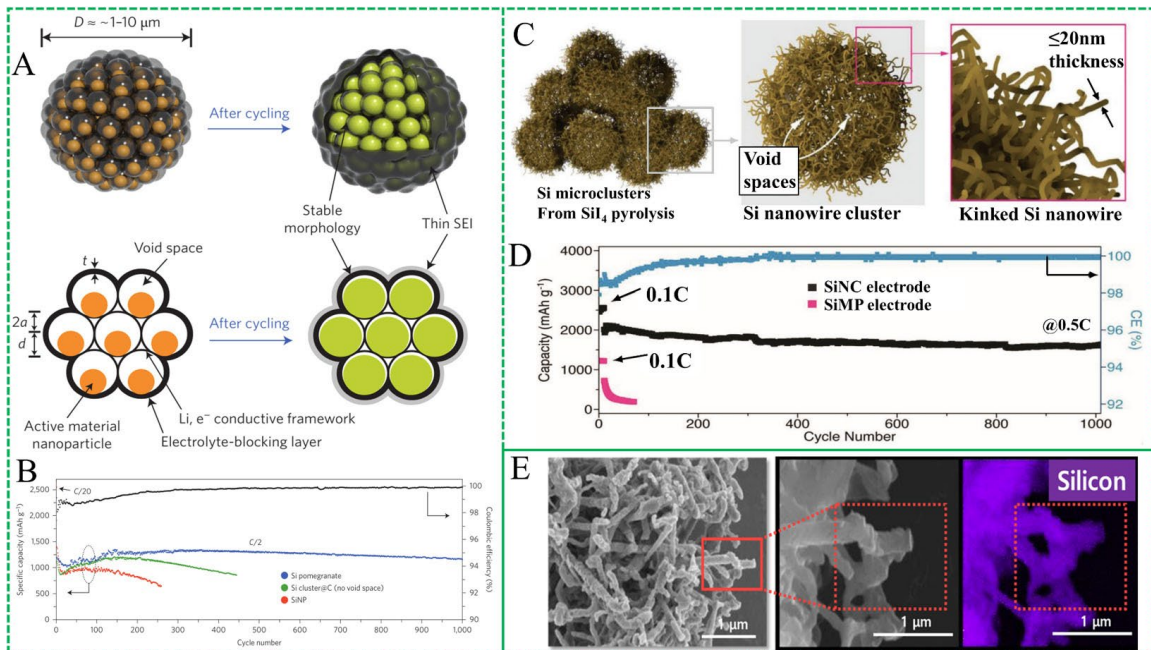


Figure I.25: Exemples de matériaux microporeux à base de Si auto-assemblés à l'échelle nanométrique [67].

I.3.1.2 Matériaux composites

L'utilisation de matériaux composites est une stratégie largement utilisée pour améliorer la tenue au cyclage des électrodes de Si. Leur utilisation permet de (i) limiter les contraintes mécaniques en diminuant l'expansion volumique par effet de dilution, (ii) de limiter le contact direct du Si avec

l'électrolyte et donc la croissance de la SEI et (iii) de séparer les nanodomains de Si afin d'empêcher leur réaggrégation lors du cyclage ("electrochemical sintering"). Pour ce faire, le silicium peut être incorporé dans une matrice électro-active, *i.e.* susceptible de se lithier (ex : un matériau carboné) ou électro-inactive (ex : une céramique) [56].

La stabilisation du Si avec des matériaux carbonés est probablement une des meilleures options. De fait, depuis deux décennies, des centaines de travaux ont publiés sur des composites Si/C que le C soit sous forme de carbone amorphe, de graphite, de graphène, de nanotubes ou de nanofibres [71-74]. En effet, l'ajout d'une matrice de carbone au Si améliore l'intégrité structurelle et électrique de l'électrode. Par exemple, les structures de Si enrobées de carbone avec de nombreux espaces vides entre le noyau interne de Si et l'enveloppe externe de carbone peuvent s'adapter à l'expansion volumique des particules de Si, maintenir l'enveloppe de carbone intacte et préserver l'intégrité structurelle de l'électrode pendant le cyclage. En outre, la capacité de conduction ionique et électronique de l'électrode peut être considérablement améliorée, ce qui améliore la cinétique de lithiation du Si. Une couche de carbone sur la surface externe du Si peut aussi inhiber ou ralentir la croissance de la SEI sur le Si et ainsi stabiliser l'interface électrode/électrolyte. Par exemple, Yi *et al.* [75] ont élaboré un composite Si/C constitué de Si microporeux supporté sur du graphène auquel a été ajouté un enrobage de carbone qui délivre une capacité réversible d'environ 1150 mAh/g entre le 3^e et le 100^e cycle. Cette rétention exceptionnelle de la capacité est attribuée aux effets synergiques de l'enrobage de carbone, du support de graphène et du Si poreux.

Des composites de Si incorporant des matériaux inactifs ont aussi donné de bons résultats tels que des composites Si/Al₂O₃ [76-78], Si/ZrO₂ [79,80], Si/TiO₂ [81-87], Si/MgO [88,89], Si/V₂O₅ [90], Si/TiC [91-95], Si/WC [96], Si/B₄C [97], Si/BCN [98,99], Si/Si₃N₄ [100-103] ou Si/TiN [104-110]. Parmi ces différents matériaux inactifs, le TiN est particulièrement intéressant car il présente une bonne conductivité électrique et est très stable vis à vis de l'électrolyte. Ainsi, des matériaux d'anode Si-TiN ont été préparés par broyage mécanique sous argon de poudres de Si et de TiN [111]. Des alliages Si-TiN ont aussi été obtenus par broyage réactif sous N₂ [112,113]. Le composite Si₇₀(TiN)₃₀ préparé par broyage sous N₂ s'est avéré avoir une tolérance élevée à la température, ce qui se traduit par une faible cristallisation et une structure de grain fine après traitement thermique. Il montre aussi une résistance à la formation de la phase c-Li₁₅Si₄, ce qui est probablement dû à sa structure nanocristalline. Suite à un revêtement de carbone à 800°C, une rétention de capacité de 94 % est observée entre le 2^e et le 50^e cycle (Fig. I.26). On notera cependant une importante perte de capacité au 1^{er} cycle (~350 mAh/g) [114].

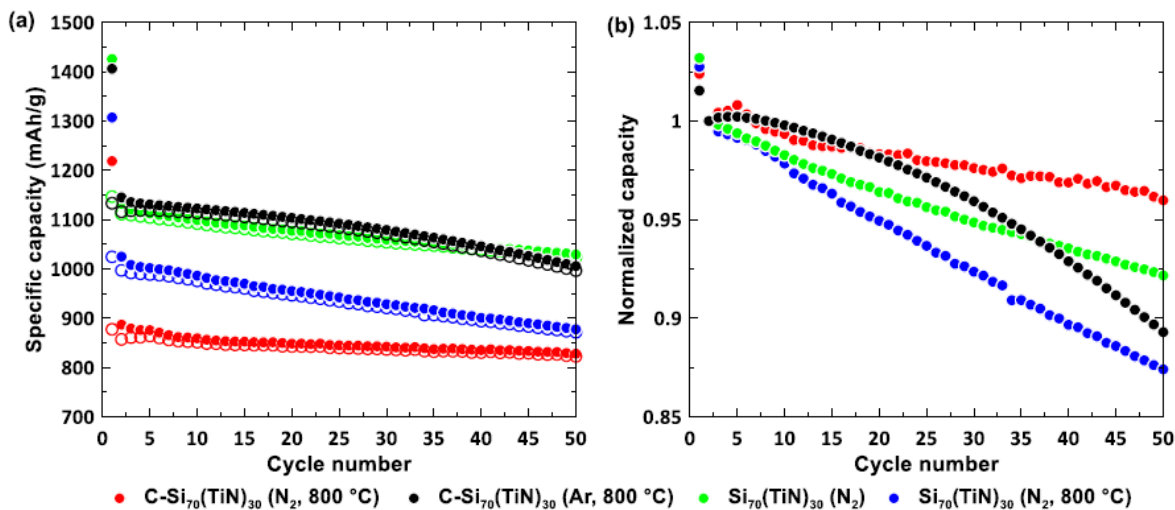


Figure I.26: (a) Capacité spécifique et (b) Rétention de capacité (normalisée au 2^e cycle) en fonction du nombre de cycles d'électrodes à base de différents composites Si-TiN [114].

I.3.2 2^{ème} axe de recherche: le liant

Le rôle du liant est crucial car il renforce la résistance mécanique de l'électrode et aide ainsi à préserver son architecture lors des cycles malgré la grande variation volumique du Si. L'impact du liant sur la réactivité de surface du Si et la formation de SEI qui en découle doit également être considéré. Enfin, son influence sur les propriétés rhéologiques des encres et sur l'homogénéité et la porosité de l'électrode qui en résultent n'est pas négligeable [115].

Le fluorure de polyvinylidène (PVDF), liant usuel des anodes de graphite a été remplacé par divers liants, tels que des polymères à chaînes réticulées [116,117], des matrices polymères autocicatrisantes [116], des polymères à base d'hydrates de carbone [118-122] et des polymères conducteurs électroniques [123,124]. Ces nouveaux liants sont plus efficaces que le PVDF pour maintenir la structure de l'électrode pendant les changements de volume répétés du Si, principalement par le biais d'interactions inter-chaînes 3D (Fig. I.27) [46]. Les objectifs restants de la recherche sur les liants sont les suivants : premièrement, préserver les nouvelles fonctions des liants à une teneur en liant inférieure comparable aux conditions industrielles actuelles (<5 %pds); deuxièmement, développer des polymères hybrides qui lient simultanément le Si et le graphite (ou d'autres matériaux carbonés); et enfin, optimiser les fonctionnalités des liants de manière à augmenter l'affinité de liaison avec le Si, tout en minimisant le piégeage des ions lithium pour avoir une efficacité coulombique élevée. En particulier, la chimie supramoléculaire qui peut incorporer des interactions non-covalentes (telles que la liaison hydrogène, les interactions ion-

dipôle et π - π) est un outil utile pour accorder les propriétés du réseau entre les polymères et les particules actives.

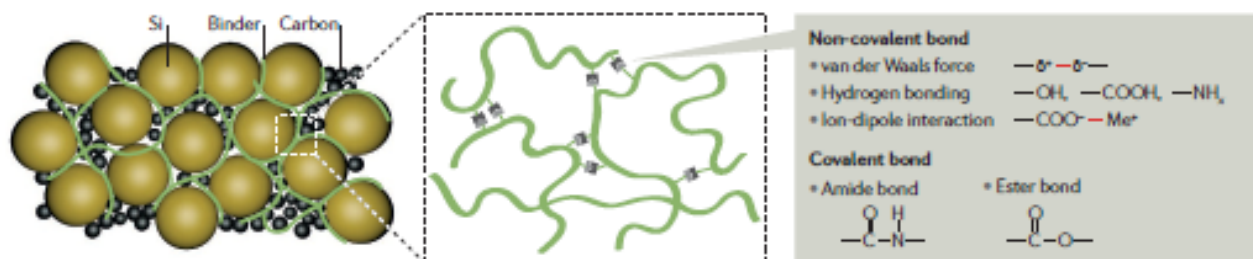


Figure I.27: Différents concepts de liants pour les anodes de Si [46].

Les liants comportant des groupes carboxyles tels que l'acide polyacrylique (PAA) [125,126] et la carboxyméthylcellulose (CMC) [118] sont parmi les plus utilisés et les plus efficaces pour les anodes à base de Si. Ceci est le résultat de plusieurs propriétés [115]. Tout d'abord, la CMC et le PAA possèdent des fonctions carboxyliques capables de se lier fortement aux fonctions hydroxyles natives présentes à la surface des particules de silicium [115,116,127-131]. Deuxièmement, ils ne sont pas gonflés par l'électrolyte liquide et ne présentent donc aucune perte de propriétés mécaniques lorsqu'ils sont imprégnés d'électrolyte [125]. Ces deux propriétés permettent de maintenir une meilleure cohésion au sein de l'électrode en verrouillant les contacts interparticulaires. Troisièmement, la CMC et le PAA peuvent former un revêtement à la surface des particules de silicium et jouer le rôle d'une SEI artificielle [132], grâce à leurs propriétés de transport du lithium où les ions Li⁺ "sautent" entre les sites carboxyliques adjacents [119].

Les liants carboxyliques ont aussi l'avantage de pouvoir être facilement réticulés afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Par exemple, la CMC peut être réticulée avec du borate de sodium (SB) [133]. Le liant CMC-SB forme un réseau réticulé plus résistant mécaniquement et l'adhésion avec les particules de Si est plus intime grâce à la formation de liaisons entre les groupements hydroxyles du borate, la CMC et les silanols présent à la surface des particules de Si. Ce liant permet ainsi d'augmenter notablement la tenue au cyclage de l'électrode comparée à l'électrode sans SB (Fig. I.28). D'intéressantes performances ont aussi été obtenues lorsque la CMC est réticulée avec de l'acide phytique [134], de l'acide iminodiacétique [135] ou des ions métalliques comme nous le verrons plus loin dans la section consacrée aux travaux de notre laboratoire.

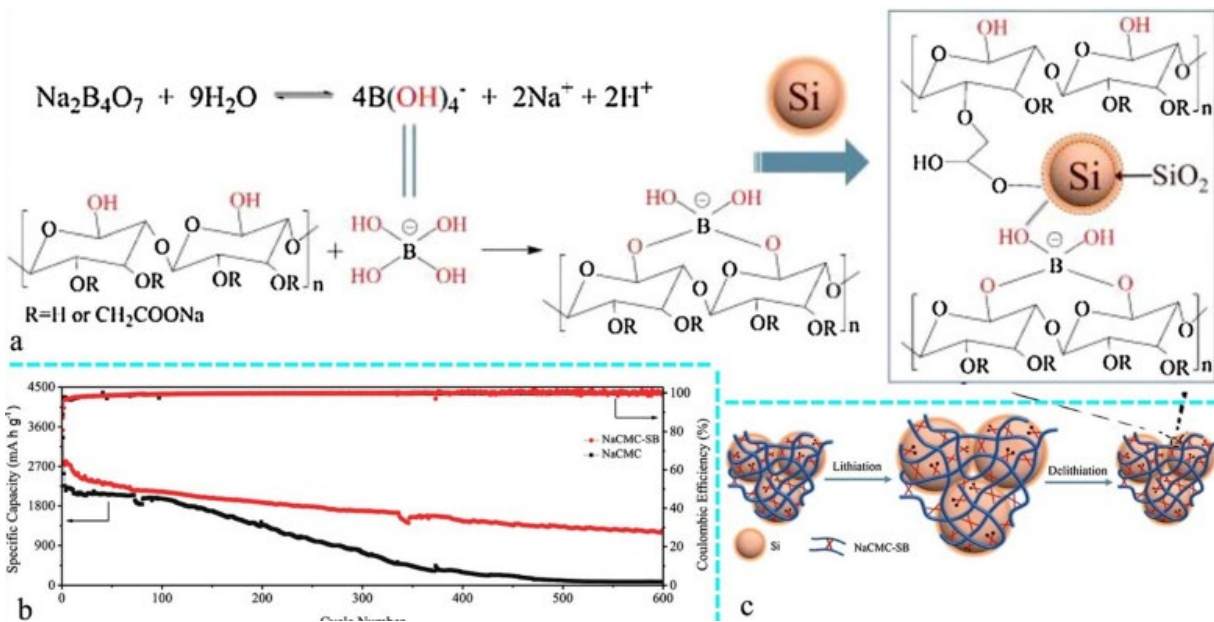


Figure 1.28: (a) Structure chimique et illustration de l'interaction entre la NaCMC, le borate de sodium (SB) et les nanoparticules de Si. (b) Capacité spécifique et efficacité coulombique du liant NaCMC-SB et du NaCMC en fonction du nombre de cycles. (c) Représentation schématique des configurations Si/NaCMC-SB au cours du processus de lithiation/délithiation [133].

1.3.3 3^{ème} axe de recherche: l'électrolyte

Comme indiqué précédemment et contrairement au graphite, les anodes de Si ne sont jamais complètement passivées, ce qui entraîne une décomposition continue de l'électrolyte. La formation de la SEI est fortement influencée par la composition de l'électrolyte [136]. En raison des choix limités de solvants et de sels de lithium pour les batteries Li-ion, les additifs sont un moyen pratique et efficace d'ajuster les propriétés des électrolytes [137]. Ils sont additionnés à l'électrolyte en faible quantité (typiquement 0,1-10 % pds) sans altérer sa composition de base, tout en jouant un rôle critique dans l'obtention des fonctionnalités souhaitées des électrolytes, souvent par la décomposition des molécules d'additifs au cours des cycles de charge/décharge. Comme les additifs servent généralement de composants sacrificiels, il n'y a pas d'exigences strictes en matière de compatibilité pour le choix des additifs, ce qui permet de disposer d'un large éventail de candidats potentiels. Les additifs constituent également une approche économique de l'ingénierie des électrolytes car à cause de leur faible quantité, ils ne représentent qu'une partie minime du coût total de la batterie, tout en contribuant de manière significative à ses performances.

Le carbonate de vinylène (VC) a été parmi les premiers additifs utilisés pour améliorer les performances des anodes de Si [138]. L'impact du VC sur l'anode de silicium est similaire à celui sur l'anode de graphite, où il a été démontré que le VC favorise la passivation de l'anode de carbone dans les électrolytes à base de carbonates [139]. Il a été proposé que les principaux produits de réduction du VC sont le poly(VC) et le CO₂. Le poly(VC) est formé par la polymérisation de la double liaison initiée par les radicaux, tandis que le CO₂ est produit par la décomposition des molécules de VC dans les réactions radicalaires et peut ensuite réagir pour produire du Li₂CO₃ [140].

Le carbonate de fluoroéthylène (FEC) est l'additif d'électrolyte le plus fréquemment utilisé pour améliorer les performances des anodes au silicium, et c'est également l'additif le plus étudié [140-143]. Il convient de noter que les voies précises de réaction électrochimique du FEC sont encore l'objet de controverses, mais on pense généralement que l'implication de l'additif FEC conduit à la formation de couches de SEI minces et denses à forte teneur en LiF. Comme le FEC peut générer du VC *in-situ*, les produits de décomposition du FEC comprennent également du poly(VC), du CO₂ et du Li₂CO₃, avec l'ajout de LiF provenant du groupe fluorure du FEC [140]. Il a également été démontré que la réaction de décomposition du FEC est stœchiométrique et, par conséquent, le FEC produit des produits de poly(VC) de faible masse. Une étude par résonance magnétique nucléaire à l'état solide sur des électrodes à nanofils de silicium a confirmé que le FEC est d'abord défluoré pour former des espèces solubles de carbonate de vinylène et de vinoxyle, qui réagissent pour former des polymères ramifiés solubles et insolubles à base d'oxyde d'éthylène [144]. Les voies de réaction possibles et les fragments d'espèces organiques observés sont présentés dans la **Figure I.29**.

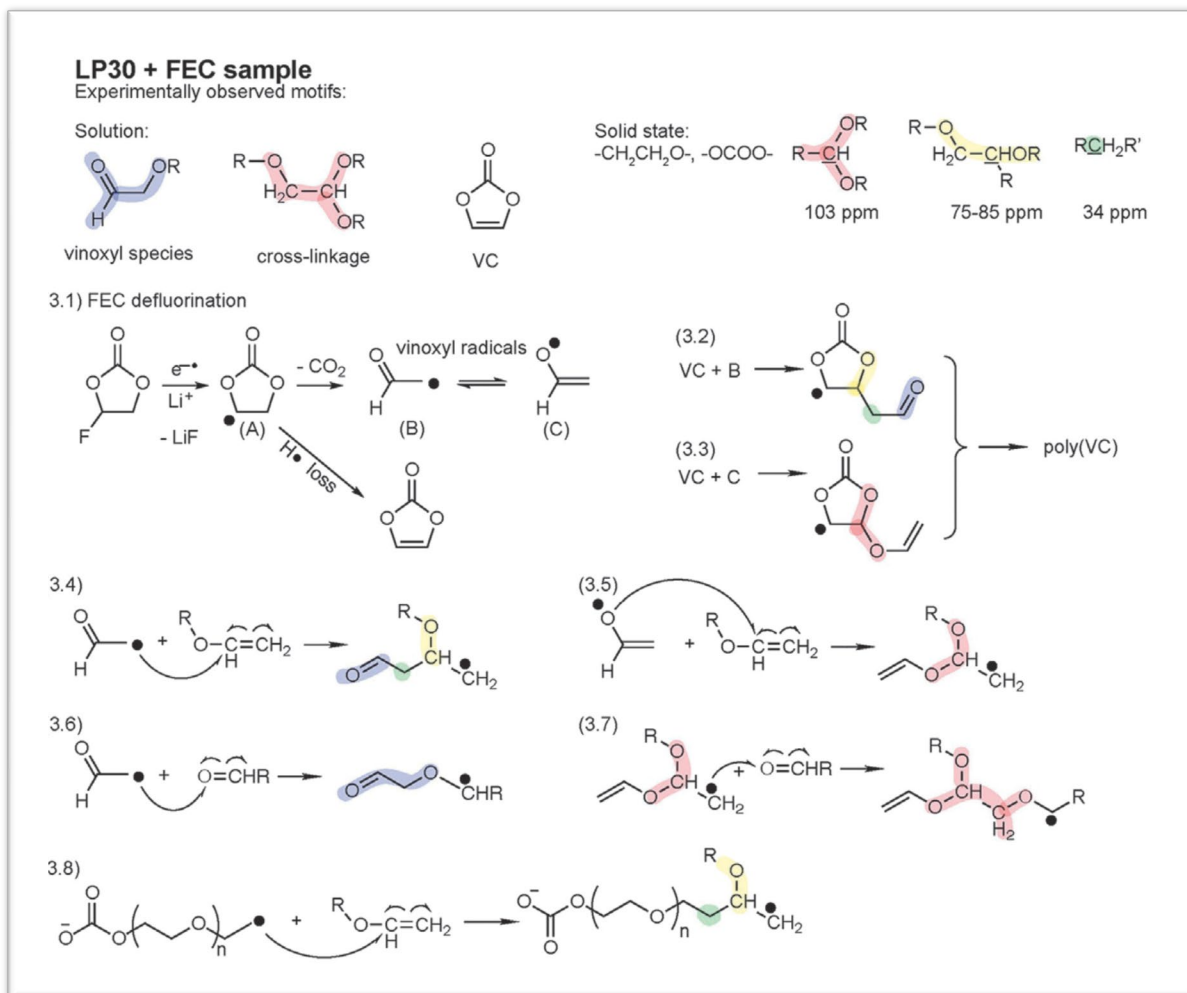


Figure I.29: Réactions de décomposition proposées pour un électrolyte à base de carbonate d'éthylène contenant un additif FEC [144].

L'utilisation de mélanges d'additifs s'est également avérée être une bonne stratégie pour la passivation des anodes en silicium. Par exemple, en mélangeant le FEC et le carbonate de di(2,2,2-trifluoroéthyle) (DFDEC), Jo *et al.* [145] ont observé la formation d'une SEI robuste et épaisse résultant en une meilleure stabilisation structurelle de l'anode composite Si/graphite par rapport à l'électrolyte additionné uniquement de FEC. La SEI est formée des produits de décomposition du FEC tels que l'anhydride de carbonate de lithium, ainsi que par des carboxylates, des carbonates d'alkyle, du LiF et des composés contenant du P-O-F (par exemple, $\text{OPF}_{3-y}(\text{OR})_y/\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$) qui proviennent principalement de la décomposition du DFDEC.

Les sels de lithium peuvent également servir d'additifs. Par exemple, le difluorooxalato borate de lithium (LiFOB) et le bis(oxalate)borate de lithium (LiBOB) à de faibles doses (1-5 % en poids) se

sont avérés bénéfiques pour les performances des anodes de Si, ce qui a été justifié par la richesse en oxalates et en fluorophosphate de lithium et la faible concentration de LiF générée dans les films de surface avec ces additifs [146].

On peut citer d'autres additifs d'électrolyte bénéfiques aux anodes de Si, tels que les siloxanes et les silanes, le carbonate de méthylène et d'éthylène, l'acide lactique O-carboxyanhydride, l'anhydride succinique, l'isocyanate de pentafluorophényle, etc... [147].

Bien que ces divers additifs permettent la formation d'une SEI plus stable et plus efficace pour passiver la surface du silicium et réduire la consommation continue d'électrolyte, il n'existe hélas à ce jour aucun électrolyte capable d'éliminer totalement les dommages causés par les grands changements de volume du silicium.

I.4 Les travaux menés à l'INRS-EMT dans le domaine des anodes de Si

L'équipe du professeur Lionel Roué travaille depuis plus de 15 ans sur les anodes de Si tant au niveau de l'amélioration de leurs performances électrochimiques via l'optimisation des différentes composantes de l'électrode et de sa fabrication qu'au niveau de leur caractérisation via le développement de méthodes d'analyse permettant d'étudier leur dégradation au cours du cyclage (Fig. I.30). Une part importante de ces travaux a été réalisée en collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes (équipe de B. Lestriez *et al.*) et l'INSA de Lyon (équipe de E. Maire *et al.*). Considérant que cette thèse mettra à profit ces connaissances pour l'étude des scories de Si, il me semblait pertinent de faire un résumé de ces différents travaux.

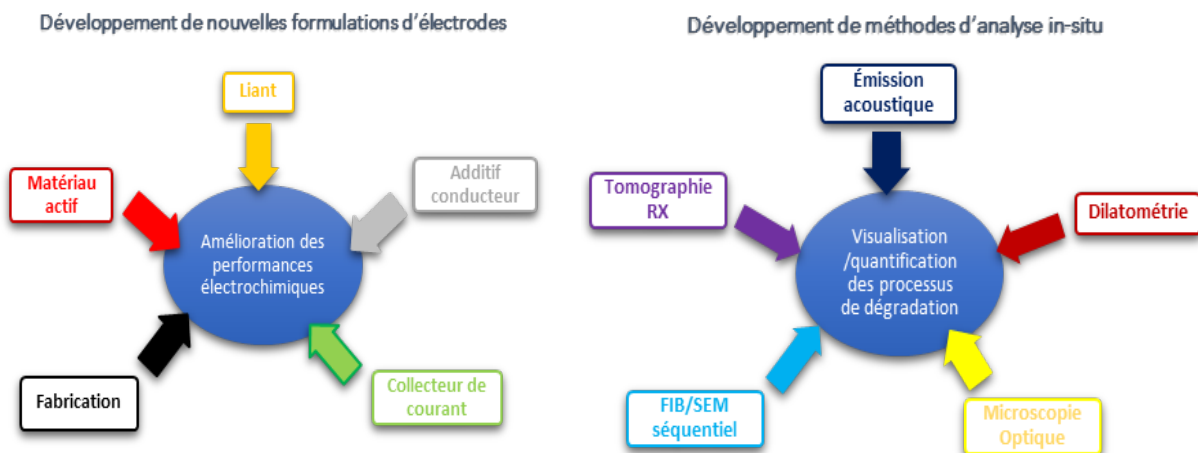


Figure I.30: Les différents axes de recherche de l'équipe Roué dans le domaine des anodes de Si.

I.4.1 Optimisation de la formulation de l'électrode

I.4.1.1 Le matériau actif

L'étude du silicium en tant que matériau actif d'électrodes négatives de batteries Li-ion a débuté avec les travaux de I. Sandu *et al.* [148]. Des particules de silicium de taille nanométrique ont été obtenues par broyage réactif entre une solution de SiBr_4 et de la poudre de Mg. Après 20 h de broyage, du silicium cristallisé est obtenu, ainsi que du MgBr_2 , du Mg n'ayant pas réagi et du SiO_x . La poudre a ensuite été soumise à un traitement acide afin d'éliminer les produits résiduels. Deux méthodes de traitement ont été étudiées, le lavage au HCl ou avec une solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) mélangé au HF. Bien que plus difficile à mettre en place la deuxième méthode a fourni de meilleurs résultats. Les différentes analyses effectuées après ce traitement ont montré que la poudre obtenue se compose de particules de Si nanométriques avec une fraction oxydée limitée. Ce matériau offre une capacité de décharge initiale de 2700 mAh/g qui se stabilise autour de 900 mAh/g après 20 cycles, ce qui est approximativement le double de la capacité obtenue avec une électrode fabriquée à partir de particules de Si commerciales de 100 nm. Cependant, la faible efficacité coulombique initiale (45 %) montre que des optimisations sont encore à prévoir.

Par la suite, des particules de Si dopées au bore ont été préparées par broyage mécanique à haute énergie de poudres de Si et de B dans différentes proportions (0 , 10^{20} , 10^{21} , 10^{22} et 10^{23} atomes de B par mole de Si) [149]. Bien que seule une fraction des atomes de B ajoutés ait été incorporée dans le réseau de Si, une diminution significative de la résistivité électrique du Si a été observée, conduisant à une résistivité électrique minimale de $0,13 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'échantillon broyé avec 10^{21} atomes de B par mole de Si par rapport à $190 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'échantillon sans bore. Les études électrochimiques axées sur ces deux échantillons ont montré que le dopage au B du Si n'améliore pas de manière significative les performances de l'électrode en termes de durée de vie, d'efficacité coulombique et de cinétique de délithiation. En fait, la présence de noir de carbone bien dispersé dans une proportion modérée (12 % en poids) semble être suffisante pour assurer un transport électronique efficace dans l'électrode. Par une analyse des courbes de polarisation anodique, il a également été montré que la réaction de délithiation est principalement contrôlée par la cinétique de diffusion du lithium à partir d'un régime de $\sim 1\text{C}$ (4 A/g de Si).

Une étude s'est par la suite focalisée sur des poudres de Si obtenues par broyage mécanique à haute énergie de poudres commerciales de Si micrométrique [150]. Elles présentent les avantages des poudres de Si nanométriques, mais pas leurs inconvénients. Les poudres broyées durant 20 h sont constituées d'agglomérats micrométriques (taille médiane $\approx 10 \text{ } \mu\text{m}$), composés

de particules submicrométriques soudées à froid avec une taille de cristallite de ≈ 10 nm. La taille micrométrique des particules offre des avantages en termes de manipulation par rapport aux poudres nanométriques, ainsi qu'une densité tapée quatre fois plus élevée. Par rapport à une poudre de Si micrométrique non broyée, l'amélioration des performances de la poudre de Si broyée est liée à une forte diminution de la déconnexion des particules à chaque charge (délithiation), tandis que l'irréversibilité due à la formation de la SEI reste inchangée. Avec des additifs d'électrolyte FEC/VC afin d'améliorer la stabilité de la SEI, une électrode composite basée sur ce matériau peut cycliser près de 900 cycles avec une capacité limitée à 1200 mAh/g de Si (810 mAh/g d'électrode) et fournit 1600 mAh/g après 600 cycles sans limitation de capacité (**Fig. I.31**).

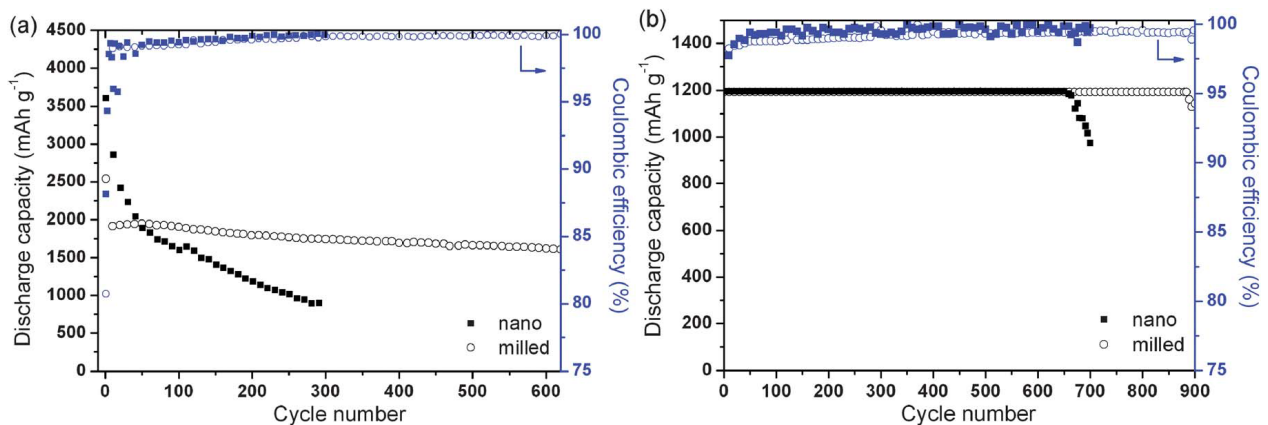


Figure I.31: Capacités de décharge et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles d'électrodes à base de Si micrométrique broyé ou nanométrique pour (a) des décharges complètes et (b) des décharges limitées à 1200 mAh/g de Si [150].

L'étude a montré ici qu'il est possible d'obtenir des performances électrochimiques similaires en utilisant des gaufres de Si broyés comme matériau actif **[151]**. Ceci est une solution peu onéreuse et écologique pour produire des électrodes de Si à partir de gaufres de Si mises au rebut par les industries des semi-conducteurs et des cellules photovoltaïques, réduisant ainsi le coût des précurseurs et économisant l'énergie nécessaire à une nouvelle source de matériau en silicium (ce qui se traduit par une réduction globale de l'empreinte carbone). En outre, rappelons que le broyage mécanique est un procédé très peu onéreux avec un coût de production estimé à ≈ 3 CAD par kg de Si, ce qui est beaucoup moins cher que les méthodes courantes de production de particules de Si nanométriques.

I.4.1.2 Le liant

Comme indiqué précédemment, le liant a un impact notable sur les performances des anodes de Si et de fait, beaucoup d'efforts ont été consacrés à son optimisation. Il a ainsi été démontré que l'efficacité de la CMC résulte de sa conformation étendue en solution qui facilite le processus de mise en réseau de l'additif conducteur et des particules de Si pendant l'élaboration de l'électrode composite [128]. Profitant de cette compréhension, le pH de l'encre a par la suite été ajusté afin de modifier la conformation de la CMC. À pH 3, la neutralisation des charges affecte la conformation de la chaîne polymère et conduit à un réseau tridimensionnel réticulé formé par les liaisons hydrogènes intra- et inter- moléculaires entre les groupements carboxyle et hydroxyle de la CMC, conduisant à une structure d'électrode plus résistante. La capacité réversible de l'électrode préparée à pH 3 est environ quatre fois plus élevée que celle obtenue avec une électrode préparée à pH 7. Par la suite, il a été démontré que le tamponnage de l'encre à pH 3 permet aussi de favoriser la formation de liaisons covalentes entre les particules de Si et la CMC [127]. Enfin, l'utilisation d'une solution tampon de pH 3 pendant la préparation de l'encre et la présence de carbonate de fluoroéthylène (FEC) + carbonate de vinylène (VC) entraînent une décomposition beaucoup moins importante de l'électrolyte. Le double rôle du liant CMC en ce qui concerne la stabilité mécanique et chimique de l'électrode composite a ainsi été mis en évidence [50].

En 2015, l'équipe a développé un procédé qui permet d'améliorer notablement la tenue au cyclage de nos électrodes à base de Si broyé et de CMC à pH 3 [152,153]. Ce traitement, appelé maturation, consiste à stocker l'électrode sous atmosphère humide pendant 2-3 jours avant son séchage. Il en résulte un gain de performance électrochimique significatif, jusqu'à un facteur 10, par rapport à une électrode standard (non maturée). Dans un deuxième article [153], une caractérisation multi-échelle des modifications de la microstructure de l'électrode et de ses propriétés au cours de cette maturation a été réalisée à partir de la tomographie FIB-SEM, de divers essais mécaniques et de la microscopie optique *operando*. Il apparaît que la maturation modifie les interfaces au sein de l'électrode. D'une part, le liant migre de la surface des particules de Si vers les points de contact entre ces particules, formant des ponts polymères plus résistants et renforçant l'ensemble de la structure de l'électrode. D'autre part, la légère corrosion de la surface du collecteur de courant en Cu entraîne la formation de liaisons chimiques entre la surface du Cu et le liant, ce qui améliore l'adhérence de l'électrode. Dans un article ultérieur [154], une meilleure compréhension du processus de maturation a été obtenue grâce aux spectroscopies RMN, IR et XPS. En particulier, le rôle critique de la corrosion du collecteur de courant en Cu est

mis en évidence. Il a ainsi été démontré que des espèces de cuivre oxydées peuvent migrer dans l'électrode au cours de la maturation pour réticuler le liant, modifiant substantiellement sa résilience à la variation de volume du Si. L'ajout préalable d'une faible quantité de sel de cuivre dans l'encre de l'électrode permet d'obtenir une amélioration des performances électrochimiques similaire à celle de la maturation. Enfin, il a été démontré que la maturation peut également être utilisée pour restaurer les ponts cohésifs particule-liant rompus lors de l'étape de calandrage, ce qui permet d'améliorer considérablement le cyclage des électrodes de Si calandrées [155].

Plus récemment, l'effet bénéfique de la réticulation du liant a également démontré par l'ajout de précurseurs de Zn(II) (ZnSO_4 , ZnO , ou $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) dans une solution de liant CMC à pH 3 [156,157]. La formation des liaisons de coordination carboxylate-Zn(II) a été étudiée par rhéologie et par spectroscopies FTIR et RMN. Les caractérisations mécaniques révèlent que le liant réticulé offre une meilleure cohésion de l'électrode et une meilleure adhérence au collecteur de courant, ainsi qu'une dureté et un module élastique plus élevés, qui sont conservés en présence d'un solvant carbonate (c'est-à-dire dans les conditions de fonctionnement de la batterie). Enfin, l'expansion de l'électrode pendant la lithiation est réduite, ce qui atténue les défaillances mécaniques de l'électrode. La SEI formée après le premier cycle est également plus dense avec le liant réticulé. Il en résulte une efficacité coulombique plus élevée au premier cycle et une amélioration de 40 % de la rétention de la capacité après 50 cycles (Fig I.32).

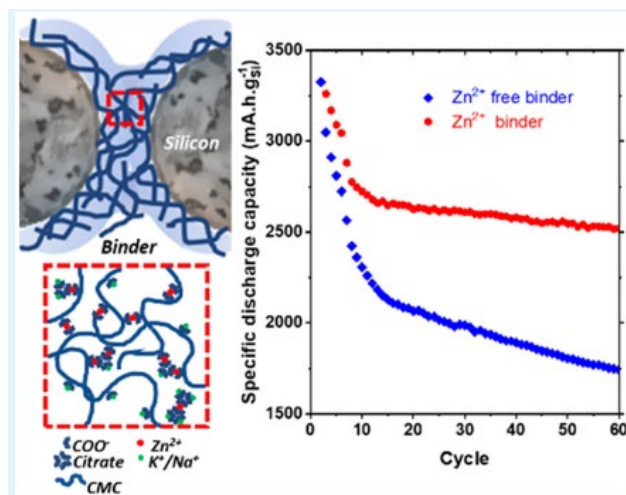


Figure I.32: Schématisation de la réticulation du liant CMC avec les ions Zn^{2+} et comparaison de la tenue au cyclage d'une anode de Si avec et sans l'agent réticulant Zn^{2+} [156].

L'acide polyacrylique (PAA) étant également un liant largement utilisé dans les anodes de Si, une étude comparative entre la CMC et le PAA a été entreprise [158]. Les propriétés rhéologiques de

l'encre, la morphologie et les propriétés physiques de l'électrode ont été étudiées en fonction de la teneur en liant. Le comportement électrochimique des électrodes a également été étudié en fonction de leur masse surfacique (de 1 à 4,5 mg de Si/cm²). L'augmentation de la teneur en liant de 4 à 12 % en poids améliore l'efficacité coulombique du premier cycle, ce qui est clairement lié à sa contribution en tant que SEI artificielle. L'amélioration de la résistance mécanique des composites avec l'augmentation de la teneur en liant se reflète dans la meilleure cyclabilité des électrodes avec une masse active supérieure à 1 mg/cm². La CMC est plus efficace en tant que liant à faible teneur, tandis que le PAA est plus efficace à haute teneur, ce qui pourrait être lié à la ténacité supérieure de ce dernier.

Le rôle des propriétés physicochimiques du liant PAA sur les performances électrochimiques d'électrodes silicium/graphite (50/50 % en poids) a ensuite été examiné en fonction du degré de neutralisation x dans le PAAH_{1-x}Li_x. [159]. La préparation des électrodes dans le liant acide PAAH à pH 2,5 entraîne une corrosion du cuivre, ce qui se traduit par une meilleure cohésion et adhésion de l'électrode à la surface du collecteur de courant, mais la forte rigidité du liant peut expliquer les larges fissures apparaissant à la surface de l'électrode au cours du premier cycle. Le revêtement non uniforme du liant sur la surface du matériau actif entraîne une dégradation importante de l'électrolyte, ce qui explique sa faible efficacité coulombique initiale. Lorsqu'il est traité à pH neutre, le liant PAAH_{0,2}Li_{0,8} forme une SEI artificielle plus uniforme à la surface du matériau, ce qui minimise la réduction de l'électrolyte lors du premier cycle et donc maximise l'efficacité coulombique initiale. Cependant, la faible résistance mécanique de l'électrode et sa forte fissuration expliquent sa faible capacité réversible. Les électrodes préparées à pH 4 (PAAH_{0,85}Li_{0,15}) combinent les atouts des électrodes préparées à pH acide et neutre. Elles conduisent à la meilleure performance initiale avec une capacité surfacique notable de 7,2 mAh/cm² et l'efficacité coulombique initiale la plus élevée (90 %). Ces résultats soulignent le rôle considérable du liant dans les performances initiales de l'électrode.

I.4.1.3 L'additif conducteur

L'additif conducteur est également une composante essentielle des anodes de Si et doit être optimisé. À ce sujet, des électrodes à base de silicium de différentes capacités surfaciques, allant d'environ 1,5 à 15 mAh/cm², ont été préparées avec différents additifs conducteurs : noir de carbone, nanofibres de carbone et nanoplaquettes de carbone [160]. Ces résultats montrent qu'il existe une valeur critique de la masse surfacique de l'électrode au-dessus de laquelle la rétention

de capacité chute brusquement. Cette masse critique dépend de l'additif conducteur (1,75 mg de Si cm⁻² pour le noir de carbone, 2,25 mg de Si cm⁻² pour les nanofibres de carbone et 3 mg de Si cm⁻² pour les nanoplaquettes de carbone). La meilleure rétention de capacité des électrodes avec des nanoplaquettes de carbone est attribuée à une plus grande cohésion initiale de l'électrode et à sa capacité de se dilater/contracter de manière réversible pendant le cyclage. L'efficacité des nanoplaquettes de carbone en tant qu'additif conducteur permet de réduire leur quantité dans la formulation de l'électrode à 6 % en poids sans sacrifier ses performances en cyclage. Ces travaux montrent ainsi que la contribution des additifs de carbone aux propriétés mécaniques de l'électrode de Si est aussi importante que leur contribution aux propriétés électriques.

I.4.1.4 Le collecteur de courant

Le collecteur de courant se révèle aussi être déterminant pour optimiser les performances des électrodes à base de Si. Ainsi, une feuille de cuivre rendue rugueuse par un procédé électrochimique a été évaluée comme collecteur de courant pour nos électrodes à base de Si broyé [161]. La formation d'amas de nanofils de cuivre sur le collecteur de courant améliore l'adhérence de l'électrode, comme le confirment les tests de rayure. Il en résulte une diminution importante de la capacité irréversible associée à la déconnexion électrique des particules de Si pendant le cyclage, ce qui améliore notablement sa tenue au cyclage (**Fig. I.33**)

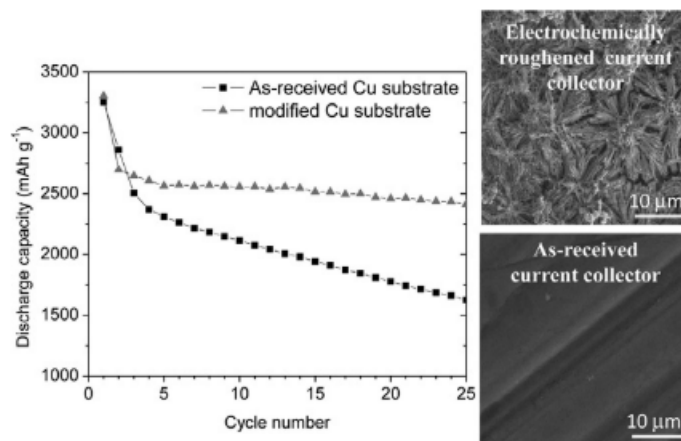


Figure I.33: Comparaison de la tenue au cyclage d'une électrode de Si enduite sur un collecteur de courant de Cu standard et sur un collecteur préalablement rugosifié (à gauche). Image MEB du collecteur de courant avant et après texturation (à droite) [161].

Il a aussi été montré que l'utilisation d'un collecteur de courant en mousse de Cu permet de produire des électrodes de Si ayant des capacités surfaciques aussi élevées 10 mAh/cm² [162]. La structure 3D de la mousse de Cu conduit à une meilleure préservation des contacts électroniques lors du cyclage et à une diffusion rapide des ions lithium, augmentant la durée de vie et la puissance de l'électrode comparée à une électrode de Si enduite sur un collecteur 2D conventionnel.

I.4.2 Développement de méthodes d'analyses *in-situ*

I.4.2.1 La tomographie RX

L'équipe a effectué plusieurs études approfondies de nos électrodes de Si au moyen de la tomographie à rayons X (TRX) *in-situ* afin d'obtenir une observation directe, quantifiable et en 3D de leurs changements morphologiques lors du cyclage [163-167]. L'utilisation d'une source RX synchrotron a permis d'avoir une résolution spatiale et un contraste de phase élevés, tout en réduisant les temps d'acquisition. Par exemple, des analyses TRX ont été réalisées sur nos électrodes de Si à différentes échelles, soit de l'électrode dans sa globalité aux particules de Si et à la couche de SEI. À cette fin, différentes configurations de cellules et sources de rayons X ont été utilisées, ce qui a permis d'obtenir une résolution spatiale allant de 800 à 50 nm [166]. À partir de procédures appropriées de traitement, de segmentation et d'analyse d'images, diverses caractéristiques morphologiques et leur évolution avec le cyclage ont été étudiées, telles que l'expansion/contraction volumique de l'électrode, sa dynamique de fissuration, sa délamination, la croissance de la SEI, la formation de gaz, la consommation d'électrolyte, etc. Par exemple, il a été possible de mettre clairement en évidence une diminution notable de la délamination et de la fissuration de nos électrodes de Si suite à leur maturation (**Fig. I.34**) [165]. La TRX a également été couplé à la DRX synchrotron *in-situ* permettant d'étudier non seulement l'évolution morphologique des électrodes de Si pendant le cyclage, mais aussi leur évolution cristallographique [164].

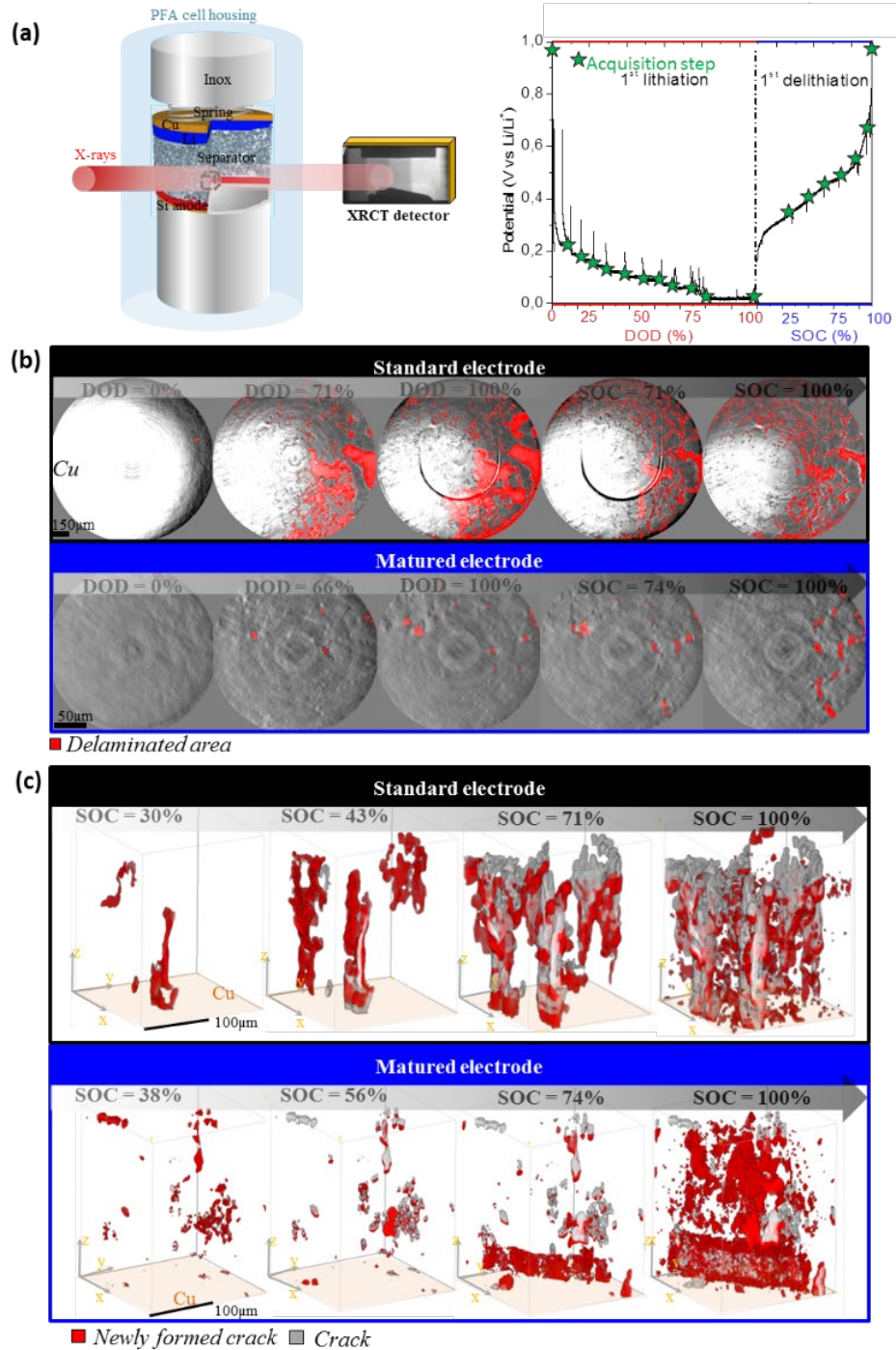


Figure I.34: (a) Schéma du dispositif expérimental et courbe de décharge/charge montrant les étapes où l'électrode a été observée par TRX; (b) Coupes 2D (x,y) de l'interface électrode/Cu pendant le cycle électrochimique pour l'électrode standard (taille du pixel: 200 nm); (c) Rendu 3D de la fissuration pendant la délithiation de l'électrode standard et de l'électrode maturée [165].

I.4.2.2 L'émission acoustique

Grâce à un capteur acoustique fixé sur les cellules de batterie, l'équipe a montré que certains signaux acoustiques émis pendant le cyclage des anodes de Si peuvent être liés à l'effondrement de l'électrode et à la fissuration des particules [168]. Grâce à cette technique originale, l'impact de la taille des particules de Si sur la fissuration de l'électrode a été mis en évidence [169].

I.4.2.3 La dilatométrie

Diverses expériences de dilatométrie électrochimique ont été réalisées afin de mesurer la variation en épaisseur des électrodes de Si durant leur cyclage. Cet outil nous a ainsi permis de mettre en évidence l'impact notable du pH de l'encre [169], de la taille des particules de Si [169], de la nature de l'additif conducteur [160], de la réticulation du liant [157] et du calandrage [155] sur l'expansion et la contraction volumique de nos électrodes de Si.

I.4.2.4 La microscopie optique

Nous avons conçu un dispositif expérimental permettant d'observer par microscopie optique la surface de nos électrodes de Si lors de leur cyclage. Celui-ci nous a permis de montrer que la macrofissuration de nos électrodes a lieu essentiellement durant la 1^{er} délithiation et que ces fissures se referment et se réouvrent aux mêmes endroits lors des cycles subséquents. Nous avons également pu montrer l'absence de délamination de l'électrode suite à sa maturation [153].

I.4.2.5 Le FIB/SEM séquentiel

Une alternative à la procédure standard d'analyse *ex-situ* et destructive par microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB/SEM) a été développée pour suivre la dégradation morphologique d'une électrode Si/graphite (ratio massique 1/1) [170]. À cette fin, une microcavité usinée par FIB est créée dans l'électrode avant cyclage, et est observée en coupe transversale par MEB à différentes périodes du cyclage (initial, 1^e, 9^e et 50^e cycle). Cela permet d'étudier la même électrode comme pour une méthode *in-situ*. Les changements morphologiques induits par le cyclage sont caractérisés à l'échelle de l'électrode et des particules en surveillant l'évolution de l'épaisseur, de la masse et de la porosité de l'électrode, la

morphologie des particules de Si, leur distance interparticulaire et la déformation des nanoplaquettes de graphène. Cette évolution est corrélée à celle de la capacité de décharge et de l'impédance de l'électrode. Il en résulte une vision plus complète des phénomènes de dégradation de l'électrode Si/graphite.

I.5 Les anodes à base de carbure de silicium

Considérant que les scories de Si étudiées dans le cadre de cette thèse contiennent une fraction notable de SiC et qu'il a une influence sur leur performance électrochimique, il nous semblait pertinent de présenter dans ce chapitre bibliographique une section portant plus spécifiquement sur les principaux travaux publiés à ce jour sur des anodes à base de SiC.

Les premières études faisant état de l'utilisation de composites Si-SiC comme matériaux d'anode pour batteries Li-ion remontent à 2004 avec les travaux de I.S. Kim *et al.* [171]. Ils ont étudié des nanocomposites Si-SiC synthétisés par broyage mécanique à haute énergie en utilisant deux mélanges de départ, 0.5Si+SiC et 1.5Si+C. Ces deux mélanges donnent après 24-30 h de broyage du silicium amorphe et du carbure de silicium nanocristallin avec un ratio molaire (massique) Si/SiC de 33/67 (25/75). Leur capacité après 15 cycles est dans les deux cas de ≈ 370 mAh/g. Le nanocomposite Si/SiC obtenu à partir de Si+C présente cependant une meilleure stabilité. Son analyse par microscopie électronique à transmission (MET) montre que des nanocristallites de SiC (~ 10 nm) sont réparties de manière homogène dans le composite, ce qui pourrait expliquer sa meilleure stabilité. On notera cependant que sa capacité est faible et proche d'une électrode de graphite.

En 2007, de nouveaux travaux sur des composites Si/SiC sont publiés par Timmons *et al.* [172]. Dans cet article, une revue de la littérature sur les matériaux d'électrodes composites Si/C est d'abord présentée en soulignant que la plupart des auteurs ne comparent pas la capacité spécifique expérimentale du composite avec celle attendue sur la base des phases présentes. Ils suggèrent qu'une grande partie de la confusion apparente dans la littérature peut être comprise si les nanocomposites préparés par des méthodes « agressives » telles que le broyage à haute énergie et des traitements à haute température contiennent des quantités significatives de SiC amorphe ou nanocristallin. Afin d'aider à résoudre cette confusion, des échantillons de $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ont été préparés par broyage mécanique à haute énergie pour $0,25 < x < 0,5$ et par co-pulvérisation combinatoire pour $0 < x < 0,8$. La DRX montre que les échantillons broyés sont un mélange de SiC et de Si nanocristallins. Leur étude électrochimique montre que la capacité spécifique atteinte

peut être décrite avec précision en supposant que le Si est actif et peut réagir de manière réversible avec 3,75 atomes de Li par atome de Si, tandis que le SiC est inactif. Les échantillons co-pulvérisés sont amorphes ou extrêmement nanostructurés. Pour $0 < x < 0,5$, la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de x , d'environ 3580 mAh/g à $x = 0$, à environ 1000 mAh/g à $x = 0,5$.

Il faudra attendre 6 ans, en 2013, pour voir une nouvelle publication faisant état de l'utilisation de SiC dans une électrode à base de Si [173]. Celle-ci, produite par gravure électrochimique de gaufres de Si suivi d'un dépôt carboné par CVD, est constituée des nanofils de Si entourés d'une enveloppe de graphène et comprenant des nanocristaux de SiC. Elle offre une capacité de 1650 mAh/g (1240 mAh/cm³) après 500 cycles. Il est assumé que l'enveloppe de graphène fournit un chemin hautement conducteur et empêche l'exposition directe des nanofils de Si à l'électrolyte, tandis que les nanocristaux de SiC agissent comme une épine dorsale rigide pour maintenir l'intégrité mécanique des nanofils de Si lors de leur lithiation/délithiation.

Les travaux sur les anodes de Si comprenant du SiC avec ou sans carbone se sont intensifiés ces dernières années avec des matériaux produits par des techniques diverses (broyage mécanique, dépôt en phase vapeur, traitements thermiques, etc.). Le SiC se trouve soit sous forme de nano-inclusions incorporées dans une matrice de Si [174-178] ou inversement sous forme d'une matrice de SiC incorporant des nano-inclusions de Si [177]. D'un point de vue morphologique, il peut également être sous forme de couches externe [179,180] ou interne [181-187] au sein de divers objets à base de Si (nanofils [188], nanotubes [189], nanofibres [190], nanoparticules, particules nanoporeuses [184], films minces [190], etc.). Le SiC est principalement considéré comme un renfort mécanique et/ou une matrice structurante qui atténue l'expansion volumique du Si et limite sa fracturation [176,177,179,183,188,190], comme un agent de liaison entre le Si et une couche externe de carbone [176,181,182,184-186,191] ou encore comme une couche protectrice limitant la croissance de la SEI [175,181,183,188,191]. M. Furquan *et al.* [178] ont par exemple montré que les propriétés mécaniques d'un matériau d'électrode à base de Si sont nettement améliorées grâce à l'incorporation de SiC dans la matrice de Si. La phase SiC agit alors comme des centres d'absorption des contraintes/fissures et de fait, empêche l'initiation et la propagation des fissures (**Fig. I.35a-c**). Les propriétés nanomécaniques (mesurées à l'aide d'une technique de nanoindentation) indiquent des améliorations considérables de la dureté et du module élastique pour le composite Si-SiC par rapport au Si seul. Un lien direct entre les propriétés mécaniques et l'électrochimie a été établi par des mesures de contraintes pendant la lithiation/délithiation électrochimique. Ce composite présente

d'excellentes performances électrochimiques, avec une rétention de capacité de 82 % après 600 cycles en cellule complète (Fig. I.35d).

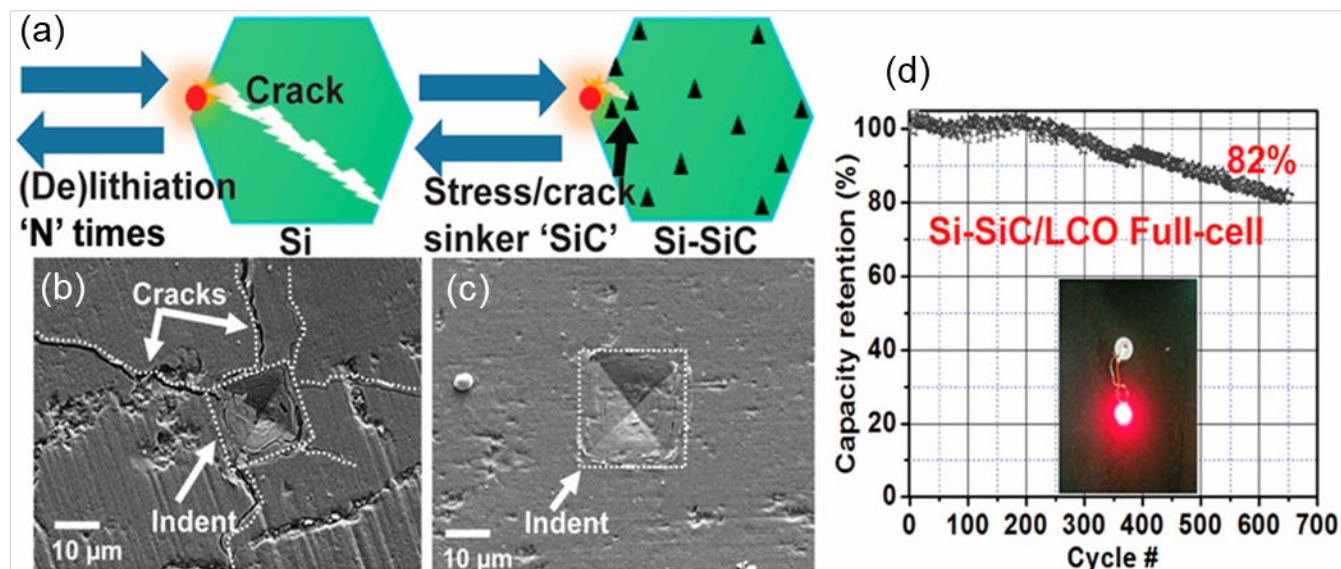


Figure I.35: (a) Représentation schématique de l'initiation et de la propagation des fissures dans le Si (à gauche) et de leur suppression en présence de SiC (à droite). (b) Propagation des fissures à partir des bords du microindenteur pour le Si, (c) Absence de fissuration dans le composite Si-SiC dans les mêmes conditions expérimentales de micro-indentation; (d) Rétention de capacité d'une cellule complète Si-SiC/LCO cyclée à C/2 [178].

Comme indiqué plus haut, le SiC est considéré comme inactif vis-à-vis de la lithiation. On note cependant certaines études suggérant que le SiC pourrait se lithier sous certaines conditions [192-196]. La première publication à ce sujet date de 2012 [192] et fait état d'une lithiation d'un substrat de 6H-SiC (α -SiC) grâce à son dopage à l'azote, au retrait de la couche d'oxyde de surface et au dépôt d'une couche de graphène par épitaxie. Les capacités obtenues sont certes faibles mais une analyse EELS montre que le Li est présent à la surface du substrat de SiC dans une stœchiométrie Li:Si de $1 \pm 0,2:1$ soit une capacité théorique de 670 ± 130 mAh/g de SiC. Cette lithiation du SiC nécessite une augmentation de conductivité électrique afin d'abaisser sa barrière d'activation, ce qui est possible grâce au dopage du SiC et à l'élimination de l'oxyde natif via sa graphitisation. Par ailleurs, des travaux de modélisation indiquent la possibilité de lithier électrochimiquement le SiC via un mécanisme d'intercalation pour aboutir à la stœchiométrie Li_2SiC soit une capacité théorique de 1336 mAh/g. Le potentiel moyen d'intercalation des ions Li^+ au sein du SiC massif se situerait autour de 0,2 V (Fig. I.36) [197].

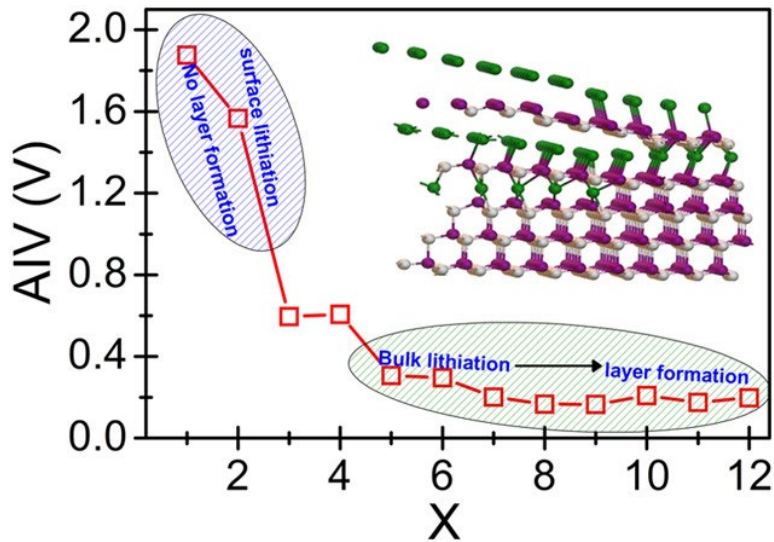


Figure I.36: Profil calculé du potentiel d'intercalation des ions lithium dans la structure $\text{Li}_x(\text{SiC})_6$ [197].

Très récemment (2024), R. Nandan *et al.* ont publié un article où ils expliquent comment rendre le SiC électroactif [198]. Cette étude révèle que les nanoparticules de β -SiC disponibles dans le commerce sont recouvertes d'une couche native de SiO_x qui a un impact négatif sur la cinétique de diffusion des ions Li^+ et pourrait être l'une des raisons pour lesquelles le SiC commercial n'a pas été exploré comme d'autres matériaux anodiques. Cette étude souligne que l'élimination de cette couche d'oxyde natif est absolument nécessaire avant toute application en batterie Li-ion (Fig. I.37a). L'élimination de cette couche d'oxyde natif entraîne une multiplication par 5 de la cinétique de diffusion des ions Li^+ et une augmentation de $\sim 53\%$ de la capacité spécifique initiale. L'étude révèle en outre que la modification de la surface du SiC sans oxyde permet d'améliorer la diffusion des ions Li^+ afin d'obtenir une capacité spécifique réversible élevée, ce qui peut être facilement réalisé en modifiant le SiC nu avec du carbone dopé à l'azote. La modification de la surface du SiC sans oxyde par du carbone dopé à l'azote a ainsi permis de multiplier par ~ 35 de la cinétique de diffusion des ions Li^+ et d'améliorer les performances globales en termes de capacité spécifique réversible (de ~ 79 à ~ 930 mAh/g). (Fig. I.37b). En outre, une cellule complète à base de LiCoO_2 et de SiC présente une rétention de capacité de près de 80 % après 175 cycles.

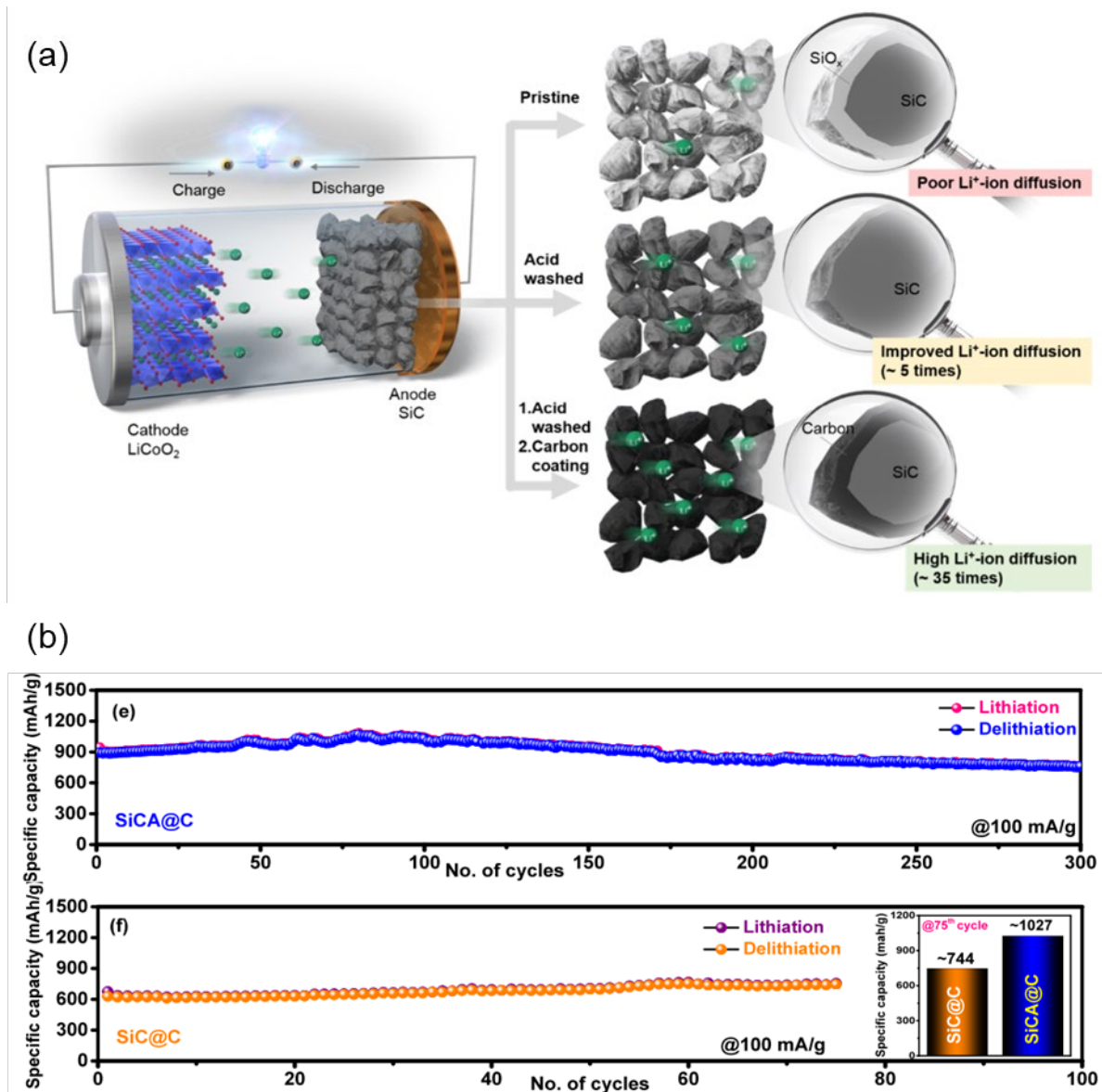


Figure I.37: (a) Représentation schématique d'un batterie Li-ion avec anode de β -SiC. Le β -SiC avec une couche d'oxyde natif (SiO_x) a une cinétique de diffusion des ions Li^+ très limitée, ce qui se traduit par une performance inférieure de la batterie (~ 79 mAh/g). L'élimination de la couche de SiO_x favorise ainsi la cinétique de diffusion des ions Li^+ en la multipliant par 5. Cette amélioration continue lorsque la surface du SiC est modifiée par du carbone dopé à l'azote, entraînant une augmentation d'un ordre de grandeur de la capacité spécifique réversible (~ 930 mAh/g) ainsi qu'une multiplication par 35 de la cinétique de diffusion des ions Li^+ . (b) Performances en cyclage des anodes SiCA@C (A= Acid-washed) et SiC@C à 0,1 A/g [198].

I.6 Le procédé PUREVAP

L'un des principaux procédés de production du silicium métal repose sur la réduction carbothermique de la silice à haute température. Ceci peut être réalisé en réduisant la silice en présence de carbone dans un four à arc électrique. La méthode conventionnelle repose sur la réduction directe de la silice en silicium à la pression ambiante, où l'arc électrique à haute température chauffe les réactifs pour former du silicium. Le silicium produit par cette méthode est appelé silicium de qualité métallurgique (MG-Si) et sa pureté ne dépasse pas 98-99 %. Le MG-Si est utilisé directement dans l'industrie de l'aluminium et de l'acier comme additif ou comme précurseur pour la production de matériaux de silicium de qualité supérieure, tels que le silicium de qualité solaire (SoG-Si) et le silicium de qualité électronique (EG-Si). Par conséquent, le silicium de qualité supérieure est le produit du silicium de qualité inférieure (MG-Si) raffiné à un degré de pureté plus élevé. Ce processus conventionnel de production de silicium carbothermique présente des inconvénients et des limites qui comprennent, entre autres, une teneur élevée en impuretés dans le silicium, ce qui empêche son utilisation directe dans de nombreuses applications telles que le photovoltaïque ou l'électronique, et une forte dépendance à l'égard de la pureté de la matière première. Les processus de raffinage se font par deux voies principales: la voie chimique et la voie métallurgique [199].

Dans le procédé PUREVAP [200] développé conjointement par les compagnies PyroGenesis [201] et HPQ Silicium [202], un four électrique à arc sous vide est utilisé pour produire du silicium de grande pureté (>99%) en une seule étape à partir de matériaux contenant de la silice. L'arc électrique est créé dans un four sous vide à l'aide d'un courant alternatif ou d'un courant continu. L'énergie nécessaire pour réduire la silice en silicium est fournie par l'arc plasma. L'agent réducteur est généralement le carbone en raison de son abondance et de son faible prix.

La réduction de la silice par arc électrique sous vide fonctionne de la même manière qu'un four à arc électrique, mais l'utilisation de conditions de vide (< 100 kPa, et plus généralement < 1000 Pa) permet de volatiliser les impuretés à des températures plus basses et plus efficacement qu'elles ne le font à la pression atmosphérique. Il est ainsi possible de volatiliser ces impuretés à des températures modérées (1400-2000°C) et à un taux élevé dans le four, tout en réduisant la contamination du creuset. En outre, les impuretés qui ne sont pas volatiles à la pression ambiante, telles que Mn, Ag, Ga, Sn, Cu, Al et Fe, deviennent volatiles dans ces conditions de vide. L'utilisation d'un procédé d'arc électrique sous vide permet ainsi aux impuretés dont la pression de vapeur est supérieure à celle du silicium de se volatiliser au cours du procédé. En outre, il permet de réduire la dépendance de la qualité du produit de silicium aux impuretés présentes

dans les matières premières, par rapport aux méthodes conventionnelles connues. Ceci est d'autant plus important lorsque la silice de haute pureté ou la source de carbone de haute pureté n'est pas disponible ou coûteuse.

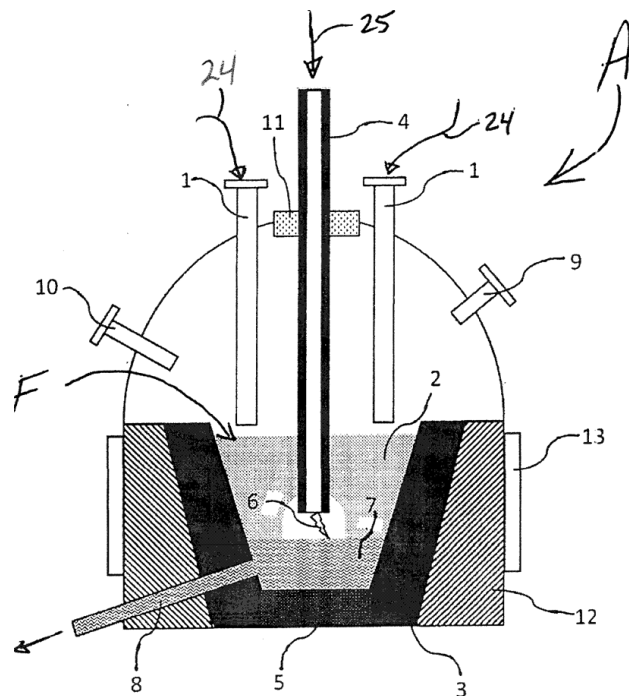


Figure I.38: Vue schématique en coupe verticale de l'appareil de réduction de la silice en silicium par arc sous vide selon le procédé PUREVAP [199].

La **Figure I.38** est une représentation schématique du procédé PUREVAP. Dans l'appareil A, la charge F est introduite à 24 via un ou plusieurs ports 1 dans un four électrique à arc sous vide 2 (VEAF), la charge F étant empilée dans un creuset 3 qui est, par exemple, fait de graphite à faible conductivité. Une (des) électrode(s) creuse(s) mobile(s) en graphite 4 achemine(nt) le courant vers une plaque électriquement conductrice 5 qui est, par exemple, en graphite de haute conductivité. Les électrodes en graphite 4 sont creuses pour permettre l'introduction de gaz stabilisateurs d'arc, inertes ou réactifs, et l'introduction d'agents chimiques volatils, qui produisent des espèces volatiles en réagissant avec les impuretés ou en augmentant le taux de volatilisation des impuretés de la matière fondue. Un arc électrique 6 est formé directement entre l'électrode 4 et la plaque conductrice d'électricité 5 au début du processus, produisant ainsi un courant électrique. La masse fondue 7 contenant du silicium est périodiquement prélevée par un trou de coulée 8. Un sous-produit issu de la masse fondue 7, constitué principalement de Si, SiC, C et

SiO₂ est aussi récupéré. C'est ce sous-produit (scories de Si) qui sera étudié comme matériau d'anode pour batteries Li-ion dans le cadre de cette thèse.

La pression de fonctionnement du four 2 est régulée par une pompe à vide (non représentée) reliée à un orifice de sortie 9. L'environnement du four est contrôlé par l'introduction de divers gaz, pour transporter les impuretés volatilisées et les sous-produits gazeux, et pour oxyder partiellement les espèces gazeuses de monoxyde telles que CO(g) et SiO(g) à travers un port d'injection de gaz 10. L'électrode mobile 4, qui est déplacée par un système de mouvement pour contrôler la tension (non représenté), est isolée électriquement du corps du four 2 par un matériau isolant électrique 11, tel qu'une vitrocéramique usinable. Pour réduire la perte de chaleur du four 2, la paroi du creuset en graphite 3 est isolée par un matériau réfractaire à faible conductivité thermique 12. Pour contrôler la température de la paroi du four 2, une enveloppe 13 est fixée à l'extérieur du four 2, à travers laquelle un fluide de refroidissement, gazeux ou liquide, est introduit (non représenté).

Comme le montre la **Figure I.38**, la matière première F contenant de la silice, qui est soit du quartz, soit du quartzite ou toute autre forme ayant une teneur élevée en silice (>60-70 %, le reste étant principalement constitué d'impuretés volatiles dans les conditions de fonctionnement du VEAF), et un agent réducteur, qui est typiquement du carbone, est introduite directement dans le VEAF 2. L'électrode creuse 4, généralement en graphite de haute qualité, conduit le courant à la plaque conductrice 5 placée au fond du four 2 par contact direct au début du processus, puis à l'arc plasma 6. L'arc plasma 6 chauffe la matière première F pour initier la réduction du SiO₂. Le sous-produit gazeux, dans le cas de l'utilisation du carbone, est le monoxyde de carbone (CO) par le biais de la réaction suivante :

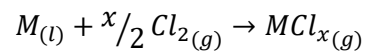
Équation I.9: Réaction de réduction carbothermique de la silice en silicium



Un système d'épuration des gaz permet de réduire le niveau de CO en dessous de 50 ppm dans les effluents gazeux, d'éliminer les espèces gazeuses nocives et de capturer les particules du gaz sortant du four 2. Le silicium sous forme liquide s'accumule au fond du creuset 3 et est soutiré périodiquement, à 8, du four 2. Chaque soutirage a lieu typiquement entre chaque processus de réduction-raffinage et dépend du taux d'élimination des impuretés sous vide. La chaleur de l'arc électrique 6 maintient le silicium et les impuretés dans la phase fondue. Une pression de fonctionnement très basse est prévue pour la volatilisation des impuretés dont la pression de vapeur est plus élevée que celle du silicium. Les impuretés volatilisées sont évacuées du four 2

par un gaz inerte (tel que l'argon) ou un gaz porteur réducteur (tel que le CO). Pour améliorer le taux de volatilisation des impuretés, divers agents de volatilisation, tels que du chlore, peuvent être injectés dans la matière fondue 7 à travers la ou les électrodes creuses 4. Les agents de volatilisation améliorent le taux de volatilisation des impuretés en réagissant avec elles et en produisant de nouveaux composés plus volatils et/ou en devenant volatils dans la matière fondue. Par exemple, en injectant du chlore, les impuretés seront transformées en sels métalliques (**Eq. I.10**) ayant une volatilité beaucoup plus élevée que leur forme métallique.

Équation I.10: Réaction de transformation des impuretés en sels métalliques en présence de chlore



La quantité de gaz volatilisant à injecter varie en fonction de la quantité d'impuretés et doit être injectée en fonction de la stœchiométrie des réactions.

I.7 Références

- [1] J.M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, vol 414, issue 6861, p.359-367 (2001). DOI: 10.1038/35104644.
- [2] G. N. Lewis and F. G. Keyes, The potential of the lithium electrode, *Journal of the American Chemical Society*, vol 35, issue 4, p.340–344 (1913). DOI: 10.1021/ja02193a004.
- [3] J. Harek, Électrolyte pour électrode de poids léger, *European Patent*, 1,000,044 (1949).
- [4] J.P. Gabano, V. Dechenaux, G. Gerbier and J. Jammet, D-size lithium cupric sulfide cells, *Journal of Electrochemical Society*, vol 119, issue 459 (1972). DOI: 10.1149/1.2404230.
- [5] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoella and K. Zaghib, Brief History of Early Lithium-Battery Development, *Materials*, vol 13, issue 8, 1884 (2020). DOI: 10.3390/ma13081884.
- [6] Y. Huang, The discovery of cathode materials for lithium-ion batteries from the view of interdisciplinarity, *Interdisciplinary Materials*, vol 1, issue 3, p.323-329 (2022). DOI: 10.1002/idm2.12048.
- [7] R. Yazimi, P. Touzain and J. Maire, Graphite intercalation compounds with improved performance and electrochemical application of these compounds, *European Patent*, 0241650A1 (1984).
- [8] R. Yazami and P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *Journal of Power Sources*, vol 9, issue 3, p.365–371 (1983). DOI: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [9] K. Sanechika. and T. Nakajima, Non-aqueous secondary battery, *Japanese patent*, 1,989,293 (1985).
- [10] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen and D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy & Fuels*, vol 4, issue 11, p.5387-5416 (2020). DOI: 10.1039/d0se00175a.
- [11] F. Mohammadi and M. Saif, A comprehensive overview of electric vehicle batteries market, *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, vol 3, 100127 (2023). DOI: 10.1016/j.prime.2023.100127.
- [12] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich and K. Droeder, Current status and challenges for automotive battery production technologies, *Nature Energy*, vol 3, p.290-300 (2018). DOI: 10.1038/s41560-018-0130-3.
- [13] Thunder Said Energy, Lithium ion battery costs: materials and manufacturing? <https://thundersaidenergy.com/downloads/lithium-ion-batteries-for-electric-vehicles-what-costs/>
- [14] (A) R. Van Noorden, The rechargeable revolution: A better battery, *Nature*, vol 507, issue 7490, p.26–28 (2014). DOI: 10.1038/507026a; (B) J. M. Tarascon, Na-ion versus Li-ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness, *Joule*, Vol. 4, Issue 8, p. 1616-1620 (2020). DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.003; (C) J.-Y. Hwang, S.-T. Myung and Y.-K. Sun, Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 46, p. 3529-3614 (2017). DOI: 10.1039/c6cs00776g.
- [15] K. Xu, Electrolyte for lithium based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, vol 104, issue 10, p.4303 4417 (2004). DOI: 10.1021/cr030203g.

- [16] F. Bedin, Comment fonctionne une batterie Lithium-Ion ? 24 Fév. 2018, <https://www.01net.com/actualites/comment-fonctionne-une-batterie-lithium-ion-1378434.html>
- [17] (A) N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee and G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, vol 18, (2015). DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040; (B) A. K. Koech, G. Mwandila, F. Mulolani and P. Mwaanga, Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review, *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol 50 p. 321-339 (2024) DOI: 10.1016/j.sajce.2024.09.008.
- [18] M. M. Doeff, Batteries: Overview of Battery Cathodes, Lawrence Berkeley National Laboratory. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/1n55870s> (2011).
- [19] (A) Y. Pan, X. Qi, H. Du, Y. Ji, D. Yang, Z. Zhu, Y. Yang, L. Qie and Y. Huang, Li₂Se as a Cathode Preolithiation Additive for Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials Interfaces*, vol 15, issue 15, p.18763–18770 (2023). DOI: 10.1021/acsami.2c21312; (B) S. Chen et al., Natural graphite anode for advanced lithium-ion Batteries: Challenges, Progress, and Perspectives, *Chemical Engineering Journal*, vol 503, 158116 (2025). DOI 10.1016/j.cej.2024.158116.
- [20] Q. Zhang and X. Li, Recent Developments in the Doped-Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials of Lithium-Ion Batteries for Improving the Rate Capability, *International Journal of Electrochemical Science*, vol 8, issue 5, p.6449-6456 (2013). DOI: 10.1016/S1452-3981(23)14775-4.
- [21] H. Zhang, Y. Yang, H. Xu, L. Wang, X. Lu and X. He, Li₄Ti₅O₁₂ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries, *InfoMat*, vol 4, issue 4, e12228 (2022). DOI: 10.1002/inf2.12228.
- [22] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, Nano sized transition metal oxides as negative electrode materials for lithium ion batteries, *Nature*, vol 407, p.496 499 (2000). DOI: 10.1038/35035045.
- [23] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari, Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries, *Chemical Review*, vol 113, issue 7, p.5364 5457 (2013). DOI: 10.1021/cr3001884.
- [24] Y. Wu, Y. Wei, J. Wang, K. Jiang and S. Fan, Conformal Fe₃O₄ sheath on aligned carbon nanotube scaffolds as high performance anodes for lithium ion batteries, *Nano Letters*, vol 13, issue 2, p.818–823 (2013). DOI: 10.1021/nl3046409.
- [25] J. Lin, A. R. O. Raji, K. Nan, Z. Peng, Z. Yan, E. L. G. Samuel, D. Natelson and J. M. Tour, Iron Oxide Nanoparticle and Graphene Nanoribbon Composite as an Anode Material for High Performance Li Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, vol 24 issue 14, p.2044–2048 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201303023.
- [26] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J. M. Tarascon and L. Aymard, Metal hydrides for lithium ion batteries, *Nature Materials*, vol 7, issue 11, p.916-921 (2008). DOI: 10.1038/nmat2288.
- [27] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, Alloy Negative electrodes for Li-ion batteries, *Chemical Review*, vol 114, issue 23, p.11444-11502 (2014). DOI: 10.1021/cr500207g.
- [28] T. Kawamura, S. Okada and J. Yamaki, Decomposition of LiPF₆ based electrolytes for lithium ion cells , *Journal of Power Sources*, vol 156, issue 2, p.547 554 (2006). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.

- [29] J. Zhang, D.-W. Wang, W. Lv, L. Qin, S. Niu, S. Zhang, T. Cao, F. Kang and Q.-H. Yang, Ethers Illume Sodium-Based Battery Chemistry: Uniqueness, Surprise, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, vol 8, issue 26, 1801361 (2018). DOI: 10.1002/aenm.201801361.
- [30] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chemical Reviews*, vol 114, issue 23, p.11503–11618 (2014). DOI: 10.1021/cr500003w.
- [31] T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam and C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nature Materials*, vol 18, p.1278–1291 (2019). DOI: 10.1038/s41563-019-0431-3.
- [32] X. Tang, S. Lv, K. Jiang, G. ZhouX. Liu, Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 542, 231792 (2022). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231792.
- [33] A. Balducci, Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. In: Kirchner, B., Perlt, E. (eds) Ionic Liquids II. Topics in Current Chemistry Collections. Springer, Cham. *Topics in Current Chemistry Collections*, Springer, Cham, ISBN: 978-3-319-89793-6, p.1-27 (2018). DOI : 10.1007/978-3-319-89794-3_1.
- [34] (A) P. Verma, P. Maire and P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, vol 55, issue 22, p. 6332-6341 (2010). DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072; (B) E. Peled and S. Menkin, Review—SEI: Past, Present and Future, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 164, issue 7, p.1703-A1719 (2017) DOI: 10.1149/2.1441707jes.
- [35] P. Novak, F. Joho, R. Imhof, J.C. Panitz and O. Haas, In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions, *Journal of Power Sources*, vol 81-82, p.212-216 (1999). DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00119-6.
- [36] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, C. P. Grey and B. L. Lucht, Fluoroethylene Carbonate and vinylene carbonate reduction: Understanding lithium ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation, *Chemistry of Materials*, vol 28, issue 22, p.8149-8159 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02282.
- [37] S. S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 162, issue 2, p.1379-1394 (2006). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [38] D. Andre, H. Hain, P. Lamp, F. Maglia and B. Stiaszny, Future high-energy density anode materials from an automotive application perspective, *Journal of material Chemistry A*, vol 5, issue 33, p.17174–17198 (2017). DOI: 10.1039/C7TA03108D.
- [39] S.-C. Lai, Solid Lithium-Silicon Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 123, issue 8, p.1196-1197 (1976). DOI:10.1149/1.2133033.
- [40] R. A. Sharma and R. N. Seefurth, Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 123, issue 12, p.1763-1768 (1976). DOI: 10.1149/1.2132692.
- [41] R. N. Seefurth and R. A. Sharma, Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 124, 1207 (1977). DOI: 10.1149/1.2133529.
- [42] J. Li and J. R. Dahn, An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 154, issue 3, p.156-161 (2007). DOI: 10.1149/1.2409862.

- [43] H. Okamoto, Li-Si (Lithium-Silicon), *Journal of Phase and Equilibria and Diffusion*, vol 30, issue 1, p.118-119 (2009).
DOI: 10.1007/s11669-008-9431-8.
- [44] V. L. Chevrier and J. R. Dahn, First principles studies of disordered lithiated silicon, *Journal of Electrochemical Society*, vol 157, issue 4, p.392-398 (2010).
DOI: 10.1149/1.3294772.
- [45] J. W. Choi and D. Aurbach, Promise and reality of post lithium ion batteries with high energy densities, *Nature Reviews Materials*, vol 1, 16013 (2016).
DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13.
- [46] K. Zhao, M. Pharr, L. Hartle, J.J Vlassak and Z. Suo, Fracture and debonding in lithium-ion batteries with electrodes of hollow core-shell nanostructures, *Journal of Power Sources*, vol 218, p.6-14 (2012).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.074.
- [47] Q. Chen and K. Sieradzki, Spontaneous Evolution of Bicontinuous Nanostructures in Dealloyed Li-Based Systems, *Nature Material*, vol 12, p.1102–1106 (2013).
DOI: 10.1038/nmat3741.
- [48] M. Wetjen, S. Solchenbach, D. Pritzl, J. Hou, V. Tileli and H. A. Gasteiger, Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes, *Journal of Power Sources*, vol 165, issue 7, p.1503–1514 (2018).
DOI: 10.1149/2.1261807jes.
- [49] A. Etienne, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire and L. Roué, Evolution of the 3D microstructure of a Si-based electrode of Li-ion batteries investigated by FIB/SEM tomography, *Journal of Electrochemical Society*, vol 163, issue 8, p.1550-1559 (2016).
DOI: 10.1149/2.0421608jes.
- [50] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method, *Journal of Power Sources*, vol 220, p.180-184 (2012).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.007.
- [51] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez and D. Guyomard, The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, vol 21, issue 17, p.6201-6208 (2011).
DOI: 10.1039/c1jm10213c.
- [52] I. A. Profatlova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini and M. Winter, Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate, *Journal of Power Sources*, vol 222, p.140-149 (2013).
DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.08.066
- [53] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel and L. Roué, Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission, *Journal of Power Sources*, vol 330, p.253-260 (2016).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.017
- [54] Taille, part, croissance et analyse de l'industrie du marché des matériaux d'anode en silicium, par type (SiO/C et Si/C), par application (automobile, électronique grand public, outils électriques et autres), perspectives régionales et prévisions jusqu'en 2033, *Business Research Insights*, p.1-103 (2004).
<https://www.businessresearchinsights.com/fr/market-reports/silicon-anode-material-market-105077>

- [55] Recherche avec la base de données de Scopus pour les mots: li AND ion AND batteries; AND si AND anode, janvier2025
Disponible ici : <https://www-scopus-com.erable.inrs.ca:2048/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=f960d792537db889b16aac1b801b4a99&sot=a&sdt=a&sl=41&s=TITLE-ABS-KEY%28li+ion+batteries%3b+Si+anode%29&origin=resultslist&count=10&analyzeResult s=Analyze+results>
- [56] G. F. I. Toki, M. K. Hossain, W. U. Rehman, R. Z. A. Manj, L. Wang and J. Yang , Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries, *Industrial Chemistry & Materials*, issue 2, p.226-269 (2024)
DOI: 10.1039/d3im00115f.
- [57] E. Feyzi, A. Kumar M R, X. Li, S. Deng, J. Nanda and Karim Zaghbi, A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives, *Next Energy*, vol 5, 100176 (2024).
DOI: 10.1016/j.nxener.2024.100176.
- [58] S. Chae, M. Ko, K. Kim, K. Ahn and J.Cho, Confronting Issues of the Practical Implementation of Si Anode in High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Joule*, vol 1, issue 1, p.47–60 (2017).
DOI: 10.1016/j.joule.2017.07.006.
- [59] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. H. Huang, Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation, *ACS Nano*, vol 6, issue 2, p.1522-1531 (2012).
DOI: 10.1021/nn204476h.
- [60] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix and Y. Cui, In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres, *Nano Letters*, vol 13, issue 2, p.758–764 (2013).
DOI: 10.1021/nl3044508.
- [61] K. Zhao, M. Pharr, Q. Wan, W.L. Wang, E. Kaxiras, J.J. Vlassak and Z. Suo, Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries, *Journal of Electrochemical Society*, vol 159, issue 3, p.238-243 (2012).
DOI: 10.1149/2.020203jes.
- [62] V. B. Shenoy, P. Johari and Y. Qi, Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si phases with increasing Li concentration: a first principle study, *Journal of Power Sources*, vol 195, issue 19, p.6825-6830 (2010).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.044.
- [63] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcllwraith, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotechnology*, vol 3, issue 1, p.31– 35 (2008).
DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
- [64] S. Ozcan and N. Islam, An Empirical Study of Nanowire Technological Trends, *The Journal of High Technology Management Research*, vol 28, issue 2, p. 246-260 (2017).
DOI: 10.1016/j.hitech.2017.10.001.
- [65] D. Leblanc, P. Hovington, C. Kim, A. Guerfi, D. Bélanger and K. Zaghbi, Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries: From molten ingot to nanoparticles, vol 299, p.529-536 (2015).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.040.
- [66] H. Hang, S. Lin, A. Cheng, F. He, Z. Wang, Y. Wu, Y. Zhang and X. Liu, Recent Advances in Ball-Milling-Based Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Energies*, vol 16, issue 7, 3099 (2023).
DOI: 10.3390/en16073099.

- [67] G. Li, S. Guo, B. Xiang, . Mei, Y. Zheng, X. Zhang, B. Gao, P. K. Chu and K. Huo, Recent advances and perspectives of microsized alloying-type porous anode materials in high-performance Li- and Na-ion batterie, *Energy Material*, vol 2, 200020 (2022). DOI: 10.20517/energymater.2022.24.
- [68] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao and Y. Cui, A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology*, vol 9, issue 3, p.187-192 (2014). DOI: 10.1038/nnano.2014.6.
- [69] . K. Jeong, W. Huang, R. A. Vilá, W. Huang, J. Wang, S. C. Kim, Y. S. Kim, J. Zhao and Y. Cui, Microclusters of kinked silicon nanowires synthesized by a recyclable iodide process for high performance lithium-Ion battery anodes, *Advanced Energy Materials*, vol 10, issue 41, 2002108 (2020). DOI: 10.1002/aenm.202002108.
- [70] J.-H. Choi, H.-K. Kim, E.-M. Jin, M. W. Seo, J. S. Cho, R. V. Kumar and S. M. Jeong, Facile and scalable synthesis of silicon nanowires from waste rice husk silica by the molten salt process, *Journal of Hazardous Materials*, vol 399, 122949 (2020). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122949.
- [71] P. Li, H. Kim, S.-T. Myung and Y.-K. Sun, Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries, *Energy Storage Materials*, vol 35, p.550-576 (2021). DOI: 10.1016/j.ensm.2020.11.028.
- [72] Q. Shi, J. Zhou, S. Ullah, X Yang, K. Tokarska, B. Trzebicka, H. Q. Ta, M. H. Rummeli, A review of recent developments in Si/C composite materials for Li-ion batteries, *Energy Storage Materials*, vol 34, p.735-754 (2021). DOI: 10.1016/j.ensm.2020.10.026.
- [73] Q. Man, Y. An, C. Liu, H. Shen, S. Xiong and J. Feng, Interfacial design of silicon/carbon anodes for rechargeable batteries: A review, *Journal of Energy Chemistry*, vol 76, p. 576-600 (2022). DOI: 10.1016/j.jechem.2022.09.020.
- [74] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen and D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material - fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy & Fuels*, vol 4, issue 11, p.5387-5416 (2020). DOI: 10.1039/D0SE00175A.
- [75] R. Yi, J. Zai, F. Dai, M. L. Gordin and D. Wang, Dual conductive network-enabled graphene/Si-C composite anode with high areal capacity for lithium-ion batterie, *Nano Energy*, vol 6, p.211–218 (2014). DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.04.006.
- [76] S. Choi, T. Bok, J. Ryu, J.-I. Lee, J. Cho and S.Park, Revisit of metallothermic reduction for macroporous Si: compromise between capacity and volume expansion for practical Li-ion battery, *Nano Energy*, vol 12, p.161-168 (2015). DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.12.010.
- [77] B. Li, F. Yao, J. J. Bae, J. Chang, M. R. Zamfir, D. T. Le, D. T. Pham, H. Yue and Y. H. Lee, Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, vol 5, 7659 (2015). DOI: 10.1038/srep07659.
- [78] G. Hwang, H. Park, T. Bok, S. Choi, S. Lee, I. Hwang, N.-S. Choi, K. Seoa and S. Park, A high-performance nanoporous Si/Al₂O₃ foam lithium-ion battery anode fabricated by selective chemical etching of the Al-Si alloy and subsequent thermal oxidation, *Chemical Communications*, vol 51, issue 21, p.4429-4432 (2015). DOI: 10.1039/C4CC09956G.

- [79] D. Q. Shi, J. P. Tu, Y. F. Yuan, H. M. Wu, Y. Li and X. B. Zhao, Preparation and electrochemical properties of mesoporous Si/ZrO₂ nanocomposite film as anode material for lithium ion battery, *Electrochemistry Communications*, vol 8, issue 10, p.1610-1614 (2006).
DOI: 10.1016/j.elecom.2006.05.014.
- [80] X. L. Wang, J. P. Tu, J. Y. Xiang and X. H. Huang, Nanostructured Si/ZrO₂ mesoporous composite film anodes for lithium ion batteries, *Functional Materials Letters*, vol 2, issue 1, p.23-26 (2009).
DOI: 10.1142/S1793604709000491.
- [81] J. Li, Y. Wang, Z. Huang, K. Huang, X. Qi and J. Zhong, Synthesis of Si/TiO₂ core-shell nanoparticles as anode material for high performance lithium ion batteries, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol 27, p.12813–12819 (2016).
DOI: 10.1007/s10854-016-5414-4.
- [82] R. Fang, C. Miao, H. Y. Mou and W. Xiao, Facile synthesis of Si@TiO₂@rGO composite with sandwich-like nanostructure as superior performance anodes for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 818, 152884 (2020).
DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152884.
- [83] L. Hou, S. Xiong, R. Cui, Y. Jiang, R. Chen, W. Liang, Z. Gao and F. Gao, Three-Dimensional Porous Carbon Framework Confined Si@TiO₂ Nanoparticles as Anode Material for High-Capacity Lithium-Ion Batterie, *ChemElectrochoChem*, vol 9, Issue 1, e202101447, p.1-10 (2022).
DOI: 10.1002/celec.202101447.
- [84] D. Yan, Y. Bai, C. Yu, X. Li and W. Zhang, A novel pineapple-structured Si/TiO₂ composite as anode material for lithium ion batteries, *Journal of alloys and Compounds*, vol 609, p. 86-92 (2014).
DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.161.
- [85] D. Kowalski, J. Mallet, S. Thomas, A. Woreka, J. Michel, C. Guery, M. Molinari and M. Morcrette, Electrochemical synthesis of 1D core-shell Si/TiO₂ nanotubes for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 361, p. 243-248 (2017).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.003.
- [86] B. Lu, B. Ma, X. Deng, B. Wu, Z. Wu, J. Luo, X. Wang and G. Chen, Dual stabilized architecture of hollow Si@TiO₂@C nanospheres as anode of high-performance Li-ion battery, *Chemical Engineering Journal*, vol 351, p. 269-279 (2018).
DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.109.
- [87] S. Fang, L. Shen, G. Xu, P. Nie, J. Wang, H. Dou and X. Zhang, Rational Design of Void-Involved Si@TiO₂ Nanospheres as High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Material & Interfaces*, vol 6, issue 9, p.6497-6503 (2014).
DOI: 10.1021/am500066j.
- [88] W. Zhou, S. Upreti and S. Whittingham, High performance Si/MgO/graphite composite as the anode for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, vol 13, issue10, p.1102-1104 (2011).
DOI: 10.1016/j.elecom.2011.07.006.
- [89] B. Ding, Z. Ahsan, X. Huang, Z. Cai, Y. Ma, G. Song, W. Yang and C. Wen, Preparation and electrochemical properties of high capacity silicon-based composites for lithium-ion batteries, *Synthetic Metal*, vol 261 (2020).
DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116324.
- [90] G. Carbonari, F. Maroni, A. Birrozzi, R. Tossici, F. Croce and F. Nobili, Synthesis and characterization of Si nanoparticles wrapped by V₂O₅ nanosheets as a composite anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, vol 281, p.676-683 (2018).
DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.094.

- [91] Z. Zeng, J. Tu, Y. Z. Yang, J. Y. Xiang, X. H. Huang, F. Mao and M. Ma, Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, vol 53, issue 6, p.2724-2728 (2008).
DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.006.
- [92] P. Patel, I.S. Kim and P.N. Kumta, Nanocomposites of silicon/titanium carbide synthesized using high-energy mechanical milling for use as anodes in lithium-ion batteries, *Materials Science and Engineering: B*, vol 116, issue 3, p.347-352 (2005).
DOI: 10.1016/j.mseb.2004.05.046.
- [93] W. Pan, X. Cai, C. Yang and L. Zhou, Amorphous Si/TiC/Graphite Composite Fabricated by High-Energy Ball-Milling as an Anode for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Electronic Materials*, vol 50, issue 5, p.2584-2593 (2021).
DOI: 10.1007/s11664-021-08767-1.
- [94] Z. Y. Zeng, J. P. Tu, X. H. Huang, X. L. Wang, J. Y. Xiang, Electrochemical investigation on silicon/titanium carbide nanocomposite film anode for Li-ion batteries, *Thin Solid Films*, vol 517, issue 17, p.4767-4771 (2009).
DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.007.
- [95] Z. P. Guo, Z. W. Zhou, H. K. Liu and S. X. Dou, Lithium insertion in Si-TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling, *Journal of Power Sources*, vol 146, issue 1-2, p. 190-194 (2005).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.113.
- [96] R. Hu, W. Sun, Y. Chen, M. Zeng and M. Zhu, Silicon/graphene based nanocomposite anode: large-scale production and stable high capacity for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, vol 2, issue 24, p.9118-9125 (2014).
DOI: 10.1039/C4TA01013B.
- [97] X. Chen, X. Li, F. Ding, W. Xu, J. Xiao, Y. Cao, P. Meduri, J. Liu, G. L. Graff, J.-G. Zhang, Conductive Rigid Skeleton Supported Silicon as High-Performance Li-Ion Battery Anodes, *Nano Letters*, vol 12, issue 8, p.4124-4130 (2012).
DOI: 10.1021/nl301657y.
- [98] M. Idrees, S. Batool, J. Kong, Q. Zhuang, H. Liu, Q. Shao, N. Lu, Y. Feng, E. K. Wujcik, Q. Gao, T. Ding, R. Wei and Z. Guo, Polyborosilazane derived ceramics - Nitrogen sulfur dual doped graphene nanocomposite anode for enhanced lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, vol 296, p. 925-937 (2019).
DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.088.
- [99] L. David, S. Bernard, C. Gervais, P. Miele and G. Singh, Facile Synthesis and High Rate Capability of Silicon Carbonitride/Boron Nitride Composite with a Sheet-Like Morphology, *Journal of Physical Chemistry C*, vol 119, issue 5, p.2783-2791 (2015).
DOI: 10.1021/jp508075x
- [100] X. N. Zhang, G. L. Pan, G. R. Li, J. Q. Qu and X.P. Gao, Si-Si₃N₄ composites as anode materials for lithium ion batteries, *Solide State Ionics*, vol 178, issue 15-18, p.1107-1112 (2007).
DOI: 10.1016/j.ssi.2007.05.011.
- [101] S. J. Kim, M.-C. Kim, S.-B. Han, G.-H. Lee, H.-S. Choe, D.-H. Kwak, S.-Y. Choi, B.-G. Son, M.-S. Shin and K.-W. Park, 3D flexible Si based-composite (Si@Si₃N₄)/CNF electrode with enhanced cyclability and high rate capability for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, vol 27, p.545-553 (2016).
DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.08.012.
- [102] Z. Xiao, C. Lei, C. Yu, X. Chen, Z. Zhu, H. Jiang, and F. Wei, Si@Si₃N₄@C composite with egg-like structure as high-performance anode material for lithium ion batteries, *Energy Storage Materials*, vol 24, p.565-573 (2020).
DOI: 10.1016/j.ensm.2019.06.031.

- [103] K. Brijesh, I. B. Amol and M. Pyo, Silicon nanoparticles encapsulated in Si₃N₄/carbon sheaths as an anode material for lithium-ion batteries, *Nanotechnology*, vol 34, issue 25 (2023).
DOI: 10.1088/1361-6528/acc5f2.
- [104] Z. Wang, Study on lithiation/delithiation properties of Si-TiN composited nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries, *Rare Metal Materials and Engineering*, vol 36, issue 10, p.1874-1877, (2007).
DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.007.36.10.18741877.
- [105] S. Cao, J. C. Bennett, Y. Wang, S. Gracious, M. Zhu and M.N. Obrovac, Si-TiN alloy Li-ion battery anode materials prepared by reactive N₂ gas milling, *Journal of Power Sources*, vol 438 (2019).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227003.
- [106] J. Tu, W. Wang, S. Jiao, J. Hou, K. Huang and H. Zhu, Electrochemical performance of Si@TiN composite anode synthesized in a liquid ammonia for lithium-ion batteries, *Materials Chemistry and Physics*, vol 136, issue 2-3, p.863-867 (2012).
DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.08.012.
- [107] W. Huang, S. Zhao, J. Wang and X. Xian, Contribution of TiN to the enhanced cycling stability of Si@TiN/C composites as anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 906, 116110 (2022).
DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116010.
- [108] T. Zhang, C. Chen, X. Bian, B. Jin, Z. Li, H. Xu Y. Xu and Y. Ju, Yolk-shell-structured Si@TiN nanoparticles for high-performance lithium-ion batteries, *RCS Advances*, vol 12, issue 30, p.19678-19685 (2022).
DOI: 10.1039/D2RA02042D.
- [109] C. Yue, S. Zhang, Y. Yu, F. Hu, Q. Zhang, D. Qi, J. Shu and J. Li, Laser-patterned Si/TiN/Ge anode for stable Si based Li-ion microbatteries, *Journal of Power Sources*, vol 493, 229697 (2021).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229697.
- [110] Q. Liu, C. Pang, W. Chen, Z. Rao, H. Lu, L. Xue and W. Zhang, Double Coating of Micron-Sized Silicon by TiN@NC for High-Performance Anode in Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, vol 7, issue 9, 1900487 (2019).
DOI: 10.1002/ente.201900487.
- [111] I.S. Kim, P. N. Kumta and G. E. Blomgren, Si/TiN nanocomposites - Novel anode materials for Li-ion batteries, *Electrochemical and Solid State Letters*, vol 3, issue 11, p.493-496 (2000).
DOI: 10.1149/1.1391189.
- [112] Y. Wang, S. Cao, H. Liu, M. Zhu and M.N. Obrovac, Si-TiN alloy Li-ion battery negative electrode materials made by N₂ gas milling, *MRS Communications*, vol 8 p.1352-1357 (2018).
DOI: 10.1557/mrc.2018.178.
- [113] S. Cao, J. C. Bennett, Y. Wang, S. Gracious, M. Zhu and M.N. Obrovac, Si-TiN alloy Li-ion battery anode materials prepared by reactive N₂ gas milling, *Journal of Power Sources*, vol 438, 227003 (2019).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227003.
- [114] S. Cao, M.H. Tahmasebi, J. C. Bennett and M.N. Obrovac, Si-TiN alloy anode materials prepared by reactive N₂ gas milling: thermal stability and electrochemistry in Li-cells, *Electrochimica Acta*, vol 396, 139259 (2021).
DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139259.
- [115] D. Mazouzi, Z. Karkar, C. Reale Hernandez, P. Jimenez Manero, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes, *Journal of Power Sources*, vol 280, p.533-549 (2015).

- DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.140.
- [116] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi and J. Cho, A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, vol 51, issue 35, p.8762-8767 (2012).
DOI: 10.1002/anie.201201568.
- [117] T.-W. Kwon, Y. K. Jeong, I. Lee, T.-S. Kim, J. W. Choi and A. Coskun, Systematic molecular-level design of binders incorporating meldrum's acid for silicon anodes in lithium rechargeable batteries, *Advanced Materials*, vol 26, issue 47, p.7979–7985 (2014).
DOI : 10.1002/adma.201402950.
- [118] J. Li, R. B. Lewis and J. R. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose: a potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 10, p.17–20 (2007).
DOI:10.1149/1.2398725.
- [119] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, *Science*, vol 334, issue 6052, p.75–79 (2011).
DOI: 10.1126/science.1209150.
- [120] M. Murase, N. Yabuuchi, Z.-J. Han, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji and S. Komaba, Crop-derived polysaccharides as binders for high-capacity silicon/graphite-based electrodes in lithium-ion batteries, *ChemSusChem*, vol 5, issue 12, p.2307–2311 (2012).
DOI: 10.1002/cssc.201200650.
- [121] Y. K. Jeong, T-W. Kwon, I. Lee, T.-S. Kim, A. Coskun and J. W. Choi, Hyperbranched β -cyclodextrin polymer as an effective multidimensional binder for silicon anodes in lithium rechargeable batteries, *Nano Letters*, vol 14, issue 2, p.864-870 (2014).
DOI: 10.1021/nl404237j.
- [122] Y. K. Jeong, T. W. Kwon, I. Lee, T.-S. Kim, A. Coskun and J. W. Choi, Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes, *Energy & Environmental Science*, vol 8, issue 4, p.1224–1230 (2015).
DOI : 10.1039/c5ee00239g.
- [123] G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang and W. Yang, Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes, *Advanced Materials*, vol 23, issue 40, p.4679–4683 (2011).
DOI: 10.1002/adma.201102421.
- [124] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao and Y. Cui, Stable Li-ion battery anodes by in situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles, *Nature Communications*, vol 4, 1943 (2013).
DOI: 10.1038/ncomms2941.
- [125] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov and G. Yushin, Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 2, issue 11, p.3004-3010 (2010).
DOI: 10.1021/am100871y.
- [126] C. Li, T. Shi, H. Yoshitake and H. Wang, Improved Performance in Micron-Sized Silicon Anodes by in Situ Polymerization of Acrylic Acid-Based Slurry, *Journal of Materials Chemistry A*, vol 43, p.16982-16991 (2016).
DOI: 10.1039/C6TA05650D.
- [127] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué and D. Guyomard, Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 12, p.215-218 (2009).
DOI: 10.1149/1.3212894.

- [128] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué and D. Guyomard, On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Electrochemistry Communications*, vol 9, issue 12, p.2801-2806 (2007).
DOI: 10.1016/j.elecom.2007.10.001.
- [129] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm and M. Winter, Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 11, issue 5, p.76-80 (2008).
DOI: 10.1149/1.2888173.
- [130] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon and D. Larcher, Key Parameters Governing the Reversibility of Si/carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries, *Chemistry of Materials*, vol 22, issue 3, p.1229–1241 (2010).
DOI: 10.1021/cm902688w.
- [131] D.-E. Yoon, C. Hwang, N.-R. Kang, U. Lee, D. Ahn, J.-Y. Kim and H.-K. Song, Dependency of Electrochemical Performances of Silicon Lithium-Ion Batteries on Glycosidic Linkages of Polysaccharide Binders, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 8, issue 6, p.4042-4047 (2016).
DOI: 10.1021/acsami.5b11408.
- [132] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J. M. Tarascon and C. P. Grey, Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries, *Journal of the American Chemical Society*, vol 131, issue 26, p.9239–9249 (2009).
DOI: 10.1021/ja8086278.
- [133] L. Zhang, Y. Ding and J. Song, Crosslinked carboxymethyl cellulose-sodium borate hybrid binder for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries, *Chinese Chemical Letters*, vol 29, issue 12, p.1773–1776 (2018).
DOI: 10.1016/j.ccllet.2018.03.008.
- [134] Z. Zheng, H. Gao, C. Ke, M. Li, Y. Cheng, D.-L. Peng, Q. Zhang and M.-S. Wang, Constructing robust cross-linked binder networks for silicon anodes with improved lithium storage performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 13, issue 45, p.53818–53828 (2021).
DOI: 10.1021/acsami.1c14907.
- [135] H. Liao, W. He, N. Liu, D. Luo, H. Dou and X. Zhang, Facile in situ cross-linked robust three-dimensional binder for high-performance SiO_x anodes in lithium-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 13, issue 41, p.49313–49321 (2021).
DOI: 10.1021/acsami.1c13937.
- [136] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, vol 104, issue 10, p.4303–4418 (2004).
DOI: 10.1021/cr030203g.
- [137] G. G. Eshetu and E. Figgemeier, Confronting the challenges of next-generation silicon anode-based lithium-ion batteries: role of designer electrolyte additives and polymeric binders, *ChemSusChem*, vol 12, issue 12, p.2515-2539 (2019).
DOI: 10.1002/cssc.201900209.
- [138] L. Chen, K. Wang, X. Xie and J. Xie, Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 174, issue 2, p.538–543 (2007).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
- [139] P. Ridgway, H. Zheng, G. Liu, X. Song, P. Ross and V. Battaglia, Effect of vinylene carbonate on graphite anode cycling efficiency, *ECS Transactions*, vol 19, issue 25, p.51–57 (2009).
DOI: 10.1149/1.3247065.

- [140] A.L. Michan, B.S. Parimalam, M. Leskes, R.N. Kerber, T. Yoon, C.P. Grey and B. L. Lucht, Fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate reduction: understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation, *Chemistry of Materials*, vol 28, issue 22, p.8149–8159 (2016).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02282.
- [141] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita and A. Kawashima, Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 158, issue 7, p.798-801 (2011).
DOI: 10.1149/1.3589300.
- [142] N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim and S.-S. Kim, Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode, *Journal of Power Sources*, vol 161, issue 2, p.1254–1259 (2006).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.049.
- [143] S. K. Heiskanen, J. Kim and B. L. Lucht, Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries, *Joule*, vol 3, issue 10, p.2322–2333 (2019).
DOI: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [144] Y. Jin, N.-J. H. Kneusels, P. C. M. M. Magusin, G. Kim, E. Castillo-Martinez, L.E. Marbella, R. N. Kerber, D. J. Howe, S. Paul, T. Liu and C. P. Grey, Identifying the structural basis for the increased stability of the solid electrolyte interphase formed on silicon with the additive fluoroethylene carbonate, *Journal of American Chemical Society*, vol 139, issue 42, p.14992–15004 (2017).
DOI: 10.1021/jacs.7b06834.
- [145] H. Jo, J. Kim, D.-T. Nguyen, K. K. Kang, D.-M. Jeon, A. R. Yang and S. W. Song, Stabilizing the solid electrolyte interphase layer and cycling performance of silicon-graphite battery anode by using a binary additive of fluorinated carbonates, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol 120, issue 39, p.22466–22475 (2016).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07570.
- [146] S. Dalavi, P. Guduru and B.L. Lucht, Performance enhancing electrolyte additives for lithium ion batteries with silicon anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 159, issue 5, p.642–646 (2012).
DOI: 10.1149/2.076205jes.
- [147] Z. Xu, J. Yang, H. Li, Y. Nuli and J. Wang, Electrolytes for advanced lithium ion batteries using silicon-based anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, vol 7, issue 16, p.9432–9446 (2019).
DOI: 10.1039/c9ta01876j.
- [148] I. Sandu, P. Moreau, D. Guyomard, T. Brousse and L. Roué, Synthesis of nanosized Si particles via a mechanochemical solid-liquid reaction and application in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, vol 178, issue 21-22, p.1297-1303 (2007).
DOI: 10.1016/j.ssi.2007.07.007.
- [149] S. Rousselot, M. Gauthier, D. Mazouzi, B. Lestriez, D. Guyomard and L. Roué, Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 202, p.262-268 (2012).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.045.
- [150] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, P. Moreau, B. Lestriez, D. Guyomard and L. Roué, A low-cost and high-performance Si-based electrode for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, vol 6, issue 7, p.2145–2155 (2013).
DOI: 10.1039/C3EE41318G.
- [151] M. Gauthier, D. Reyter, D. Mazouzi, P. Moreau, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, From Si wafers to cheap and efficient Si electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 256, p.32-36 (2014).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.036.

- [152] C. Real Hernandez, Z. Karkar, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, A film maturation process for improving the cycle life of Si-based anodes for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, vol 61, p.102-105 (2015).
DOI: 10.1016/j.elecom.2015.10.014.
- [153] C. Reale Hernandez, A. Etienne, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, vol 8, issue 6, 1701787 (2018).
DOI: 10.1002/aenm.201701787.
- [154] D. Mazouzi, R. Grissa, M. Paris, Z. Karkar, L. Huet, D. Guyomard, L. Roué, T. Devic and B. Lestriez, CMC-citric acid-Cu(II) cross-linked binder approach to improve the electrochemical performance of Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*, vol 304, p.495-504 (2019).
DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.026.
- [155] Z. Karkar, T. Jaouhari, D. Mazouzi, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical strength and cycle life, *Journal of Power Sources*, vol 371, p.136-147 (2017).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.042.
- [156] L. Huet, P. Moreau, N. Dupré, T. Devic, L. Roué and B. Lestriez, Nanoscale Morphological Characterization of Coordinated Binder and Solid Electrolyte Interphase in Silicon-Based Electrodes for Li-ion Batteries, *Small Methods*, vol 6, issue 10, 2200827 (2022).
DOI: 10.1002/smt.202200827.
- [157] L. Huet, D. Mazouzi, P. Moreau, N. Dupré, M. Paris, S. Mitteleite, D. Laurencin, T. Devic, L. Roué and B. Lestriez, Coordinatively crosslinked binders for silicon-based electrodes for Li-ion batteries: beneficial impact on the mechanical properties and electrochemical performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 15, issue 12, p.15509–15524 (2023).
DOI: 10.1021/acscami.3c00186.
- [158] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, A comparative study on polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*, vol 258, p.453-466 (2017).
DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.082.
- [159] J. Xiong, N. Dupré, D. Mazouzi, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Influence of the polyacrylic acid binder neutralization degree on the initial electrochemical behavior of a silicon/graphite electrode, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 13, issue 24, p.28304-28323 (2021).
DOI: 10.1021/acscami.1c06683.
- [160] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass grammage and nature of carbon conductive additive, *Electrochimica Acta*, vol 215, p.276–288 (2016).
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.118Z.
- [161] D. Reyter, S. Rousselot, M. Gauthier, D. Mazouzi, B. Lestriez, D. Guyomard and L. Roué, Electrochemically roughened Cu current collector for Si-based electrodes in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 239, p.308-314 (2013).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.108.
- [162] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Very high surface capacity observed with Si negative electrodes embedded in copper foam as 3D current collector, *Advanced Energy Materials*, vol 4, issue 8, 1301718 (2014).

- DOI: 10.1002/aenm.201301718.
- [163] V. Vanpeene, A. Etienne, A. Bonnin, E. Maire and L. Roué, In-situ X-ray tomographic study of the morphological changes of a Si/C paper anode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 350, p.18-27 **(2017)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.044.
- [164] V. Vanpeene, A. King, E. Maire and L. Roué, In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction, *Nano Energy*, vol 56, p.799-812 **(2019)**.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.11.079.
- [165] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire and L. Roué, Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ synchrotron X-ray tomography, *Advanced Energy Materials*, vol 9, issue 18, 1803947 **(2019)**.
DOI: 10.1002/aenm.201803947.
- [166] V. Vanpeene, J. Villanova, J. P. Suuronen, A. King, A. Bonnin, J. Adrien, E. Maire and L. Roué, Monitoring the morphological changes of Si-based anodes by X-ray computed tomography: A 4D multiscale approach, *Nano Energy*, vol 74, 104848 **(2020)**.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104848.
- [167] Victor Vanpeene, Lucas Huet, Julie Villanova, Margie Olbinado, Federica Marone, Eric Maire, Lionel Roué, Thomas Devic and Bernard Lestriez, Deciphering the Benefits of Coordinated Binders in Si-Based Anodes by Combined Operando/In Situ and Ex Situ X-Ray Micro- and Nano-Tomographies, *Advanced Energy Materials*, 2403741 **(2024)**.
DOI: 10.1002/aenm.202403741.
- [168] A. Tranchot, A. Etienne, P-X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 279, p.259-266 **(2015)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.126.
- [169] A. Tranchot, P-X. Thivel, H. Idrissi and L. Roué, Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, issue 6, p.1020-1026 **(2016)**.
DOI: 10.1149/2.1071606jes.
- [170] V. Vanpeene, P. Soucy, J. Xiong, N. Dupré, B. Lestriez and L. Roué, Sequential FIB/SEM analyses for monitoring cycled-induced morphological evolution in battery electrodes. Silicon-graphite electrode as an exemplary case, *Journal of Power Sources*, vol 498, 229904 **(2021)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229904.
- [171] I.-S. Kim, G. E. Blomgren and P. N. Kumta, Si-SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling, *Journal of Power Sources*, vol 130, issue 1-2, p.275-280 **(2004)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.014.
- [172] A. Timmons, A. D. W. Todd, S. D. Mead, G. H. Carey, R. J. Sanderson, R. E. Mar and J. R. Dahn, Studies of Si_{1-x}C_x Electrode Materials Prepared by High-Energy Mechanical Milling and Combinatorial Sputter Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 154, issue 9, p.865-874 **(2007)**.
DOI: 10.1149/1.2755782.
- [173] Y. Yang, J.-G. Ren, X. Wang, Y.-S. Chui, Q.-H. Wu, X. Chen and W. Zhang, Graphene encapsulated and SiC reinforced silicon nanowires as an anode material for lithium ion batteries, *Nanoscale*, vol 5, issue 18, p.8689-8694 **(2013)**.
DOI: 10.1039/c3nr02788k.

- [174] C. Xu, T. Xia, X. Li, A. Zhang, Y. Chen, C. Wang, R. Lin, Z. Li, P. Dai, Y. Zhou, P. Wu and Y. Tang, Covalent binding of holey Si–SiC layer on graphene aerogel with enhanced lithium storage kinetics and capability, *Surface & Coatings Technology*, vol 420, 127336 (2021).
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127336.
- [175] J. Du, R. Zhu, Q. Chen, J. Xie, H. Xian, J. Zhang and J. Zhu, In situ synthesis of stable silicon carbide-reinforced silicon nanosheets from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes, *Applied Surface Science*, vol 617 156566 (2023).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156566.
- [176] X. Yan, L. Hu, X. He, J. Zhang, W. Zhang, Y. Gan, Y. Xia and H. Huang, Ball-Milling-Triggered Synthesis of Si/C/SiC@MCMB Composites from Carbon Dioxide for Improved Lithium Storage Capability, *Energy Fuels*, vol 37, issue 1, p.746–753 (2023).
DOI : 10.1021/acs.energyfuels.2c03518.
- [177] M. Gautam, G. Kumar Mishra, M. Furquan, K. Bhawana, D. Kumar and S. Mitra, Design of Low-Stress robust silicon and Silicon-Carbide anode with high areal capacity and high energy density for Next-Generation Lithium-Ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, vol 472, 144916 (2023).
DOI : 10.1016/j.cej.2023.144916.
- [178] M. Furquan, M. K. Jangid, A. R. Khatri, S. Vijayalakshmi, A. Mukhopadhyay and S. Mitra, Mechanical and Electrochemical Stability Improvement of SiC- Reinforced Silicon-Based Composite Anode for Li-Ion Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, vol 3, issue 12, p.12613–12626 (2020).
DOI: 10.1021/acsaem.0c02523.
- [179] D. T. Ngo, H. T. T. Le, X.-M. Pham, C.-Nyeon Park and C.-J. Park, Facile Synthesis of Si@SiC Composite as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 9, issue 38, p.32790–32800 (2017).
DOI: 10.1021/acsaem.7b10658.
- [180] S. Park, J. Sung, S. Chae, J. Hong, T. Lee, Y. Lee, H. Cha, S. Y. Kim and J. Cho, Scalable Synthesis of Hollow β -SiC/Si Anodes via Selective Thermal Oxidation for Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*, vol 14, issue 9, p.11548–11557 (2020).
DOI: 10.1021/acsnano.0c04013.
- [181] C. Yu, X. Chen, Z. Xiao, C. Lei, C. Zhang, X. Lin, B. Shen, R. Zhang and F. Wei, Silicon carbide as a protective layer to stabilize Si-based anodes by inhibiting chemical reactions, *Nano Letters*, vol 19, issue 8, p.5124-5132 (2019).
DOI : 10.1021/acs.nanolett.9b01492.
- [182] Y. Zhang, K. Hu, J. Ren, Y. Wu, N. Yu, A. Feng, Z. Huang, Z. Jia and G. Wu, A sandwich-like Si/SiC/nanographite sheet as a high performance anode for lithium-ion batteries, *Dalton Transactions*, vol 48, issue 47, 17683 (2019).
DOI: 10.1039/c9dt04228h.
- [183] Y. Weng, G. Chen, F. Dou, X. Zhuang, Q. Wang, M. Lu, L. Shi and D. Zhang, In situ growth of silicon carbide interface enhances the long life and high power of the mulberry-like Si-based anode for lithium-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, vol 32, 101856 (2020).
DOI: 10.1016/j.est.2020.101856.
- [184] Y. Chen, J. Zhang, X. Chen, P. Yang and M. An, Facile preparation of Hollow Si/SiC/C yolk-shell anode by one-step magnesiothermic reduction, *Ceramics International*, vol 45, issue 14, p.17040–17047 (2019).
DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.255.
- [185] Z. Zhang and H. Li, Sequential-template synthesis of hollowed carbon polyhedron@SiC@Si for lithium-ion battery with high capacity and electrochemical stability, *Applied Surface Science*, vol 514, 145920 (2020).

- DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145920.
- [186] Y. Tzeng, J.-L. He, C.-Y. Jhan and Y.-H. Wu, Effects of SiC and Resorcinol-Formaldehyde (RF) Carbon Coatings on Silicon-Flake-Based Anode of Lithium Ion Battery, *Nanomaterials*, vol 11, issue 2, 302 (2021).
DOI: 10.3390/nano11020302.
- [187] X. Hu, P. Xu, M. Liao, X. Lu, G. Shen, C. Zhong, M. Zhang, Q. Huang and Z. Su, SiO anode with long-term cycling ability enhanced by a SiC transition layer based on polymethylsilane in LIBs, *Applied Surface Science*, vol 653, 159308 (2024).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159308.
- [188] J.-H. Choi, S. Choi, J. S. Cho, H.-K. Kim and S. M. Jeong, Efficient synthesis of high areal capacity Si@graphite@SiC composite anode material via one-step electro-deoxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 896, 163010 (2022).
DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163010.
- [189] J. Liang, W. Wang, W. Yang, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jung and X. Dong, Facile synthesis of ceramic SiC-based nanocomposites and the superior electrochemical lithiation/delithiation performances, *Materials Chemistry and Physics*, vol 243, 122618 (2020).
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122618.
- [190] Y. Zhu, J. Hu, C. Qin, Y. Li and Y. Yang, Synthesis of free-standing N-doping Si/SiC/C composite nanofiber film as superior lithium-ion batteries anode, *Materials Letters*, vol 306, 130895 (2022).
DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130895.
- [191] Z. Chen, H. Jia, S. Hoepfener, C. Friebe, J. Wang, G. Chanteux, D. Xie, Y. Lu, A. Vlad, U. S. Schubert and J.-F. Gohy, Hollow porous silicon nanospheres with 3D SiC@C coating as high-performance anodes, *Materials & Design*, vol 226, 111624 (2023).
DOI : 10.1016/j.matdes.2023.111624.
- [192] A. L. Lipson, S. Chattopadhyay, H. J. Karmel, T. T. Fister, J. D. Emery, V. P. Dravid, M. M. Thackeray, P. A. Fenter, M. J. Bedzyk and M.C. Hersam, Enhanced Lithiation of Doped 6H Silicon Carbide (0001) via High Temperature Vacuum Growth of Epitaxial Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol 116, p.20949–20957 (2012).
DOI : 10.1021/jp307220y.
- [193] S. Viridis, U. Vetter, C. Ronning, H. Kröger and H. Hofsäss, Lattice site location of ion-implanted 8Li in Silicon Carbide, *Journal of Applied Physics*, vol 91, 1046 (2002).
DOI: 10.1063/1.1425442.
- [194] T. Sri Devi Kumari, D. Jeyakumar and T. Prem Kumar, Nano silicon carbide: a new lithium-insertion anode material on the horizon, *RSC Advances*, vol 3, 15028 (2013).
DOI: 10.1039/c3ra40798e
- [195] H. Li, H. Yu, X. Zhang, G. Guo, J. Hu, A. Dong and D. Yang, Bowl-like 3C-SiC Nanoshells Encapsulated in Hollow Graphitic Carbon Spheres for High-Rate Lithium-Ion Batteries, *Chemistry of Materials*, vol 28, issue 4, p.1179–1186 (2016).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04750
- [196] C. Sun, Y.-J. Wang, H. Gu, H. Fan, G. Yang, A. Ignaszak, X. Tang, D. Liu and J. Zhang, Interfacial coupled design of epitaxial Graphene@SiC Schottky junction with built-in electric field for high-performance anode of lithium ion batteries, *Nano Energy*, vol 77, 105092 (2020).
DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105092.
- [197] T. K. Bijoy, J. Karthikeyan and P. Murugan, Exploring the Mechanism of Spontaneous and Lithium-Assisted Graphitic Phase Formation in SiC Nanocrystallites of a High Capacity Li-Ion Battery Anode, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol 121, issue 28, p.15106–15113 (2017).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04489.

- [198] R. Nandan, N. Takamori, K. Higashimine, R. Badam and N. Matsumi, Confronting the Issues Associated with the Practical Implementation of Zinc Blende-type SiC Anodes for Efficient and Reversible Storage of Lithium Ions, *ACS Applied Energy Materials*, vol 7, issue 6, p.2088–2100 **(2024)**.
- [199] DOI: 10.1021/acsaem.3c02676. A. Schei, J. K. Tuset and H. Tveit, Production of High Silicon Alloys (éd. illustrée). Trondheim : Tapir Academic Press, ISBN 82-519-1317-9 **(1998)**.
- [200] A. Shahverdi and P. Carabin, Silica to high purity silicon production process, *US patent*, WO 2017/024378 A1 **(2018)**.
- [201] www.pyrogenesis.com
- [202] www.hpqsilicon.com

II MÉTHODOLOGIE

II.1 Le broyage mécanique

Le broyage mécanique à haute énergie a été utilisé afin de réduire la taille des particules et de modifier la microstructure de nos matériaux à base de Si. Le procédé le plus connu est le broyage à billes. Il peut être du type attrition (creuset fixe), planétaire (creuset en rotation) ou vibratoire (creuset sous agitation). Plusieurs paramètres de broyage sont à prendre en compte : le nombre de billes utilisées, leur diamètre, le ratio massique billes/poudre, le volume du creuset, la composition des billes et du creuset, le temps de broyage, l'atmosphère de broyage, et la vitesse de rotation ou d'agitation du creuset.

Dans cette thèse, nous avons utilisé un broyeur de type vibratoire de marque SPEX 8000M commercialisé par la compagnie américaine Spex SamplePrep (**Fig. II.1a**). Ce broyeur de laboratoire est particulièrement efficace du fait de la vitesse élevée des billes (plusieurs m/s) et la fréquence élevée des chocs billes/poudre (plusieurs centaines par seconde) engendrées par le mouvement en 8 du creuset qui est agité à une fréquence d'environ 1200 rpm combinant des oscillations d'avant en arrière et de courts mouvements latéraux. Le creuset utilisé est en acier inoxydable trempé d'un volume de 55 mL dans lequel 4,4 g de poudre à broyer sont ajoutés avec 3 billes en acier inoxydable (une d'un diamètre de 11 mm et deux d'un diamètre de 14 mm) (**Fig. II.1b**). Ce qui nous donne un ratio massique billes : poudre de 6 :1. Le creuset est fermé en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La durée du broyage a été initialement fixée à 20 h. Ces conditions de broyage ont été choisies sur la base des travaux antérieurs de notre laboratoire réalisés avec de la poudre de Si micrométrique commerciale [1]. Ces conditions de broyage permettent de maximiser la nanocristallisation/amorphisation du Si favorable à ses performances électrochimiques tout en limitant sa pollution en fer due à l'érosion des billes et du creuset, et le collage (soudure à froid) excessif de la poudre sur les outils de broyage. Par la suite, des essais ont été réalisés en variant la durée de broyage entre 0 et 40 h.

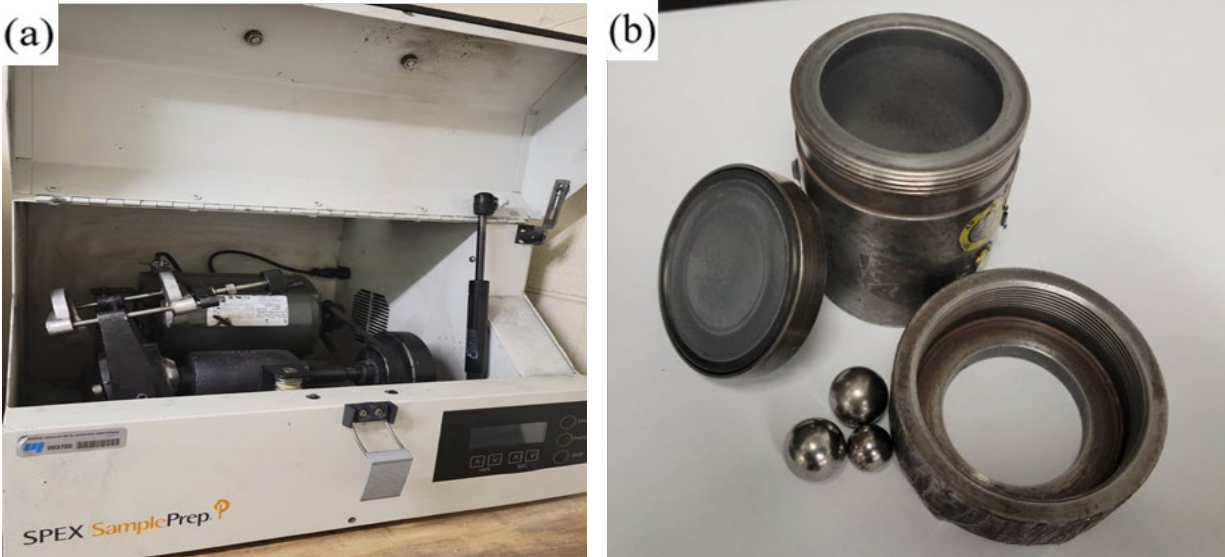


Figure II.1: Photos (a) du broyeur vibratoire SPEX 8000M et (b) du creuset et des billes en acier inoxydable.

II.2 Fabrication des électrodes

II.2.1 Composition de l'électrode

II.2.1.1 Le matériau actif

Le matériau "actif" est le matériau qui va être étudié. Dans le cadre de cette thèse, il s'agit principalement du sous-produit du procédé PUREVAP obtenu après broyage. Pour comparaison, nous avons aussi étudié des composites Si/Gr et Si/SiC selon différents ratios massiques (typiquement de 0/100 à 100/0) produits par broyage à partir de poudres commerciales de Si (325 mesh, 99,96 %, Materion), de SiC (600 grit, 99 %, Alfa Aesar) et de graphite (C-ENERGY™ SFG6L, Timcal).

II.2.1.2 L'additif conducteur

L'additif conducteur qui a été utilisé dans toutes les formulations sont des nanoplaquettes de graphène (GnP) (grade GM15 de XGSciences). Selon les données du fabricant, elles ont une épaisseur moyenne de 6 à 8 nm, une longueur/largeur moyenne de 15 μm et une surface

spécifique de 120 à 150 m²/g. On notera cependant que selon nos observations au microscope électronique à balayage (MEB) (**Fig. II.2**), leur épaisseur se situe plutôt autour de 0,1-1 μm.

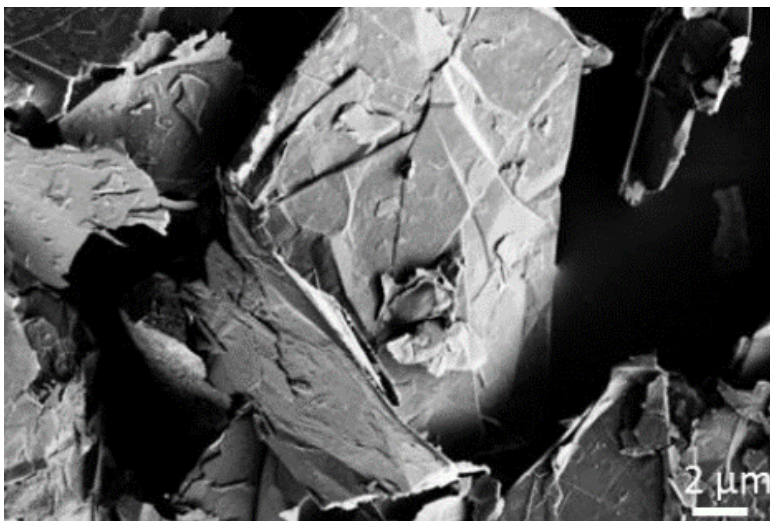


Figure II.2: Image MEB en mode électron secondaire de l'additif conducteur GnP.

Le rôle de l'additif conducteur est d'augmenter la conductivité électrique de l'électrode. Ainsi, sa répartition homogène dans l'électrode va permettre de faciliter le passage des électrons entre les particules de matériaux actifs et jusqu'au collecteur de courant. Ceci est essentiel dans le cas d'électrodes à base de silicium dû fait de la faible conductivité électrique du silicium, du moins à l'état non-lithié ($\sim 10^{-4}$ S/m). Il convient également de souligner que le choix du GM15 n'est pas arbitraire. Des précédents travaux menés par d'anciens membres de l'équipe, notamment ceux de Karkar *et al.* ont montré que l'utilisation de plaquettes de graphène comme additif conducteur en remplacement du noir de carbone usuel permet d'augmenter de façon notable la tenue au cyclage des électrodes à base de Si [2]. En effet, grâce à leur morphologie 2D et leur flexibilité, elles forment un réseau conducteur qui est plus à même de supporter les fortes variations volumiques des particules de Si contrairement au réseau conducteur formé par des particules de noir de carbone.

II.2.1.3 Le liant

Le liant est un polymère dont le rôle est d'améliorer la tenue mécanique (cohésion et adhésion) de l'électrode. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) dont la formule chimique est présentée en **Figure II.3**. Il existe plusieurs formes

de CMC selon leur masse moléculaire et leur degré de substitution (DS). La CMC utilisée ici est de chez Sigma-Aldrich et a une masse moléculaire de 90 000 g/mol et un DS de 0,7.

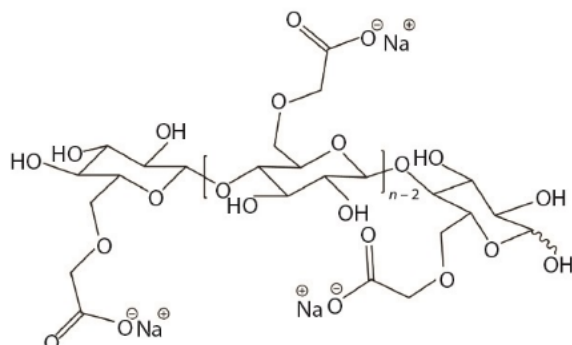


Figure II.3: Formule chimique de la CMC.

La CMC est solubilisée dans une solution aqueuse à base d'acide citrique et d'hydroxyde de potassium tamponnée à pH 3, soit 0,17 M en acide citrique (99 %, Sigma-Aldrich) et 0,07 M de KOH (> 98 %, Sigma-Aldrich). Notre équipe a montré dans des travaux antérieurs que le tamponnage à pH 3 de l'encre permet d'améliorer considérablement la tenue au cyclage des électrodes à base de Si [3,4]. En effet, lorsque l'encre est tamponnée à pH 3, c'est-à-dire à une valeur de pH inférieure au point isoélectrique des particules de Si (3,5) et au pKa de la CMC (3,5), il y a neutralisation complète des groupements SiOH présents à la surface des particules de Si et des groupements COOH de la CMC. Par conséquent, des liaisons hydrogène SiOH---HOOC peuvent se former plus facilement dans la suspension. Ceci favorise la formation de liaisons covalentes (Si-OCO-R), entre les particules de Si et le liant CMC, lors du séchage de l'électrode. Cette réaction d'estérification augmente l'efficacité du liant et donc la résistance mécanique de l'électrode ainsi que sa capacité à supporter les variations de volume des particules de silicium.

II.2.1.4 L'électrolyte

L'électrolyte utilisé est composé de LiPF₆ 1 M dans un volume 1 : 1 de carbonate d'éthylène (EC) : carbonate de diméthyle (DMC) avec 10 % en masse de carbonate de fluoroéthylène FEC.

Deux fournisseurs d'électrolytes ont été utilisés : Sigma Aldrich et Solvionic. Le FEC est déjà ajouté à l'électrolyte fourni par Solvionic. Cela induit une durabilité plus courte puisque le FEC commence à se dégrader en présence des autres solvants organiques. L'électrolyte contenant

du FEC a ainsi une durée de vie de seulement 3 mois. Avec l'électrolyte fourni par Sigma-Aldrich, le FEC doit être ajouté. Lors de son ajout, un temps d'au moins 2 h est nécessaire afin que le FEC se mélange bien avec les autres éléments. Ces 2 électrolytes ont été testés avec des électrodes de silicium et ont montré des résultats comparables.

II.2.2 Préparation de l'encre

La formulation de l'encre utilisée dans cette thèse est la suivante :

Tableau II.1: Composition des encres et des électrodes.

	Matériau actif	Liant	Additif conducteur	Solution tampon	Total
Quantité dans l'encre	160 mg (80 %)	16 mg (8 %)	24 mg (12 %)	500 µL	200 mg
Fraction massique dans l'électrode	73,1 %	7,3 %	11 %	7,6 % acide citrique + 1,0 % KOH	100 %

Les mesures de la masse des poudres et des électrodes se font avec une balance ayant une précision de 0,01 mg (modèle MS101DU de chez Mettler Toledo). Les poudres sont passées sous un déchargeur d'électricité statique (StabloEx, Shimadzu) afin d'éviter d'éventuelles fluctuations de masse liées à celle-ci lors de la pesée.

Pour mélanger les éléments de la formulation et obtenir une encre homogène, un mélangeur planétaire Fritsch Pulverisette 7 est utilisé avec un creuset en nitrure de silicium de 12 mL auquel est ajouté 3 billes en nitrure de silicium de 10 mm de diamètre (**Fig. II.4**).

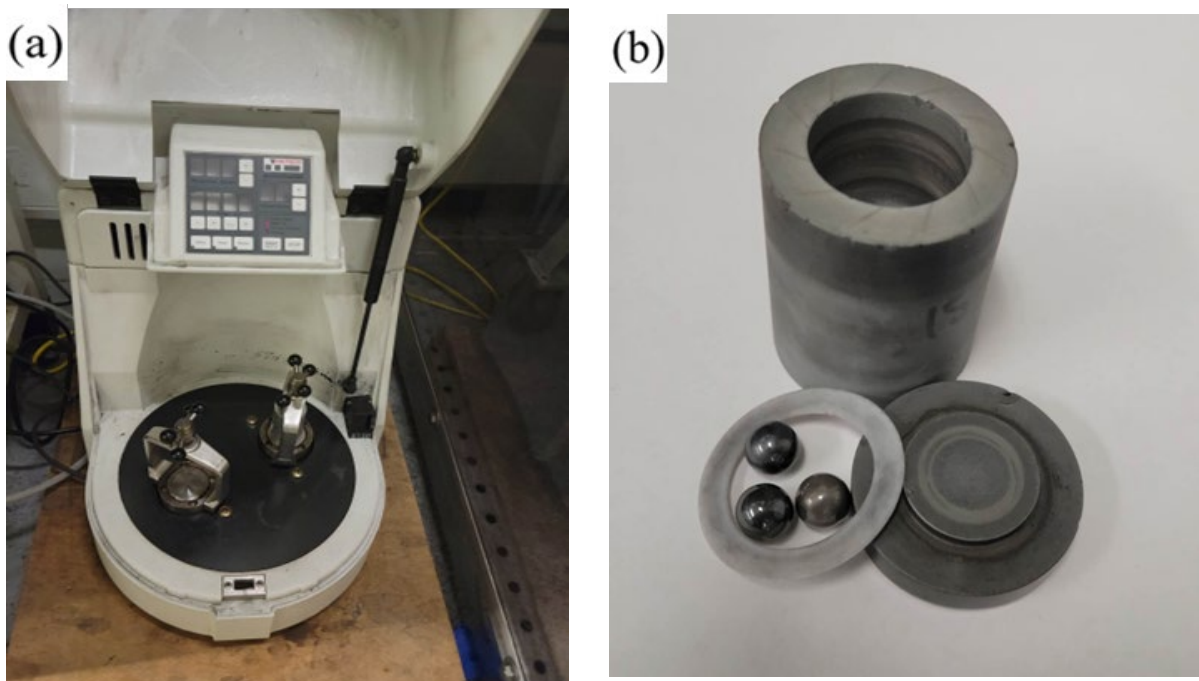


Figure II.4: (a) Mélangeur planétaire Fritsch; (b) Creuset et billes utilisés pour le mélangeage de l'encre.

À l'exception des formulations contenant du graphite comme matériau actif, le mélangeage se fait en introduisant en une seule étape le matériau actif, l'additif conducteur, le liant et la solution tampon dans le creuset qui est agité pendant 1 h à 500 tours par minute. Dans des formulations contenant du graphite, il se fait en 2 étapes : la première en mélangeant tous les éléments, à l'exception du graphite, pendant 1 h à 500 tours par minute et la deuxième où le graphite est introduit dans le mélange déjà formé pour un cycle supplémentaire de 15 min à 500 tours par minute. Ce mélangeage en deux étapes permet de limiter la fracturation/exfoliation du graphite.

II.2.3 Enduction, séchage et découpe des électrodes

Une fois mélangée, l'encre est étalée sur une feuille de cuivre (Alfa Aesar) de 25 μm d'épaisseur à l'aide d'une table à enduction AFA Compact V1.02 de marque TQC Sheen munie d'une racle se déplaçant à une vitesse variant de 5 à 15 mm/s et à hauteur variable permettant d'obtenir des électrodes avec la masse surfacique (mg/cm^2) visée. Deux racles ont été utilisées :

- une racle Biuged Instrument, comportant 4 hauteurs fixes (100, 150, 200 et 250 μm). Cette racle permet d'obtenir des masses surfaciques de 0,5 à 2,5 mg/cm^2 .

- une racle Zehntner zua 2000 avec une hauteur réglable de 0 à $3000 \pm 10 \mu\text{m}$ qui permet d'atteindre des masses surfaciques plus élevés.

Une fois enduite, l'enduction est laissée pendant 12 h à température ambiante pour que l'encre sèche. Ces enductions sont ensuite placées dans un four (1400E, Sheldon Manufacturing Inc.) équipé d'une pompe à vide à une température de 100°C pendant 2 h afin d'éliminer l'eau résiduelle dans l'électrode puis elles sont stockées dans une boîte sèche dont le niveau d'humidité est d'environ 15 %.

Dans le but de protéger l'enduction lors de sa découpe, l'électrode est placée entre 2 feuilles de papier et 2 feuilles de papier plastifié. Les électrodes sont ensuite découpées à l'aide d'une poinçonneuse (CBDC-500, Micronanotools) permettant d'obtenir 3 tailles d'électrodes différentes avec un diamètre de 10, 12 ou 16 mm. Dans la plupart des études réalisées, c'est un diamètre de 10 mm qui a été utilisé, on obtient ainsi une surface d'électrode de $0,785 \text{ cm}^2$.

Une fois découpées, les électrodes peuvent être stockées à nouveau en boîte sèche ou elles peuvent être directement introduites en boîte à gants pour un assemblage en batterie. À noter que si l'assemblage n'a pas lieu directement, en sortie de la boîte sèche les électrodes seront reséchées 5 min dans une étuve (10GC, Quincy Lab Inc.) à une température de 100°C sous air..

II.2.4 Calandrage des électrodes

Certaines de nos électrodes ont par la suite été calandrées afin de les densifier et ainsi augmenter leur capacité volumique (mAh/cm^3). À l'échelle industrielle, cette étape de calandrage est systématique. En milieu académique, elle est souvent omise malgré son impact notable sur les performances électrochimiques de l'électrode.

Il existe 2 manières de calandrer une électrode :

- Le pressage uniaxial
- Le laminage

C'est cette deuxième méthode qui permet d'obtenir les meilleurs résultats et c'est aussi la méthode utilisée en industrie.

Le processus du laminage est réalisé comme le montre le schéma ci-dessous :

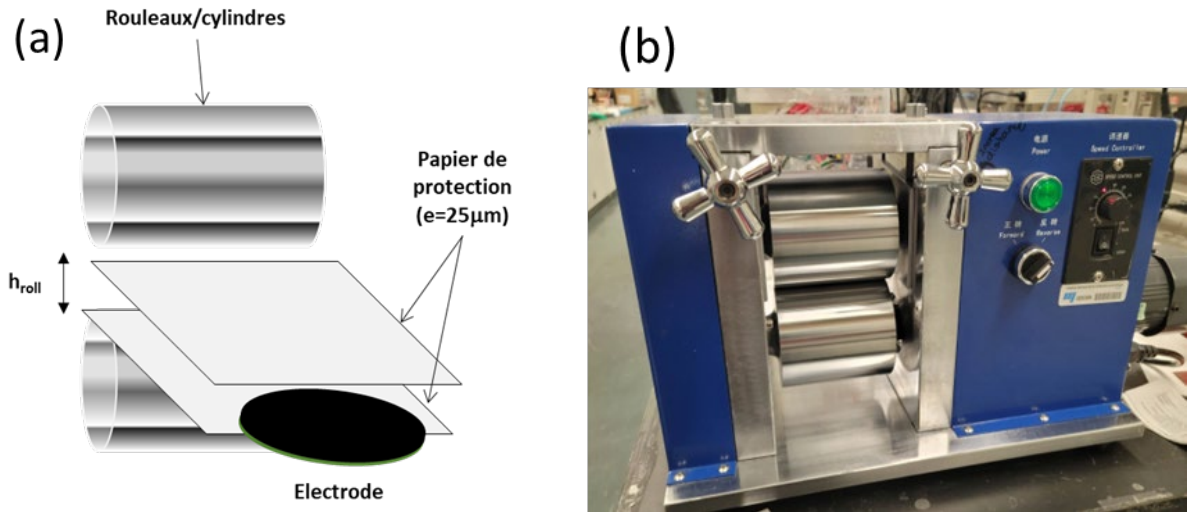


Figure II.5: (a) Schéma du laminage utilisé pour calandrer nos électrodes; (b) Photo du laminoir utilisé.

Le laminoir utilisé est le modèle MSK-HRP-MR100DC de chez Zhengzhou CY Scientific Instrument.

L'écart requis entre les cylindres pour le calandrage de l'électrode est déterminé à partir de sa porosité, calculée selon la formule suivante :

Équation II.1: Calcul de la porosité

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{d_{\text{experimental}}}{d_{\text{theorique}}} \right) \times 100$$

Équation II.2: Calcul de la densité expérimentale

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{électrode}}}{e_{\text{électrode}} \times S_{\text{électrode}}}$$

Équation II.3: Calcul de la densité théorique

$$\frac{1}{d_{\text{theo}}} = \sum_i \frac{f m_i}{d_i} = \sum_i \frac{1}{d_i f v_i}$$

avec ε la porosité exprimée en %, $d_{\text{théorique}}$ et $d_{\text{expérimental}}$ soit les densités théoriques et expérimentales de l'électrode sans le cuivre, exprimées en g/cm³, m la masse de l'électrode (excluant le cuivre) exprimée en g, e son épaisseur (excluant le cuivre) exprimée en cm, S la surface de l'électrode exprimée en cm², $f m_i$ et $f v_i$ respectivement la fraction massique et volumique du composé i et d_i la densité théorique du composant i exprimée en g/cm³.

Les densités théoriques des différents matériaux constitutifs de nos électrodes sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2: Densité théorique des différents composants des électrodes.

Éléments	Densité théorique
Si	2,33
SiC	3,21
GM15, graphite	2,26
CMC	1,55
Acide citrique	1,66
KOH	2,04

Ainsi pour déterminer la hauteur h nécessaire entre les rouleaux pour obtenir la réduction d'épaisseur voulue, il faut fixer une porosité cible. Celle-ci a été fixée à $\varepsilon' = 33\%$ qui est proche du cahier des charges en industrie. Ainsi la hauteur h est calculée selon la formule suivante :

Équation II.4: Calcul de la hauteur entre les rouleaux

$$h_{roll} = 2 \times e_{\text{papier de protection}} + e_{\text{cuivre}} + e'_{\text{enduction}}$$

avec :

Équation II.5: Relation entre la porosité et l'épaisseur

$$e'_{\text{enduction}} \times \varepsilon'_{\text{enduction}} = \varepsilon_{\text{enduction}} \times e_{\text{enduction}}$$

Soit :

Équation II.6: Calcul de la porosité après calandrage

$$e'_{\text{enduction}} = \frac{\varepsilon_{\text{enduction}} \times e_{\text{enduction}}}{\varepsilon'_{\text{enduction}}}$$

avec h la hauteur des rouleaux exprimée en μm , $e_{\text{papier de protection}}$ et e_{cuivre} les épaisseurs du papier de protection et du cuivre exprimées en μm , $e_{\text{enduction}}$ et $e'_{\text{enduction}}$ les épaisseurs de l'enduction respectivement avant et après calandrage exprimées en μm et ε et ε' les porosités de l'enduction avant et après calandrage exprimées en pourcentage.

Les électrodes sont calandrées en réduisant progressivement l'écart entre les cylindres, puis l'épaisseur obtenue est mesurée à chaque passage entre les cylindres à l'aide d'un micromètre. Le passage entre les rouleaux se fait 2 fois, un aller et un retour. Lorsqu'elle a lieu, cette étape se fait avant le séchage au four à vide et donc juste après la découpe des électrodes. Si cette étape n'est pas suivie d'une maturation (voir plus loin), le séchage sous vide pendant 2 h à 100°C est réalisé immédiatement après.

II.2.5 Le procédé de maturation

Ce procédé consiste à laisser les électrodes dans une boîte avec une humidité relative de 80 % pendant minimum 2 jours. Les électrodes sont par la suite séchées 2 h sous vide à 100°C. Ce procédé a été antérieurement développé par notre équipe [5-7]. Il a été démontré que durant cette étape de maturation, il y a formation d'ions Cu^{2+} résultant de la corrosion du collecteur de courant. Ces ions Cu^{2+} se lient aux fonctions carboxylates de la CMC, conduisant à la réticulation du réseau polymérique de la CMC. Ceci a pour effet d'améliorer notablement les forces de cohésion et d'adhésion de l'électrode et de fait sa tenue au cyclage. Qui plus est, ce procédé, lorsqu'il est effectué après calandrage, permet de restaurer les liens polymériques rompus lors du calandrage de l'électrode ce qui atténue l'impact négatif du calandrage sur la tenue au cyclage de l'électrode [8].

II.2.6 L'assemblage de la cellule

II.2.6.1 Configuration en demi-cellule

La plupart des études électrochimiques ont été réalisées en utilisant une configuration en demi-cellule, *i.e.* face à une contre-électrode de lithium plutôt qu'une cathode usuelle des batteries Li-ion (NMC, NCA, LFP ou autre). Ceci permet de s'affranchir des limitations relatives à celle-ci, en particulier la quantité de lithium disponible. De plus, la contre-électrode de lithium sert aussi d'électrode de référence car son potentiel de lithiation/délithiation est considéré comme stable.

Nous avons utilisé deux types de cellules, "Swagelok" et "bouton", ayant chacune ses avantages et ses inconvénients.

- ❖ Cellule « Swagelok »

Ce type de cellule a été la plus utilisée pendant cette thèse en raison de sa facilité d'assemblage et surtout de démontage, en vue d'une analyse post-mortem des électrodes. De plus, ces cellules sont réutilisables contrairement aux cellules boutons qui sont à usage unique. La **Figure II.6** présente le schéma de cette cellule et une photo de ses différents composants.

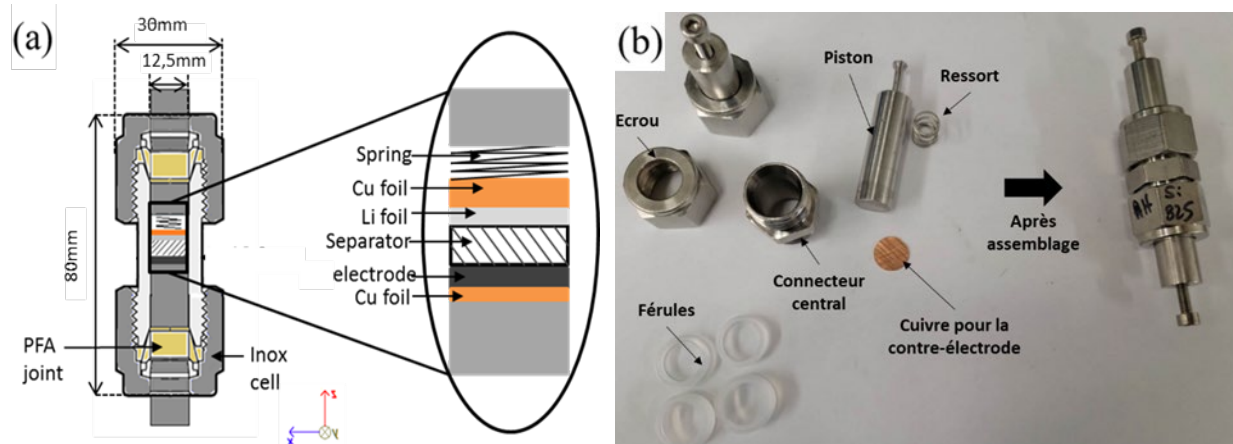


Figure II.6: (a) Schéma de la cellule « Swagelok »; (b) Photo des pièces utilisées pour l'assemblage d'une cellule « Swagelok ».

L'assemblage et le démontage des cellules sont effectués en boîte à gants (BAG) sous atmosphère d'argon. La BAG est un modèle OMNI-LAB de chez VAC reliée à une pompe à vide (DS 602, Varian). Un capteur d'oxygène (Modèle T2, Advanced Micro Instrument AMI) est connecté à la BAG, tout comme un capteur d'humidité (Modèle HDT, Cosa Xenaur). Typiquement, notre BAG a un taux d' $O_2 \leq 0,2$ ppm et un taux d' $H_2O \leq 0,5$ ppm. Cette BAG est également utilisée pour le stockage de nos composants d'électrode, de nos films de lithium métallique et des électrolytes.

Les composants de nos cellules Swagelok sont nettoyés à l'alcool isopropylique et séchés à l'étuve à $100^\circ C$ puis laissés à refroidir dans le sas à vide de la BAG avant assemblage. L'assemblage se fait à l'aide de deux écrous situés aux 2 extrémités permettant de compresser chacun un piston, les 2 écrous sont maintenus en place à l'aide d'un double raccord permettant à la cellule de maintenir les 2 pistons compressés. Deux férules ou joint d'étanchéité de taille différentes sont situés dans chaque écrou afin de maintenir la cellule étanche. À l'intérieur, l'électrode de travail est déposée face cuivre sur l'extrémité de l'un des pistons, un séparateur est ajouté et est imprégné d'électrolyte. Ce dernier est déposé à l'aide d'une micropipette sur le séparateur. Puis la contre-électrode de lithium est déposée sur le séparateur. Le lithium est poinçonné à partir d'un ruban de lithium (Alfa Aesar, épaisseur 0,75 mm, pureté 99.9 %) puis

déposé à l'aide d'une spatule sur un disque de cuivre plus épais ($e = 250 \mu\text{m}$) préalablement poinçonné. Un ressort est ajouté sur cet empilement afin de rajouter de la compression mécanique à l'aide des pistons, permettant d'assurer un bon contact entre les différentes composantes de la cellule. Le cuivre utilisé comme collecteur de courant pour la contre-électrode de lithium est 10 fois plus épais que celui utilisé pour l'électrode de travail ($250 \mu\text{m}$ vs. $25 \mu\text{m}$) car celui-ci est directement soumis au stress mécanique imposé par la compression du ressort via les pistons. Le serrage de la cellule est fait à l'aide d'une clé dynamométrique réglée à une force de serrage de 47,5 ft.lbs (64,4 Nm).

Le séparateur est poinçonné à un diamètre de 12 mm. Celui utilisé dans la plupart des cas est à base de fibres de verre borosilicaté de chez Whatman (grade GF/D, $e = 670 \mu\text{m}$). Un séparateur à base de polypropylène de la compagnie Celgard (grade 2400, $e = 25 \mu\text{m}$) a aussi été utilisé. Cependant celui-ci augmente la résistance ohmique de la cellule comparée au séparateur Whatman ce qui peut amener à une légère diminution de la capacité atteignable. En revanche, il est plus résistant aux dendrites pouvant se former du côté de la contre-électrode de lithium. De plus, il permet d'obtenir de meilleures images post-mortem de la surface de l'électrode car les fibres de borosilicates ont tendance à rester collées à la surface de l'électrode suite au démontage de la cellule.

Comme indiqué plus haut, l'avantage de la configuration « Swagelok » est qu'elle permet de réaliser plus aisément des études post-mortem d'électrodes, car la cellule peut être facilement démontée sans abimer l'électrode de travail. Cela permet de mener principalement deux types d'études :

- Évaluer la prise de masse et l'augmentation d'épaisseur de l'électrode suite à son cyclage. Après cyclage, l'électrode peut être pesée et son épaisseur mesurée au micromètre.
- Étudier la morphologie de surface et en section de l'électrode après cyclage à l'aide du MEB.

En revanche, l'inconvénient de cette configuration est lié à la possible formation de dendrites de lithium au cours du cyclage (typiquement à partir de quelques dizaines de cycles de charge/décharge). En effet le diamètre (12 mm) du séparateur introduits dans un cylindre de 12,5 mm laisse un espace libre qui permet aux dendrites de lithium de passer par les bords et de créer des courts-circuits/réactions parasites lorsqu'elles rentrent en contact avec l'électrode de travail comme schématisé en **Figure II.7**. Ceci affecte principalement la mesure des capacités de délithiation (supérieures à celles attendues) conduisant à des efficacités coulombiques instables et supérieures à 100 %.

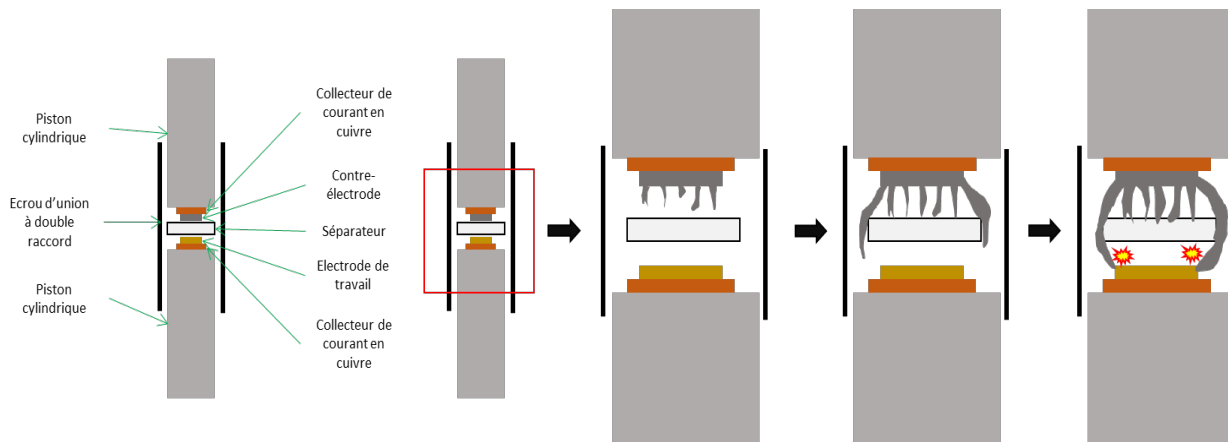


Figure II.7: Schéma de la formation de dendrites de lithium dans une cellule Swagelok.

❖ La cellule bouton

Face aux problèmes susdits, certains cyclages ont été réalisés en cellule bouton, schématisée en **Figure II.8**.

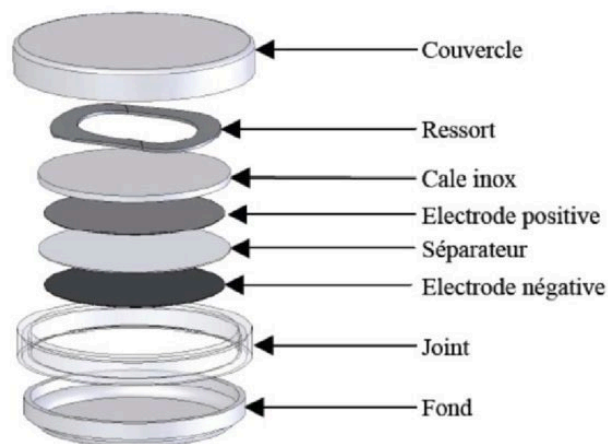


Figure II.8: Schéma en modèle éclaté d'une cellule bouton.

Les cellules boutons utilisées sont des CR 2032 (MTI Corporation) de 20 mm de diamètre et d'une épaisseur de 3,2 mm après assemblage.

Cette configuration, moins utilisée durant cette thèse, possède l'avantage de limiter les risques de contact entre les dendrites de lithium et l'électrode de travail car la surface de la contre-électrode de lithium est plus petite que celle du séparateur (diamètre de 10 mm pour la contre électrode vs 15,5 mm pour le séparateur). Ainsi, nos essais ont montré des efficacités coulombiques plus stables sur des cyclages de longue durée (> 100 cycles) avec ce type de

cellule. En revanche, l'ouverture des cellules boutons après cyclage dans le but de faire des caractérisations post-mortem est plus compliquée sans l'utilisation d'un outil spécial permettant l'ouverture des cellules-boutons.

II.2.6.2 Configuration en cellule complète

L'assemblage en cellule complète a été réalisé avec des cellules Swagelok. Les électrodes positives utilisées sont des électrodes NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) de chez Custom Cells d'une capacité surfacique de 3,5 mAh/cm².

La masse surfacique de l'électrode négative a été choisie afin d'avoir un ratio n/p de 1,1 déterminé comme suit:

Équation II.7: Calcul du ratio n/p

$$\text{ratio} \frac{n}{p} = \frac{Q_{\text{anode}}^{2e \text{ cycle}}}{Q_{\text{cathode}}^{2e \text{ cycle}}}$$

Les capacités $Q_{\text{cathode}}^{2e \text{ cycle}}$ et $Q_{\text{anode}}^{2e \text{ cycle}}$ correspondent à la capacité de décharge au 2^e cycle de la cathode et de l'anode respectivement cyclées en demi-cellule et exprimées en mAh/cm².

II.2.7 Les protocoles de cyclage

Les cyclages ont été réalisés en mode galvanostatique, *i.e.* le courant est imposé à la batterie et l'évolution de la tension est mesurée au cours du temps. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser les performances des batteries. Dans ce type de test, un courant négatif ou positif est imposé à la batterie correspondant respectivement à sa décharge (lithiation de l'électrode de travail) ou sa charge (délithiation) jusqu'à l'atteinte d'un potentiel limite. En configuration de demi-cellule, le potentiel limite a été fixé à 5 mV vs. Li/Li⁺ en décharge et 1,0 V vs. Li/Li⁺ en charge.

Le courant imposé à la batterie est défini par le régime de charge et de décharge appliqué (C-rate en anglais) qui correspond à la densité de courant appliquée par rapport à la capacité théorique du matériau actif. Ainsi, un régime de C/n correspond à une durée théorique de charge ou de décharge de n heures.

Il est donc nécessaire de calculer la capacité théorique de l'électrode qui dépend de sa masse surfacique (appelé également grammage) en matière active :

Équation II.8: Calcul du grammage

$$loading = \frac{(m_{\text{électrode}} - m_{\text{cuivre}})}{S_{\text{électrode}}} \times f_{\text{matériau actif}}$$

avec le grammage exprimé en mg/cm², f_{Si} la fraction massique de matériau actif, $m_{\text{électrode}}$ et m_{cuivre} qui sont respectivement la masse de l'électrode et du collecteur de courant en cuivre exprimées en mg et $S_{\text{électrode}}$ la surface de l'électrode exprimée en cm².

Il faut ensuite déterminer la masse de matière active (ex : Si) dans l'électrode :

Équation II.9: Calcul de la masse de matériau actif

$$m_{\text{matériau actif}} = loading \times S_{\text{électrode}}$$

avec $m_{\text{matériau actif}}$ la masse de matériau actif dans l'électrode exprimée en mg.

On peut ensuite déterminer la capacité théorique de l'électrode à l'aide des capacités spécifiques théoriques des matériaux actifs (ex : 3579 mAh/g pour Si et 372 mAh/g pour le graphite) selon la formule suivante :

Équation II.10: Calcul de la capacité théorique de l'électrode

$$Q = \frac{C_{\text{théorique}} \times m_{\text{matériau actif}}}{1000}$$

avec Q la capacité théorique de l'électrode exprimée en mAh et $C_{\text{théorique}}$ la capacité spécifique théorique du matériau actif exprimée en mAh/g.

On peut donc calculer le courant à imposer en fonction du régime (C-rate) choisi :

Équation II.11: Calcul de l'intensité du courant imposé

$$I = Q \times C - rate$$

Par exemple, pour une électrode de 0,758 cm² ayant un grammage de 2 mg Si /cm² et un régime fixé à C/20, le courant imposé sera :

Équation II.12: Exemple de calcul de la masse de matériau actif - 1/3

$$m_{\text{matériau actif}} = 2 \times 0,785 = 1,57 \text{ mg}$$

Équation II.13: Exemple de calcul de la capacité théorique de l'électrode - 2/3

$$Q = \frac{3579 \times 1,57}{1000} = 5,619 \text{ mAh}$$

Équation II.14: Exemple de calcul de l'intensité du courant imposé - 3/3

$$I = 5,619 \times \frac{1}{20} = 0,281 \text{ mA ou } 281 \mu\text{A}$$

❖ Le « cyclage long »

Il s'agit d'un cyclage permettant d'évaluer la tenue au cyclage des électrodes. Les 5 premiers cycles sont faits avec un régime de C/20 suivi d'un cyclage à C/9 pour les cycles subséquents. La plupart des cellules sont stoppées après 100 ou 200 cycles.

❖ Le « test en puissance »

Le but de ce test est d'évaluer la performance en puissance de l'électrode, *i.e.* sa capacité à cycliser à haut régime. Le protocole usuel est le suivant (les régimes sont identiques en charge et décharge):

- 5 premiers cycles à C/20
- 10 cycles suivants à C/9
- 5 cycles à C/6
- 5 cycles à C/4
- 5 cycles à C/2
- 5 cycles à C
- 5 cycles à 2C
- Retour à C/9 pour les 30 cycles suivants

Les batteries ont été testées sur 2 bancs de cyclage différents :

- un cycleur Arbin BT2000, comprenant 64 voies,
- un cycleur Neware, comprenant 8 bancs de 8 voies (modèle : CT-4008T) avec un contrôleur (modèle : CT-2WJ-4'S-T-1U).

Seul le cycleur Arbin était disponible en début de thèse, par la suite, une transition graduelle a été opérée vers les cycleurs Neware. Les cyclages ont été effectués à une température ambiante de 20-22°C (laboratoire climatisé).

Toutes les batteries testées lors de cette thèse ont été faites en triplicata afin d'évaluer leur reproductibilité.

II.2.8 Données extraites des mesures électrochimiques

- ❖ La capacité spécifique ou massique de décharge ($Q_{\text{décharge}}$) et de charge (Q_{charge}), exprimée en mAh/g, est calculée selon l'équation :

Équation II.15: Calcul de la capacité spécifique

$$Q_n = J \times t$$

avec J la densité de courant exprimée en mA/g et t la durée de la décharge (lithiation) ou charge (délithiation) de l'électrode de travail au cycle n exprimée en heures.

La capacité de l'électrode peut aussi s'exprimer en mAh/cm² d'électrode. On parle alors de capacité surfacique (Q_s). Elle est calculée selon l'équation :

Équation II.16: Calcul de la capacité surfacique

$$Q_s = Q \times l$$

avec Q la capacité spécifique de l'électrode en mAh/g et l le grammage de l'électrode exprimé en g/cm².

- ❖ L'efficacité coulombique (EC), exprimé en %, est calculée selon l'équation :

Équation II.17: Calcul de l'efficacité coulombique

$$EC (\%) = \frac{Q_{\text{charge } n}}{Q_{\text{décharge } n}} \times 100$$

- ❖ La capacité spécifique irréversible au cycle n , exprimée en mAh/g, est calculée selon l'équation :

Équation II.18: Calcul de la capacité spécifique irréversible

$$Q_{\text{irréversible } n} = Q_{\text{décharge } n} - Q_{\text{charge } n}$$

avec $Q_{\text{irréversible}}$, $Q_{\text{décharge}}$ et Q_{charge} qui sont respectivement les capacités spécifiques irréversible, en décharge et charge au cycle n , exprimées en mAh/g.

❖ La capacité spécifique irréversible cumulée après n cycles, exprimée en mAh/g, est calculée selon l'équation :

Équation II.19: Calcul de la capacité spécifique irréversible cumulée

$$Q_{\text{irréversible cumulé}} = \sum_1^n Q_{\text{irréversible } n}$$

❖ La capacité irréversible relative due à la déconnexion des particules ($Q_{IR_{\text{deconn.}}}$), exprimée sans unité, est calculée selon l'équation :

Équation II.20: Calcul de la capacité irréversible relative due à la déconnexion des particules

$$Q_{IR_{\text{disconnections}}} = \frac{Q_{\text{charge cycle } n} - Q_{\text{charge cycle } n+1}}{Q_{\text{charge cycle } n+1}}$$

La capacité irréversible relative due à la SEI ($Q_{IR_{SEI}}$), exprimée sans unité, est calculée selon l'équation :

Équation II.21: Calcul de la capacité irréversible relative due à la SEI

$$Q_{IR_{SEI}} = \frac{Q_{\text{décharge cycle } n+1} - Q_{\text{charge cycle } n}}{Q_{\text{charge cycle } n+1}}$$

avec $Q_{\text{charge cycle } n}$, la capacité de charge au cycle n exprimée en mAh/g, $Q_{\text{décharge cycle } n+1}$ la capacité de décharge au cycle $n+1$ exprimée en mAh/g et $Q_{\text{charge cycle } n+1}$ la capacité de charge au cycle $n+1$ aussi exprimée en mAh/g.

Ces deux équations ont été établies en assumant que (i) l'irréversibilité due à la déconnexion des particules a lieu principalement durant la charge (délithiation), *i.e.* lorsque les particules se contractent et que (ii) l'irréversibilité liée à la SEI est principalement générée pendant la décharge [9].

❖ La polarisation de l'électrode (η), exprimée en V, est calculée selon l'équation :

Équation II.22: Calcul de la polarisation de l'électrode

$$\eta = U_{\text{demi-charge}} - U_{\text{demi-décharge}}$$

avec $U_{\text{demi-charge}}$ et $U_{\text{demi-décharge}}$ qui sont respectivement les tensions de demi-charge et demi-décharge exprimées en V.

❖ La résistance de polarisation de l'électrode

Le calcul de la résistance de polarisation de l'électrode se fait à partir de la différence de potentiel entre la demi-charge et la demi-décharge (i.e. la polarisation η) divisée par le courant appliquée.

Équation II.23: Calcul de la résistance de polarisation de l'électrode

$$R_{polarisation} = \frac{\eta}{I}$$

avec $R_{polarisation}$ la résistance de polarisation de l'électrode exprimée en ohm Ω .

❖ Courbes dQ/dV

Ces courbes sont réalisées en prenant la dérivée de la capacité divisée par la dérivée du potentiel en fonction du potentiel de l'électrode. Elles permettent d'obtenir des informations sur les différentes étapes réactionnelles ayant lieu lors du fonctionnement de la batterie. Elles permettent entre autres de déterminer plus précisément à quel potentiel ont lieu ces réactions.

II.3 Les techniques de caractérisation

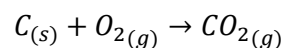
II.3.1 L'analyse chimique

Ces analyses vont permettre de déterminer la composition de la poudre de scories de silicium reçue. Étant donné qu'elle est constituée de 3 composés principaux, le silicium, le carbone et le carbure de silicium, l'analyse consiste à mesurer la masse de l'échantillon après l'élimination sélective du carbone puis du silicium selon les deux étapes suivantes :

❖ Étape 1 : Élimination du carbone

À une température supérieure à 600-700°C et en présence d'oxygène, le carbone va former du dioxyde de carbone CO_2 selon la réaction suivante :

Équation II.24: Équation de l'élimination du carbone



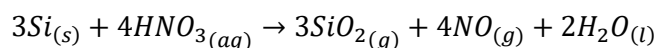
L'expérience est réalisée dans un four tubulaire (modèle : F21135, ThermoScientific). La poudre préalablement pesée est déposée dans un porte-échantillon en alumine qui est introduit au centre d'un tube en alumine connecté à une bouteille de gaz remplie d'un mélange argon/O₂ 80/20. La température du four est fixée à 750°C pendant 2 h avec une montée en température de 7°C/min. Le CO₂ produit est entraîné par le flux de gaz.

❖ Étape 2 : Élimination du silicium

La résistance aux attaques chimiques est l'une des propriétés physico-chimiques du carbure de silicium ce qui n'est pas le cas du silicium et du SiO₂. En effet le silicium et la silice sont sensibles aux attaques acides et le but de cette expérience est de les éliminer afin que le carbure de silicium soit le dernier composé restant de la poudre initiale. La poudre introduite dans un bécher en téflon est mélangée à un mélange HF/HNO₃ avec un ratio volumique de 1:4. L'acide fluorhydrique HF (≥ 48 %) et l'acide nitrique HNO₃ concentré (≥ 70 %) proviennent de chez Sigma-Aldrich. Le bécher est déposé sur un agitateur magnétique chauffant afin que la solution soit agitée pendant 48 h à une température de 40°C. Après 2 jours, la solution est filtrée à l'aide de deux filtres (premier : filtre résistant à l'acide modèle 4A, Thomas Scientific et le deuxième : filtre en PTFE PF020, Thomas Scientific) en utilisant une filtration Büchner (filtration à l'aide d'une trompe à eau). Le premier filtre a une plus grande résistance à l'acide chaud et le deuxième résiste aussi à l'acide mais est capable de filtrer de plus petites particules. La poudre récupérée sur le papier filtre est séchée dans une étuve à 100°C pendant 2 h. Le HF étant hautement corrosif, les manipulations doivent être réalisées sous hotte en utilisant des gants à manches longues, une visière de protection et un tablier antiacide en plus des équipements de protection individuelle usuellement utilisés dans le laboratoire.

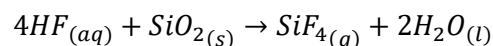
Le silicium est oxydé par l'acide nitrique HNO₃ selon la réaction:

Équation II.25: Équation d'oxydation du silicium par l'acide nitrique



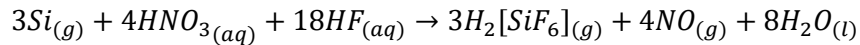
La silice ainsi formée réagit avec l'acide fluorhydrique selon la réaction :

Équation II.26: Équation de réaction de la silice avec l'acide fluorhydrique HF



Ce qui donne la réaction chimique globale:

Équation II.27: Équation totale de l'élimination du silicium



Des analyses DRX sont faites après chaque étape de l'expérience pour s'assurer que l'élément visé a bien été éliminé. L'ordre de réalisation des 2 étapes n'influe pas sur le résultat final et les tests réalisés dans les deux sens ont montré les mêmes résultats. Si l'étape de combustion est faite en premier, l'oxygène transforme une partie du Si présent en SiO₂ qui est éliminée par le HF durant l'étape de l'attaque acide. Si l'étape de l'attaque acide est faite en premier, le carbone ne réagit avec aucun des éléments présents à une température de 40°C et n'est pas donc altéré.

À noter qu'il n'a pas été possible d'analyser les poudres broyées par cette méthode en raison de la faible taille des particules, induisant une perte de matière non-contrôlée lors de la filtration et du rinçage de la poudre après traitement au HF/HNO₃.

II.3.2 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour déterminer la teneur en carbone de nos poudres.

L'échantillon est pesé et déposé sur une microbalance qui mesure le changement de masse en fonction du temps ou de la température. Un profil de chauffage en contrôlant la rampe de température en fonction des gammes de température visées est prédéfini à l'avance. Le profil peut être une montée linéaire en contrôlant le nombre de degrés par minutes ou bien une température fixe imposée pendant un temps défini. Des gains ou des pertes de masses vont être enregistrées par la microbalance en temps réel afin d'obtenir une courbe thermogravimétrique (variations de masse en fonction du temps ou de la température). En fonction de la composition de la poudre, différents phénomènes peuvent être observés comme l'oxydation, la déshydratation, la sublimation, des transitions de phases, etc. Dans notre cas, l'ATG a été réalisée sous atmosphère d'oxygène conduisant à une perte de masse autour de 700°C, attribuable à la conversion du carbone en CO₂. Cette perte de masse permet ainsi de calculer la teneur en carbone dans l'échantillon.

Les mesures d'ATG ont été faites principalement à l'Université du Québec à Montréal (plateforme NanoQAM) avec un TGA Q500 de chez TA Instruments. Certaines mesures en début de thèse ont été faites à l'université de Sherbrooke (plateforme PRAM) sur un Setsys 24 de chez Setaram.

II.3.3 L'analyse élémentaire en oxygène

La teneur en oxygène de nos poudres a été déterminée en utilisant un analyseur élémentaire LECO (modèle SC632) disponible à l'université de Sherbrooke (plateforme PRAM). Connaissant la teneur en oxygène, il est possible d'estimer la teneur en SiO_2 en assumant que la totalité de l'oxygène présent dans l'échantillon est présent sous forme de SiO_2 .

Le principe de cette technique est de brûler l'échantillon à haute température et de quantifier les gaz qui sont produits lors de la combustion. L'échantillon pré-pesé est placé dans un creuset en graphite qui est chauffé dans un four à impulsions pour libérer les gaz d'analyse. L'oxygène présent dans l'échantillon réagit avec le creuset en graphite pour former du CO et du CO_2 . Un gaz vecteur inerte (hélium) balaie les gaz libérés hors du four et à travers un régulateur de débit massique. Le gaz traverse ensuite un réactif chauffé, où le CO est oxydé pour former du CO_2 . L'oxygène est détecté sous forme de CO_2 en utilisant une cellule infrarouge non dispersive (NDIR).

II.3.4 L'analyse granulométrique

La distribution granulométrique de nos poudres a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre laser. Nous avons utilisé un Malvern Panalytical Spraytec situé à l'université Concordia puis un Bettersizer ST (Bettersize Instruments Inc.) avec une résolution de $0,1 \mu\text{m}$ installé dans notre laboratoire.

La mesure se fait en voie aqueuse. Les particules sont dispersées dans de l'eau déionisée et injectées en faible quantité dans le circuit hydraulique de l'analyseur. La lumière du faisceau laser va être diffractée en fonction de la taille et du nombre de particules en suspension qui la traversent. Ainsi en mesurant la variation angulaire de l'intensité de la lumière incidente et celle collectée par le détecteur il est possible de remonter à la taille des particules et donc à leur distribution granulométrique.

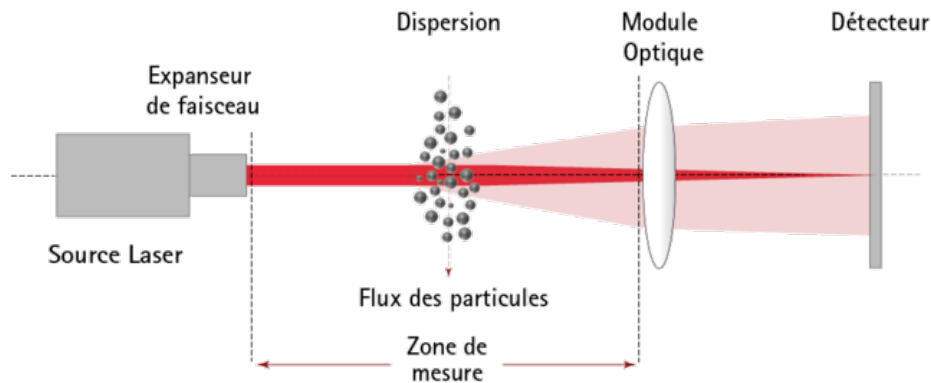


Figure II.9: Schéma décrivant le principe de la mesure de la granulométrie laser.

II.3.5 L'analyse BET

L'analyse BET (pour Brunauer, Emmett et Teller) a été utilisée pour déterminer la surface spécifique des poudres étudiées.

Cette méthode est basée sur la physisorption qui est un phénomène réversible qui se produit avec tout système gaz-solide lorsque la pression et la température sont adéquates (*i.e.* où l'effet de l'agitation thermique est minimisé). Ce phénomène est dû aux forces de Van der Waals qui correspondent à des interactions électriques d'intensité faible ayant lieu à de faibles distances entre 2 molécules ou atomes.

Ainsi le principe de la mesure va être d'introduire un gaz qui va être adsorbé à la surface de la poudre à analyser et de mesurer un isotherme d'adsorption, défini comme la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression à température constante. À partir de cet isotherme, il est possible de déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface de l'échantillon et ainsi de calculer sa surface spécifique.

La méthode BET va s'appliquer uniquement sur la portion de l'isotherme où la courbe est linéaire, ce qui correspond généralement à la gamme $0,3 > P/P_0 > 0,05$, comme montré dans l'exemple de la **Figure II.10**.

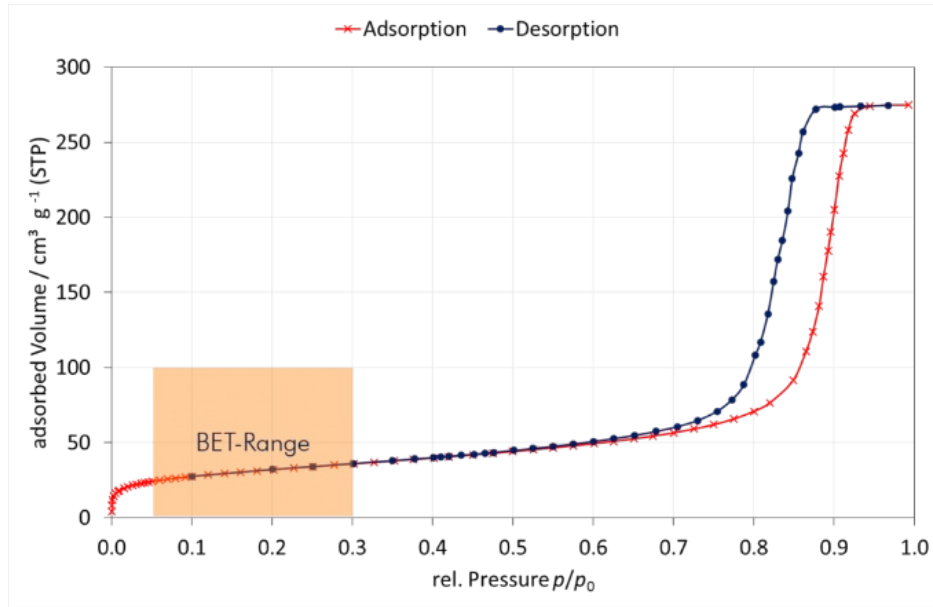


Figure II.10: Exemple d'isotherme d'adsorption avec indication de la gamme de pression dans laquelle l'équation BET peut être appliquée.

La méthode BET est basée sur plusieurs hypothèses :

- Physisorption régie par les forces de Van der Waals
- Le nombre de couches adsorbées va tendre vers l'infini quand la pression d'équilibre va tendre vers la pression de vapeur saturante.
- La 1^{ère} couche est adsorbée en suivant le modèle de Langmuir (i.e. sites énergétiquement identiques et sans interaction entre molécules adsorbées).
- Les molécules adsorbées constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- L'énergie d'adsorption des couches supérieures à la première couche est supposée équivalente à l'énergie de liquéfaction du gaz.

La relation BET est donnée par la formule suivante :

Équation II.28: Équation BET

$$\frac{P/P_0}{V \times (1 - P/P_0)} = \frac{e^{(E_1 - E_L)/RT} - 1}{V_m \times e^{(E_1 - E_L)/RT}} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \times e^{(E_1 - E_L)/RT}} = aP/P_0 + b$$

avec E_1 et E_L les énergies d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbant respectivement. V et V_m respectivement les volumes de gaz adsorbé à la pression d'équilibre P et la pression de vapeur saturante P_0 (i.e. V_m est égale au nombre de molécules de

gaz nécessaire pour couvrir toute la surface). R la constante universelle des gaz parfait et T la température.

Équation II.29: Calcul des coefficients a et b de l'équation BET

$$a = \frac{e^{\left(\frac{E_L - E_L}{RT}\right)} - 1}{V_m \times e^{\left(\frac{E_L - E_L}{RT}\right)}} \text{ et } b = \frac{1}{V_m \times e^{\left(\frac{E_L - E_L}{RT}\right)}}$$

Ainsi lorsqu'on trace la courbe BET : $\frac{P/P_0}{V \times (1 - P/P_0)} = f(P/P_0)$ dans la gamme de pression $0,3 > P/P_0 > 0,05$, avec l'aide des valeurs obtenues de la pente et de l'ordonnée à l'origine on peut déterminer V_m . Connaissant ce dernier on peut directement remonter à la surface spécifique via l'équation :

Équation II.30: Calcul de la surface spécifique

$$S_{\text{spécifique}} = \frac{6,1023 \times V_m}{22214 \times S_m m_{\text{échantillon}}}$$

avec $S_{\text{spécifique}}$ la surface spécifique exprimée en m^2/g , m la masse de l'échantillon après dégazage exprimée en g, V_m le volume de gaz adsorbé jusqu'à l'équilibre (i.e. jusqu'à la pression d'équilibre) exprimé en m^3 et S_m est la surface d'une seule molécule de gaz, exprimée en m^2 .

Ici, S_m est la surface d'une seule molécule d'azote soit $16,2 \text{ \AA}^2$ à une température de 77°K (-196°C), la température de l'azote liquide.

Les mesures BET ont été réalisées principalement à l'université de Sherbrooke sur un ASAP 2020 (Micromeritics) puis sur un Autosorb iQ (Micromeritics) à l'INRS-EMT.

II.3.6 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée d'un point de vue qualitatif pour identifier les phases cristallines présentes dans nos matériaux. Elle a aussi été utilisée d'un point de vue quantitatif pour déterminer la taille des cristallites, les paramètres de maille, le taux de microcontraintes du réseau cristallin ou encore le ratio amorphe/cristallin d'une phase donnée.

Le principe de cette technique est le bombardement d'un échantillon avec des rayons X de longueur d'onde définie. Les rayons X vont diffracter selon un angle Θ spécifique déterminé par

la nature du composé et les dimensions et l'orientation de son réseau cristallin. La diffraction se produisant est une diffusion élastique, donc sans perte d'énergie des photons et dont l'intensité va dépendre de l'état d'ordre de la matière. Pour former ces rayons X, des électrons vont être arrachés à un filament de tungstène via l'effet d'un champ électrique et d'une tension d'accélération des électrons, comme illustré dans la **Figure II.11a**. Ces électrons accélérés vont bombarder une anticathode. Les électrons de l'anticathode vont s'ioniser puis lors de leur retour à l'état fondamental, ils vont relâcher de l'énergie sous forme de rayons X. Le choix du matériau d'anticathode est important car il faut que les rayons X émis aient une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la taille du réseau. Dans notre cas, le cuivre est utilisé car il permet une bonne séparation des taches de diffraction. Les interférences des rayons diffusés vont être une alternance d'interférences constructives ou destructives générant des flux importants ou faibles de photons X. Ces variations vont former des taches de diffraction issues de la diffraction des rayons X. Ainsi ces interférences constructives dépendant d'un angle de diffraction spécifique vont donner des pics de diffraction. L'intensité et la position des pics est propre à chaque matériau et à sa structure cristalline et peut donc être considérée comme une « carte d'identité du matériau ».

Comme le montre la **Figure II.11b**, lorsque les rayons X arrivent sur l'échantillon, l'angle de diffraction dépend de la longueur d'onde, mais aussi de la distance interréticulaire d qui sépare 2 plans atomiques et peut être défini selon la loi de Bragg :

Équation II.31: Loi de Bragg

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda$$

avec d la distance interréticulaire entre les plans atomiques exprimée en Å, θ est l'angle de diffraction exprimé en radian, n est l'ordre de réflexion, c'est un nombre entier supérieur à 1 et λ est la longueur d'onde des rayons X émis et exprimée en Å.

Le diffractomètre utilisé au cours de cette thèse est un Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre avec une longueur d'onde Cu K α = 1,54056 Å (**Figure II.11c**).

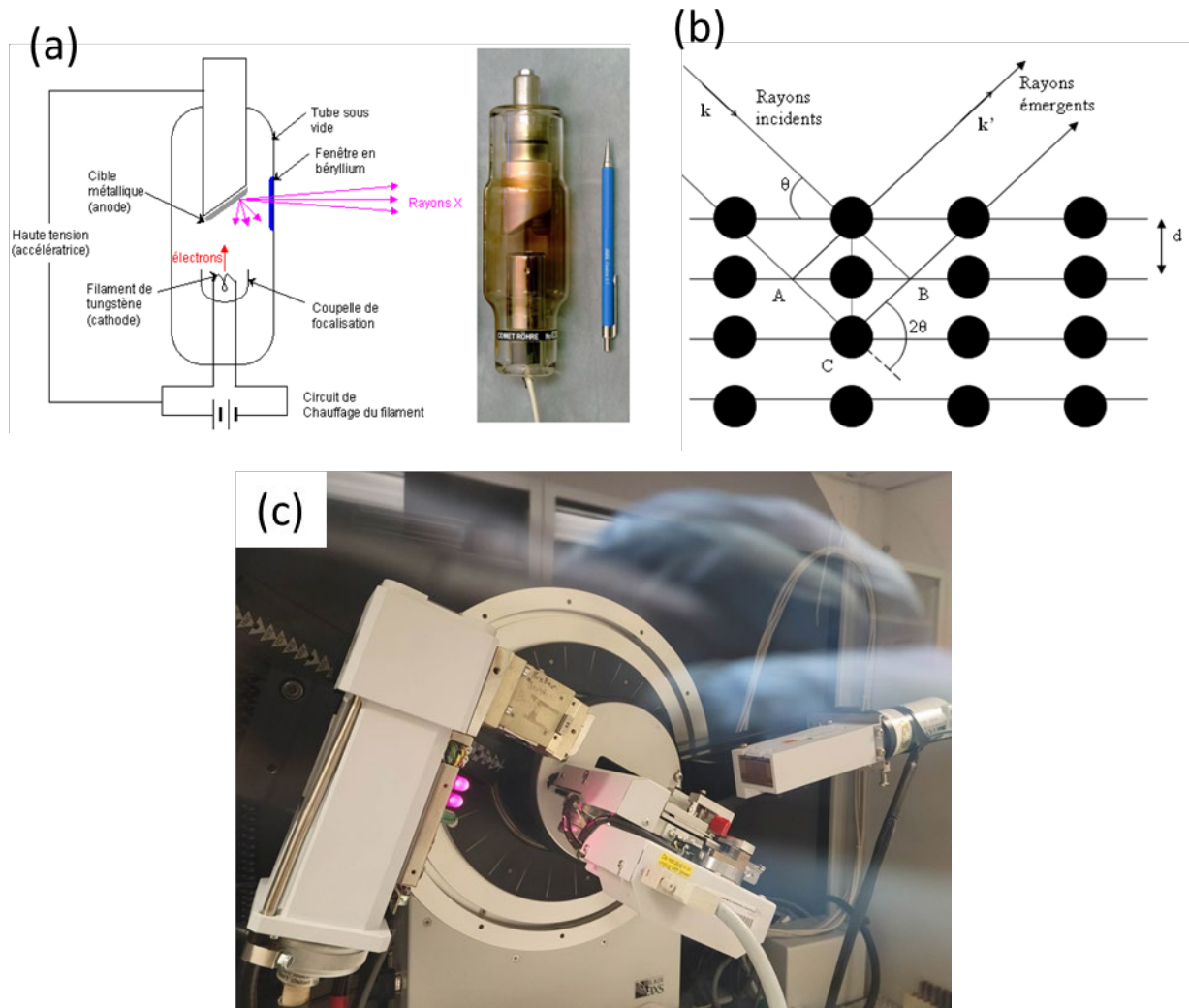


Figure II.11: (a) Tube à rayons X: schéma et photo du tube; (b) Schéma de la diffraction des rayons X sur une famille de plans réticulaires; (c) Photo du diffractomètre RX utilisé.

Avec la position des pics obtenus sur les diffractogrammes et grâce aux fiches PDF de chaque système existant, il est possible de déterminer les systèmes cristallins présents dans un matériau.

Les fiches PDF principalement utilisées pendant cette thèse sont les suivantes :

- Si cubique (PDF – Si – 00-005-0565)
- SiC cubique 3C (PDF – β -SiC – 00-029-1129)
- SiC hexagonale 6H (PDF – α -SiC – 00-022-1273)
- C hexagonale 2C (PDF – 2C – 00-056-0159)
- C rhomboédrique 3R (PDF – 3R – 01-070-9118)
- LiF (PDF – 00-004-0857)
- Li_2CO_3 (PDF – 00-022-1141)

À partir de l'analyse des pics obtenus sur les diffractogrammes il est possible de quantifier certains paramètres de la microstructure comme la taille des cristallites, le paramètre de maille ou encore le ratio amorphe/cristallin.

- Taille des cristallites et taux de microdéformation

La taille des cristallites est souvent calculée en utilisant la méthode de Scherrer selon l'équation :

Équation II.32: Calcul de la taille des cristallites

$$L = \frac{K \times \lambda_{Cu}}{\beta \times \cos \theta}$$

avec L la taille des cristallites en nm, K est le facteur de forme du diffractomètre ici égale à 0,89 et exprimé sans unité. La longueur d'onde λ des rayons X entrant en collision avec l'échantillon est exprimée en nm, θ est l'angle de Bragg correspondant à l'angle de diffraction et exprimé en radian, β représente la largeur à mi-hauteur des pics, communément appelés FWHM pour « Full Width at Half Maximum », également exprimé en radian.

À noter que la valeur de β doit être corrigée de la contribution instrumentale de l'appareil de mesure. Comme le montre la **Figure II.12**, celle-ci varie dépendamment de l'angle de diffraction.

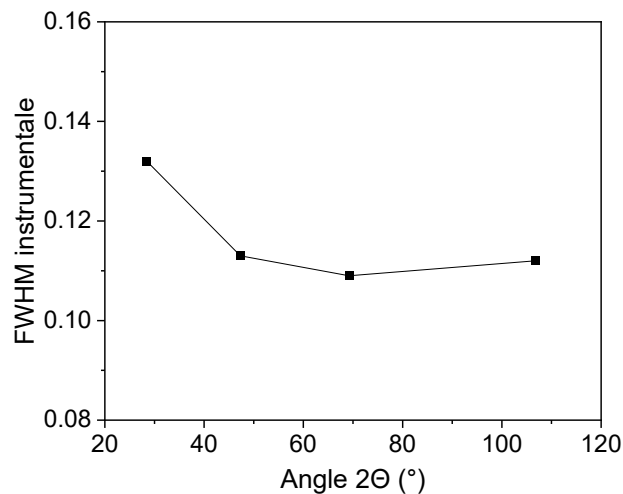


Figure II.12: Évolution de la contribution instrumentale en fonction de l'angle de diffraction sur le XRD Bruker D8 Advance utilisé durant la thèse

Ainsi une valeur de $\beta_{\text{instrument}}$ égale à 0,13 a été prise pour le calcul sur le pic à 28,4° et une valeur égale à 0,11 a été utilisé pour les 2 pics suivants (i.e. à 47° et 56°). De plus, la valeur réelle de la

largeur à mi-hauteur des pics FWHM dépend aussi du modèle théorique utilisé pour l'affinement des pics de diffractions.

Dépendamment du modèle théorique, le calcul va se faire de la manière suivante :

Pour un profil de Gauss :

Équation II.33: Calcul de β selon un profil de Gauss

$$\beta_{\text{réel Gauss}} = \sqrt{\beta_{\text{mesuré}}^2 - \beta_{\text{instrument}}^2}$$

Pour un profil de Lorentz :

Équation II.34: Calcul de β selon un profil de Lorentz

$$\beta_{\text{réel Lorentz}} = \beta_{\text{mesuré}} - \beta_{\text{instrument}}$$

Pour un profil de Voigt :

Équation II.35: Calcul de β selon un profil de Voigt

$$\beta_{\text{réel Voigt}} = 0,5346 \times \beta_{\text{Lorentz}} + \sqrt{0,2166 \times \beta_{\text{Lorentz}}^2 - \beta_{\text{Gauss}}^2}$$

Bien qu'assez représentative de la taille réelle des cristallites, cette méthode n'est pas très précise puisqu'elle ne prend pas en compte les micro-contraintes (déformation du réseau cristallins) qui affectent la largeur des pics. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser les modèles dit de Williamson-Hall ou Hall-Wagner basés sur une régression linéaire appliquée sur tous les pics correspondants à une même phase. De plus, ces modèles permettent d'obtenir à la fois la taille des cristallites mais aussi le taux de micro-contraintes. Le modèle de Hall-Wagner a été préféré car il présente un avantage sur la méthode de Williamson-Hall dont le modèle donne plus d'importance aux données des pics liés aux angles de diffraction petits ou moyen qu'à ceux liés aux angles de diffraction plus élevés [10].

Le modèle de Hall-Wagner est basé sur l'équation suivante :

Équation II.36: Équation de Hall-Wagner

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{K \times \lambda}{L} \frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} + 16\varepsilon^2$$

avec β , la FWHM exprimée en radian, θ l'angle de diffraction aussi exprimé en radian, K le facteur de forme, sans unité, L la taille des cristallites et λ la longueur d'onde qui sont tous deux exprimées en nm. Le taux de micro-contraintes ε est exprimé en %.

Ainsi la taille des cristallites L et le taux de microdéformation ε sont directement reliés à la pente $(\frac{K \times \lambda}{L})$ et l'ordonnée à l'origine ($16\varepsilon^2$) de la droite de régression tracée à partir de l'équation de Hall-Wagner.

La taille des cristallites est donc égale à :

Équation II.37: Calcul de la taille des cristallites selon le modèle de Hall-Wagner

$$L = \frac{K \times \lambda}{a}$$

avec a la pente de la droite de régression linéaire du modèle de Hall-Wagner.

Le taux de micro-contrainte correspond ainsi à :

Équation II.38: Calcul du taux de micro-contraintes selon le modèle de Hall-Wagner

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{b}}{4}$$

avec b l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire.

La taille des cristallites a aussi été calculée en utilisant l'affinement Rietveld (voir plus loin).

- Paramètre de maille

Le paramètre de maille peut être déterminé en faisant de l'affinement Rietveld sur le diffractogramme mais peut aussi être calculé directement à partir de la position des pics obtenus sur le diffractogramme.

Avec la loi de Bragg, on détermine la distance interplanaire :

Équation II.39: Calcul de la distance interplanaire selon la loi de Bragg

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Dans un système cubique à faces centrées, tel que le silicium, sa d_{hkl} vaut :

Équation II.40: Calcul de la distance interplanaire selon le paramètre de maille

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

avec a le paramètre de maille exprimé en Å.

Donc si on trace la d_{hkl} en fonction de $\frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, la pente de la fonction est égale au paramètre de maille.

L'affinement Rietveld a aussi été utilisé pour déterminer la structure cristalline des matériaux telle que la taille des cristallites, le paramètre de maille et le taux de contraintes des phases présentes mais aussi son taux d'amorphisation [11]. L'analyse par affinement Rietveld se fait en paramétrant le logiciel Jana2020 en fonction du diffractomètre utilisé.

- La déconvolution des pics DRX

La proportion de Si amorphe peut aussi être déterminée de manière plus simple via une déconvolution des pics DRX du silicium en utilisant la fonction "Peak Analyzer" du logiciel Origin. En présence d'un silicium comprenant une fraction amorphe et une fraction cristalline, cette fonction permet de différencier les pics fins et intenses associés à la composante cristalline des pseudo-pics beaucoup plus larges et peu intenses associés à la composante amorphe. Ainsi en affinant les 3 premiers pics du Si (les plus intenses, i.e. ceux situés à 28°, 47° et 56°), la déconvolution permet de séparer et quantifier chacune des composantes. Ainsi, comme montré dans les travaux M. Zhao *et al.* (Fig. II.15) [12], en utilisant les aires des pics déconvolués calculées par le logiciel, le taux de silicium amorphe peut être calculé selon la formule suivante :

Équation II.41: Calcul de la fraction de Si amorphe

$$\%Si \text{ amorphe} = \frac{\text{Aire des pics du Si amorphe}}{\text{Somme aires des pics du Si cristallin et du Si amorphe}} \times 100$$

À noter que cette méthode peut être difficile à appliquer dans les cas où un trop grand nombre de pics diffractent à des positions proches des pics de diffraction du silicium, ce qui rend la déconvolution des pics plus délicate. Ainsi dans ce cas, le calcul a été effectué seulement sur le premier pic du silicium à 28,4° et il a été observé qu'en comparaison à une déconvolution faite sur l'ensemble des pics du Si, la déconvolution réalisée uniquement sur le premier pic donne des résultats similaires avec une différence de ± 1-2 %. De ce fait, la déconvolution sur le seul pic à 28,4° a aussi été considérée comme fiable et suffisamment précise pour déterminer le taux d'amorphisation du silicium.

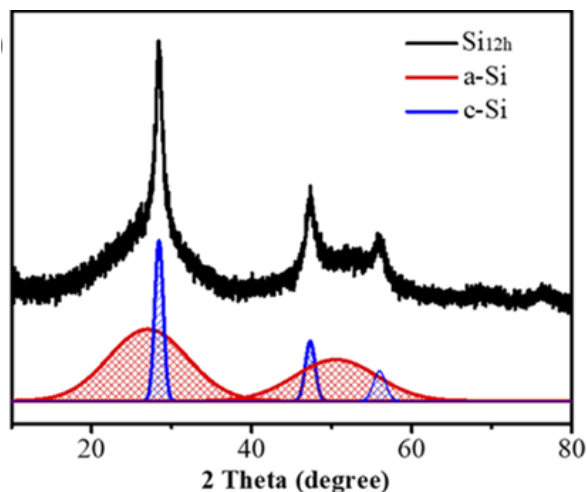


Figure II.13: Exemple de déconvolution RX réalisées par M. Zhao *et al.* sur du silicium broyé 12 h [12].

II.3.7 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été principalement utilisée pour déterminer la proportion de silicium amorphe dans nos matériaux et évaluer la qualité du graphite utilisé.

La méthode consiste à envoyer via un laser une onde lumineuse monochromatique sur un échantillon. Celui-ci va réagir avec la lumière et c'est la diffusion de cette lumière qui est analysée. Lorsque la lumière du laser frappe l'échantillon, la majorité de cette lumière va être diffusée de manière élastique, c'est la diffusion Rayleigh. Ce qui signifie que lors de l'absorption du photon, une transition électronique se produit du niveau fondamental des états d'énergie vibrationnelle vers un état d'énergie virtuel excité. Cette transition ne peut pas rester excitée et naturellement lors de la diffusion, il y a un retour à l'état fondamental sans perte d'énergie. Mais une fraction infime de cette lumière est diffusée de manière inélastique, c'est-à-dire avec une perte d'énergie. C'est cette diffusion inélastique que l'on appelle la diffusion Raman. Par ailleurs, lorsque la lumière interagit avec la matière, il se produit des échanges d'énergies qui vont entraîner un décalage de la fréquence de la longueur d'onde diffusée par rapport à la longueur d'onde incidente, c'est ce qu'on appelle le décalage Raman. Cela implique que dans certains cas la diffusion se produit avec une perte ou un gain d'énergie entraînant un déplacement de la fréquence. Ces diffusions vont se faire sans un retour à l'état fondamental mais plutôt sur un état d'énergie vibrationnel excité, elles sont appelées les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes comme expliqué sur la **Figure II.14a**. Ce décalage Raman peut se traduire par un spectre de raies de diffusion comme le montre la **Figure II.14b**. Etant donné que l'intensité des diffusions

Raman Stokes est beaucoup plus élevée que celles des diffusions Raman anti-Stokes, les spectres Raman sont le plus souvent étudiés dans la région des raies Stokes.

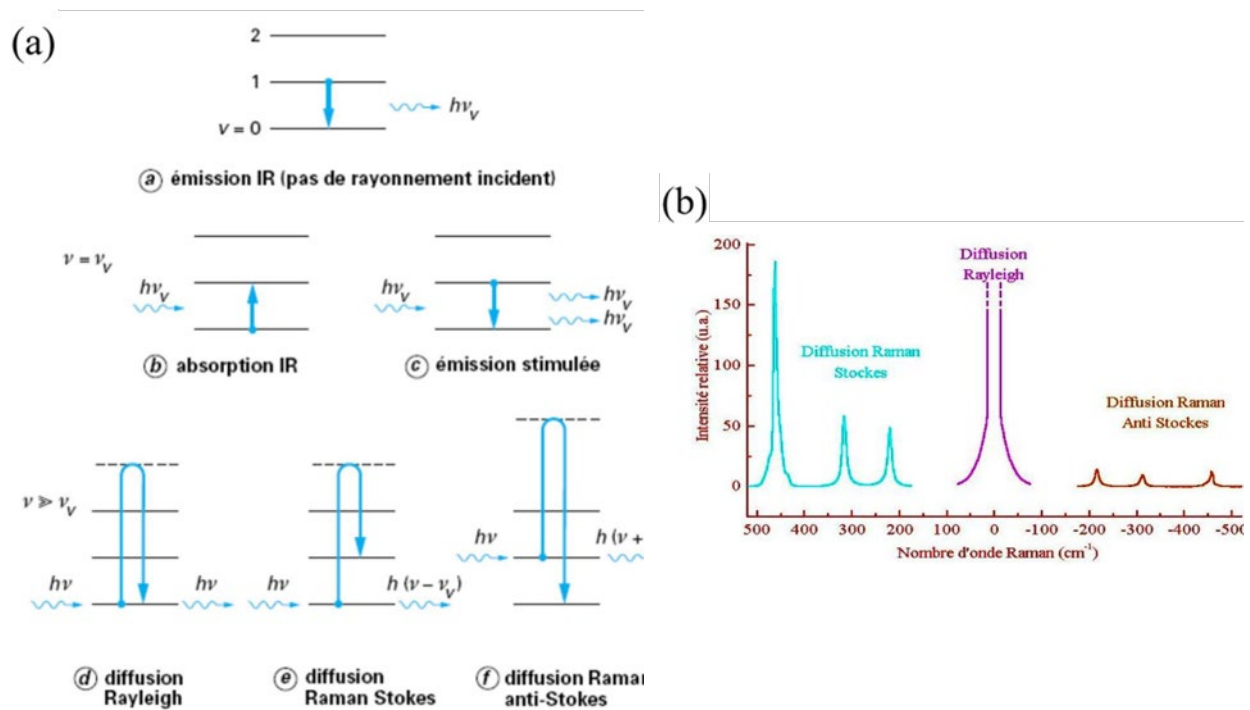


Figure II.14: (a) Description des différents modes de diffusion, seule la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes permettent d'obtenir l'effet Raman, (b) Spectre de raies obtenues pour les différents modes de diffusion.Dans le spectre de raies obtenues, l'intensité du signal est étudiée en fonction du décalage Raman exprimé en nombre d'onde selon la formule :

Équation II.49: Calcul du décalage Raman

$$\Delta w = \left(\frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda_1} \right)$$

avec Δw le décalage Raman exprimé en cm^{-1} , λ_0 et λ_1 respectivement la longueur d'onde du laser et la longueur d'onde du spectre Raman tous les deux exprimées en nm.

Dans le cas du Si, il existe une bande de vibration Raman associée au Si cristallin vers 520 cm^{-1} et une autre relative au Si amorphe vers 480 cm^{-1} (**Fig. II.15**). La déconvolution du spectre Raman permet de déterminer l'aire de ces deux pics.

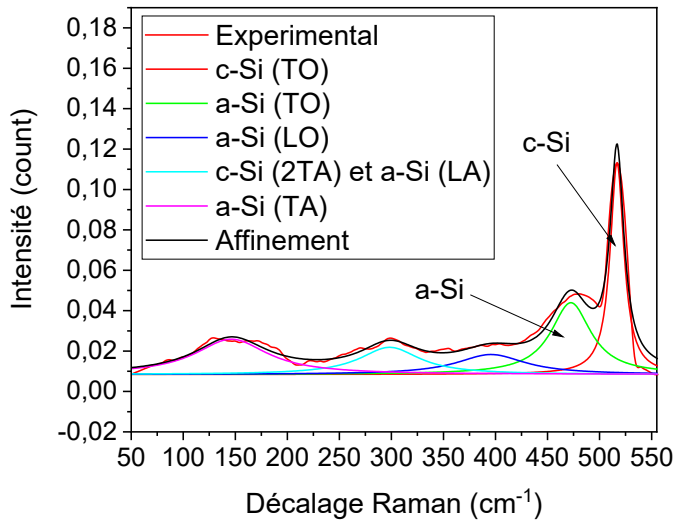


Figure II.15: Déconvolution des pics du spectre Raman du silicium broyé 20 h.

Ainsi, la fraction de Si amorphe peut être calculée selon la formule [13] :

Équation II.50: Calcul de la fraction de Si amorphe via analyse Raman

$$x_a = \frac{I_a}{y \times I_a + I_c} \times 100$$

avec x_a la fraction de Si amorphe exprimée en %, I_a et I_c respectivement l'aire du pic du Si amorphe à 480 cm^{-1} et du Si cristallin à 520 cm^{-1} et y un facteur correctif associé à la différence de section efficace entre le Si cristalline et le Si amorphe, nombre compris en 0 et 1. Sa valeur va dépendre de la taille des cristallites est peut être calculée selon la formule suivante [14] :

Équation II.51: Calcul du facteur correctif associé à la différence de section efficace entre le Si cristalline et le Si amorphe

$$y = 0,1 + e^{\left(-\frac{L}{250}\right)}$$

avec L la taille des cristallites exprimée en nm.

Cette méthode a été combinée à l'analyse Rietveld afin d'obtenir la taille des cristallites et pouvoir calculer le facteur correctif y .

Le spectromètre Raman utilisé dans le cadre de ce thèse, situé à l'institut des matériaux de Nantes, est un FT Raman MultiRam de chez Bruker équipé d'un laser d'une longueur d'onde $\lambda=1064 \text{ nm}$ avec une taille du faisceau incident de $100 \mu\text{m}$. Deux cents scans sont acquis par mesure, avec un balayage jusqu'à une fréquence de 2500 cm^{-1} (ou 1200 cm^{-1} lorsqu'il n'y a pas de carbone dans l'échantillon).

II.3.8 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour l'observation morphologique des poudres avant et après broyage ainsi que des électrodes avant et après cyclage.

Le MEB est constitué de 3 parties principales : la partie colonne électronique qui permet de générer, d'accélérer et de concentrer des électrons sur une cible (l'échantillon) ; la deuxième partie va être associée à la détection et la récupération de ces électrons à l'aide de différents capteurs installés dans la chambre à vide ; enfin la troisième partie qui est la partie réservée au traitement et à la visualisation du signal.

Initialement, des électrons sont générés à l'aide d'un filament de tungstène puis accélérés ou directement créés par un canon à électrons. Étant dans un vide poussé, ces électrons peuvent ensuite être accélérés à des énergies élevées en appliquant une différence de potentiel entre la source et l'échantillon. Comme le montre la **Figure II.16**, les électrons passent à travers une série de lentilles électromagnétiques qui ont pour but de focaliser les électrons en un faisceau très fin. Dès qu'il atteint l'échantillon, le faisceau d'électrons le balaie horizontalement. La présence de bobines magnétiques permet également d'obtenir un balayage vertical de l'échantillon. Elles vont permettre ainsi d'obtenir un balayage uniforme de l'échantillon.

Par la suite, lorsque les électrons accélérés frappent l'échantillon, ils vont réagir avec la matière présente à la surface de l'échantillon. L'énergie des électrons provenant du faisceau va apporter suffisamment d'énergie pour éjecter leurs électrons qui sont collectés par différents détecteurs. Cette interaction électron-matière va produire différents types de particules ou de rayonnement (électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et les rayonnements X). Ainsi, selon l'énergie et la nature des particules subatomiques produites, différents traitements du signal vont donner lieu à différents types d'imageries.

Différents détecteurs sont utilisés pour collecter les électrons et les photons émis par l'échantillon afin de reconstituer une image de la surface de l'échantillon. Les signaux reçus par le détecteur sont convertis en signaux électriques qui peuvent ensuite être traités pour former une image reconstituée.

Le MEB utilisé pendant cette thèse est un modèle VEGA3 SEM de chez TESCAN couplé avec l'EDX utilisant un détecteur XFlash 6|10 de chez Bruker. Les électrons sont accélérés sous une différence de potentiel de 20 keV.

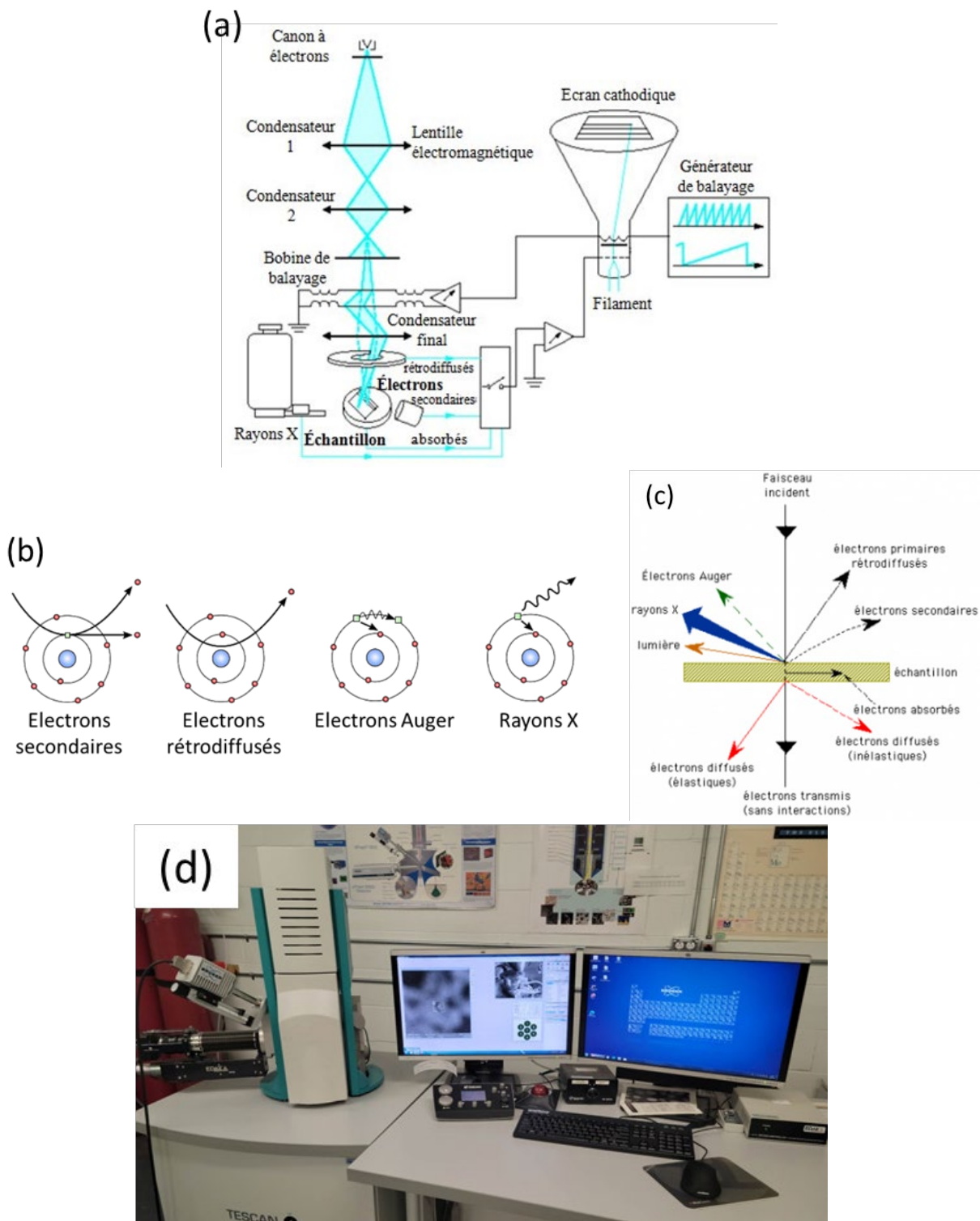


Figure II.16: (a) Modèle éclaté des différents composants du MEB, (b) Schéma décrivant les différents mouvements des électrons définissant les différents modes d'imagerie, (c) Schéma décrivant les différentes interactions entre l'échantillon et le faisceau d'électrons, (d) Photo du MEB utilisé lors de cette thèse.

II.3.8.1 Observation MEB des électrodes après cyclage

Afin d'évaluer la dégradation morphologique des électrodes au cours du cyclage, des observations MEB ont été réalisées après un certain nombre de cycles (typiquement entre 1 et 200 cycles).

Après cyclage, les batteries sont ouvertes en boîte à gants et l'empilement est désassemblé afin de récupérer l'électrode de travail. Celle-ci est ensuite immergée durant plusieurs minutes dans du carbonate de diméthyle (DMC) (Sigma-Aldrich) qui est renouvelé une fois. Ce rinçage permet d'éliminer l'électrolyte imprégné dans l'électrode ainsi que les fibres du séparateur restées collées à l'électrode. Les électrodes cyclées étant réactives à l'air (réactivité associée à la présence de la SEI et/ou de particules de SiLi_x), il est nécessaire de minimiser le contact à l'air lors du transfert de l'échantillon de la BAG au MEB. Pour ce faire, la chambre à vide du MEB est ouverte à l'avance, le support est prédisposé avec du papier carbone à double face et les électrodes sont collées directement sur le support puis introduites dans le sas sous vide. Cette opération prend moins de 5 minutes ce qui limite l'exposition des électrodes à l'air. Il est également possible d'utiliser une chambre de transfert qui est fermée dans la BAG, permettant ainsi de conserver l'électrode sous atmosphère d'argon. La chambre de transfert est directement introduite puis ouverte dans la chambre à vide du MEB, l'électrode n'est donc jamais exposée à l'air. Cependant, cette méthode a été peu employée car la cellule ne permet le transfert que d'une seule électrode à la fois.

À noter qu'il est souvent difficile d'arracher le séparateur Whatman de l'électrode de travail pendant le démontage de la cellule. Cela peut conduire à la délamination partielle de l'électrode. La présence résiduelle de fibres de verre provenant du séparateur Whatman sur la surface des électrodes, malgré leur nettoyage en DMC, nuit également à la qualité de l'image. L'utilisation d'un séparateur en polypropylène (Celgard) permet d'éliminer ce problème car celui-ci se décolle beaucoup plus facilement de l'électrode de travail, comme le montre la **Figure II.17**. Il faut cependant noter que l'imprégnation de l'électrolyte dans le séparateur Celgard est lente. Il faut donc augmenter le temps en circuit ouvert des batteries (avant de lancer le cyclage) à huit heures au lieu d'une heure avec un séparateur Whatman.

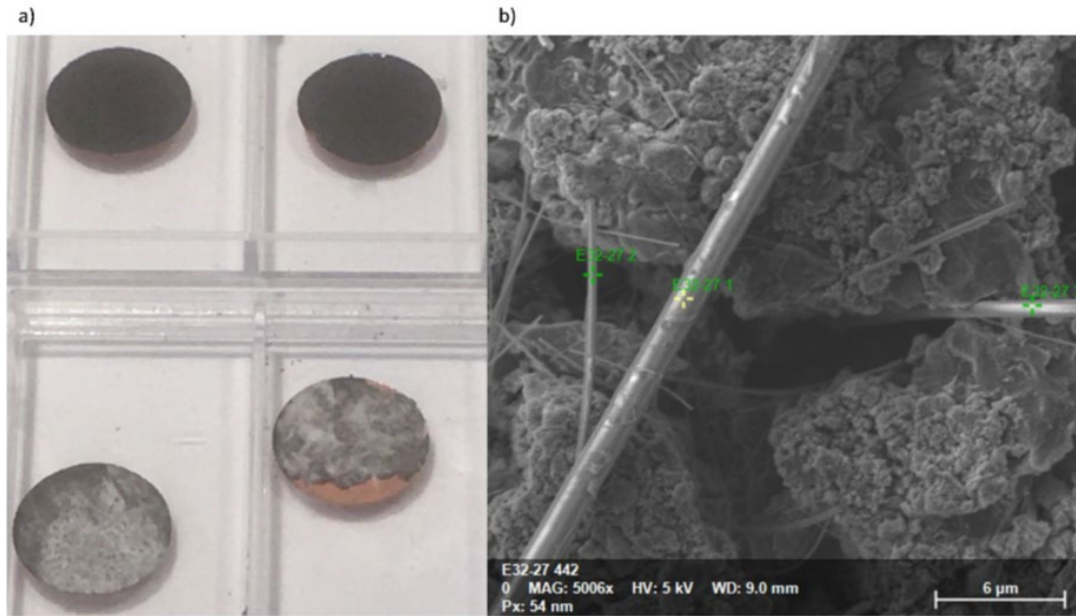


Figure II.17: Image d'électrodes après cyclage avec un séparateur Celgard (en haut) et un séparateur Whatman (en bas); (b) Photo MEB montrant la présence des fibres résiduelles du séparateur Whatman à la surface d'une électrode de silicium [15].

II.3.8.2 L'EBSD (Electron BackScatter Diffraction)

L'EBSD pour Electron BackScatter Diffraction est une technique d'analyse cristallographique locale basée sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle permet de relier la cristallographie à la microstructure de l'échantillon. Ce qui constitue un atout majeur par rapport à la méthode conventionnelle d'analyse cristallographique par DRX.

Lors de l'analyse EBSD, un faisceau d'électrons primaires frappe la surface d'un échantillon préalablement incliné générant des électrons rétrodiffusés. Ces électrons éjectés forment des motifs de diffraction, appelés des lignes de Kikuchi (**Fig. II.18**), qui sont détectés puis analysés pour extraire des données importantes notamment sur l'orientation cristalline des grains.

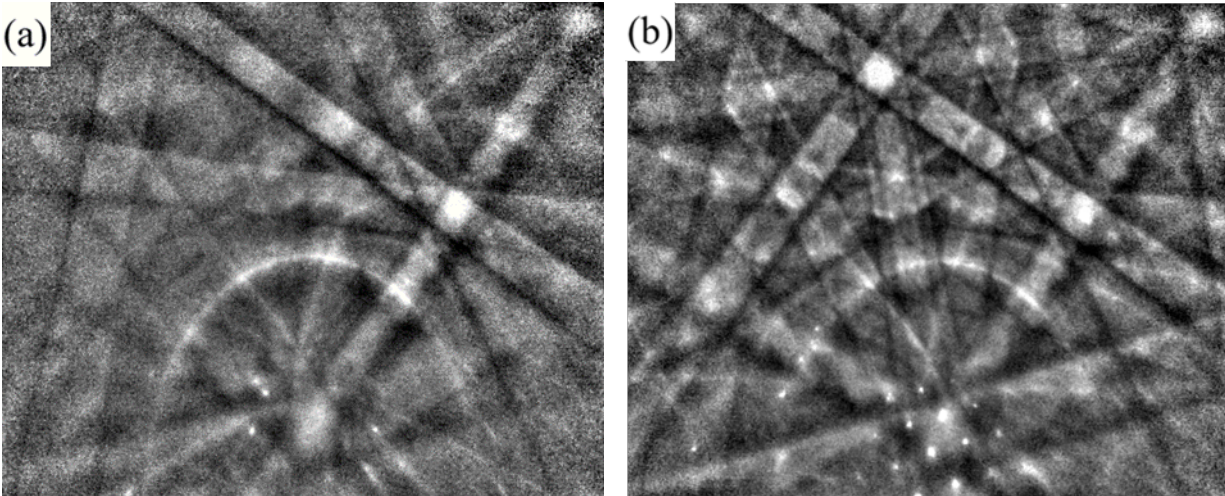


Figure II.18: Exemple de lignes de Kikuchi détectés sur une particule de SiC pour un polytype de: (a) α -SiC et (b) β -SiC.

L'EBSD a été utilisé pour cartographier l'orientation cristalline des matériaux, identifier les joints de grains et caractériser l'anisotropie du matériau à l'échelle microscopique. De plus, elle permet d'identifier plus précisément différentes phases cristallines en analysant les lignes de Kikuchi spécifiques à chaque phase. Dans le cadre de mon étude, l'EBSD est capable de différencier les polytypes α et β SiC mais ne permet pas de différencier les différents polytypes du α -SiC.

Le détecteur EBSD utilisé est un détecteur de symétrie d'Oxford Instruments, basé sur la combinaison d'un capteur CMOS et de fibres optiques. Ces analyses ont été réalisées par Thierry Douillard au laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon (France).

Paramètres d'acquisition principaux des cartographies:

- Accelerating Voltage: 7.00 kV
- Probe Current: 3nA
- Step Size: 20nm
- Speed of Acquisition: 18.8 Hz

II.3.8.3 Le FIB-SEM

Le FIB-SEM pour Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy a été utilisé afin d'observer le cœur de l'électrode et suivre son évolution morphologique au cours du cyclage. La surface de l'électrode est usinée à l'aide du FIB créant une cavité dans l'électrode suivi d'une étape de polissage à plus faible courant pour obtenir une coupe transversale parfaitement polie. L'image

de cette section transversale est obtenue à l'aide du SEM. L'avantage de cette méthode est qu'il est possible d'assembler à nouveau l'électrode en batterie afin de la faire cycliser. Étant donné que la position de la cavité créée préalablement par le FIB reste la même, il est possible d'observer l'évolution de cette cavité et donc le cœur de l'électrode au cours du cyclage. Une étape de nettoyage au DMC est nécessaire avant le passage au FIB-SEM afin d'éliminer toute trace d'électrolyte. Les images SEM obtenues sont ensuite analysées à l'aide du logiciel de traitement des images ImageJ qui permet de segmenter différentes composantes de l'électrode telles que les pores, les particules de matière active et la SEI. On peut aussi obtenir des informations sur l'évolution de la taille des fissures apparaissant dans l'électrode et les éventuelles délaminations pouvant se produire à l'interface avec le collecteur de courant.

La procédure pour l'analyse FIB-SEM est résumée en **Figure II.19**.

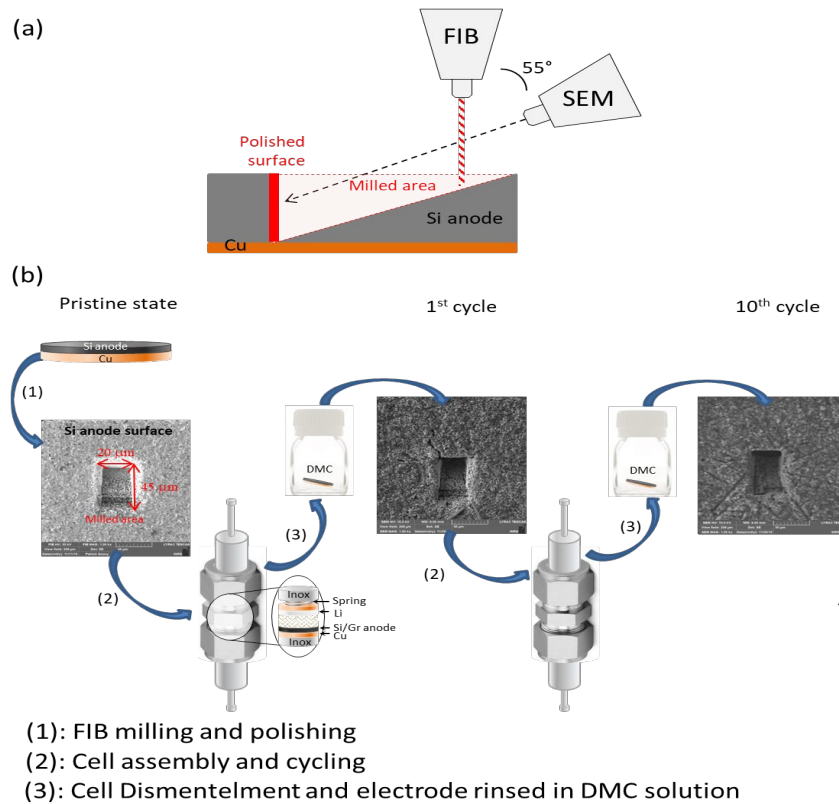


Figure II.19: (a) Schéma de la cavité de l'électrode étudiée par FIB-SEM; (b) Schéma des étapes réalisées pour l'obtention des images SEM [16].

La microcavité créée au centre de l'électrode par le FIB possède un volume de $45 \times 20 \times 50 \mu\text{m}^3$ et a été observée par SEM à l'état initial, après un cycle et après dix cycles. Les mesures ont été faites dans une station FIB-SEM LYRA3 XMH de Tescan équipée d'une colonne FIB utilisant une

source de gallium et un angle de 55° entre le FIB et le SEM (le FIB étant situé perpendiculairement à la surface de l'échantillon). La station est aussi équipée d'un système d'injection de gaz à plusieurs buses 5-GIS de chez Orsayphysics. L'usinage de la cavité a été faite avec un courant de 20 nA puis le polissage avec un courant de 10 nA suivi d'un très faible courant à 0,86 nA afin d'éliminer toute trace de l'usinage. Ces analyses FIB-SEM ont été réalisées au laboratoire d'imagerie avancée de l'INRS-EMT avec le support technique de P. Soucy et de V. Vanpeene.

II.3.8.4 Le 3D-FIB-SEM

Le 3D-FIB-SEM a aussi été utilisé pendant cette thèse afin d'obtenir un volume à analyser plutôt qu'une image et ainsi d'obtenir des informations sur la fraction volumique des différentes phases constituant l'électrode. Un volume de $5,7 \times 4 \times 3 \mu\text{m}^3$ est analysé avec une taille de voxel de $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ à partir des images 3D. Cette caractérisation a été faite pour une électrode de scories de Si à l'état initial, après 10 cycles et après 200 cycles au laboratoire d'imagerie avancée du CLYM (Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie). Les mesures ont été faites sur une station FIB-SEM NVision 40 de Zeiss qui est composée d'une colonne électronique Gemini I et d'une colonne ionique SIINT Zeta Ga⁺. La station est aussi équipée d'un système d'injection de gaz à plusieurs buses 5-GIS de chez Seiko Instruments Inc. NanoTechnology. Une couche de carbone a été préalablement déposée sur la surface de l'échantillon afin de protéger sa surface durant la coupe de l'échantillon mais aussi pour obtenir des bords supérieurs nets et minimiser les artefacts. Trois lignes de référence ont été imprimées dans la couche de carbone à l'aide du faisceau d'ions à des fins d'alignement des images. L'imagerie MEB a été réalisée en mode électronique rétrodiffusé (BSE) avec une tension d'accélération de 1,5 keV (type EsB Stack). La distance de travail est de 5 mm. Le microscope est équipé d'une grille sur laquelle une tension de 800 V est appliquée pour filtrer l'énergie des électrons afin d'améliorer la qualité de l'image et par conséquent améliorer la résolution spatiale en x, y et z.

Les tranches sont usinées à une profondeur de $\sim 20 \mu\text{m}$. Cette étape a été réalisée avec un courant FIB de 27 nA et une tension d'accélération de 30 keV. Ensuite, le sectionnement FIB en série a été effectué avec un courant de 3 nA à 30 keV et avec un pas incrémental de 25 nm. Ces analyses FIB-SEM ont été réalisées par T. Douillard et V. Vanpeene et traitées plus tard grâce à leur support technique.

La reconstruction 3D a été faite avec une taille de voxel de 25 nm³ à partir de la superposition de 600 images (ou tranches) de 1144 x 819 pixels par image. La durée de préparation des échantillons et d'acquisition des images était d'environ 20 heures par échantillon.

Après l'acquisition, le traitement et l'analyse des images ont été réalisés avec le logiciel Fiji [17]. Dans un premier temps, les images ont été alignées sur les lignes de référence afin de corriger les légères dérives en x-y. Le contraste de l'image a ensuite été ajusté pour corriger son évolution lors de l'ablation (direction z) et l'effet d'ombre (direction y) associé à la géométrie d'acquisition. Enfin, les bandes verticales (effet de rideau) sur les images MEB, associées à l'ablation FIB, ont été supprimées à l'aide d'un plug-in Fiji utilisant un algorithme variationnel [18]. Plus d'informations sur la méthodologie utilisée pour l'analyse quantitative des volumes reconstruits sont données dans la section expérimentale de l'article de A. Etienne *et al.* [19]. À partir des volumes 3D analysés via le logiciel ImageJ, il est possible de remonter aux fractions volumiques de différentes composantes segmentables de l'électrode (pores, Si, SiC, additif conducteur, SEI). À partir de ces analyses 3D FIB-SEM, il est également possible de quantifier la taille des particules, leur rugosité de surface, la taille des pores ainsi que l'épaisseur de la couche de SEI.

II.3.8.5 Le BIB-SEM

Le BIB-SEM pour Broad Ion Beam-Scanning Electron Microscopy est une technique permettant d'observer des coupes transversales de nos électrodes avec une haute résolution. La particularité de cette méthode est que la coupe transversale est faite en utilisant un faisceau ionique permettant d'usiner plus efficacement (plus rapidement et avec moins de dommage) l'électrode que le FIB. L'utilisation d'un courant faible lors du polissage ionique permet d'observer des coupes transversales d'électrodes avec une très grande résolution qui n'aurait pas été atteignable par FIB-SEM.

Le mode utilisant les électrons rétrodiffusés BSE a été choisi afin de différencier plus facilement les différents constituants de l'électrode. Le MEB utilisé est un Supra 55VP SEM de chez Carl Zeiss Microscopy GmbH équipé d'un détecteur EDX de 60 mm² de chez Oxford Instrument. Les analyses ont été faites par Thierry Douillard au laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon (France). La coupe transversale par faisceau ionique a été faite en utilisant un BIB Ilion 2 modèle 697 de Gatan Inc. Pour minimiser les dommages induits par le BIB comme les effets d'amorphisation, une

opération de polissage est nécessaire pendant 4 h avec une énergie de 5 kV suivi de 1 h à 2 kV puis enfin 1 h à 500 V.

II.3.9 La microscopie électronique en transmission

Le Microscopie Electronique en Transmission (MET) a été principalement utilisée pour obtenir des informations sur la microstructure des scories de Si après broyage.

Dans le MET, un faisceau d'électrons va traverser une lame mince contenant l'échantillon et à l'aide de lentilles magnétiques les électrons transmis sont focalisés vers un écran. Le MET permet d'obtenir une résolution pouvant aller jusqu'à 0,04 Å. Les électrons vont être générés à l'aide d'un filament de tungstène ou d'un cristal de LaB₆ puis être accélérés via l'application d'une différence de potentiel. Ces électrons vont frapper l'échantillon en réagissant avec la matière puis être transmis et focalisés vers les lentilles. Ces dernières vont focaliser le faisceau et le faire converger vers le plan focal des lentilles puis vers le plan image (**Fig. II.20**). Le MET possède deux modes de fonctionnement :

- Le mode diffraction

Ce mode est basé sur le fait que lorsqu'une onde rencontre un cristal il y a diffraction. Ici, les électrons vont être vus comme des ondes. La direction de l'onde déviée va dépendre de la nature, de l'agencement et de l'orientation des atomes. Ainsi en recueillant plusieurs faisceaux d'électrons diffractés dans le plan focal on obtient un cliché de diffraction. Ce mode permet donc de connaître la direction dans laquelle vont les électrons, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'orientation et l'agencement des cristaux.

- Le mode image

Les électrons transmis sont plus ou moins absorbés selon l'épaisseur, la nature chimique ou encore la densité locale des éléments présents dans l'échantillon. Ainsi en plaçant un écran dans le plan image des lentilles, on peut obtenir une image agrandie de la zone analysée soumise au faisceau d'électrons. Grâce à sa très haute résolution, cette méthode permet de visualiser l'agencement des plans atomiques et de calculer les distances interatomiques permettant ainsi de remonter à la composition chimique.

Le MET utilisé est un JEOL JEM-2010 FEG opérant à 200 kV et équipé d'une unité de balayage avec un détecteur HAADF. Ces analyses ont été faites par Thierry Douillard au laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon (France).

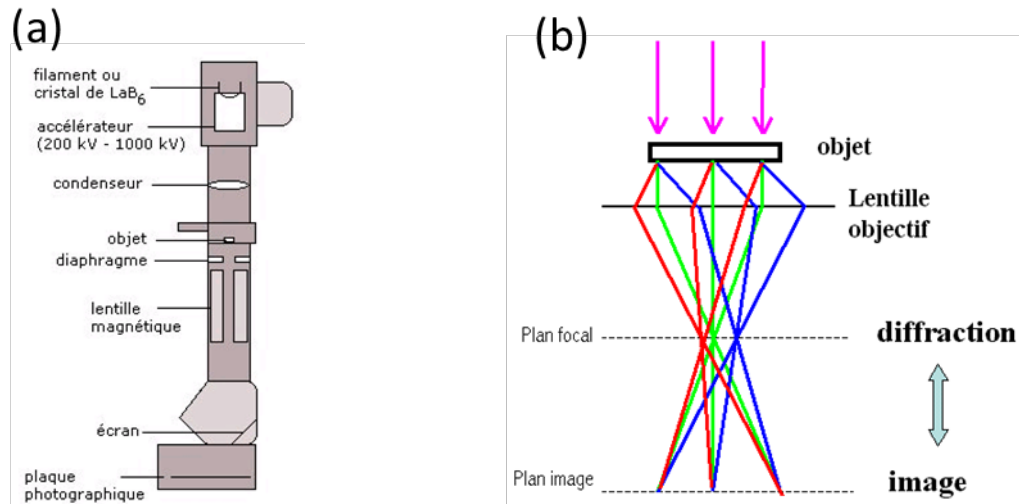


Figure II.20: (a) Schéma des principaux composants du MET, (b) Schéma expliquant la transmission des électrons ainsi que le plan dans lequel chaque mode d'imagerie fonctionne.

II.3.10 La dilatométrie *operando*

Cette méthode permet d'étudier la variation d'épaisseur de l'électrode pendant son cyclage.

La mesure a été faite au début de la thèse avec la cellule dilatométrique ECD-2 puis en fin de thèse avec la cellule ECD-3, commercialisées par la compagnie allemande EL-CELL. La cellule électrochimique est couplée à un capteur de déplacement de type LVDT (linear variable differential transformer) qui permet de mesurer la variation de l'épaisseur de l'électrode de travail sur une hauteur allant jusqu'à 500 μm avec une résolution de 0,05 μm .

Le principe de cette mesure est basé sur un capteur de déplacement/de mouvement qui va suivre la variation d'épaisseur au cours du cyclage. Un schéma du montage de la cellule est présenté en **Figure II.21**. Dans la partie basse de la cellule, une contre-électrode de lithium métallique (diamètre= 16 mm, épaisseur= 750 μm , pureté= 99,9 %, Fisher) est déposée sur un fritté en céramique d'une épaisseur de 6 mm. Le fritté est poreux et va jouer un rôle de séparateur dans cette configuration et de réservoir pour l'électrolyte. L'électrolyte utilisé est le même que celui utilisé pour le cyclage de nos électrodes en cellule Swagelok (1 M LiPF_6 dans un volume 1 :1 de EC :DMC + 10 % en masse de FEC). Le volume d'électrolyte introduit dans cette cellule est de 2

mL (vs. 350 μ L dans une cellule Swagelok) et se fait par capillarité plutôt que par dépôt direct avec une micropipette sur le séparateur. Lors du cyclage, le fritté reste immobile (donc dans une position z fixe) afin que le capteur de déplacement prenne en compte seulement la variation d'épaisseur de l'électrode de travail. L'électrode de travail est située sur le sommet du fritté dans la partie haute de la cellule, entre le capteur et le fritté. Une membrane métallique en aluminium est déposée sur le sommet de l'électrode de travail et transmet les variations d'épaisseur selon l'axe z au capteur de déplacement. La membrane recouvre l'intégralité de la surface de la cellule ce qui permet de prendre en compte tout déplacement par le capteur et évite qu'il y ait un point de pression seulement au centre de l'électrode. Un disque d'espacement est ajouté entre l'électrode de travail et la membrane afin de remplir l'espace libre et permettre un contact direct entre l'électrode de travail et le capteur de déplacement. L'épaisseur du disque d'espacement va dépendre de l'épaisseur de l'électrode. Plus elle est importante, plus l'épaisseur du disque d'espacement sera faible et inversement. En effet, l'espace libre entre le fritté et la membrane reste le même, l'espace est donc comblé dépendamment de l'épaisseur de l'électrode de travail. Pour nos électrodes, les tests ont été faits sur des électrodes avec une masse de 2 mg de matière active/cm² ce qui correspond à une épaisseur de 50 à 70 μ m selon le matériau. Pour combler cet espace, un disque d'espacement d'une épaisseur de 2,3 mm est suffisant pour avoir un bon contact mécanique dans l'empilement (électrode de travail – disque d'espacement – membrane – capteur de déplacement). Une électrode de référence constituée d'un fil de lithium métallique, et en contact direct avec le fritté, est ajoutée perpendiculairement à l'empilement des deux électrodes.

Lors de la lithiation, une expansion volumique va se produire et l'épaisseur de l'électrode va augmenter ce qui induit un déplacement vers le haut selon l'axe z enregistré par le capteur. Lors de la délithiation, c'est le chemin inverse qui se produit, le capteur va descendre selon l'axe z en suivant la diminution d'épaisseur de l'électrode.

La cellule électrochimique du dilatomètre est contrôlée par un potentiostat/galvanostat VMP3 (Biologic). Les données dilatométriques sont enregistrées via le logiciel EC-LINK de EL-CELL qui permet aussi d'enregistrer les données électrochimiques. Cependant, en raison de la faible mémoire tampon du logiciel EC LINK, il est préférable d'enregistrer les données électrochimiques en utilisant le logiciel EC-LAB du VMP3.

Sur le nouveau modèle de cellule électrochimique utilisé, le modèle ECD-3 à la place de l'ancien ECD-2, plus précis mais plus difficile à prendre en main, quelques changements notables dans la configuration de la cellule ont lieu. Certains aspects améliorés par nos soins avec l'aide de

l'électrochimiste d'EL-CELL et certains reflétant des limites de cette technique de caractérisation doivent être cités :

- Il y a un système qui permet aux éventuels gaz produits durant le cyclage d'être évacués afin d'éviter tout déplacement produit par la création des gaz, mais ce système ne fonctionne pas. Il faut donc que la valve d'évacuation des gaz reste fermée afin d'éviter des fuites.

- La membrane en aluminium est remplacée par une membrane en cuivre d'environ 100-120 μm d'épaisseur car le cuivre fonctionne mieux pour suivre la variation d'épaisseur de l'électrode de travail en raison de sa plus grande ductilité.

- Une couche de séparateur en fibres de borosilicate (i.e. les séparateurs Whatman) est ajoutée entre le fritté et la contre électrode de lithium afin de servir de réservoir d'électrolyte pour le lithium et aussi limiter la formation de dendrites. En revanche cela augmente la polarisation dans la cellule alors qu'elle est déjà élevée dû à la présence du fritté.

- Dans ce modèle, le fritté est plus épais et son diamètre est réduit, ce qui entraîne une plus grande chute ohmique.

- La configuration à 3 électrodes est difficile à stabiliser et il a été montré que la configuration à 2 électrodes, i.e. sans électrode de référence, pouvait donner de meilleurs résultats.

- La modification la plus importante est le moyen utilisé pour imprégner l'électrolyte dans la cellule. Auparavant fait par capillarité, ce qui pouvait poser des problèmes en raison de la faible étanchéité de la cellule, il est maintenant déposé directement sur le fritté au moment de l'assemblage à l'aide d'une micropipette. Cette méthode est plus facile à mettre en place en raison de sa plus grande simplicité.

- L'épaisseur du substrat de cuivre utilisé pour l'électrode de travail a aussi été étudié afin de limiter le plus possible les risques de déformation (courbure) de l'électrode qui peuvent impacter la mesure. On a longtemps pensé qu'un cuivre plus épais pouvait limiter les risques de courbure de l'électrode dû à la présence d'une bicouche (cuivre-enduction) n'ayant pas la même résistance mécanique. Du cuivre plus épais a été testé mais sans succès : celui-ci se retrouvait légèrement plié sur les bords de l'électrode lors de la découpe des électrodes, le problème venant donc du moyen de découpe.

- Il convient de souligner qu'avec la cellule dilatométrique, la faible compression exercée sur l'électrode de travail q est environ 10 fois plus faible que celle appliquée dans une cellule Swagelok (1,3 N dans la cellule dilatométrique vs de 15 à 25 N dans une cellule Swagelok). De

fait, l'expansion de l'électrode mesurée en cellule dilatométrique est possiblement plus importante que celle ayant lieu lors des cyclages réalisés en cellule Swagelok.

- Du fait de la résistance ohmique élevée de la cellule dilatométrique, le cyclage de l'électrode doit se faire à un faible courant, typiquement à un régime de C/40, afin d'assurer une lithiation complète de l'électrode.

- Avant d'initier le cyclage, la cellule doit être laissée en circuit ouvert durant un minimum de 12 h afin que l'électrolyte imprègne bien toute la cellule. Ce temps est aussi nécessaire pour mesurer la dérive naturelle en z de la cellule qui doit être soustraite de la variation en z mesurée durant le cyclage. Cette dérive est typiquement de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} $\mu\text{m/h}$.

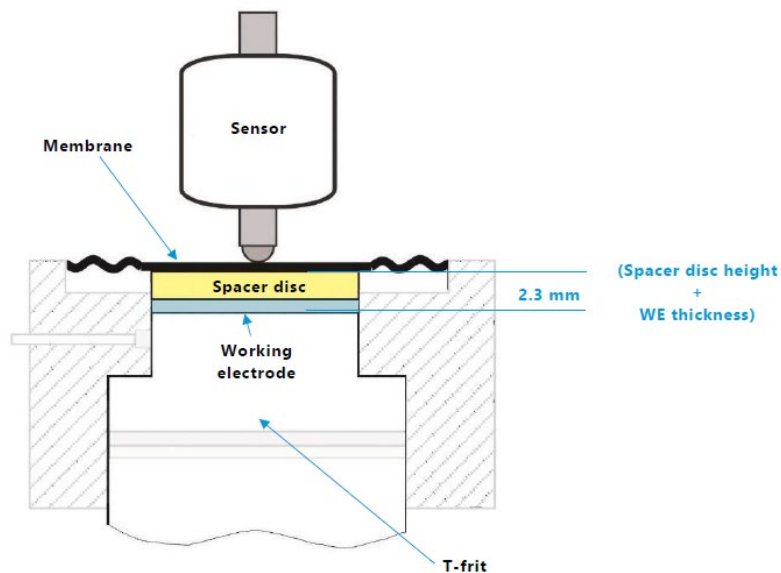


Figure II.21: Schéma de la cellule de dilatométrie ECD-2.

II.3.11 La microscopie optique *operando*

La microscopie optique *operando* est une technique de caractérisation utilisée pour observer la surface de nos électrodes pendant leur cyclage. Considérant le faible grossissement du microscope optique, ces observations se limitent essentiellement à la formation de microfissures à la surface de l'électrode et son éventuelle délamination.

Pour ce faire, nous avons utilisé une cellule ECC-Opto-Std de chez EL-CELL qui est adaptée à l'observation d'électrodes par microscopie optique ou par spectroscopie Raman *operando*. Dans

cette cellule schématisée en **Figure II.22a**, la contre-électrode est placée en bas de l'assemblage, une membrane en fibres de verre borosilicaté est utilisée comme séparateur et l'électrode de travail est placée au sommet de l'empilement. Une vitre en quartz est placée entre la cellule et le capot métallique muni d'un trou de 2 mm de diamètre en son centre afin de créer la fenêtre optique pour observer l'électrode. Le collecteur de courant utilisé pour l'électrode de travail est une grille de cuivre permettant d'observer le matériau d'électrode.

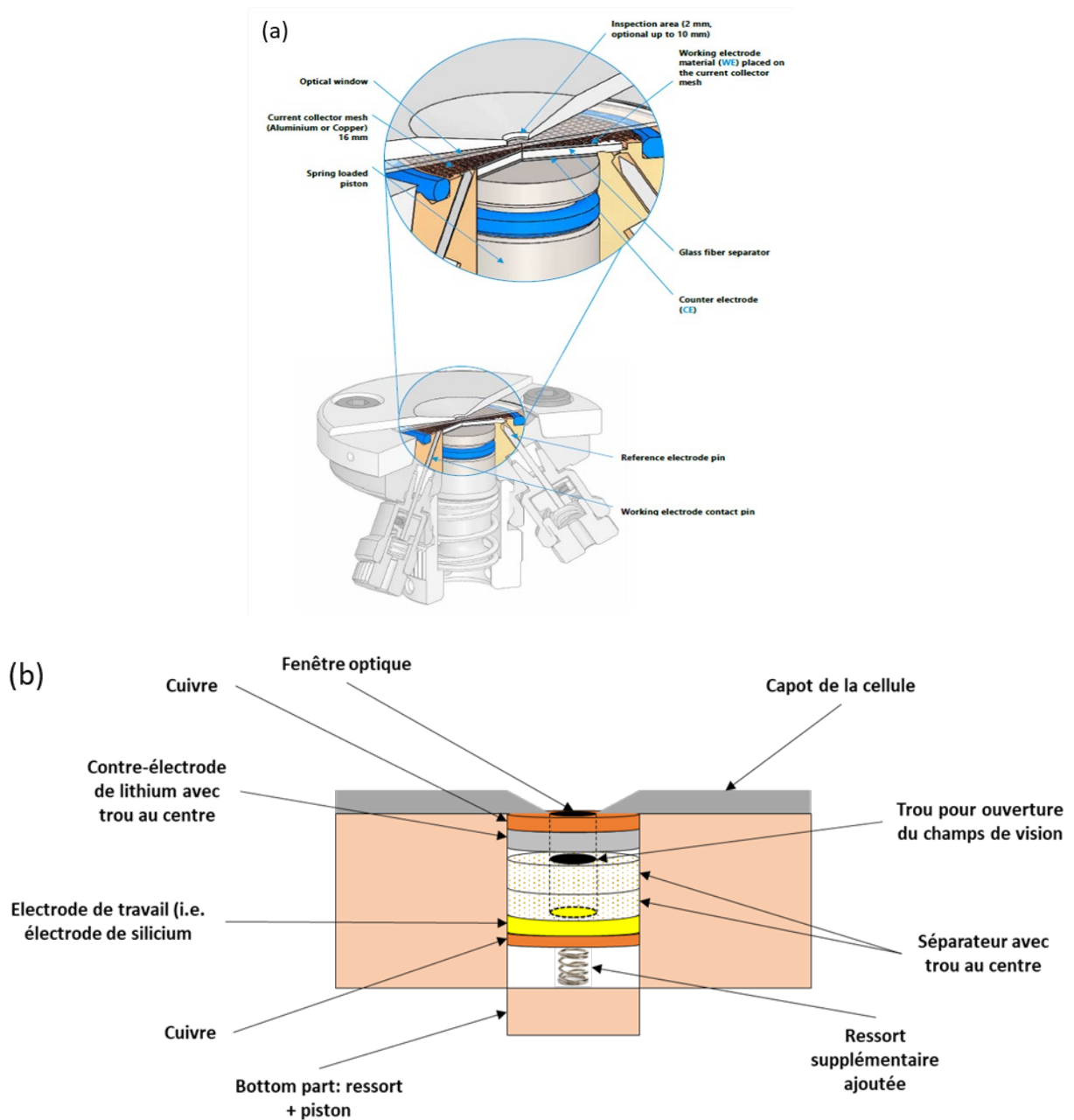


Figure II.22: (a) Schéma de la cellule ECC-Opto-Std avec sa configuration usuelle (i.e. avec l'électrode de travail au sommet); (b) Schéma de la nouvelle configuration avec l'électrode de travail en bas de la cellule.

La cellule est connectée à un potentiostat/galvanostat SP-300 de chez Biologic contrôlé par le logiciel EC-LAB et les cyclages sont faits selon les mêmes protocoles que ceux utilisés lors de tests de cyclage en cellule Swagelok mais à des densités de courant plus faibles (C/40 voire moins). L'observation des électrodes est faite à l'aide d'un microscope MEF4 M de chez Reichert utilisant un grossissement de x20 auquel est connecté une caméra DFC320 de chez Leica Microsystems Ltd. L'acquisition des images est faite à l'aide du logiciel Image-Pro Plus 5.1 pour contrôler le contraste de l'image ainsi que du logiciel Super Macro qui permet de programmer une macro afin d'automatiser l'acquisition des images.

Ce modèle proposé par le constructeur ne convient pas pleinement à nos électrodes de silicium en raison de l'importante expansion volumique qui empêche une bonne observation à travers la fenêtre optique (problème de variation du focus du microscope et de perte de contact électrique entre le matériau et la grille). C'est pourquoi plusieurs modifications importantes ont été apportées. L'empilement a été inversé et l'électrode de travail se retrouve en bas (**Fig.II.22b**). Un trou d'un diamètre de 3,5mm est fait au centre de la contre-électrode de lithium (son diamètre initial est de 10 mm) d'une épaisseur de 75 μm d'épaisseur et sur laquelle est placé un collecteur de courant de Cu de 125 μm d'épaisseur ayant également un trou d'un diamètre de 3,5 mm. Le Cu et le Li sont percés en même temps à l'aide d'une poinçonneuse manuelle. Un trou plus petit d'un diamètre de 2,5 mm est aussi percé au centre du séparateur (2 couches de séparateur Whatman GF/D ($d= 10 \text{ mm}$)) afin que le champ de vision soit libéré et permettre l'observation de la surface de l'électrode de travail. Le fait que le diamètre du trou dans le séparateur soit plus faible que celui du lithium permet de limiter l'apparition au niveau du trou du séparateur de dendrites de lithium se formant au niveau de la contre-électrode de lithium. Aucune grille de cuivre n'est utilisée comme collecteur de courant de l'électrode de travail puisque celle-ci se retrouve en bas de l'empilement et donc une feuille de Cu usuelle peut être utilisée comme collecteur de courant de nos électrodes. En dessous de l'électrode de travail, un ressort supplémentaire a été installé entre le cuivre et le piston-ressort situé au bas de la cellule. Il permet d'ajouter une pression supplémentaire afin de maintenir une meilleure compression sur l'empilement. Cependant ce ressort ajoute une pression centrée en un seul point ce qui peut amener l'électrode à se plier légèrement. Si la surface de l'électrode est irrégulière, le microscope indique une différence de netteté entre le centre et les bords de l'image. Cette différence empêche un réglage optimal de la mise au point, conduisant à une détérioration de la qualité de l'image obtenue. Pour contrer cela, une calle de cuivre supplémentaire d'une épaisseur de 250 μm et d'un diamètre de

10 mm est ajouté entre le cuivre du collecteur de courant ($e = 25 \mu\text{m}$) et le ressort afin de supporter la pression du ressort. Les collecteurs de courant en cuivre utilisés lors de cette thèse proviennent de chez Alfa Aesar ou Fisher.

Une autre difficulté importante de cette cellule est la présence d'une bulle de gaz qui se crée lors de la formation de la SEI pendant la première décharge et qui se retrouve dans le champ de vision (**Fig. II.23**).

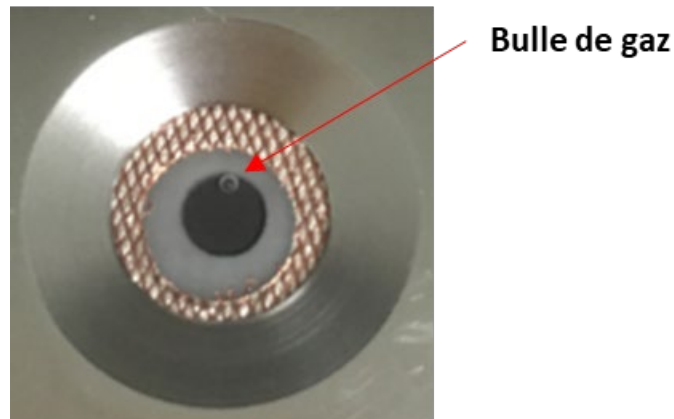


Figure II.23: Photo de la cellule de microscopie avec la présence d'une bulle de gaz obstruant le champ de vision, la photo est prise après la première lithiation lorsque la mesure a été arrêtée.

Il devient alors impossible d'obtenir des images nettes lorsque celle-ci obstrue le champ. Deux méthodes ont été utilisées pour essayer d'éliminer la bulle :

1^{ère} méthode : le cyclage est stoppé en fin de décharge puis la cellule est ouverte en boîte à gants afin de renouveler l'électrolyte, ce qui par conséquent laisse le gaz s'échapper. Le cyclage est ensuite relancé. Cependant, il est très compliqué voire impossible de retrouver la surface observée précédemment. Ainsi, l'observation est faite dans les cycles subséquents sans avoir les images de la première lithiation. À noter que du gaz continue de se produire en plus petite quantité pendant la suite du cyclage.

2^{ème} méthode : on utilise une petite calle entre la surface du microscope et le support d'observation du microscope afin de créer un angle très faible (environ 1°) ce qui fait pencher la bulle dans les espaces vides de la cellule et l'empêche de se retrouver dans le champ de vision. Cependant, la surface de l'électrode n'est plus parfaitement plane et par conséquent un des bords de l'image n'a pas la même profondeur de champ que le bord opposé ce qui réduit un peu la fenêtre d'observation de l'électrode. En revanche, cela évite de remonter la cellule en boîte à

gants et permet d'obtenir des images lors de la première lithiation. Il s'avère que cette seconde méthode est plus facile à mettre en place que la première et a été préférée.

Les images ont été compilées en vidéos à l'aide du logiciel ImageJ. La fonction d'amélioration du contraste local CLAHE (size = 127, max slope = 2) peut être utilisée lorsque les images enregistrées manquent de contraste.

II.3.12 Mesures de masse et d'épaisseur des électrodes après cyclage

Afin d'évaluer la dégradation de nos électrodes au cours du cyclage, la variation de leur masse et de leur épaisseur après un certain nombre de cycles (typiquement entre 1 et 200 cycles) a été mesurée. Ces mesures sont complémentaires des analyses MEB post-mortem.

Après cyclage, les batteries sont ouvertes en boîte à gants et l'empilement est désassemblé afin de récupérer l'électrode de travail. Celle-ci est ensuite immergée durant plusieurs minutes dans du DMC (Sigma-Aldrich) qui est renouvelé une fois. Ce rinçage permet d'éliminer l'électrolyte imprégné dans l'électrode ainsi que les fibres du séparateur restées collées à l'électrode. Les électrodes sont ensuite séchées dans la boîte à gants en les déposant sur des papiers Kimwipes pendant quelques minutes. Leur masse est mesurée à l'aide d'une balance ME104 de chez Mettler Toledo dont la précision est de 0,1 mg. À noter que la balance est située dans la boîte à gants, toutefois, cette situation ne s'est pas présentée systématiquement au cours de la thèse puisque la balance était située à l'extérieur durant la première moitié de la thèse. Initialement, les électrodes étaient immergées dans le DMC puis séchées dans la boîte à gants avant d'être sorties rapidement puis pesées immédiatement. Cette méthode n'était pas idéale car l'électrode réagit très rapidement au contact de l'air, ce qui augmente sa masse. Une étude faite dans notre laboratoire a montré une augmentation de la masse d'environ 50 % après seulement 30 minutes d'exposition à l'air. Étant donné que la boîte à gants et la balance sont situées très proches, le problème est minimisé car l'électrode ne reste que quelques secondes à l'air, mais sa masse croît de manière visible/perceptible lorsqu'elle est laissée trop longtemps sur la balance.

Concernant la mesure de l'épaisseur de l'électrode, celle-ci est mesurée avec un micromètre (pied à coulisse 293-240, Mitutoyo) dont la précision est de 1 μm . Cette mesure est faite dans la boîte à gants. Les observations MEB de la section transversale des électrodes permet également de déterminer leur épaisseur. Cependant, cette méthode est plus délicate car elle exige une coupe transversale nette des électrodes. Plusieurs méthodes de découpe des électrodes ont été

testées : la découpe simple au scalpel ou à la lame de rasoir, la découpe après immersion dans l'azote liquide, etc. Quelle que soit la méthode, une délamination de l'électrode est souvent observée. Qui plus est, comme indiqué plus haut, l'électrode réagit à l'air ce qui peut également biaiser sa mesure d'épaisseur. La mesure d'épaisseur à l'aide d'un micromètre est donc la méthode privilégiée.

II.4 Références

- [1] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard and L. Roué, A low-cost and high-performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries, *Energy and Environmental Science*, vol 6, p.2145–2155 (2013). DOI: 10.1039/C3EE41318G.
- [2] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass grammage and nature of carbon conductive additive, *Electrochimica Acta*, vol 215, p.276–288 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.118.
- [3] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué and D. Guyomard, On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, vol 9, issue 12, p.2801-2806 (2007). DOI: 10.1016/j.elecom.2007.10.001.
- [4] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel and L. Roué, Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, issue 6, p.A1020-A1026 (2016). DOI: 10.1149/2.1071606jes.
- [5] C. Reale Hernandez, A. Etienne, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, vol 8, issue 6, 1701787, p.1-13 (2018). DOI: 10.1002/aenm.201701787.
- [6] D. Mazouzi, R. Grissa, M. Paris, Z. Karkar, L. Huet, D. Guyomard, L. Roué, T. Devic and B. Lestriez, CMC-citric acid-Cu(II) cross-linked binder approach to improve the electrochemical performance of Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*, vol 304, p.495-504 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.026.
- [7] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire and L. Roué, Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in-situ synchrotron X-ray tomography, *Advanced Energy Materials*, vol 9, issue 18, 1803947, p.1-13 (2019). DOI: 10.1002/aenm.201803947.
- [8] Z. Karkar, T. Jaouhari, D. Mazouzi, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical strength and cycle life, *Journal of Power Sources*, vol 371, p.136-147 (2017). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.042.
- [9] M. Gauthier, *Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances*, Thèse de doctorat de INRS/Université de Nantes (2013).
- [10] F. Izumi and T. Ikeda, Implementation of the Williamson–Hall and Halder–Wagner Methods into RIETAN-FP, *Advanced Ceramics Research Center: Annual Report*, vol 3, p. 33-38 (2014). Disponible ici: <https://www.semanticscholar.org/paper/Implementation-of-the-Williamson-Hall-and-Methods-Izumi-Ikeda/e669b4ae0ee57ac8203e176150784a0bacf140b5>
- [11] P. Deniard, cours/conférence “*Diffraction des rayons X : caractérisation des processus de nucléation / démixtion*”, s. d., 25

- [12] M. Zhao, J. Zhang, W. Wang and Q. Zhang, Formation and quantitative analysis of internal structure of Si nanoparticles developed via bead-milling, *AIP Advances*, vol 11, 075101, p.1-9 (2021).
DOI: 10.1063/5.0049790.
- [13] D. M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov and V.A. Volodin, On Raman Scattering Cross Section Ratio of Crystalline and Microcrystalline to Amorphous Silicon. *Applied Physics Letters*, vol 113, issue 2, 023101, p.1-4 (2018).
DOI: 10.1063/1.5037008.
- [14] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel, Experimental Determination of the Nanocrystalline Volume Fraction in Silicon Thin Films from Raman Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, vol 52, issue 20, p.1675–1677 (1988).
DOI : 10.1063/1.99054.
- [15] L. Huet, *Étude de liants de coordination pour électrodes négatives au silicium de batteries lithium-ion*, Thèse de doctorat de INRS/Université de Nantes (2022).
- [16] V. Vanpeene, P. Soucy, J. Xiong, N. Dupré, B. Lestriez and L. Roué, Sequential focused ion beam scanning electron microscopy analyses for monitoring cycled-induced morphological evolution in battery composite electrodes. Silicon-graphite electrode as exemplary case, *Journal of Power Sources*, vol 498, 229904, p.1-12, (2021).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229904.
- [17] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nature Methods*, vol 9, issue 7, p.676-682 (2012).
DOI: 10.1038/nmeth.2019.
- [18] J. Fehrenbach, P. Weiss and C. Lorenzo, Variational algorithms to remove stationary noise. Application to microscopy imaging, *IEEE Transactions on Image Processing*, vol 21, issue 10, p.4420- 4430 (2012).
DOI: 10.1109/TIP.2012.2206037
- [19] A. Etienne, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire and L. Roué, Evolution of the 3D-Microstructure of a Si-Based Electrode for Li-Ion Batteries Investigated by FIB/SEM Tomography, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, issue 8, p.A1550-A1559 (2016).
DOI:10.1149/2.0421608jes.

III RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus durant cette thèse et est divisé en trois parties. La première partie est dédiée à l'étude approfondie de la poudre de scorie de Si broyée 20 h, incluant sa composition, sa microstructure, ses performances électrochimiques et son évolution morphologique au cours du cyclage. La deuxième partie porte sur l'impact du temps de broyage sur les caractéristiques microstructurales, morphologiques et électrochimiques de la poudre de scorie de Si. La dernière partie est une étude de composites Si/SiC/Gr également produits par broyage mais à partir de poudres de Si, SiC et graphite selon différents ratios avec pour objectif de mieux comprendre le rôle du SiC sur leur comportement électrochimique.

III.1 Étude des scories de silicium avant et après broyage de 20 h

Cette partie est dédiée à l'étude des scories de silicium tels que reçus et après un broyage à haute énergie de 20 h. Ce temps de broyage a été initialement fixé sur la base des travaux précédents réalisés par notre équipe sur des poudres de Si commerciales qui ont montré qu'une durée de broyage de 20h était la durée optimale pour maximiser les performances électrochimiques du silicium [1].

Dans un premier temps, une caractérisation chimique, structurale et morphologique de la poudre de scories de Si avant et après broyage est présentée. Elle est suivie par une caractérisation morphologique et microstructurale de l'électrode à l'état initial obtenue à partir de la poudre de scories de Si broyée 20 h. Dans un troisième temps, ses performances électrochimiques sont étudiées en détail. Dans la quatrième et dernière partie, l'évolution de la morphologie et de la microstructure de l'électrode au cours du cyclage est présentée.

III.1.1 Caractérisation de la poudre

III.1.1.1 Composition chimique

III.1.1.1.1/ Teneur en SiO_2

La teneur en oxygène de la poudre de départ, déterminée par analyse LECO, est de 0,50 pourcent en poids (% pds). En assumant que l'oxygène provient essentiellement de la couche

native de SiO₂ présent à la surface des particules de silicium, la teneur en SiO₂ de la poudre de départ est estimée à 1,1 % pds selon l'équation :

Équation III.1: Calcul de la teneur en SiO₂

$$f_{SiO_2} = \frac{f_O}{2 M_O} \times M_{SiO_2}$$

avec f_{SiO_2} et f_O les fractions massiques de SiO₂ et O; M_O et M_{SiO_2} les masses molaires de O et SiO₂ exprimées en g/mol.

Après broyage, sa teneur en oxygène est de 1,49 % pds soit une teneur en SiO₂ estimée à 2,8 % pds. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la surface effective de la poudre à la suite de son broyage (voir plus loin). En effet, bien que le broyage soit effectué sous atmosphère inerte (argon), les nouvelles surfaces créées lors du broyage sont susceptibles de réagir avec l'oxygène lors de l'ouverture du creuset à l'air libre.

III.1.1.1.2/ Teneur en Si, SiC et C

La composition massique de la poudre de départ déterminée par méthode gravimétrique est de 65 % Si+SiO₂, 31 % SiC et 4 % C. Considérant que sa teneur en SiO₂ est de 1% pds, on obtient donc la composition massique initiale suivante : 64 % Si, 31 % SiC, 4 % C et 1% SiO₂.

Pour la détermination de la composition de la poudre après broyage, plusieurs problèmes sont apparus. En effet, après broyage, certaines particules ont une taille submicrométrique, les rendant particulièrement réactives. De fait, leur dissolution dans l'acide chaud fut compromise, la réaction s'étant emballée plusieurs fois. De plus, les filtres utilisés lors de la filtration Büchner laissaient passer certaines particules trop petites pour être retenues. C'est pourquoi la composition de la poudre après 20 h de broyage a été calculée de manière théorique en considérant que la quantité de carbone initiale réagit entièrement avec le silicium pour former du carbure de silicium. Ceci a été prouvé par plusieurs techniques de caractérisation comme l'ATG ou la DRX (voir plus loin).

Ainsi, le calcul de la composition finale en Si et SiC est fait de la manière suivante :

Équation III.2: Calcul de la fraction finale de Si

$$f_{Si\ finale} = \left(\frac{f_{Si+SiO_2\ initiale} - f_{SiO_2\ finale}}{M_{Si}} - \frac{f_{Carbone\ initiale}}{M_C} \right) \times M_{Si}$$

Équation III.3: Calcul de la fraction finale de SiC

$$f_{SiC\ finale} = \left(\frac{f_{SiC\ initiale}}{M_{SiC}} + \frac{f_{Carbone\ initiale}}{M_C} \right) \times M_{SiC}$$

avec f_{Si} , f_{SiO_2} et f_{SiC} les fractions massiques de Si, SiO₂ et SiC; M_{Si} , M_C et M_{SiC} les masses molaires de Si, C et SiC exprimées en g/mol.

La composition de la poudre de scories de Si avant et après broyage est la suivante :

Tableau III.1: Composition de la poudre de scories de Si avant et après 20 h de broyage.

% pds	Si	SiC	C	SiO ₂
Avant broyage	64	31	4	1
Après broyage	53	44	0	3

III.1.1.1.3/ Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les ATG réalisées sous atmosphère d'oxygène sur les scories de silicium avant et après broyage de 20 h ont donné les résultats suivants :

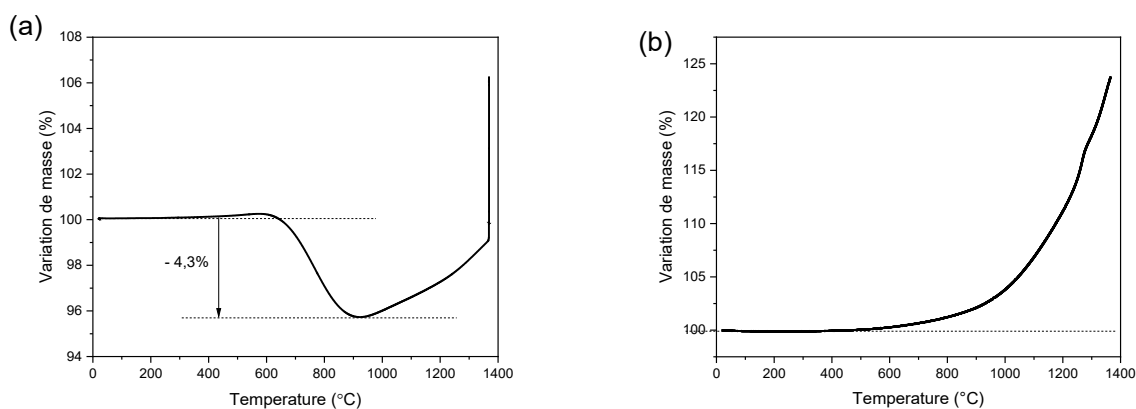


Figure III.1: Analyse thermogravimétrique sous O₂ des scories de silicium (a) avant et (b) après broyage.

La courbe ATG de la poudre de scorie de Si avant broyage (**Fig. III.1a**) montre une diminution de la masse à partir de ~ 650°C qui est due à la perte du carbone via son oxydation pour produire du CO₂ (g). Cette perte de masse est de 4,3 % ce qui correspond à la teneur en C trouvée précédemment via les analyses gravimétriques. L'augmentation de masse débutant vers 900°C

correspond à l'oxydation du silicium pour former du SiO_2 . Étant donné qu'aucun plateau n'est atteint et que son oxydation continue donc au-delà de la température maximale pouvant être atteinte par l'appareil, la quantité de Si présent dans la poudre n'a pu être mesurée par ATG.

La **Figure III.1b** montre la courbe ATG enregistrée sur les scories de silicium broyé 20 h. On observe un gain de masse débutant autour de 500°C et évoluant de manière exponentielle. Cette augmentation de la masse résulte de l'oxydation du Si en SiO_2 mais comme dans le cas précédent, il est impossible de déterminer la quantité de Si dans l'échantillon du fait de l'absence de plateau. L'information importante se dégageant de ce résultat est l'absence de diminution de la masse autour de 700°C . Cela confirme bien que lors du broyage de 20 h, tout le carbone initialement présent a réagi avec une partie du silicium présent pour former du SiC.

III.1.1.2 Microstructure

III.1.1.2.1/ Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure III.2** montre les diffractogrammes RX de la poudre de scories de silicium avant et après broyage.

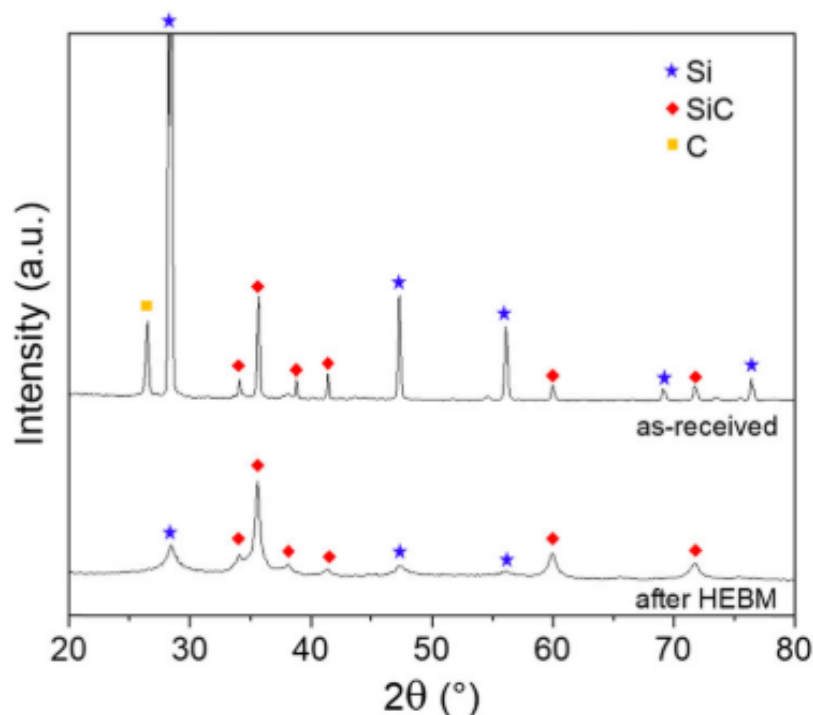


Figure III.2: Diffractogrammes RX de la poudre de scories de Si avant et après broyage de 20 h.

Avant broyage, des pics correspondants aux phases cristallines de Si, C et SiC sont observés. Après 20 h de broyage, le pic de diffraction du carbone à $26,4^\circ$ n'est plus détecté et une importante diminution de l'intensité des pics de la phase Si est observée contrairement aux pics de la phase SiC. Cela suggère que le carbone et le silicium ont réagi ensemble pendant le broyage pour former du carbure de silicium comme déjà observé dans plusieurs travaux utilisant le broyage mécanique à haute énergie comme méthode de synthèse du SiC [2-5]. Cette réaction est confirmée par une analyse DRX faite à partir d'un mélange équi-massique de poudres de graphite et de Si, enregistrée après différents temps de broyage (1, 5, 10, 20 et 40 h) et montrée en **Figure III.3**. La formation de SiC est initiée à partir de 5 h de broyage et est complétée après 20 h. La disparition de la phase carbone observée sur le diffractogramme après broyage vient supporter le résultat obtenu par l'ATG montrant l'absence de perte de masse associée à l'oxydation du carbone élémentaire sur la poudre broyée 20 h et donc que le carbone initialement présent a bien réagi en totalité. À noter aussi sur la **Figure III.3** l'absence de pics DRX de Si après 20 h de broyage malgré le fait que le Si est initialement présent en excès par rapport au C (ratio massique Si/C de 1 soit un ratio molaire de 2,3). Ceci indique qu'après 20 h de broyage, le Si est présent sous forme amorphe ou/et sous forme de nanocristaux dispersés dans la phase SiC, non détectables par DRX du fait de leur petite taille.

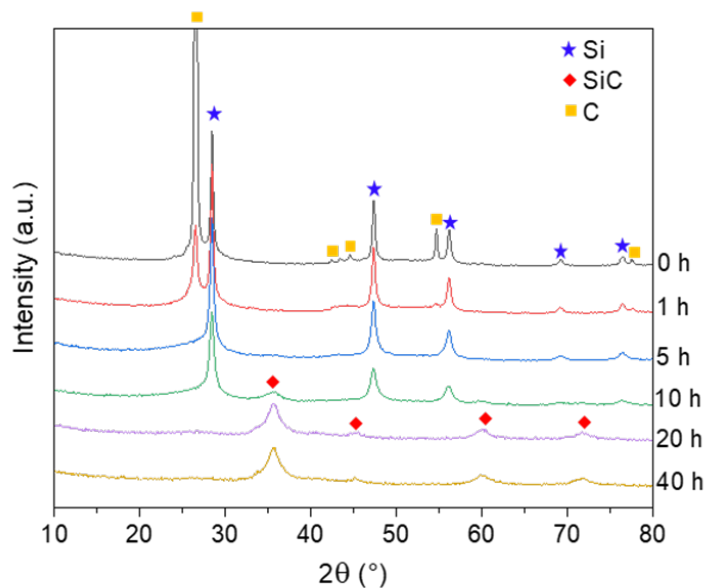


Figure III.3: Diffractogrammes RX après différents temps de broyage (de 0 à 40 h) d'un mélange de poudre de Si et de C avec un ratio massique de 1:1.

Un élargissement des pics de diffraction est aussi observé sur les phases de Si et SiC après broyage ce qui indique une diminution de la taille des cristallites et une augmentation de leur taux de micro-contraintes liées à la déformation du réseau cristallin. D'après la largeur à mi-maximum (FWHM) des pics de diffraction et en utilisant la méthode de Hall-Wagner [6A], la taille moyenne des cristallites du SiC diminue de 47 à 12 nm et leur taux de micro-contraintes augmente de 0,04 à 0,20 %. Pour la phase Si, la taille moyenne des cristallites diminue de 61 à 12 nm et le taux de micro-contraintes augmente de 0,03 à 0,74 % (Tableau III.2).

Tableau III.2: Taille moyenne des cristallites et du taux de micro-contraintes des phases Si et SiC avant et après broyage calculés en utilisant le modèle de Hall-Wagner et une déconvolution des pics selon un affinement de Voigt.

	Phase Si		Phase SiC	
	Tailles des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes (%)	Tailles des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes (%)
Avant broyage	61 ± 27	0,03 ± 0,02	47 ± 18	0,04 ± 0,03
Après broyage	12 ± 4	0,74 ± 0,08	12 ± 3	0,24 ± 0,20

À noter que la structure du SiC est complexe. Il existe en effet plus de 200 polytypes résultants majoritairement de défauts d'empilement [6B,6C].

La forme la plus commune est le SiC cubique à faces centrées appelé β -SiC, toutes les autres formes sont appelées α -SiC. Dans notre cas, deux formes ont pu être distinguées suite à l'affinement Rietveld des diffractogrammes RX (Figure III.4) : le 3C-SiC (β -SiC) et le 6H-SiC (α -SiC).

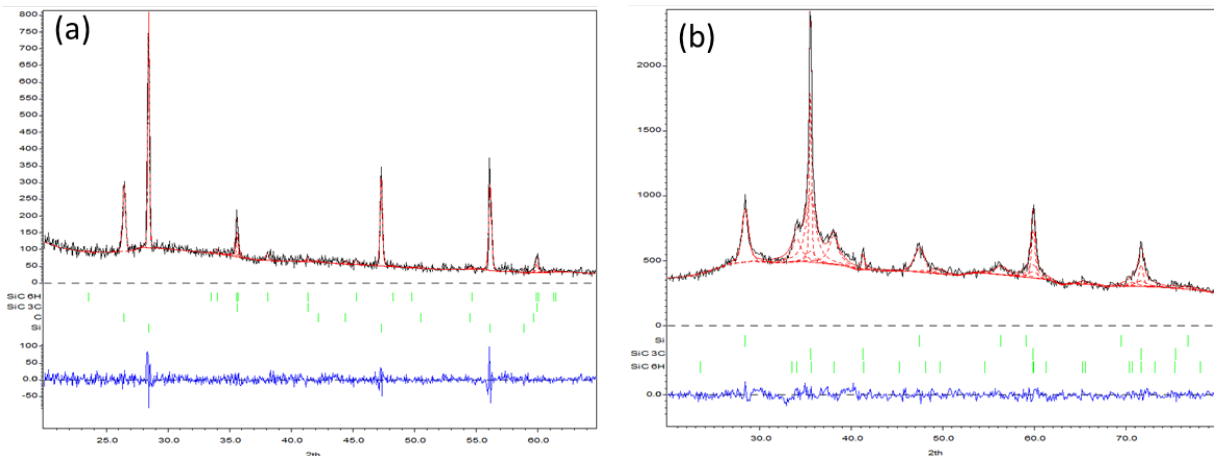


Figure III.4: Affinement Rietveld des diffractogrammes RX de la poudre de scorie de Si avant (a) et après broyage (b).

La taille des cristallites, le taux de micro-contraintes et les paramètres de maille des différentes phases ont aussi pu être calculés par affinement Rietveld. Les résultats sont donnés dans le **Tableau III.3**.

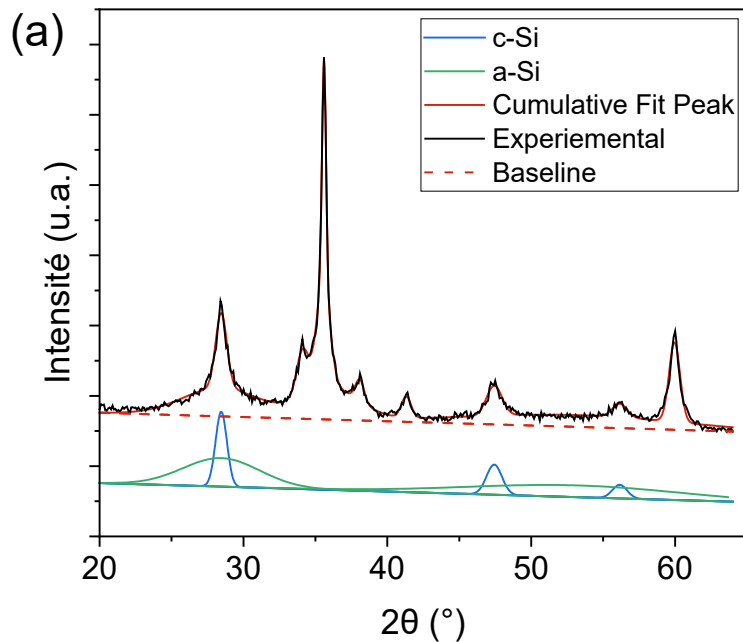
Tableau III.3: Taille moyenne des cristallites et du taux de micro-contraintes des phases Si, 6H-SiC, 3C-SiC et 2H-C avant et après un broyage de 20 h déterminés à partir des affinements Rietveld.

Phase	Avant broyage			Après broyage		
	Tailles des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes (%)	Paramètre de maille (Å)	Tailles des cristallites (nm)	Taux de micro-contraintes (%)	Paramètre de maille (Å)
Si	98	0,07	a=5,43	13	0,17	a=5,39
SiC 6H (α -SiC)	30	0,05	a=3,08 c=15,06	8	0,24	a=3,08 c=15,12
SiC 3C (β -SiC)	168	0,04	a=4,36	29	0,04	a=4,36
C (2H-C)	385	0,20	a=2,47 c=6,73	-	-	-

L'affinement Rietveld nous montre des résultats assez similaires à ceux obtenus via la méthode de Hall-Wagner, c'est-à-dire une diminution de la taille des cristallites et une augmentation des micro-contraintes après un broyage de 20 h. Le paramètre de maille de la phase de Si est légèrement modifié après broyage. Il passe de 5,43 à 5,39 Å ce qui peut avoir un impact sur les propriétés du matériau. Cela peut notamment affecter des caractéristiques telles que sa densité, sa compacité ou sa conductivité thermique et électrique [7-9A]. Par exemple, une augmentation du paramètre de maille va induire une diminution de conductivité électrique [9B] et thermique [9C].

La diminution importante de l'intensité des pics de diffraction du Si suite au broyage peut également refléter l'amorphisation partielle de la phase Si, car il est bien connu que le broyage à haute énergie du Si est susceptible d'induire son amorphisation [10]. Le ratio Si amorphe / (Si cristallin + Si amorphe) a été calculé par déconvolution du diffractogramme RX (voir la section 3.6 du chapitre II pour plus de détails). Avant broyage, la déconvolution (non montrée) ne permet pas de mettre en évidence la présence de Si amorphe et par conséquent la phase Si présente

dans les scories de Si non-broyé est considérée comme 100 % cristalline. Par contre, les composantes a-Si et c-Si sont clairement visibles après broyage (**Figure III.5a**). L'intégration de ces deux composantes permet d'estimer le taux d'amorphisation du Si à environ 74 % lorsque la déconvolution est faite sur les 3 premiers pics et à 73 % lorsqu'elle est faite sur le premier pic. À noter que la fraction de Si qui est considérée ici comme amorphe inclut les cristallites de Si d'une taille inférieure à 5 nm, qui est la limite de la résolution de l'appareil DRX. Cette amorphisation peut s'expliquer par les nombreux défauts structuraux et fracturations produits par les chocs répétés des billes sur les particules de Si. Étant donné leur grande dureté, les particules de SiC sont susceptibles d'accentuer ces processus, favorisant l'amorphisation du silicium. En effet, le broyage d'une poudre de Si dans les mêmes conditions (20 h au broyeur Spex) conduit à un taux d'amorphisation du Si plus faible soit 52 %, déterminé par la même méthode de déconvolution de son diagramme RX (**Fig. III.5b**).



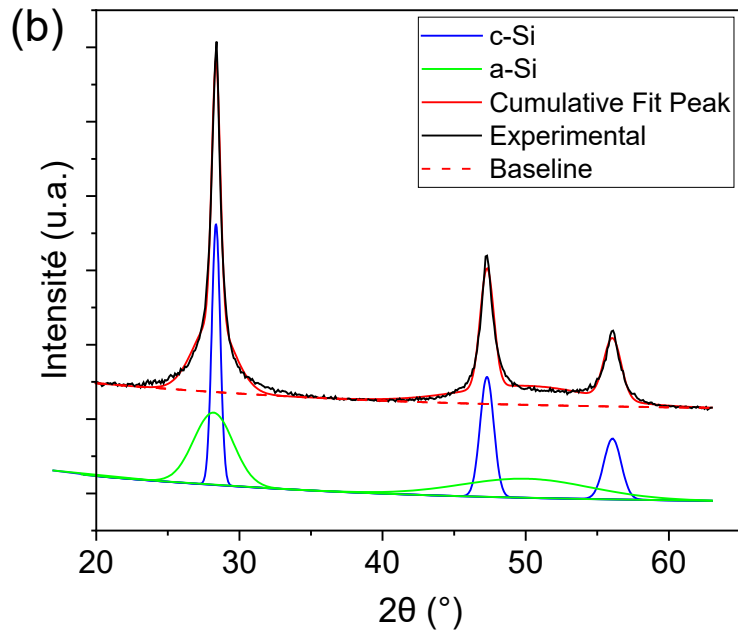


Figure III.5: Déconvolution du diffractogramme RX (a) des scories de Si et (b) du Si broyés 20 h.

L'affinement Rietveld peut être aussi utilisé pour calculer le taux de a-Si lorsque la composition de la poudre est connue (voir section 3.6 du chapitre II pour plus de détails). Après un broyage de 20 h, un taux de a-Si de $84 \pm 3 \%$ a été calculé via l'affinement Rietveld. Ainsi, entre l'affinement Rietveld et la méthode par déconvolution "manuelle" des pics DRX, une différence de 10 % existe sur le taux de a-Si. Cet écart reste acceptable considérant les limitations liées à la détermination précise du taux d'amorphisation d'un matériau par DRX. Nous avons tenté de déterminer plus précisément le taux de a-Si en utilisant d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mais ces mesures n'ont pas été concluantes.

III.1.1.2.2/ Analyse par spectroscopie Raman

La **Figure III.6** montre le spectre Raman obtenu pour la poudre de scories de silicium avant broyage. Il présente un seul pic visible autour de 520 cm^{-1} correspondant la bande TO (Transversal Optic) du silicium cristallin. Aucun épaulement n'est observé autour de 480 cm^{-1} qui pourrait être associé au silicium amorphe. Ceci confirme l'absence de Si amorphe dans le

matériau de départ. Aucun signal Raman n'a été détecté lors de la mesure effectuée sur la poudre broyée (non-montré). Cette absence de signal Raman peut être causée par la fluorescence du matériau qui se superpose au signal Raman. Cette fluorescence peut être due à des impuretés présentes dans la poudre ou aux propriétés intrinsèques du matériau. La présence d'une surface rugueuse résultant du broyage peut aussi perturber la diffusion des photons Raman et par conséquent entrainer une diminution du signal observé [11].

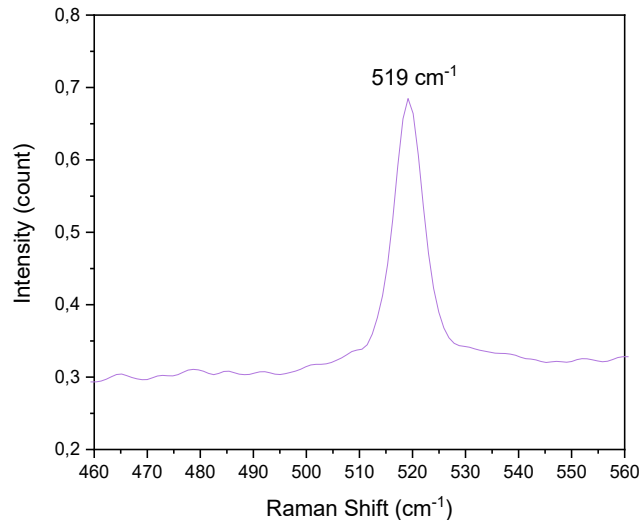


Figure III.6: Spectre Raman de la poudre de scorie de Si avant broyage.

III.1.1.2.3/ Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Pour aller plus loin dans l'analyse de la microstructure, une analyse par MET a été réalisée sur les particules de scories de silicium broyées 20 h. Les **Figures III.7a et III.7b** montrent respectivement une image MET d'une zone de SiC et d'une zone de Si, avec le cliché de diffraction associé en haut à droite. Ces analyses MET des zones SiC et Si montrent qu'il existe des domaines cristallisés de taille nanométrique dans chacune des deux zones. Le cliché de diffraction révèle la présence de silicium et de carbure de silicium cristallisant tous les deux dans une maille cubique à faces centrées. La DRX a révélé plus haut que la diffraction du SiC se fait aussi dans une maille hexagonale mais cette phase n'est pas clairement identifiée par MET.

La **Figure III.7c** montre une image MET-ADF (ADF pour Annular Dark Field, *i.e.* détection en champ sombre annulaire). Cette image est le résultat de la fusion de 4 images de la même zone utilisant une sélection de différentes ondes diffractées. Il y a 4 couleurs différentes sur l'image compilée correspondantes chacune à une onde diffractée. La présence de zones brillantes sur

l'image met en évidence la présence de nano-zones diffractantes de taille variable réparties aléatoirement. Cela confirme que des domaines nanocristallisés de Si et de SiC existent dans la poudre broyée. Cela montre aussi qu'après broyage, des nano-domaines cristallins de Si sont encore présents, ce qui signifie que le silicium préserve une certaine cristallinité.

Sur la **Figure III.7d**, on observe une zone riche en Si en haut et une zone riche en SiC en bas de l'image. L'interface entre les deux domaines n'est pas parfaitement définie mais suffisamment pour que les deux domaines soient discernables. Cela montre que des domaines de SiC et de Si coexistent dans une même particule. La **Figure III.7e** est focalisée sur la zone SiC. Sa structure cristalline est parfaitement définie, l'orientation des plans atomiques selon la direction (111) est clairement visible et sa distance interréticulaire d_{111} est de 2,522 Å, en accord avec la valeur théorique ($d_{111} \beta\text{-SiC} = 2,516 \text{ \AA}$ [12]). La **Figure III.7f** montre une zone de Si beaucoup plus désordonnée où certains plans atomiques sont visibles mais ne sont pas aussi bien définis. Sur la **Figure III.7g**, on observe une cristallite de Si plus ordonnée ($d_{111} = 3,148 \text{ \AA}$ en accord avec la valeur théorique de 3,138 Å [12]) d'une taille d'environ 5 nm incorporée dans une matrice de Si désordonnée qui peut être assimilée à du Si amorphe.

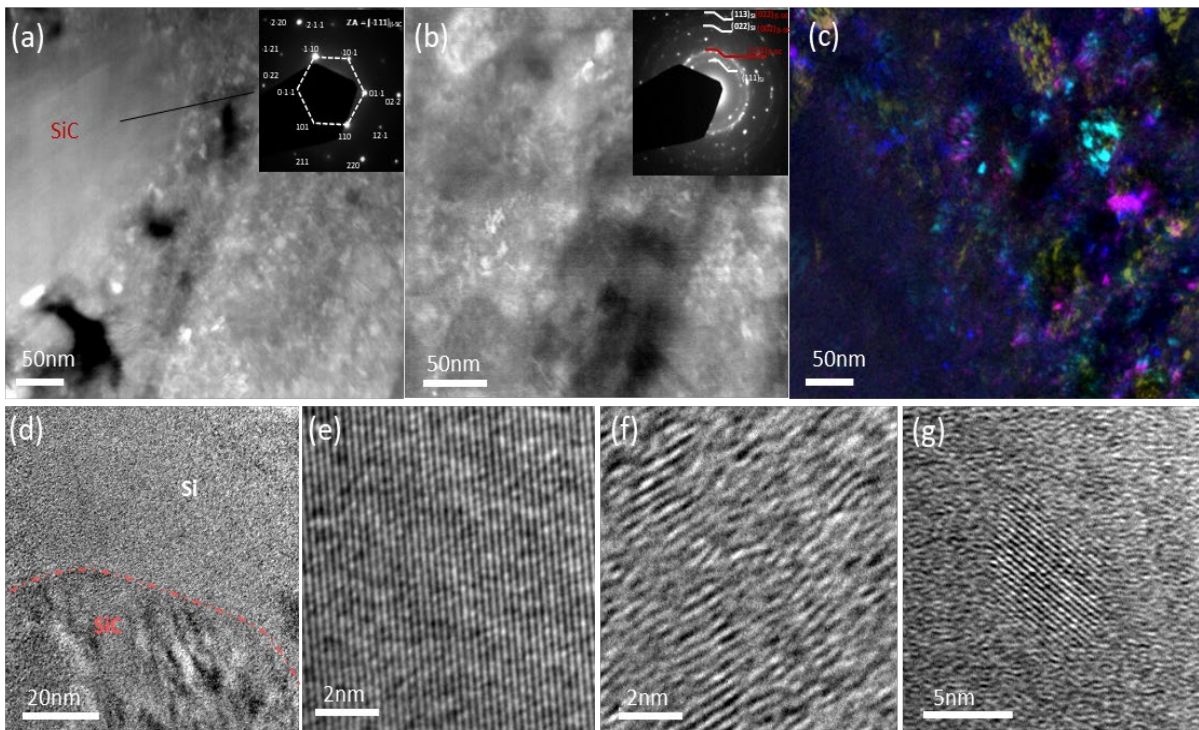


Figure III.7: Images MET d'une zone riche en SiC (a) et en Si (b) avec cliché de diffraction inclus en haut à droite. Image MET-ADF compilée de 4 images associées à différentes ondes diffractantes (c). Images MET d'une zone Si/SiC avec zoom sur les plans atomiques d'une zone riche en SiC (e) et d'une zone riche en Si (f-g).

III.1.1.3 Morphologie

III.1.1.3.1/ Analyse granulométrique

D'après l'analyse granulométrique montrée en **Figure III.8** et dont les valeurs D_{v10} , D_{v50} et D_{v90} sont rassemblées dans le **Tableau III.4**, le diamètre des particules de scories de silicium avant broyage varie entre 1 et 600 μm avec 2 populations majoritaires, centrées autour de 40 et 200 μm (courbe *a*). Après broyage (courbe *b*), la distribution de taille varie entre 0,1 et 200 μm avec encore 2 populations centrées à environ 1 et 40 μm . Une désagglomération des larges particules est observée après une étape supplémentaire de broyage utilisant un broyeur planétaire Fritsch pendant 1 h comme cela est fait pour la préparation de nos encres d'électrode (courbe *c*). Cela suggère qu'il y a une désagglomération des particules de scories de Si broyées lors de la préparation des encres. Pour casser les agglomérats résiduels, une étape supplémentaire de sonification pendant 30 min peut être effectuée ; cela permet d'obtenir une population unique bien définie (courbe *d*) centrée autour de $\sim 1 \mu\text{m}$.

Tableau III.4: D_{v10} , D_{v50} et D_{v90} extraites des analyses PSD.

	D_{v10} (μm)	D_{v50} (μm)	D_{v90} (μm)
Initial	7,8	70	295
20 h Spex	1,3	19	76
20 h Spex + 1 h Fritsch	0,4	1,3	4,7
20 h Spex + 1 h Fritsch + 30 min sonification	0,5	1,1	2,1

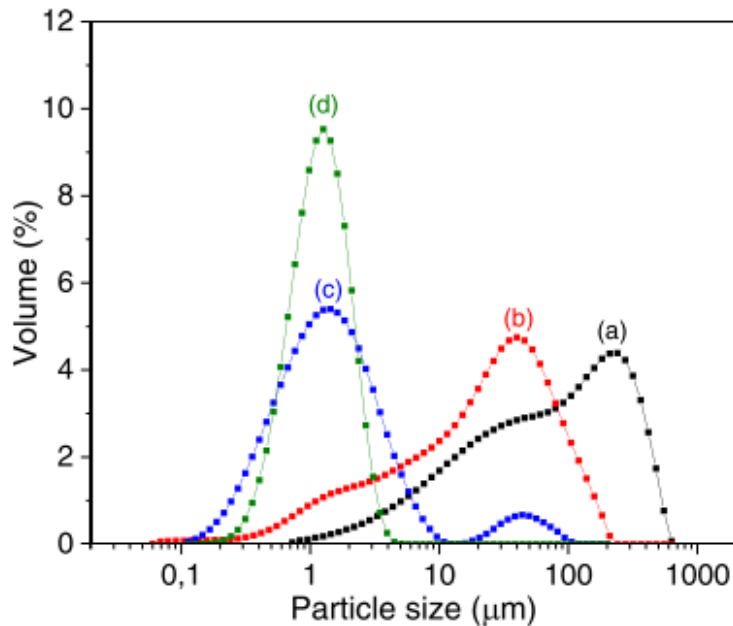


Figure III.8: Courbes de distribution du diamètre des particules de la poudre de scories de Si à l'état initial (courbe a), après broyage au Spex pendant 20 h (courbe b), après désagglomération subséquente à l'aide d'un mélangeur Fritsch pendant 1 h (courbe c), suivie d'un traitement aux ultrasons pendant 30 min (courbe d).

III.1.1.3.2/ Analyse BET

Avant broyage, la surface spécifique de la poudre de scories de silicium est de $0,54 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$. Après broyage, elle augmente à $6,95 \pm 0,09 \text{ m}^2/\text{g}$ (*i.e.* 14 fois plus grande) en accord avec la diminution de la taille des particules.

III.1.1.3.3/ Observations MEB-EDX

La **Figure III.9** montre des images MEB et des cartographies EDX pour les éléments Si (cyan) et C (rouge) de la poudre de scories de Si avant et après broyage. La poudre de scories de Si non-broyée est constituée de particules de formes et de tailles diverses. Des régions riches en Si et en C de plusieurs dizaines de micromètres sont détectées sur les images EDX, confirmant son inhomogénéité chimique liée à la présence de particules individuelles de Si, SiC et C. La poudre de scories de Si après broyage est constituée d'agglomérats polydispersés composés de particules submicrométriques plus ou moins liées entre elles (**Figure III.9b**), résultant des processus répétés de fracturation/soudure à froid survenant au cours du broyage. Ces processus mécaniques, en plus d'induire la réaction entre C et Si pour former SiC, entraînent une

augmentation significative de l'homogénéité chimique de la poudre, comme le montre les images de cartographie élémentaire du Si et du C.

Par ailleurs, 1,5 % en masse de fer a été détecté par EDX dans la poudre broyée. Cette contamination en fer provient de l'érosion des outils de broyage (creuset, billes) en acier inoxydable qui est possiblement accentuée par la très grande dureté du SiC (12 fois plus dur que l'acier inoxydable).

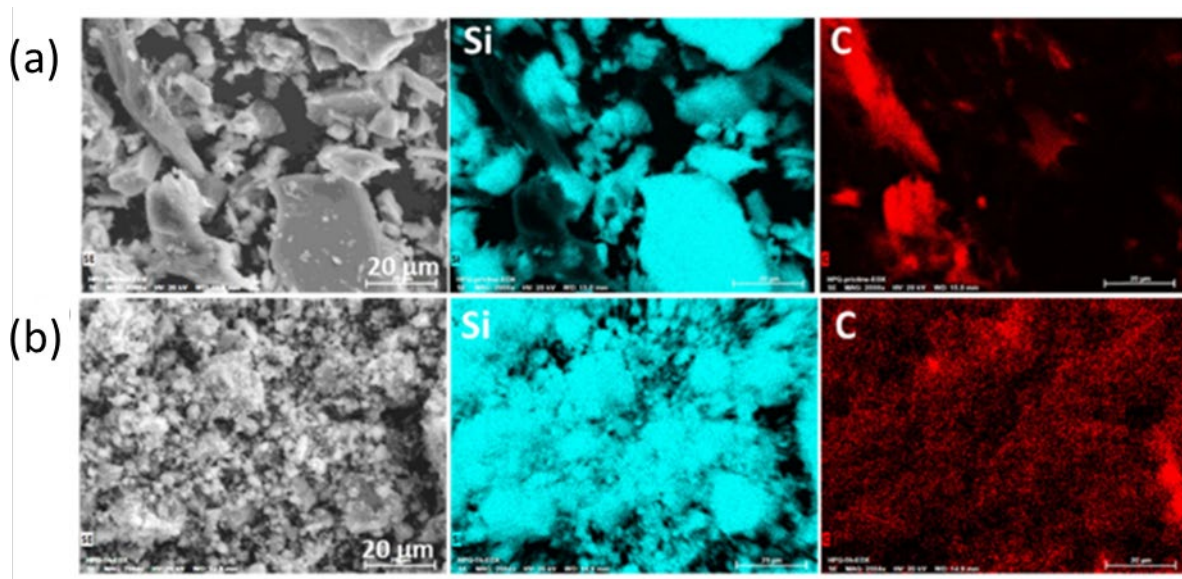


Figure III.9: Images MEB en mode électrons secondaires et cartographies EDX pour les éléments Si (cyan) et C (rouge) de la poudre de scories de silicium (a) avant broyage et (b) après 20 h de broyage.

III.1.2 Caractérisation de l'électrode avant cyclage

L'électrode est constituée de 73,1 % en masse de scorie de Si broyée 20 h (53 % Si, 44 % SiC et 3 % SiO₂), 11 % de GnP, 7,3 % de CMC, 7,6 % d'acide citrique et 1,0 % de KOH.

III.1.2.1 Densité-porosité

La densité de l'électrode est déterminée à partir de la mesure de sa masse et de son épaisseur. Ainsi, pour une électrode (excluant le collecteur de courant) ayant une masse de 2,15 mg, une épaisseur de 32,5 µm et une surface de 0,785 cm², on obtient une densité de 0,843 g/cm³ selon l'équation :

Équation III.4: Calcul de la densité expérimentale de l'électrode.

$$d_{exp} = \frac{m_{coating}}{e_{coating} \times S_{electrode}}$$

$$= \frac{2,15 \cdot 10^{-3}}{32,5 \cdot 10^{-4} \times 0,785} = 0,843$$

Sa porosité est alors estimée à partir de sa densité expérimentale et de sa densité théorique, calculée comme suit :

Équation III.5: Formule de la densité théorique de l'électrode - 1/2

$$d_{theo} = \sum_i d_i f_{v_i} \text{ selon les fractions volumiques}$$

Équation III.6: Formule de la densité théorique de l'électrode - 2/2

$$\frac{1}{d_{theo}} = \sum_i \frac{f_{m_i}}{d_i} \text{ selon les fractions massiques}$$

Équation III.7: Calcul de la densité théorique de l'électrode

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{theo}} &= \frac{f_{m_{Si}}}{d_{Si}} + \frac{f_{m_{SiO_2}}}{d_{SiO_2}} + \frac{f_{m_{SiC}}}{d_{SiC}} + \frac{f_{m_{GNP}}}{d_{GNP}} + \frac{f_{m_{CMC}}}{d_{CMC}} + \frac{f_{m_{AC}}}{d_{AC}} + \frac{f_{m_{KOH}}}{d_{KOH}} \\ &= \frac{0,387}{2,33} + \frac{0,022}{2,65} + \frac{0,322}{3,21} + \frac{0,110}{2,26} + \frac{0,073}{1,55} + \frac{0,076}{1,66} + \frac{0,010}{2,04} = 0,4212 \end{aligned}$$

Donc :

$$d_{theo} = \frac{1}{0,4212} = 2,374$$

Ainsi avec les valeurs obtenues, on peut calculer la porosité :

Équation III.8: Calcul de la porosité

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 - \frac{d_{experimental}}{d_{theorique}} \\ \varepsilon &= 1 - \frac{0,843}{2,374} = 64 \% \end{aligned}$$

III.1.2.2 Observations BIB-SEM/EDX

Les **Figures III.10 et III.11** montrent des coupes transversales de l'électrode obtenue par BIB-SEM (en mode BSE). Le polissage ionique permet d'observer les éléments présents dans l'électrode avec une excellente résolution. Les particules de scories de silicium constituées de Si (gris clair) et de SiC (gris plus foncé) sont de forme très irrégulière et ont une taille entre 0,2 et 5 μm . L'additif conducteur constitué d'empilements de feuillets de graphène ($\sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$ de longueur et $\sim 0,1\text{-}1 \mu\text{m}$ d'épaisseur) est aussi clairement identifiable. Le liant CMC faisant la liaison entre les particules de scories de Si peut lui aussi être observé grâce à la haute résolution des images

à fort grossissement (**Fig. III.10d**). La **Figure III.11** montre que l'additif conducteur et le liant sont dispersés de manière homogène dans l'électrode.

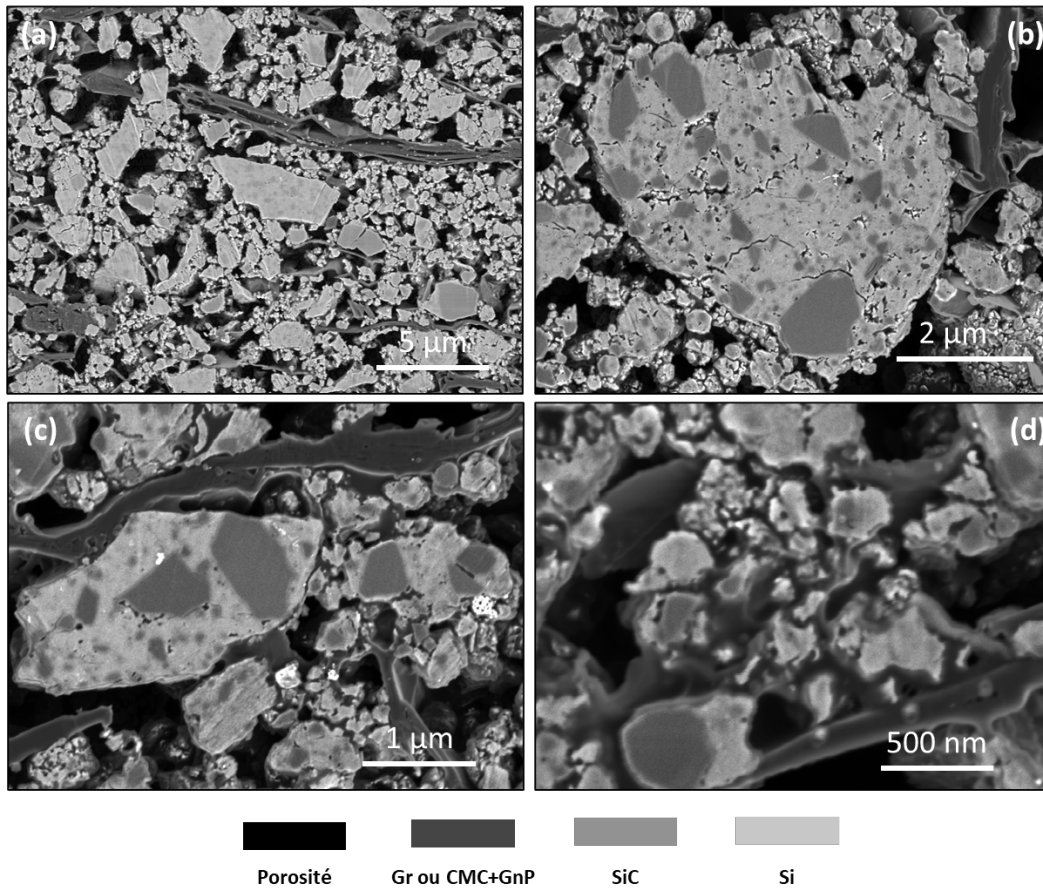


Figure III.10: Images BIB-SEM (mode BSE) transversales de l'électrode à différents grossissements.

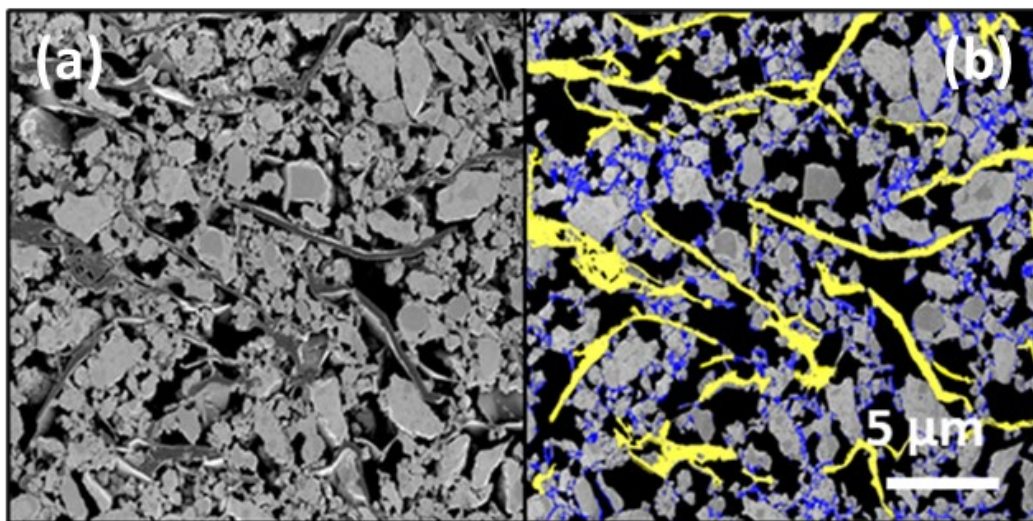


Figure III.11: (a) Image BIB-SEM (mode BSE) en coupe transversale de l'électrode et (b) Segmentation de l'image avec les feuillets de graphène GnP en jaune et le liant CMC en bleu.

Comme le montrent également les images BIB-SEM et cartographies EDX montrées en **Figure III.12**, la grande majorité des particules de scories de silicium broyées 20 h sont constituées d'un mélange de Si et SiC, où les inclusions de SiC d'une taille variant entre quelques dizaines de nm à $\sim 1 \mu\text{m}$ sont incorporées dans une matrice de Si. Ce type de morphologie peut s'expliquer par la grande dureté des particules de SiC (dureté de 9,5 dans l'échelle de Mohs) qui doit favoriser leur incorporation dans les particules de Si plus molles (dureté de 7 dans l'échelle de Mohs) lors du broyage. À noter que ces inclusions de SiC proviennent principalement des particules de SiC initialement présentes dans les scories de Si et que le SiC formé durant le broyage (par réaction entre le Si et C, voir section 1.1.2 de ce chapitre) a probablement une taille nanométrique qui le rend plus difficilement détectable par BIB-SEM.

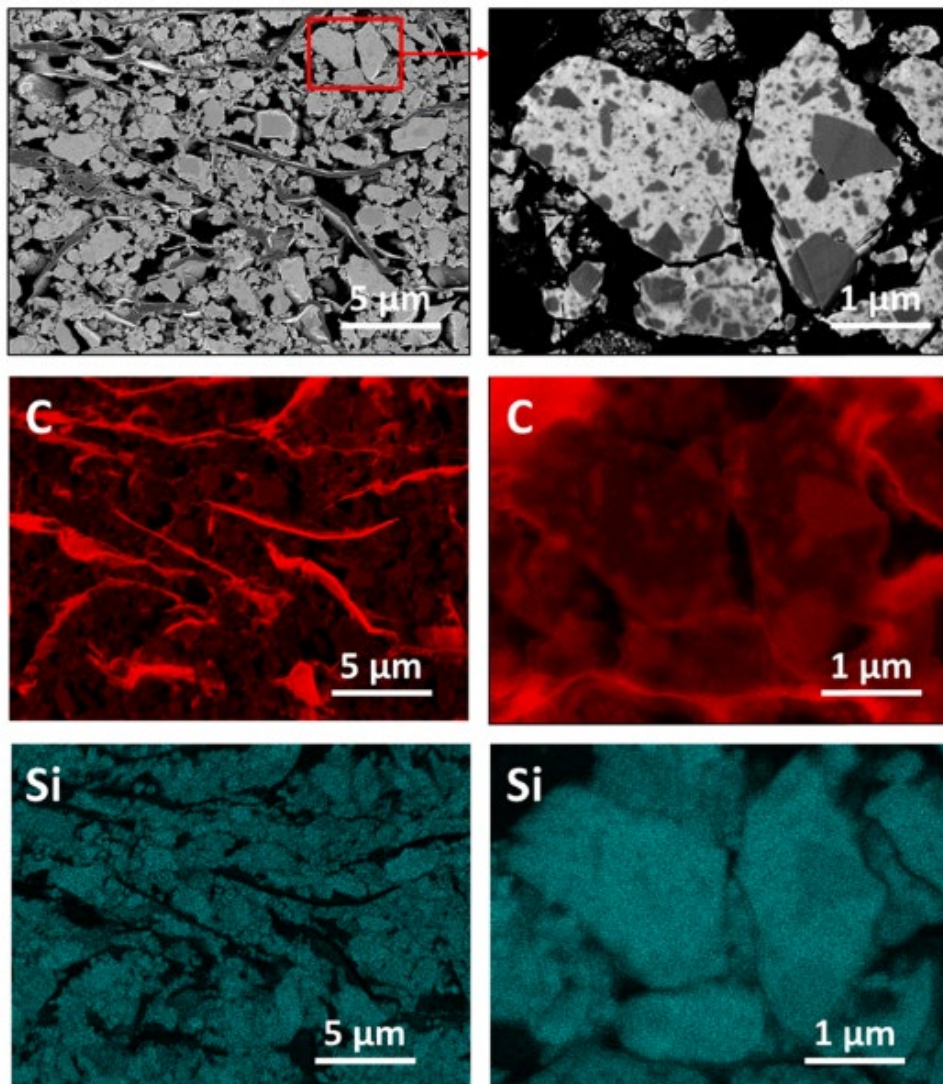


Figure III.12: Images BIB-SEM (mode BSE) et cartographie EDX correspondantes pour les éléments C (rouge) et Si (cyan) de l'électrode. Des images, à plus fort grossissement, centrées sur quelques particules de scories de Si sont montrées à droite.

Les inclusions de SiC sont aussi clairement visibles sur la **Figure III.13a** qui est focalisée sur une particule de scorie de Si d'environ 5 μm de diamètre. Quelques fissures sont également observées dans la particule qui témoignent de la soudure à froid imparfaite des particules au cours du broyage. La **Figure III.13b** montre la cartographie EBSD de cette même particule et permet de différencier le α -SiC (en jaune) du β -SiC (en bleu). L'EBSB révèle que les deux formes peuvent coexister dans une même inclusion de SiC.

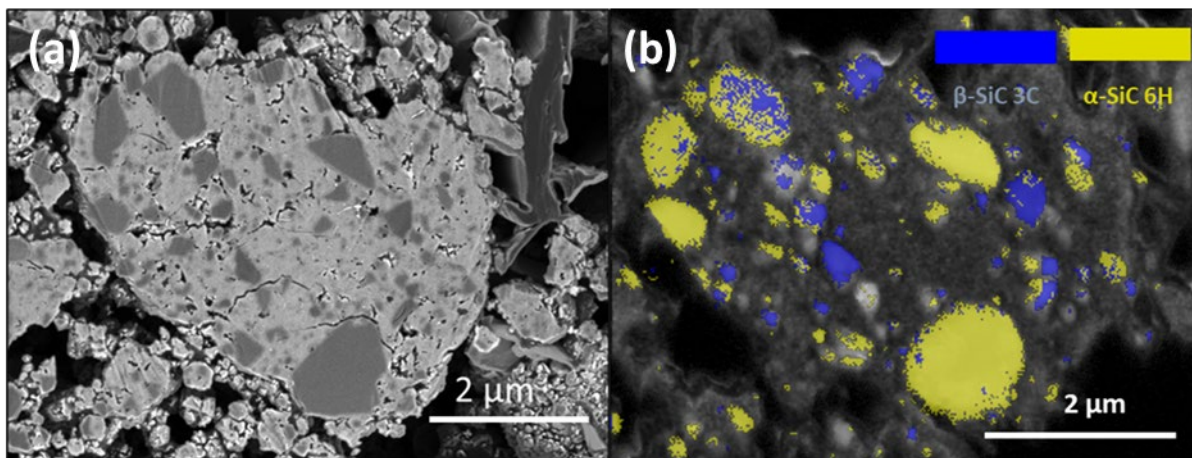


Figure III.13: (a) Image BIB-SEM (mode BSE) focalisée sur une particule de scorie de Si et (b) sa cartographie EBSD correspondante.

III.1.3 Performances électrochimiques

III.1.3.1 Courbes de cyclage

La **Figure III.14a** montre l'évolution au cours du cyclage (200 cycles) de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique de l'électrode de scorie de Si broyée 20 h (2 mg de scories de Si cm^{-2}). Sa capacité de décharge initiale est de 1703 mAh/g de scories de Si. Si on considère que le SiC n'est pas actif pour la lithiation, comme l'ont montré Timmons *et al.* [2], et connaissant la teneur en Si dans les scories de Si (53 % en masse), la capacité de décharge initiale du Si dans les scories de Si peut être estimée à 3213 mAh/g, ce qui est proche de la capacité théorique du Si (3579 mAh/g). Ceci signifie que la majorité du Si est électrochimiquement accessible/actif dans l'électrode. On notera cependant une faible efficacité coulombique au premier cycle (73,2 %). La

formation de la SEI ainsi que les déconnexions électriques résultant de l'expansion volumique/fissuration des particules de scories de Si peuvent expliquer cette irréversibilité. Après le premier cycle, la perte de capacité est beaucoup plus faible, avec une capacité de décharge passant de 1321 mAh/g au 2^e cycle à 859 mAh/g au 200^e cycle, tandis que l'efficacité coulombique passe de 94,6 % à 99,7 %. À noter que la chute de capacité observée entre le 5^e et 6^e cycle est due au changement de régime du cyclage (passant de 180 mA/g de scories de Si pour les 5 premiers cycles à 400 mA/g pour les cycles suivants).

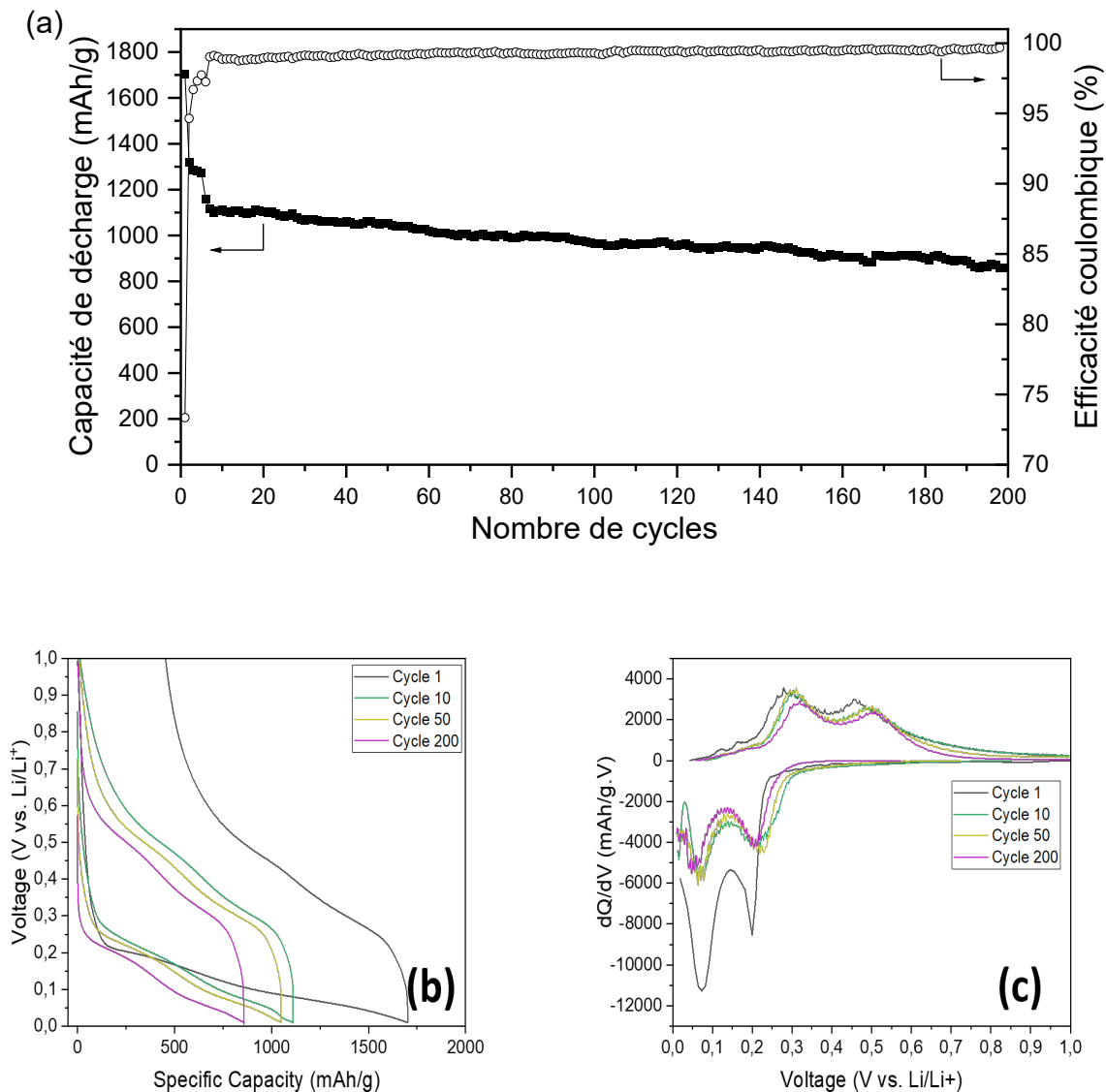


Figure III.14: (a) Évolution de la capacité spécifique de décharge et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles; (b) Courbes de potentiel de décharge-charge et (c) Courbes dQ/dV correspondantes aux 1^{er}, 10^{ème}, 50^{ème} et 200^{ème} cycles d'une électrode de scorie de Si broyée 20 h (2 mg de scories de Si /cm²).

La **Figure III.14b** montre les courbes de potentiel de décharge/charge ainsi que les courbes différentielles dQ/dV correspondantes (**Fig. III.14c**) aux cycles 1, 10, 50 et 200. Ces courbes sont caractéristiques de la lithiation/délithiation du silicium avec la présence de deux pics cathodiques en décharge (lithiation) et de deux pics anodiques en charge (délithiation). Cependant, contrairement à ce qui est habituellement observé avec les électrodes à base de Si **[13]**, il n'y a pas de pic anodique intense et étroit à environ 0,45 V, caractéristique de la délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, ce qui suggère que sa formation est ici empêchée. Cela peut être bénéfique pour la tenue au cyclage de l'électrode car la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ est connue pour avoir un effet néfaste en accentuant la fracturation des particules due aux importantes contraintes mécaniques associées à la transition de phase abrupte $a\text{-Li}_x\text{Si}/c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. **[14,15]**. Différentes hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'absence de formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ dans l'électrode de scories de Si :

(i) La présence de SiC non-conducteur dans l'électrode peut augmenter sa résistance de polarisation. Par conséquent, la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ qui a lieu usuellement vers 50 mV vs Li/Li⁺ pourrait avoir lieu à un potentiel inférieur à la limite de potentiel de la décharge (5 mV) du fait d'une résistance de polarisation élevée **[16]**. On doit cependant noter que même avec une densité de courant de décharge aussi faible que 18 mA/g de scories de Si (ce qui équivaut à un régime de C/100 basé sur la quantité de Si dans l'électrode), la formation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'a pas été observée à partir des courbes différentielles dQ/dV (voir courbe bleue, **Fig. III.15**). En fait, il est nécessaire de maintenir le potentiel de fin de décharge à 5 mV pendant 24 h pour commencer à voir apparaître la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ (voir courbe rouge **Fig. III.15**).

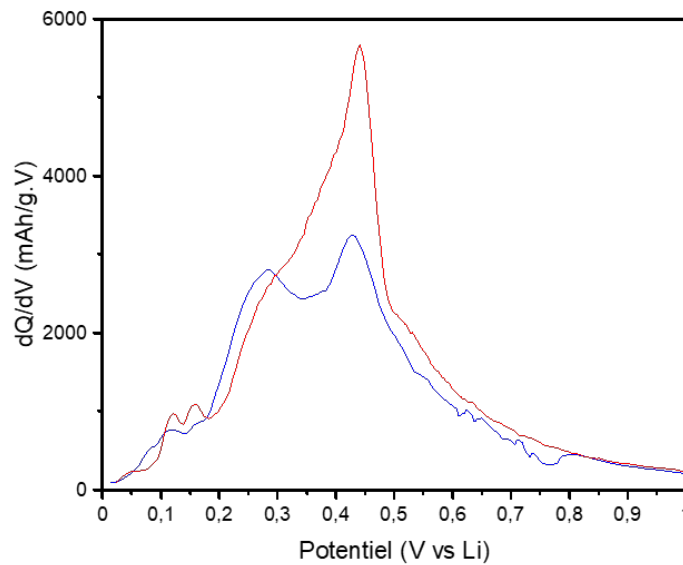


Figure III.15: Courbes dQ/dV focalisée sur la délithiation (charge) d'une électrode (2 mg de scories de Si / cm^2) cyclée à une densité de courant de 18 mA/g (courbe bleue) et suite à un potentiel de décharge maintenu à 5 mV pendant 24 h (courbe rouge).

(ii) Le taux d'amorphisation élevée (74 %) de la phase Si est susceptible de favoriser une lithiation plus progressive et homogène du silicium conduisant à la formation de la phase amorphe $a\text{-Li}_x\text{Si}$ ($x \sim 3,75$) au lieu de la phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ habituelle [17]. On notera qu'avec du silicium broyé 20 h, malgré un taux d'amorphisation de 55 %, on observe clairement la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ lors de son cyclage (voir pic intense à 0,45 V sur la **Figure III.16**). Ceci indique que le SiC joue un rôle essentiel dans l'absence de formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$.

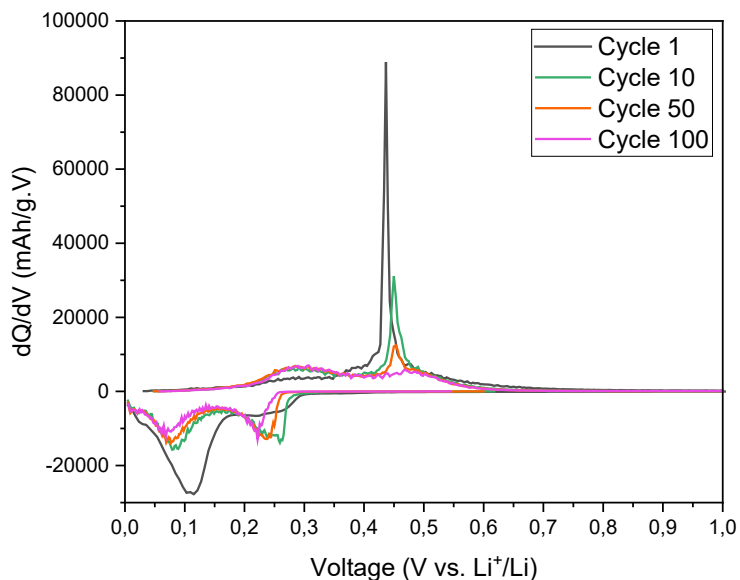


Figure III.16: Courbes dQ/dV d'une électrode de Si broyé 20 h (2 mg de Si /cm²) cyclée à une densité de courant de 400 mA/g de Si.

(iii) Il a été démontré que les contraintes induites par une phase inactive dans des composite de Si tels que des composites Si-TiN obtenus par broyage réactif sous N₂ [15] peuvent induire un déplacement suffisamment négatif du potentiel de lithiation du silicium pour empêcher la formation de la phase c-Li₁₅Si₄. Cependant, pour ce faire, la phase inactive doit être distribuée de manière homogène et à l'échelle nanométrique dans la phase active de Si. Dans le cas présent, le SiC est principalement présent sous forme d'inclusions micrométriques (voir images BIB-SEM en **Figure III.10a-d**). Cependant, des nanodomains de SiC ont également été observés par MET (**Fig. III.7**). Ces derniers sont probablement formés préférentiellement par broyage réactif entre Si et C. L'impact de ces nanodomains de SiC produits par broyage réactif sera étudié plus en détail dans la partie 3 de ce chapitre.

III.1.3.2 Capacité irréversible

La **Figure III.17** montre la capacité irréversible par cycle (a) et cumulée cycle après cycle (b) de l'électrode en fonction du nombre de cycles. Cette capacité irréversible correspond à la différence entre la capacité de décharge et de charge. La capacité irréversible au 1^{er} cycle est de 454 mAh/g. Aux cycles suivants, la capacité irréversible par cycle est beaucoup plus faible et diminue

progressivement avec le nombre de cycle (de 70 mAh/g au 2^e cycle à 3 mAh/g au 200^e cycle) pour atteindre une valeur cumulée de 1983 mAh/g au 200^e cycle. Cette importante capacité irréversible au 1^{er} cycle peut s'expliquer principalement par la création de la couche de SEI à la surface des particules de Si/SiC. La déconnexion des particules peut aussi participer à la capacité irréversible.

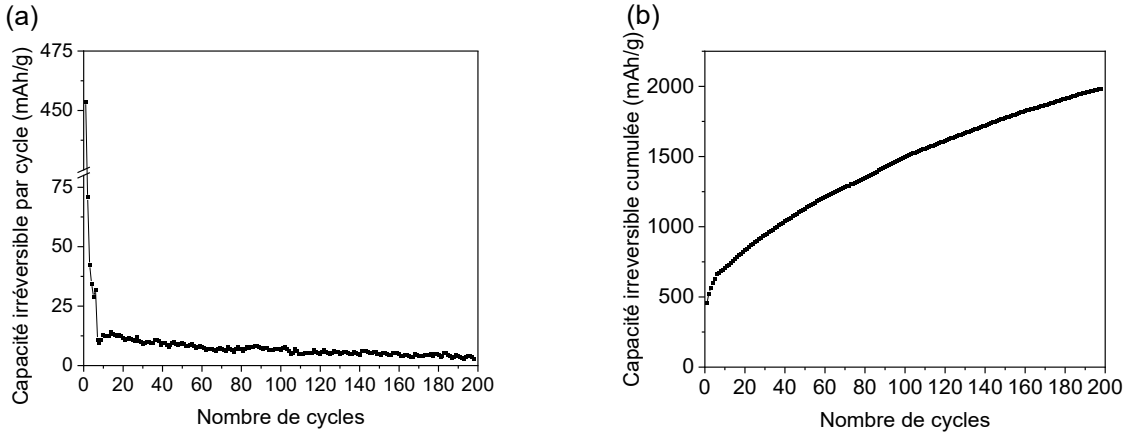


Figure III.17: Capacité irréversible (a) par cycle et (b) cumulée en fonction du nombre de cycles d'une électrode de scorie de Si broyé 20 h (2 mg de scories de Si /cm²).

Pour évaluer plus précisément ces deux composantes (i.e. SEI et déconnexions) sur la capacité irréversible, nous avons utilisé les mêmes formules que dans les travaux de M. Gauthier *et al.* [1]. Ce calcul considère que la SEI se forme/reforme principalement pendant la décharge (lithiation) [18]. Quant aux déconnexions, il est assumé qu'elles ont lieu majoritairement lors de la contraction volumique des particules de Si, i.e. durant la charge (délithiation) [19,20].

À partir de ces deux postulats, la capacité irréversible relative (CIR) associée à la SEI et aux déconnexions peuvent être calculée selon les formules :

Équation III.9: Formule de la capacité irréversible relative (CIR) associée à la SEI

$$CIR_{SEI} = \frac{C_{Dn+1} - C_{Cn}}{C_{Cn+1}}$$

Équation III.10: Formule de la capacité irréversible relative (CIR) associée aux déconnexions

$$CIR_{Déconnexion} = \frac{C_{Cn} - C_{Cn+1}}{C_{Cn+1}}$$

avec C_{Cn} la capacité de charge au cycle n, C_{Cn+1} la capacité de charge au cycle n+1 et C_{Dn+1} la capacité de décharge au cycle n+1. Ces deux composantes $CIR_{Déconnexions}$ et CIR_{SEI} sont normalisées par la capacité délivrée, de manière à s'affranchir de la capacité propre à l'électrode.

La **Figure III.18** montre l'évolution des deux composantes $CIR_{\text{Déconnexions}}$ et CIR_{SEI} cumulées en fonction du nombre de cycles. Du 1^{er} cycle au 200^{ème} cycle, la composante CIR_{SEI} est majoritairement responsable de l'irréversibilité. Ainsi, après 200 cycles, 80 % de l'irréversibilité est associée à la formation de la SEI et 20 % aux déconnexions. Ces mêmes calculs réalisés avec une électrode de Si montrent une tendance inverse avec une irréversibilité majoritairement associée aux déconnexions [1]. Cela suggère que le carbure de silicium a un effet bénéfique sur la tenue mécanique de l'électrode.

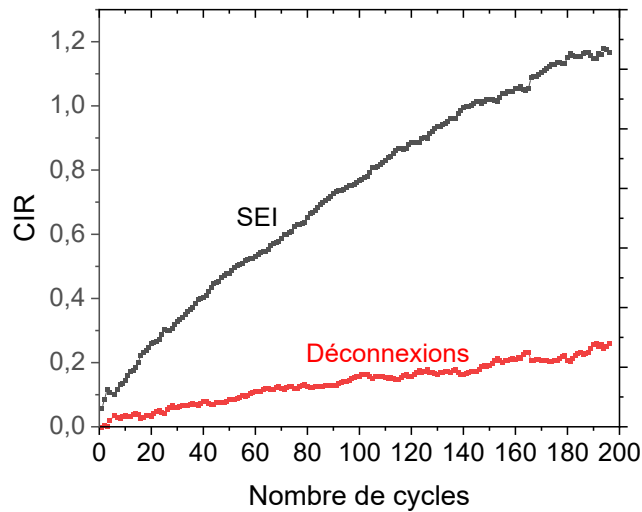


Figure III.18: Évolution des capacités irréversibles relatives associées à la SEI (CIR_{SEI}) et aux déconnexions ($CIR_{\text{Déconnexions}}$) en fonction du nombre de cycles.

III.1.3.3 Impact de la densité de courant

La **Figure III.19** montre l'évolution de la capacité de décharge de l'électrode en fonction de la densité de courant de charge et de décharge, allant de 0,18 à 7,2 A/g de scories de Si. L'électrode conserve une capacité de décharge ≥ 1100 mAh/g à une densité de courant $\leq 0,9$ A/g (ce qui équivaut à un régime $\leq C/2$ basé sur la quantité de Si dans la poudre broyée). De plus, l'électrode est toujours capable de générer de la capacité (~ 250 mAh/g) à une densité de courant aussi élevée que 7,2 A/g (ce qui équivaut à un régime de $\sim 4C$ basé sur la quantité de Si dans la poudre broyée). Ceci confirme sa très bonne performance à haut régime malgré la présence d'un matériau SiC non conducteur dans l'électrode.

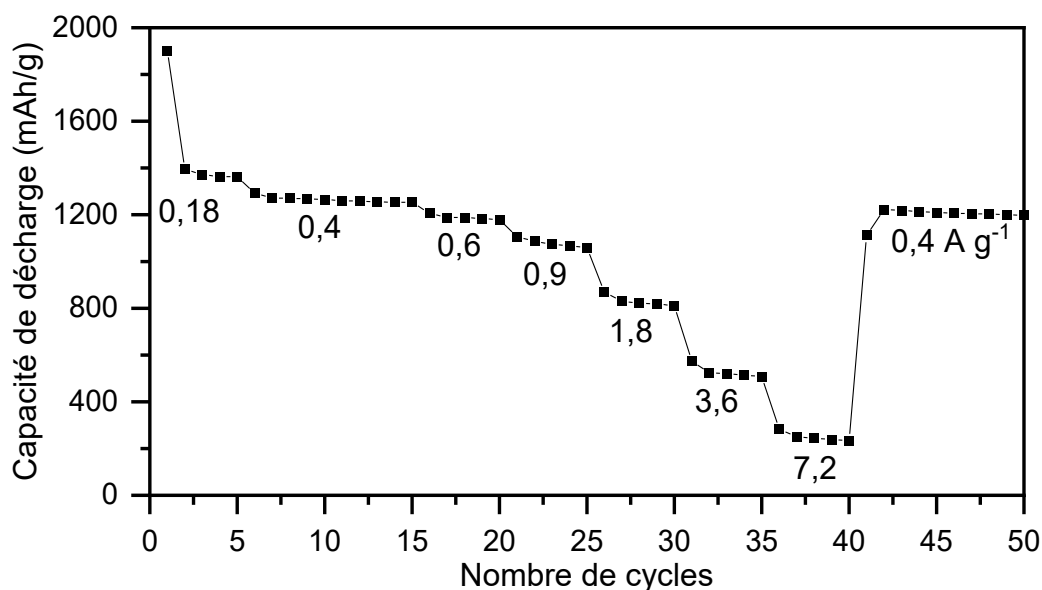


Figure III.19: Évolution de la capacité de décharge de l'électrode (masse surfacique de 1 mg de scories de Si/cm²) en fonction de la densité de courant de charge/décharge allant de 0,18 à 7,2 A/g de scories de Si broyée.

III.1.3.4 Impact de la masse surfacique

La **Figure III.20** compare les performances au cyclage de l'électrode en fonction de sa masse surfacique (de 1 à 5 mg de scories de Si /cm²). Comme attendu, on observe une diminution de la tenue au cyclage avec l'augmentation de la masse surfacique de l'électrode. En effet, une augmentation de la masse de l'électrode (donc de l'épaisseur de l'enduction) signifie une augmentation des contraintes mécaniques associées à l'expansion volumique du Si dans l'enduction et à l'interface avec le collecteur de courant [21,22]. Ceci est susceptible d'accentuer la dégradation mécanique (fissuration et délamination) de l'électrode, résultant en une déconnexion électrique plus importante de la matière active lors du cyclage. En outre, une augmentation de l'épaisseur (masse) de l'électrode peut diminuer la cohésion/adhésion de l'électrode en raison de la migration du liant à la surface de l'électrode pendant l'étape de séchage [22]. Cependant, on peut noter que l'électrode conserve une capacité quasi stable au cours du cyclage pour une masse surfacique aussi élevée que 3 mg/cm², ce qui correspond à une capacité surfacique de 3,2 mAh/cm² après 100 cycles à une densité de courant de 1,2 mA/cm².

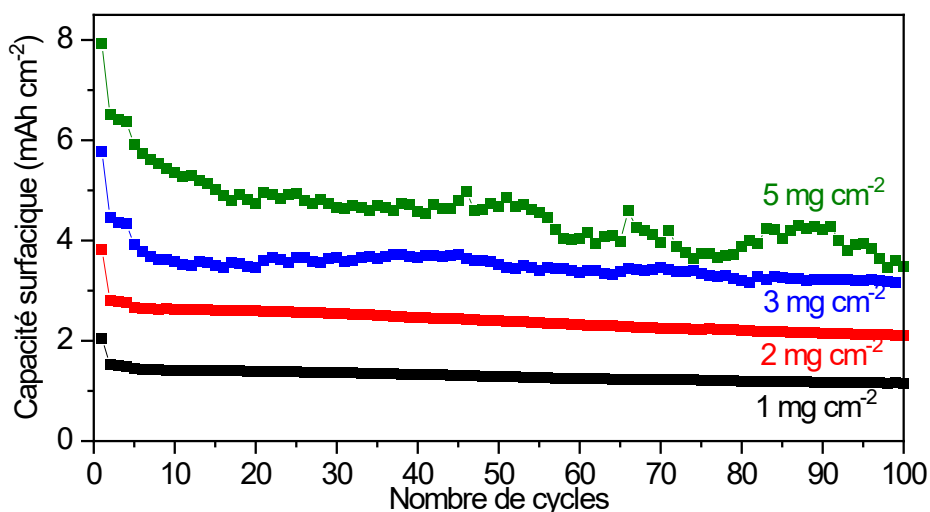


Figure III.20: Évolution de la capacité surfacique de décharge en fonction du nombre de cycles pour différentes masses surfaciques d'électrode (de 1 à 5 mg de scories de Si /cm²).

III.1.3.5 Impact du calandrage et de la maturation

La **Figure III.21** compare la rétention de capacité d'une électrode non-calandree (courbe bleue), calandree (courbe verte) et calandree-maturée (courbe noire). L'épaisseur de l'enduction de l'électrode est de 28 μm avant calandrage contre 17 μm après calandrage, ce qui correspond à une diminution de sa porosité de 59 à 32 %. On peut ainsi observer que le calandrage n'a pas d'impact négatif sur la tenue au cyclage de l'électrode. Ce résultat est remarquable considérant que la plupart des études publiées sur l'effet du calandrage sur des électrodes à base de Si ont rapporté une diminution significative de leurs performances électrochimiques [16,23-27]. Ceci a été principalement attribué à la fracturation des particules et à la rupture des liaisons avec le liant lors du calandrage, diminuant ainsi la résistance mécanique de l'électrode. La diminution de la porosité de l'électrode avec le calandrage peut également accentuer le déplacement des particules de Si associé à leur variation de volume pendant le cyclage, ce qui amplifie la dégradation de l'architecture de l'électrode. Il semblerait donc que la présence du SiC dans nos électrodes renforce leur résistance mécanique et de fait, limite ces phénomènes délétères associés au calandrage.

Par ailleurs, la maturation de l'électrode après son calandrage (courbe noire) améliore notablement sa tenue au cyclage. La maturation consiste à stocker l'électrode pendant 2-3 jours sous atmosphère humide (H.R. de 80 %) avant leur séchage. Ce procédé a été antérieurement

développé par notre équipe sur des électrodes à base de silicium [28-30]. Il a été démontré que durant cette étape de maturation, il y a formation d'ions Cu^{2+} résultant de la corrosion du collecteur de courant. Ces ions Cu^{2+} se lient aux fonctions carboxylates de la CMC, conduisant à la réticulation du réseau polymérique de la CMC. Ceci a pour effet d'améliorer notablement les forces de cohésion et d'adhésion de l'électrode et de fait sa tenue au cyclage [18-20].

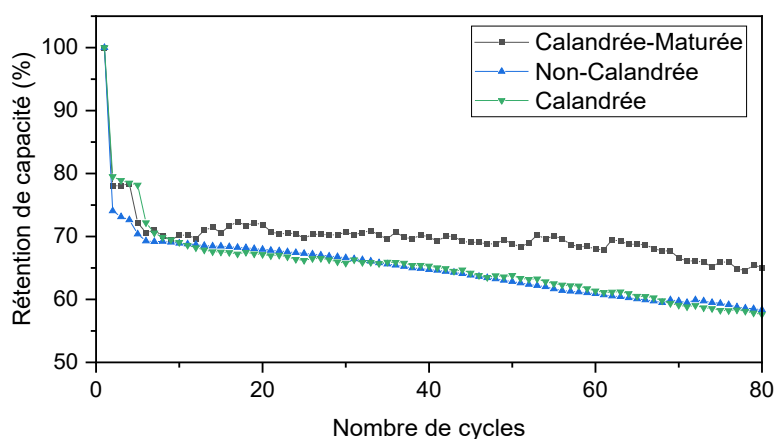


Figure III.21: Comparaison de la rétention de capacité d'une électrode (2 mg de scories de Si /cm²) non-calandree, calandree et calandree-maturée.

III.1.3.6 Cyclage en cellule complète

La Fig. III.22a-b montre l'évolution des courbes de voltage durant le cyclage d'une demi-cellule constituée d'une électrode négative de scories de Si calandree-maturée (2,54 mg de scorie de Si/cm²) (Fig.III.22a) et d'une électrode positive NCA (3,5 mAh/cm²) (Fig.III.22b), toutes les deux face à une contre electrode de lithium. La Figure III.22c-d montre l'évolution des courbes de voltage, de la capacité surfacique et de l'efficacite coulombique durant le cyclage d'une cellule constituée d'une électrode négative de scories de Si calandree-maturée (2,54 mg de scorie de Si/cm²) et d'une électrode positive NCA de 3,5 mAh/cm² (donnée du fournisseur) avec un ratio n/p de 1,1. Le cyclage a été effectué entre 2,7 et 4,2 V à une densité de courant de 0,185 mA/cm² (soit un régime d'environ C/20) pour les 5 premiers cycles et 0,413 mA/cm² (soit un régime d'environ C/9) pour les cycles suivants. Le ratio n/p de 1,1 a été déterminé sur la base de leur capacité surfacique respective mesurée au 2^e cycle en demi-cellule (Fig. III.22a-b) soit 3,5 mAh/cm² (165 mAh/g_{NCA}) pour l'électrode positive et 3,67 mAh/cm² (1505 mAh/g_{scorie Si}) pour l'électrode négative. Pour ce cyclage en cellule complète, la masse surfacique de l'électrode négative choisie est de 2,54 mg de scorie de Si /cm² afin d'obtenir le ratio n/p désiré.

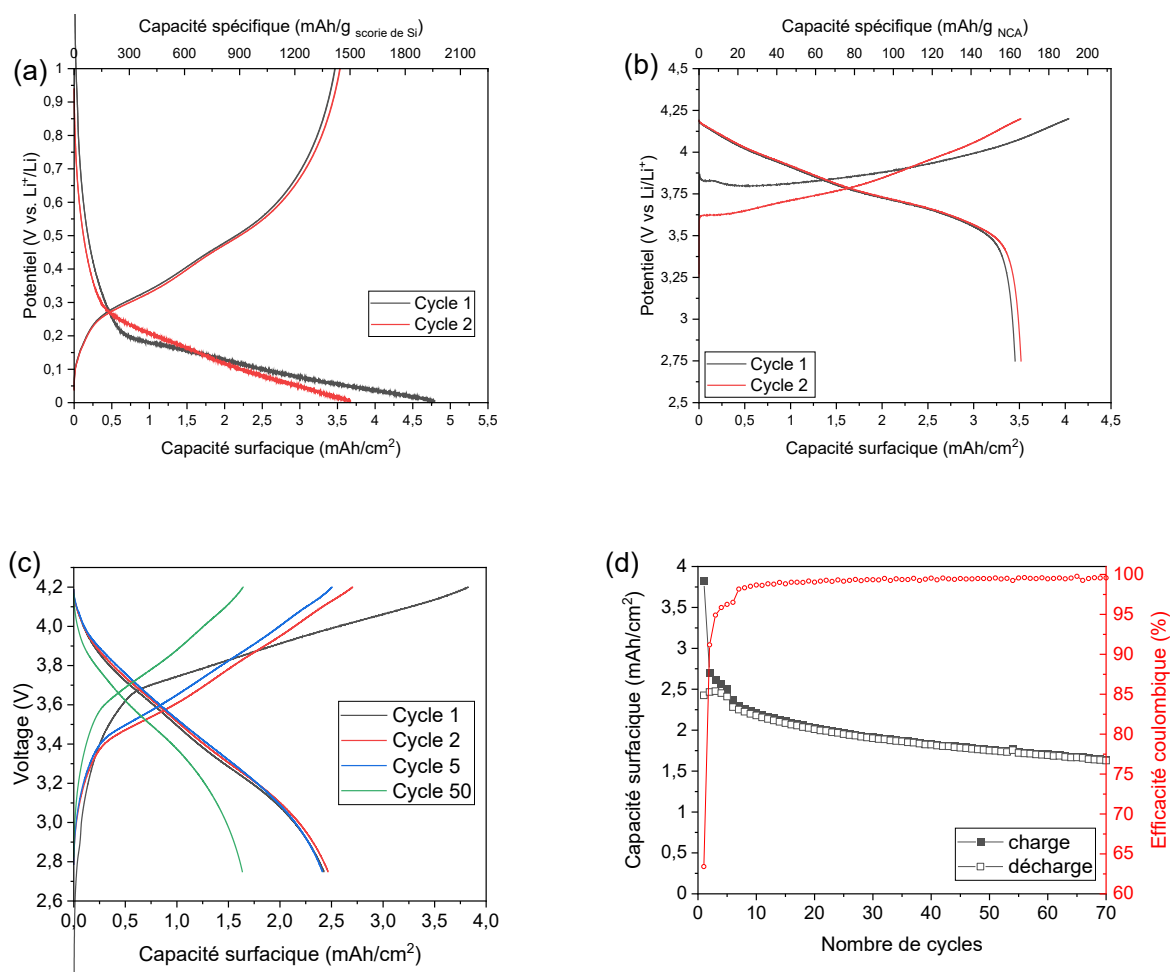


Figure III.22: (a) Courbes de charge/décharge (cycles 1 et 2) en demi-cellule de l'électrode de scories de Si calandree-maturée (2,44 mg scorie de Si /cm²); (b) Courbes de charge/décharge (cycles 1 et 2) en demi-cellule de l'électrode NCA d'une capacité nominale de 3,5 mAh/cm²; (c) courbes de charge/décharge (cycles 1, 2, 5 et 50) d'une cellule complète constituée d'une électrode négative de scorie de Si calandree-maturée et d'une électrode positive NCA avec un ratio n/p de 1,1; (d) Évolution avec le cyclage de la capacité surfacique et de l'efficacité coulombique de la cellule complète.

La capacité de charge et de décharge atteinte au 1^{er} cycle est respectivement de 3,8 et 2,4 mAh/cm² soit une efficacité coulombique de seulement 63 %. Cette faible efficacité coulombique est principalement due à l'électrode négative dont l'efficacité coulombique initiale mesurée en demi-cellule (**Fig. III.22a**) est de 76,4 % induisant une perte de 1,1 mAh/cm² (550 mAh/g de scorie de Si) versus 85,4 % correspondant à une perte de 0,6 mAh/cm² (27 mAh/g de NCA) pour l'électrode positive (**Fig. III.22b**). Après 70 cycles, la capacité surfacique de la cellule est de 1,6 mAh/cm², son efficacité coulombique est de ~99,5 % et sa perte de capacité se stabilise autour de 0,4 % par cycle. Ces performances sont prometteuses mais restent insuffisantes pour une

application commerciale. En particulier, son efficacité coulombique au 1^{er} cycle doit être notablement augmentée. À noter que le ratio n/p [31], la fenêtre de potentiel de charge/décharge [32], la composition de la cathode [33] ou encore la pré lithiation de l'anode [34] peuvent aussi avoir un impact notable sur les performances de la cellule et devront être optimisés.

III.1.4 Évolution microstructurale et morphologique de l'électrode au cours du cyclage

III.1.4.1 Analyse WAXS

Afin d'étudier l'évolution de la microstructure de l'électrode de scorie de Si au cours du cyclage, des mesures WAXS ont été effectuées avant cyclage et après 1, 10 et 50 cycles (**Fig. III.23a-b**). Avant cyclage, les pics associés aux phases Si et SiC sont clairement visibles. On peut également observer la présence du pic de carbone (002) à 3,35 Å associé aux nanoplaquettes de graphène utilisées comme additif conducteur. Après le 1^{er} cycle, les pics de la phase de c-Si ont totalement disparu, confirmant son amorphisation complète. Des produits issus de la SEI peuvent être identifiés dès le premier cycle, principalement la phase Li₂CO₃. Son intensité augmente légèrement avec le nombre de cycles du fait de la croissance de la SEI. Aucun changement significatif n'est observé au niveau des pics de la phase SiC, ce qui signifie qu'elle conserve sa structure initiale tout au long du cyclage.

Pour comparaison, des analyses WAXS ont également été réalisées sur une électrode à base de Si, *i.e.* sans SiC, avant cyclage et après 10 et 50 cycles (**Fig. III.23c**). De la même manière que pour l'électrode de scories de Si, les pics de la phase c-Si disparaissent totalement avec le cyclage alors que des pics de la phase Li₂CO₃ associées à la SEI apparaissent. Cependant, on peut noter que leur intensité est plus élevée et augmente plus rapidement avec le cyclage. Ainsi, si on regarde le rapport d'intensité entre le pic C(002) de l'additif conducteur à 3,35 Å et le pic du Li₂CO₃ à 4,16 Å, on a un rapport de ~5 après 10 cycles et qui reste inchangé après 50 cycles pour l'électrode à base de scories de Si alors que pour l'électrode à base de Si, il est de 1,1 après 10 cycles et 0,6 après 50 cycles. Cela suggère que la SEI est moins épaisse et plus stable pour l'électrode à base de scories de Si.

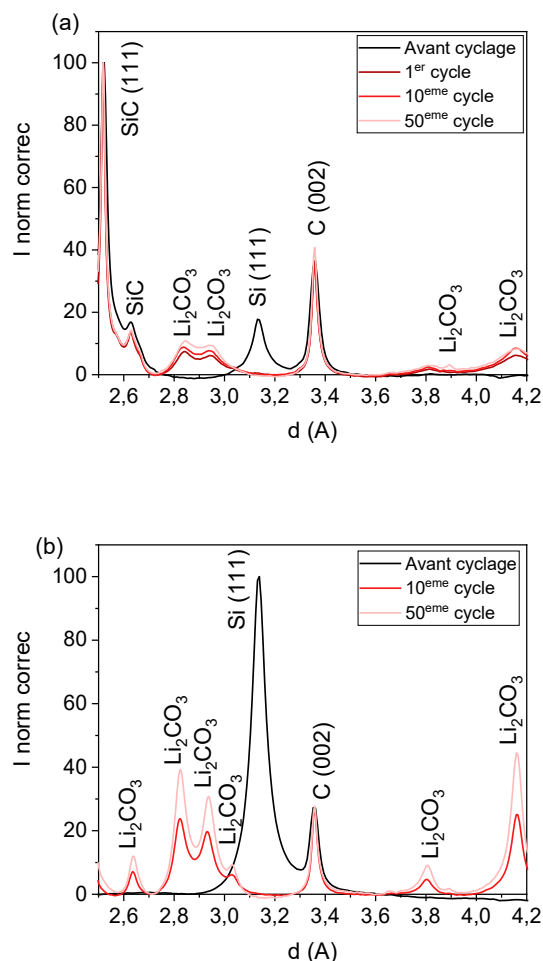


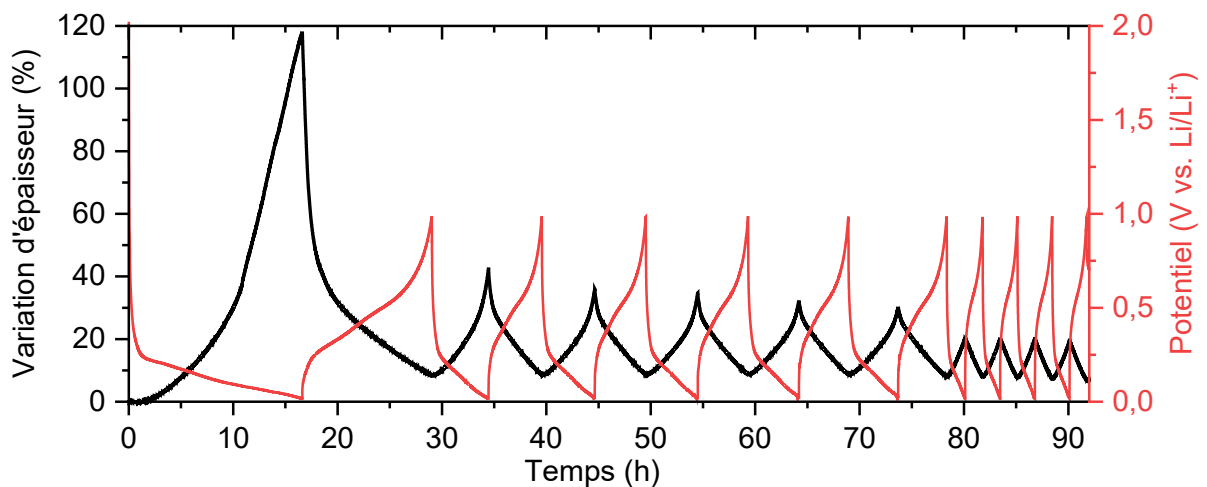
Figure III.23: Diffractogramme WAXS (a) de l'électrode de scories de Si broyée 20 h avant et après 1, 10 et 50 cycles; (b) de l'électrode de Si broyée 20 h à l'état initial et après 10 et 50 cycles.

III.1.4.2 Dilatométrie *operando*

La **Figure III.24a** présente la courbe dilatométrique d'une électrode de scorie de Si broyé 20 h ($2,16 \text{ mg/cm}^2$). Le graphique montre la variation de l'épaisseur de l'électrode (courbe noire) et de son potentiel (courbe rouge) au cours des 10 premiers cycles réalisés à une densité de courant de 90 mA/g au cycle 1, 180 mA/g aux cycles 2 à 6 et 360 mA/g aux cycles 7 à 10. Les capacités de décharge et charge correspondantes sont indiquées sur la **Figure III.24b**. Durant la première lithiation, on observe une expansion importante et non linéaire de l'épaisseur de l'électrode. Elle n'augmente pas durant les premières $\sim 1,5 \text{ h}$ de décharge (135 mAh/g), période où il y a formation de la SEI et donc absence de lithiation (expansion) du silicium. Par la suite, il y a une augmentation progressive de l'épaisseur de l'électrode qui s'accélère notablement à partir de $\sim 11 \text{ h}$ de décharge (990 mAh/g) pour atteindre un maximum de 118% à la fin de la première décharge

(1487 mAh/g). L'expansion plus rapide au-delà de 990 mAh/g de décharge peut être due au fait que l'expansion du Si n'est plus amortie par la porosité de l'électrode. Elle peut également refléter une perte de cohésion/adhésion de l'électrode associée à une rupture des liaisons avec le liant et à la fracturation des particules. Une déformation (courbure) du collecteur de courant qui est soumis à des forces compressives lors de la lithiation n'est pas non plus exclue et pourrait aussi impacter la réponse dilatométrique de l'électrode. La délithiation est accompagnée d'une contraction de l'électrode qui se déroule en deux phases, la première très prononcée, suivie d'une deuxième plus progressive jusqu'à la fin de la délithiation. À la fin de la première délithiation (1120 mAh/g), une expansion irréversible de 8 % est observée. Elle refléterait un changement irréversible dans l'architecture de l'électrode, notamment la formation de fissures. Elle peut être aussi due à une délithiation incomplète de l'électrode en raison de la rupture du réseau électronique. Notons cependant que son expansion maximale (118 %) et son expansion irréversible (8 %) au 1^{er} cycle sont largement inférieures à celles observées avec une électrode de silicium broyée 20 h dont les expansions maximales et irréversibles sont respectivement de 400 et 170 % lorsque cyclée à pleine capacité (3700 mAh/g) [22] et de 224 et 36 % lorsque la capacité est limitée à 1200 mAh/g [35] soit dans ce dernier cas une capacité surfacique similaire à notre électrode de scorie de Si (~2-3 mAh/cm²). Ceci confirme la meilleure tenue mécanique de l'électrode à base de scorie de Si et donc du rôle clé du SiC dans l'expansion/contraction de l'électrode.

(a)



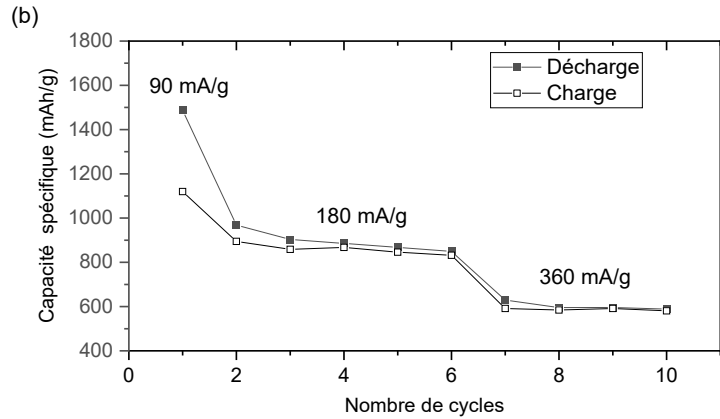


Figure III.24: (a) Courbe dilatométrique au cours des premiers 10 cycles d'une électrode de scories de Si broyée 20 h (2 mg/cm²); (b) Capacités de décharge et de charge correspondantes. La densité de courant appliquée est de 90 mA/g de scorie de Si au premier cycle, 180 mA/g pour les 5 cycles suivants puis 360 mA/g pour les 4 derniers cycles.

Au cours des cycles suivants, une expansion/contraction plus faible, réversible et linéaire est observée, confirmant que la dégradation morphologique de l'électrode se produit principalement au cours du premier cycle. Au 5^e et 10^e cycle, l'expansion/contraction réversible de l'électrode est respectivement de 25 et 13 % pour une capacité réversible de 860 et 580 mAh/g. Ces valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques de 26 et 18 % calculées selon l'équation :

Équation III.11: Formule de la variation volumique de l'électrode

$$\Delta V_{el} = f_{v_{Si}} \frac{\Delta V_{Si \max}}{Q_{\max}} Q_{el}$$

où ΔV_{el} est la variation volumique de l'électrode (%); $f_{v_{Si}}$ est la fraction volumique de Si dans l'électrode initiale (0,39 excluant la porosité), $\Delta V_{Si \max}$ est la variation volumique maximale du Si (280 % pour Li₁₅Si₄) [36], Q_{\max} est la capacité théorique maximale du Si (3579 mAh/g pour Li₁₅Si₄) et Q_{el} est la capacité expérimentale de l'électrode (860 et 580 mAh/g au 5^e et 10^e cycle). À noter que ces calculs sont basés sur l'hypothèse que l'expansion volumique du silicium n'est pas amortie par la porosité de l'électrode, c'est-à-dire que le volume des pores augmente du même facteur que le silicium. On notera par ailleurs que la perte de capacité de l'électrode est plus rapide dans une cellule dilatométrique (perte de ~60 % après 10 cycles) que dans une cellule Swagelock (perte de ~30 % après 10 cycles). La pression ~10 fois plus élevée appliquée sur l'électrode dans les cellules Swagelock (~200 kPa vs ~20 kPa dans la cellule dilatométrique) pourrait limiter sa déformation en épaisseur (en particulier la courbure du collecteur de courant) et ainsi améliorer sa tenue au cyclage.

III.1.4.3 Microscopie optique *operando*

La **Figure III.25a** (vidéo) montre l'évolution de la surface d'une électrode de scories de Si (2 mg/cm^2) enregistrée durant les 2 premiers cycles par microscopie optique *operando*. Des images extraites à différentes étapes du cyclage sont présentées sur la **Figure III.25b**. La densité du courant appliquée est de 360 mA/g de scorie de Si. Un changement de netteté des images est observé au cours du cyclage du fait de la variation d'épaisseur de l'électrode induisant une perte de focus du microscope qui doit être réajusté par l'expérimentateur. Aucune fissuration et/ou délamination de l'électrode n'est observée au cours du cyclage. Ceci diffère notablement des observations faites également par microscopie optique *operando* sur une électrode à base de Si broyé 20 h, où la fissuration est clairement observable durant la 1^{ère} lithiation suivi de sa délamination durant le cycle subséquent (**Fig. III.26**). Cette comparaison montre ainsi que la dégradation mécanique est significativement minimisée avec l'électrode à base de scories de Si.

(a)

La vidéo complète est accessible au travers du lien QR ou lien drive ci-dessous :



<https://drive.google.com/file/d/14awOrqdkIMbQJXBm3LvOM6IVJpeKmqoo/view?usp=sharing>

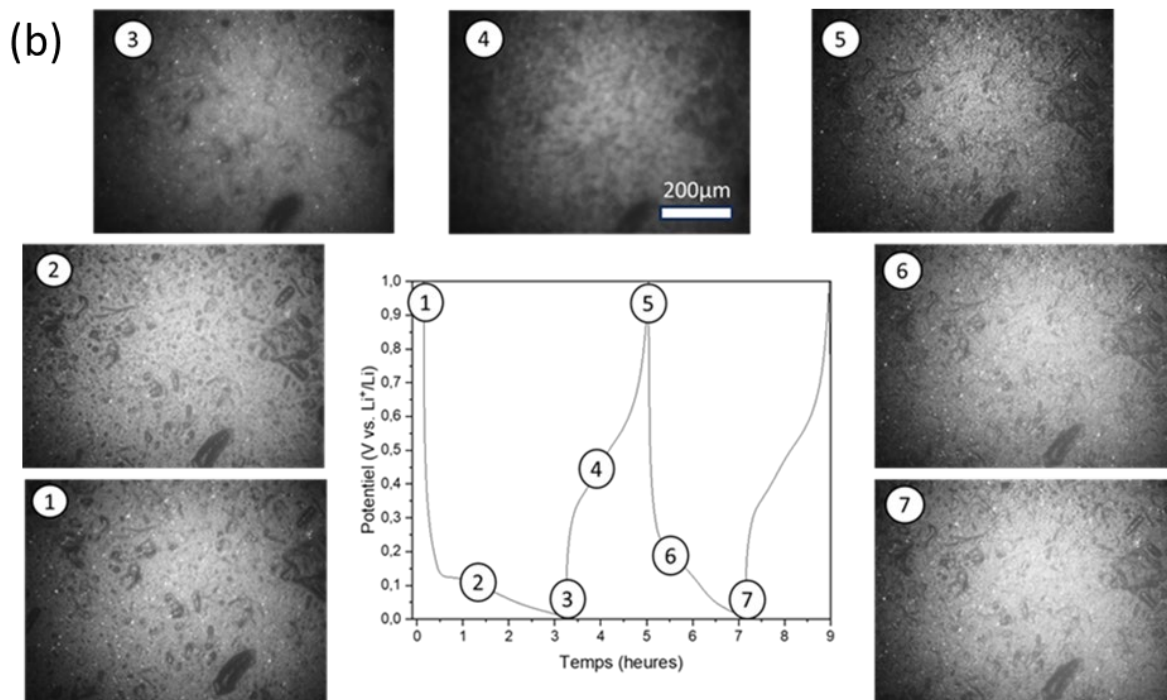


Figure III.25: (a) Vidéo et (b) Images de la surface d'une électrode de scorie de Si enregistrées durant les deux premiers cycles par microscopie optique *operando*.

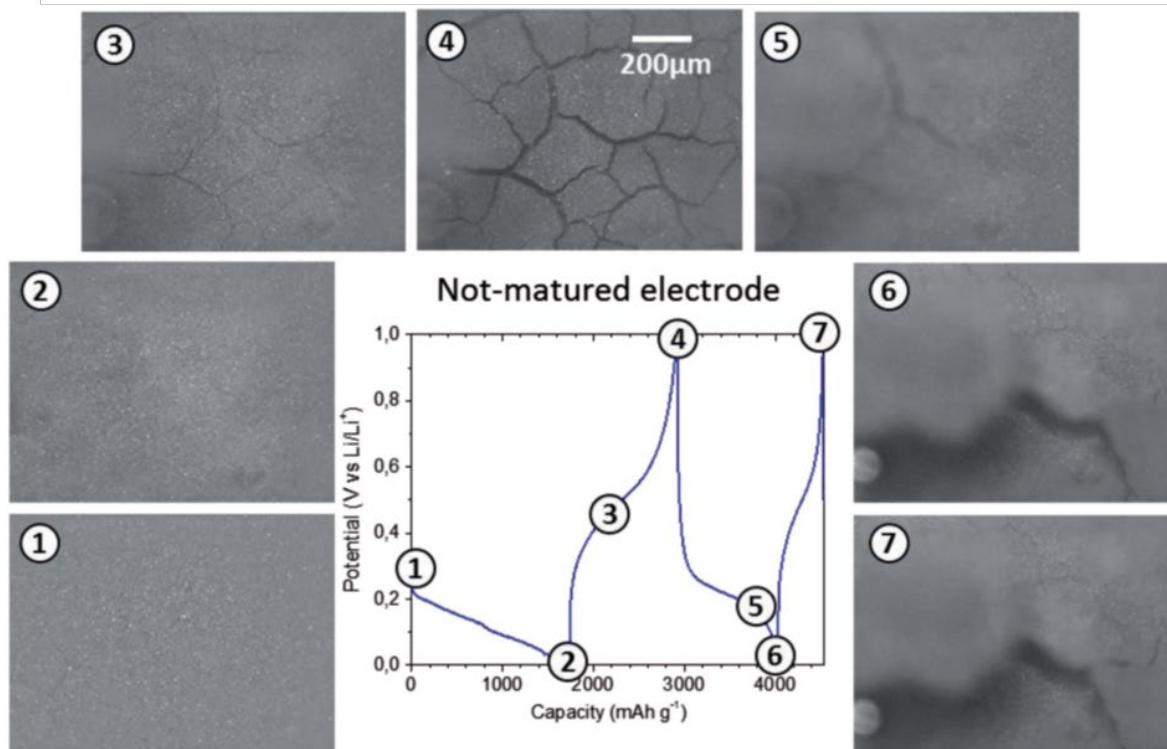


Figure III.26: Images de la surface d'une électrode de Si enregistrées durant les deux premiers cycles par microscopie optique *operando* [28].

III.1.4.4 Évolution de la masse et de l'épaisseur de l'électrode

La **Figure III.27a** montre la variation relative de la masse et de l'épaisseur d'électrodes de scories de Si (1 mg/cm^2) après 1, 10, 80 et 200 cycles. Il s'agit de valeurs moyennées sur 3 à 6 électrodes. Ces analyses post-mortem ont été réalisées après rinçage des électrodes au DMC. La mesure d'épaisseur a été effectuée avec un pied à coulisse micrométrique (voir section 3.12 du chapitre II).

Une augmentation abrupte de la masse et de l'épaisseur est observée pendant les 10 premiers cycles, suivie d'une augmentation plus lente et linéaire du 10^{ème} au 200^{ème} cycle, ce qui suggère que ces deux augmentations sont corrélées (i.e. la variation de masse et d'épaisseur). L'augmentation d'épaisseur de 7 % observée après un cycle est très similaire à celle observée précédemment par dilatométrie (expansion irréversible de 8 %). En revanche, celle mesurée après 10 cycles (34 %) est nettement supérieure à celle observée par dilatométrie (7 %). La plus faible capacité de l'électrode cyclée en cellule dilatométrique (580 vs 1110 mAh/g au 10^e cycle) peut expliquer en partie cet écart. Il n'est pas non plus exclu que des fibres de borosilicates provenant du séparateur soient restées collées à la surface de l'électrode malgré son nettoyage, ce qui pourrait induire une surestimation de certaines mesures post-mortem, en particulier au 80^e cycle. Ceci pourrait également expliquer l'écart-type important observé sur certaines mesures.

D'après l'étude de Mazouzi *et al.* [37] réalisée sur des électrodes à base de Si cyclées à une capacité de décharge limitée à 1200 mAh/g de Si, les gains de masse et d'épaisseur observés au cours du cyclage peuvent s'expliquer par l'accumulation des produits de la SEI dans l'électrode. L'augmentation plus lente mais continue de la masse et de l'épaisseur de l'électrode à partir du 10^{ème} cycle (avec respectivement un taux moyen de 0,41% et 0,14% par cycle) met en évidence l'instabilité de la couche de SEI, ce qui entraîne sa croissance continue lors d'un cyclage prolongé. Cela a un impact délétère sur les performances de l'électrode en bloquant l'accès au matériau actif [38] et en accentuant la décohésion de l'électrode [39]. Cela consomme aussi des électrons de manière irréversible, ce qui est critique dans une configuration en cellule complète. La stabilisation de la couche de SEI est un défi compte tenu de la grande variation volumique du Si. De plus, comme l'ont récemment montré He *et al.* [40], la couche de SEI est susceptible de se développer à l'intérieur des particules de Si du fait de leur nanoporosification associée à l'injection/extraction répétée du lithium lors du cyclage.

Le gonflement irréversible de l'électrode est toutefois nettement plus faible avec l'électrode de scories de Si qu'avec une électrode de Si. En effet, des analyses post-mortem ont été menées sur des électrodes de silicium (2 mg/cm^2) et révèlent une augmentation de la masse et de

l'épaisseur de respectivement 350 et 320 % après 200 cycles (**Fig. III.27b**). Les augmentations de masse et d'épaisseur de l'électrode de scories de Si sont également inférieures à celles mesurées avec une électrode de Si/graphite (rapport de masse 1/1), affichant un gain de masse de 86 % et une augmentation d'épaisseur de 170 % après seulement 50 cycles [41]. Nos résultats indiquent également que la masse initiale de l'électrode n'a pas d'impact majeur sur les augmentations relatives de masse et d'épaisseur puisque des valeurs proches ont été observé après 200 cycles pour des masses surfaciques d'électrodes allant de 1 à 2,5 mg de scories de Si cm^{-2} (**Fig. III.27c**).

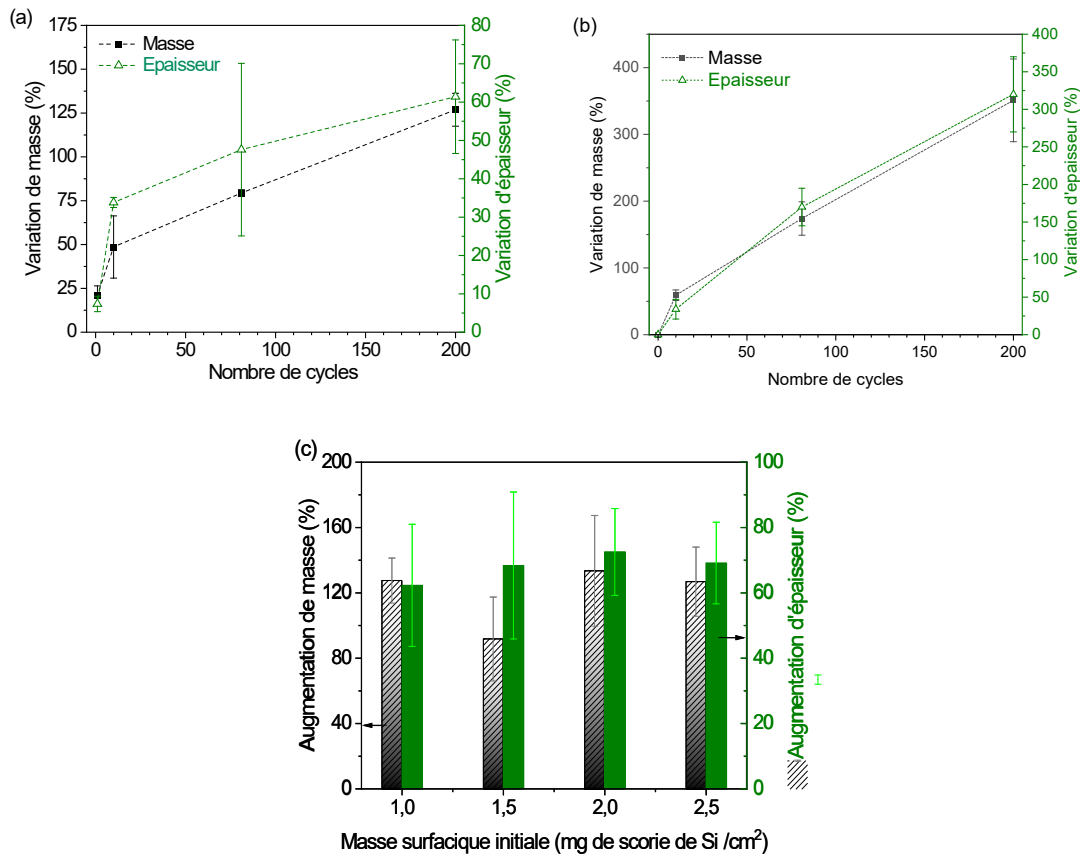


Figure III.27: Variation relative de la masse et de l'épaisseur des électrodes: (a) de scories de Si (1 mg/cm²) et (b) de Si (2 mg/cm²) en fonction du nombre de cycles; (c) Variation relative de l'épaisseur et de la masse après 200 cycles d'électrodes de scories de Si selon leur masse surfacique initiale.

III.1.4.5 Analyses BIB-SEM

La **Figure III.28** montre des images BIB-SEM en coupe transversale de l'électrode avant cyclage et après 1, 10 et 200 cycles. Celles-ci ont été réalisées à différents grossissements et sur

différentes zones d'intérêts : sur la totalité de l'épaisseur de l'électrode (**Fig. III.28a**), au niveau de l'interface avec le collecteur de courant (**Fig. III.28b**) et sur une particule de scorie de Si (**Fig. III.28c**).

La **Figure III.28a** montre une expansion progressive de l'épaisseur de l'électrode avec le cyclage, passant de $\sim 23 \mu\text{m}$ avant cyclage à $\sim 36 \mu\text{m}$ après 200 cycles soit une augmentation de 64 %, valeur qui est en accord avec celle déterminée précédemment au micromètre (**Fig. III.27a**). Aucune fissure n'est clairement visible dans le cœur de l'électrode après le 1^e et le 10^e cycle. En revanche, des fissures sont nettement visibles après 200 cycles, d'une largeur de l'ordre du μm et d'une longueur de plusieurs dizaines de μm . Celles-ci sont présentes à la fois dans le sens longitudinal et transversal de l'électrode. On peut également noter la présence de fissures à l'interface avec le collecteur de courant. Cependant, comme le montre la **Figure III.28b**, de nombreux points de contact électrode/collecteur de courant sont encore présents après 200 cycles. On peut également observer une diminution notable de la porosité de l'électrode après seulement 10 cycles. Elle est attribuée à l'accumulation des produits de la SEI dans la porosité de l'électrode. Cette accumulation des produits de la SEI est aussi majoritairement responsable de l'expansion irréversible de l'électrode comme expliqué précédemment, induisant possiblement sa "macro-fissuration" observée après 200 cycles. En revanche, au sein des particules de scories de Si (**Fig. III.28c**), aucune fissure n'est clairement visible après 1 et 10 cycles, malgré leur taille micrométrique. Ceci est remarquable en comparaison d'un silicium micrométrique conventionnel (diam. $\geq 150 \text{ nm}$) qui se fissure dès son 1^{er} cycle [42]. Cependant, après 200 cycles, un changement important de la morphologie des particules est observé. Les particules ont évolué vers une structure dendritique, entourée d'une épaisse couche de SEI. Cette forme particulière des particules après un cyclage prolongée a également été rapportée par Kumar *et al.* sur des particules micrométriques constituées de nanodomains a-Si/c-FeSi₂ après 100-700 cycles [43]. Basées sur leurs observations FIB-SEM et STEM-EDX/EELS/HAADF, ils proposent le mécanisme suivant : après plusieurs cycles et en raison des séquences d'expansion/contraction volumique du Si pendant la lithiation/délithiation, une morphologie dendritique se forme, dans laquelle la particule est partiellement consommée par l'épaisse couche de SEI. Ils supposent que des fissures apparaissent à la surface des particules, en raison des contraintes de traction induites par la lithiation. Les réactions électrolytiques sont plus favorables dans ces fissures. Ainsi, la couche de SEI se développe de préférence dans les fissures, ce qui, après une nouvelle lithiation, peut potentiellement exposer une nouvelle surface, laissant derrière elle la structure composée de canaux actifs pointant comme des branches à partir de la région centrale intacte. Leurs résultats expérimentaux par FIB-SEM après 100 cycles tendent à confirmer ce mécanisme

et démontrent clairement l'apparition de la structure ramifiée. Après un cyclage plus long (300-700 cycles), la variation volumétrique répétée du Si et sa consommation le long des trajectoires de fissuration accentue la forme d'une structure arborescente, les canaux s'étendant progressivement vers le cœur de la particule. Ils émettent l'hypothèse que les nanocristallites de FeSi_2 peuvent jouer un rôle dans cette évolution structurelle remarquable. Il est en effet possible que les cristallites de c-FeSi_2 inactif soient des obstacles à la formation de la SEI et contribuent donc à empêcher la consommation des canaux actifs de Si ainsi qu'à protéger la phase Si centrale. Tout au long de ce processus, une SEI inhomogène se forme continuellement. Alors qu'elle reste mince à la surface même des canaux actifs, elle s'épaissit dans les autres régions environnantes (intercanaux et interparticules). Ces hétérogénéités d'épaisseur sont la conséquence directe de l'évolution particulière de la forme des particules et, parallèlement, du développement d'interfaces complexes présentant une surface de plus en plus élevée. En outre, du Si peut se retrouver piégé (électroniquement isolé) par la couche de SEI épaisse, conduisant à la croissance d'une couche de SEI riche en Li-Si. On doit cependant noter que plusieurs auteurs ont aussi observés la formation d'une structure filandreuse avec des particules de Si sans phase inactive (e.g. [44]). La formation d'une telle structure s'expliquerait par le fait que les particules de silicium lithiées subissent des réactions de désalliage lors de l'extraction du lithium, se traduisant par une rugosification de la surface des particules et la formation d'espaces vides. Ce phénomène se répétant cycle après cycle, il entraîne la formation progressive d'une structure dendritique/nanoporeuse du silicium. L'augmentation de la surface qui en résulte entraîne une décomposition de l'électrolyte et la croissance de la SEI vers l'intérieur des particules de Si. Il aurait donc été pertinent de réaliser les mêmes observations que montrées en **Figure III.28** sur des particules de Si sans SiC afin d'établir plus clairement le rôle du SiC sur les variations morphologiques de nos matériaux lors d'un cyclage prolongé. Ceci n'a cependant pas été possible du fait d'un manque d'accès au BIB-SEM.

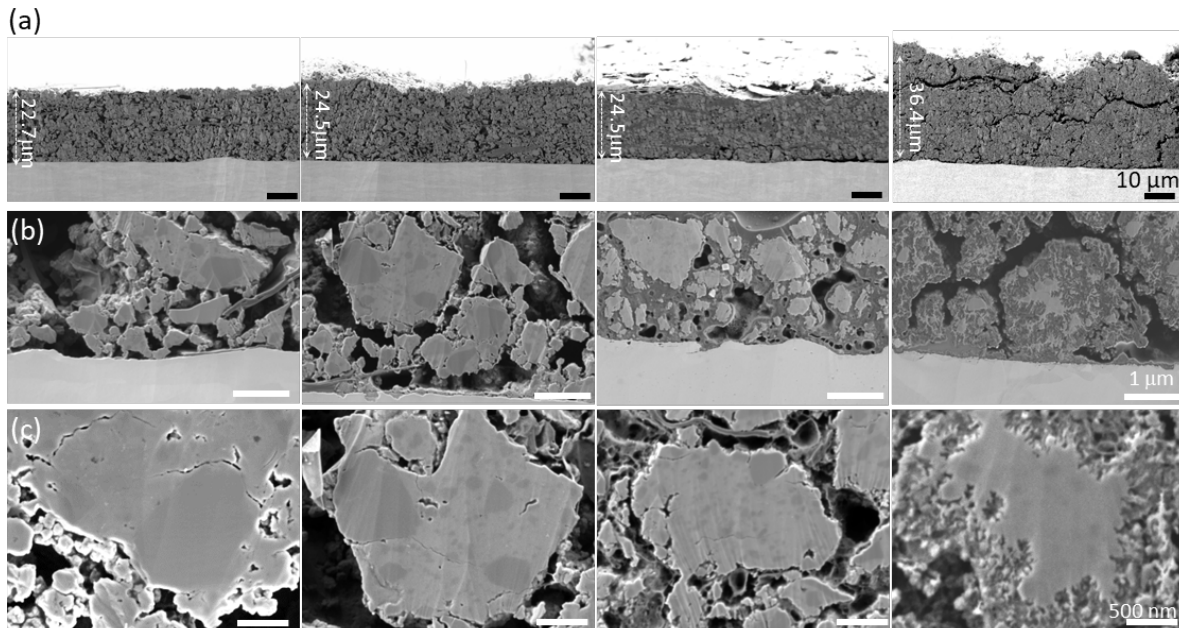


Figure III.28: Images BIB-SEM transversales d'électrodes de scories de Si (2 mg/cm^2) après différentes durées de cyclage soit de gauche à droite: avant cyclage, après 1 cycle, après 10 cycles et après 200 cycles, observées: (a) à l'échelle de l'électrode, (b) au niveau de l'interface avec le collecteur de courant, (c) à l'échelle d'une particule de scorie de Si.

La **Figure III.29a** montre également des images BIB-SEM transversales de l'électrode à l'état initial et après 1, 10 et 200 cycles. Les différents éléments composant l'électrode sont identifiables par segmentation des images (**Fig. III.29b**): en noir la porosité, en bleu le liant, en gris clair le Si, en gris foncé le SiC, en jaune l'additif conducteur et en vert la SEI+liant. Le liant n'est plus discernable après cyclage en raison de la formation de la couche de SEI autour des particules qui limite l'identification par seuillage en raison des niveaux de gris trop proches. Une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche de SEI est observée autour des particules durant le cyclage et est accompagné aussi d'une réduction globale de la porosité dans l'électrode. Comme mentionné plus haut, la croissance continue de la couche de SEI commençant de la surface des particules et progressant vers leur cœur va donner lieu à une structure arborescente dans les particules après 200 cycles. Il convient de souligner que les domaines de SiC intégrés dans les matrices de Si ne sont pas affectés par le cyclage et sont restées intactes sans altération de leur morphologie même lorsque celle-ci sont totalement encerclée par la couche de SEI. La **Figure III.30** montre plus clairement les particules de SiC après 200 cycles. On peut y voir 3 populations de particules de SiC ayant des tailles différentes. Une première population se distingue facilement avec des particules larges ayant un diamètre moyen autour de $1 \text{ }\mu\text{m}$; une deuxième population d'une taille de plusieurs centaines de nanomètres; et enfin une population

plus petite composée de nanodomaines de SiC d'une taille inférieure à 100 nm et présents un peu partout dans l'électrode.

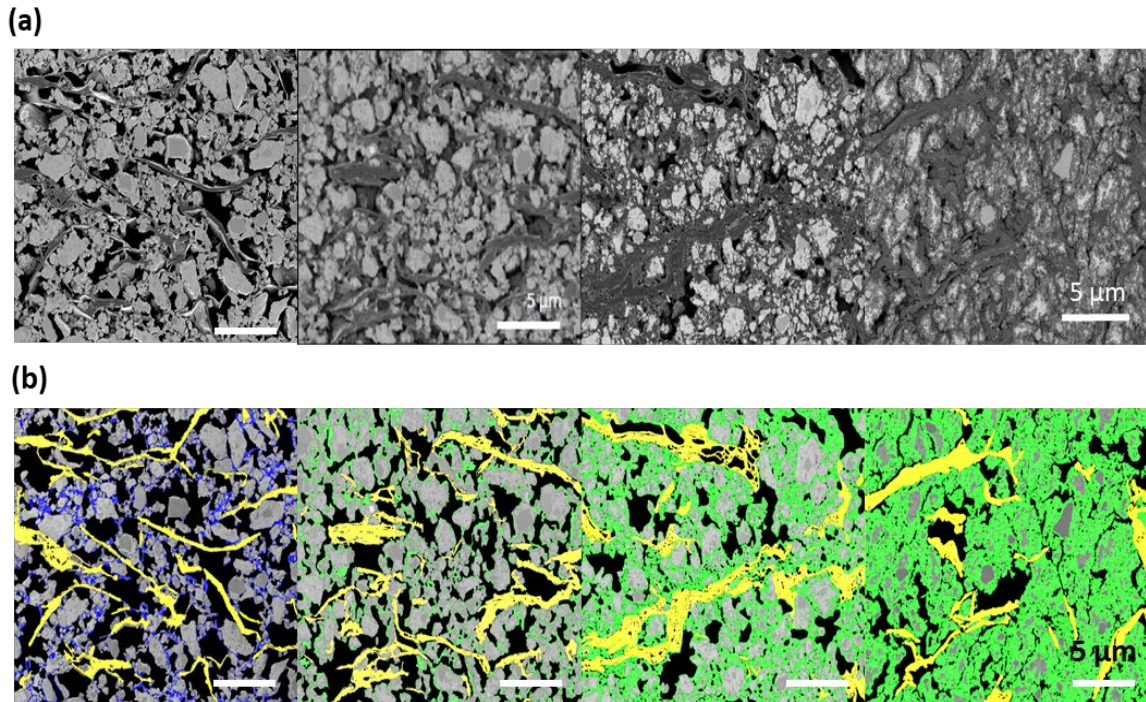


Figure III.29: (a) Images BIB-SEM transversales d'électrodes de scories de Si après différents temps de cyclage avec de gauche à droite: avant cyclage, après 1 cycle, après 10 cycles et après 200 cycles; (b) Segmentation des images correspondantes avec en noir la porosité, en bleu le liant, en gris clair le Si, en gris foncé le SiC, en jaune l'additif conducteur et en vert la SEI+liant.

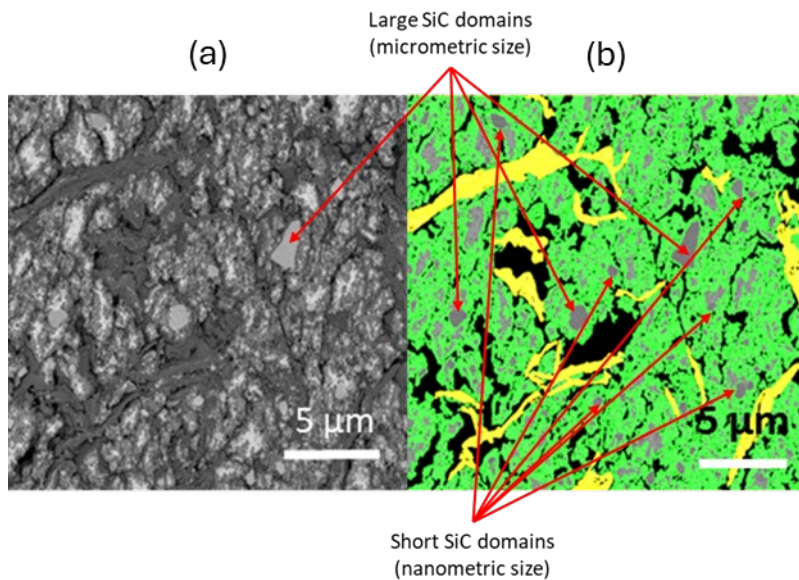


Figure III.30: (a) Image BIB-SEM transversale d'une électrode de scories de Si après 200 cycles; (b) segmentation de l'image avec en noir la porosité, en gris clair le Si, en gris foncé le SiC, en jaune l'additif conducteur et en vert la SEI.

III.1.4.6 Analyses FIB-SEM séquentielles

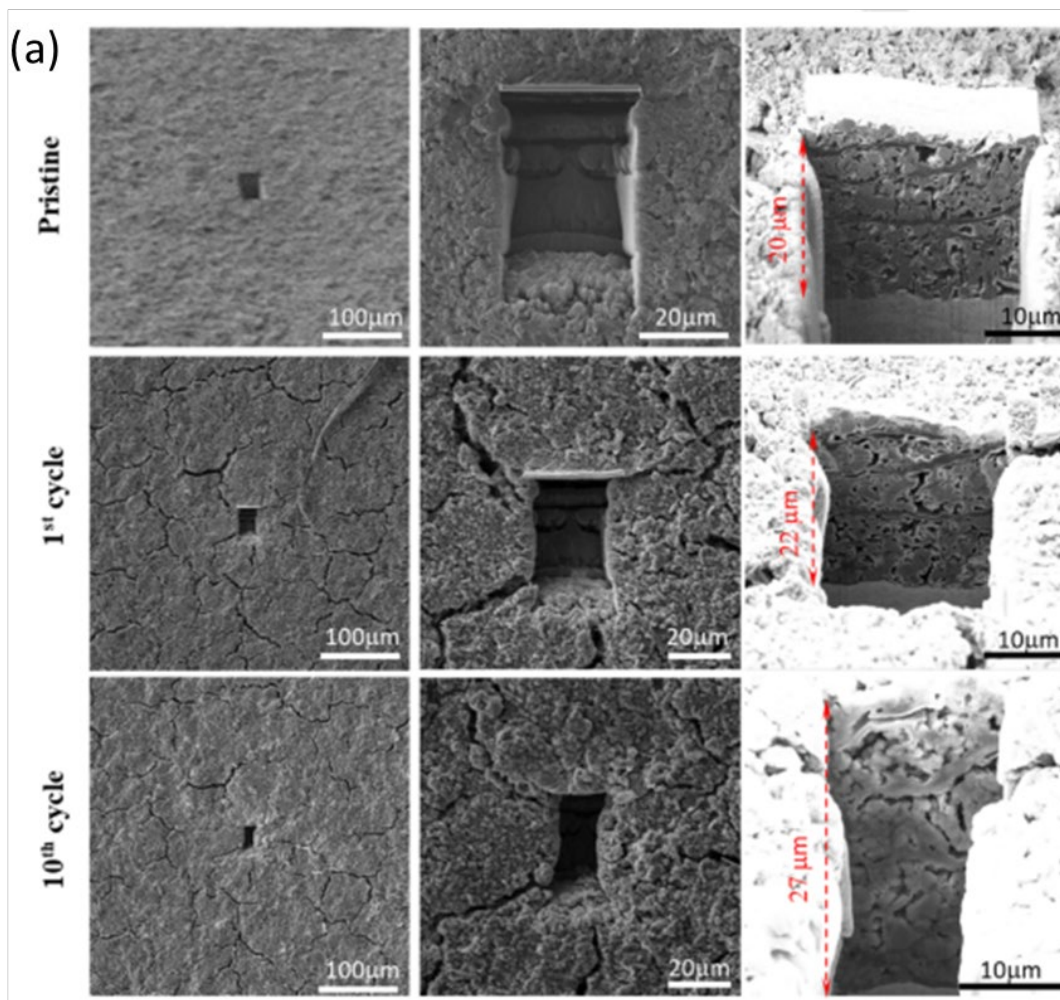
Pour mettre en évidence l'évolution de la microstructure de l'électrode durant les premiers cycles, un protocole d'analyse FIB/SEM séquentielle a été mis en place (voir section 3.8 du chapitre II pour plus de détails). Une microcavité est usinée et polie par FIB au centre de l'électrode et sa coupe transversale est observée par SEM après n cycles. Cette méthode permet de suivre les variations morphologiques dans le cœur d'une même électrode à différentes étapes de son cyclage et s'apparente ainsi à une méthode de caractérisation *in-situ* [41].

La **Figure III.31a** présente des images SEM de la surface de l'électrode, avec un grossissement sur la microcavité usinée par FIB, dont le volume initial est de $45 \times 20 \times 50 \mu\text{m}^3$, ainsi que de la coupe transversale de la microcavité. Ces observations ont été faites avant cyclage, après 1 cycle et après 10 cycles. Après le premier cycle, la formation de fissures de quelques μm de largeur est clairement mise en évidence sur l'image de la surface de l'électrode. La configuration des fissures ainsi formées reste inchangée à la fin du 10^{ème} cycle. Cela signifie que les fissures s'ouvrent et se ferment aux mêmes endroits lors des cycles successifs de délithiation/lithiation. À noter que ces fissures n'ont pas été clairement observées à partir des images de microscopie optique *operando* (**Fig. III.25**) du fait possiblement d'une résolution insuffisante pour observer des fissures de quelques μm de largeur.

Les principales données quantitatives extraites de ces images sont présentées dans le **Tableau III.5**. La surface des fissures et leur largeur médiane sont déterminées à partir des images SEM de la surface de l'électrode, traitées à l'aide du logiciel ImageJ. La surface relative des fissures diminue de 5,2 à 3,3 % (-39 %) et leur largeur moyenne diminue de 2,4 à 1,9 μm (-22 %) entre le 1^{er} et le 10^{ème} cycle. La déformation de l'électrode est visible sur les bords de la microcavité qui deviennent arrondis avec un déplacement latéral maximal de 4 μm après 10 cycles. Cette extension latérale pourrait néanmoins être artificiellement accentuée, compte tenu de l'absence de contraintes dans cette partie de l'électrode due à la déplétion du matériau. Dans le même temps, les images de la coupe transversale de la microcavité permettent de mesurer une augmentation de l'épaisseur de l'électrode de 2 μm (+10 %) après 1 cycle et de 7 μm (+35 %) après 10 cycles.

L'analyse de la section transversale de la microcavité permet d'observer clairement la microstructure interne de l'électrode ce qui permet de mesurer sa porosité ainsi que l'épaisseur de la couche de SEI à la surface des particules via une segmentation des images illustrée en **Figure III.32**. Une diminution de la porosité de l'électrode est observée avec le cyclage, passant de 20,3 % avant cyclage à 17,3 % après 1 cycle et 15,9 % après 10 cycles soit une diminution

relative de 15 et 21 % respectivement. À noter qu'aucune fissure n'est observée dans la zone analysée et elles ne sont donc pas prises en compte dans les mesures de porosité. La diminution de la porosité peut être attribuée à l'accumulation des produits de la SEI dans le réseau poreux de l'électrode. Un réarrangement de la microstructure de l'électrode est également observé par la torsion et le déplacement des feuillets de graphène, comme on peut le voir sur l'image de la coupe transversale après 10 cycles. Ce réarrangement microstructural peut résulter du déplacement des particules de scories de Si induit par leur changement de volume au cours du cyclage. Malgré ces déformations morphologiques, l'électrode est capable de maintenir son intégrité structurelle en ne présentant pas de macro-fissures et/ou de zones de délamination comme il est observé habituellement avec les électrodes à base de Si [28,45-47].



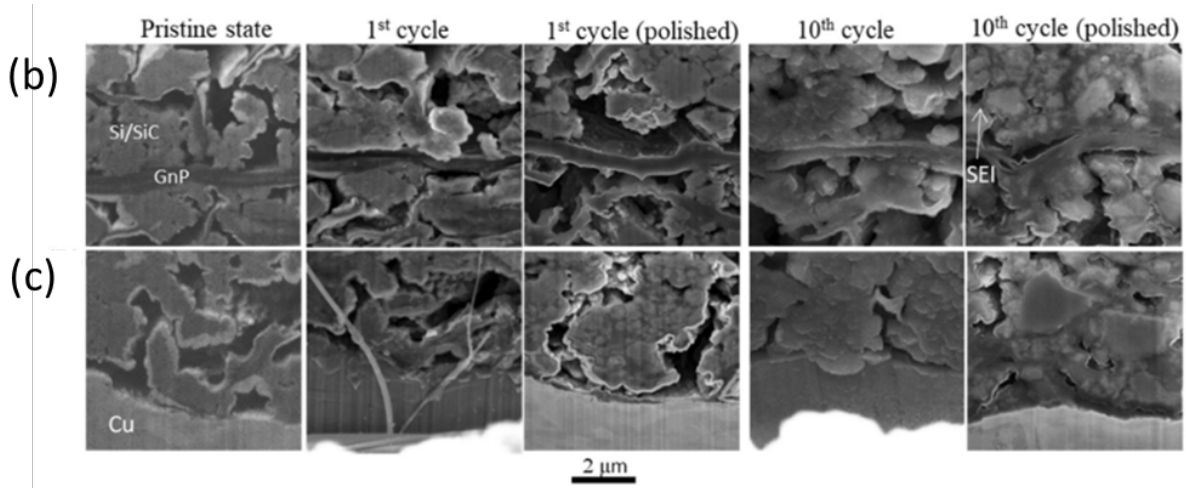


Figure III.31: (a) Images SEM de l'électrode de scories de Si avec de gauche à droite: surface de l'électrode, agrandissement sur la microcavité usinée par FIB et image transversale de la microcavité; Images SEM transversales de la microcavité avant cyclage, après le 1^{er} cycle et après le 10^{ème} cycle: (b) au cœur d'électrode et (c) et au niveau de l'interface avec le collecteur de courant.

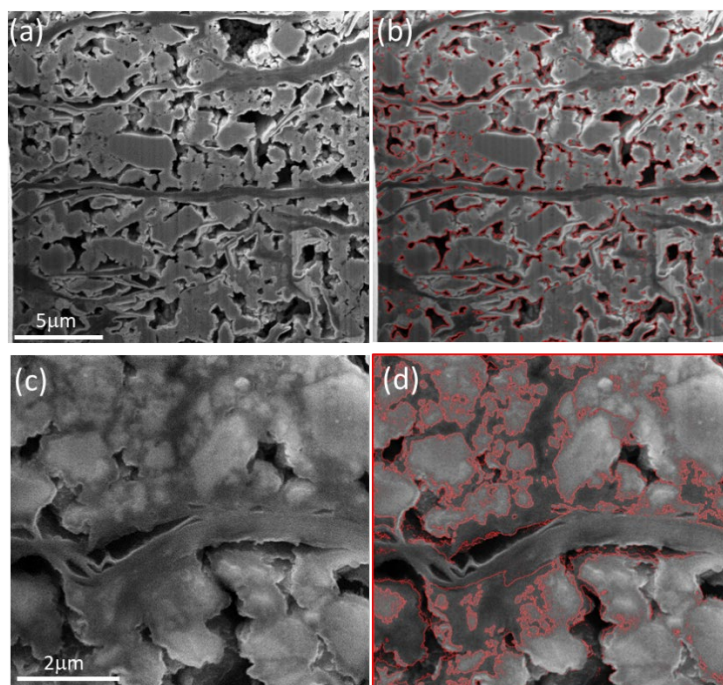


Figure III.32: Images FIB-SEM transversale de la microcavité de l'électrode (a) à l'état initial et (b) image segmentée correspondante avec les contours de segmentation en rouge pour de la porosité; (c) après 10 cycles et (d) image segmentée correspondante avec les contours de segmentation en rouge de la couche de SEI.

Les **Figures III.31b-c** présentent des vues rapprochées de la section transversale de la microcavité avec des zones sélectionnées dans le cœur de l'électrode (**Figure III.31b**) et au niveau de l'interface avec le collecteur de courant (**Figure III.31c**). Il est important de rappeler que ces images correspondent à la même zone d'analyse tout au long du cyclage. Comme le montre cette figure, le polissage d'environ 1-2 μm d'épaisseur effectué après chaque cyclage permet de révéler une surface plus nette pour analyser la morphologie des particules, la porosité et la formation de la couche de SEI. À noter qu'une couche plus brillante est visible à la surface des particules près du collecteur de courant. Cette couche est probablement due à une redéposition du cuivre lors du creusement de la microcavité. Étant donné qu'elle n'affecte qu'une petite zone de l'électrode, nous estimons qu'elle ne modifie pas les conclusions basées sur ces images. Après le premier cycle, les images acquises avant le polissage ne révèlent pas d'évolution majeure dans la morphologie (taille et forme) des particules de scories de Si par rapport à leur état avant cyclage. Cependant, certains micro-interstices entre les agglomérats semblent être remplis des produits de la SEI. Le déplacement de certaines particules est également observé. De plus, l'étape de polissage permet de révéler des changements au sein des particules de scories de Si. Elles apparaissent moins denses et moins uniformes qu'à l'état initial. Au niveau de l'interface avec le collecteur de courant, l'évolution entre l'état initial et le 1^{er} cycle montre un comportement compressif conduisant à la réduction de la porosité de l'électrode dans cette zone, qui est encore plus accentuée entre le 1^{er} et le 10^{ème} cycle. Cette tendance semble moins marquée dans la région sélectionnée dans le cœur de l'électrode. En effet, la structure plus rigide du collecteur de courant peut augmenter localement le comportement compressif de l'électrode associé à son gonflement irréversible.

La croissance progressive de la couche de SEI pendant le cyclage semble se faire de manière homogène sur toute l'épaisseur de l'électrode. L'épaisseur de la couche de SEI passe d'environ 100 nm au 1^{er} cycle à 160 nm au 10^{ème} cycle. L'épaisseur de la couche de SEI mesurée ici est supérieure à certaines valeurs rapportées dans la littérature sur des mesures également faites à partir d'images FIB-SEM. Par exemple, Bordes *et al.* ont rapporté une couche de SEI de 30-50 nm d'épaisseur sur une anode Si-graphène après 50 cycles [48]. À l'opposé, une couche de SEI plus épaisse, d'environ 250 et 450 nm après respectivement 1 et 10 cycles, a été mesurée sur une électrode de Si [47]. Cependant, il doit être noté que dans ce dernier cas, les électrodes ont été cyclées dans un électrolyte sans FEC, ce qui accentue la croissance de la couche de SEI. Par ailleurs, le fait que les particules des scories de Si ne soient pas fissurées après 1 et 10 cycles est remarquable et s'oppose aux nombreux articles montrant la pulvérisation des particules de Si durant leur cyclage [41,42,44,47].

Tableau III.5: Principales données quantitatives extraites des images FIB-SEM présentées en Figs. III.31-32.

	Porosité (%)	Diamètre médian des pores (μm)	Épaisseur de l'électrode (μm)	Diamètre médian particules de Si (μm)	Épaisseur médiane couche de SEI (μm)	Fissures de surface (%)	Taille médiane fissures (μm)
Initial	20,3	0,34	20	0,83	-	-	-
1 ^o cycle	17,3	0,37	22	0,83	0,10	5,2	2,4
10 ^o cycle	15,9	0,47	27	0,81	0,16	3,3	1,9

III.1.4.7 Analyses FIB-SEM tridimensionnelles

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des variations morphologique de l'électrode de scorie de Si au cours du cyclage, une analyse FIB-SEM tridimensionnelle (3D) a été réalisée. En utilisant des méthodes de traitement d'image appropriées, un volume de $5,7 \times 4 \times 3 \mu\text{m}^3$ avec une taille de voxel de $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ est reconstruit dans lequel différentes phases peuvent être identifiées et quantifiées. Ces analyses ont été réalisées avant cyclage, après 10 cycles et après 200 cycles. Les différentes phases sont segmentées par seuillage des niveaux de gris des images SEM comme illustré en **Figure III.33** pour une électrode cyclée 200 fois.

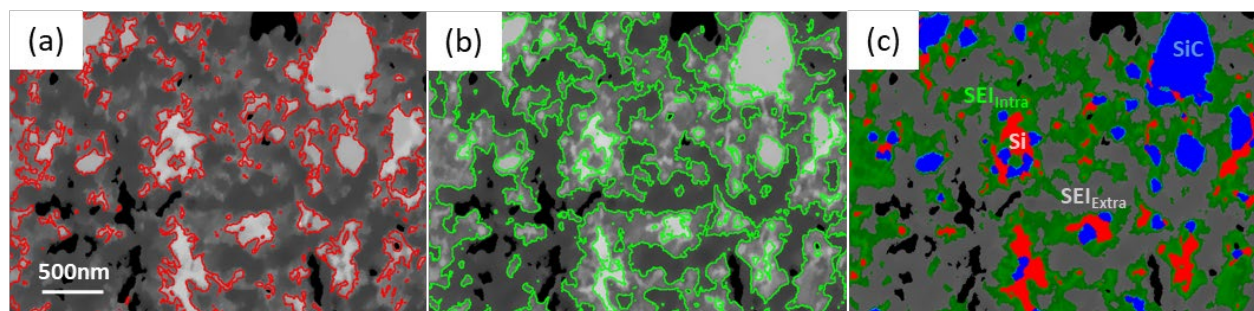


Figure III.33: Illustration de la segmentation d'une image SEM d'une électrode de scories de Si après 200 cycles : (a) segmentation des particules de scories de Si (i.e., phases Si + SiC); (b) segmentation de la SEI mêlée aux particules de scories de Si (SEI_{intra}). La porosité (en noir) est ensuite segmentée et la phase restante correspond à la SEI_{extra}. La segmentation complète (c) montre le Si en rouge, le SiC en bleu, la porosité en noir, la SEI_{intra} en vert clair et la SEI_{extra} en gris.

La **Figure III.34a** montre l'évolution avec le cyclage des fractions volumiques des différentes phases segmentées : (i) les pores, (ii) l'additif conducteur (graphène), (iii) les particules de scories

de Si sous-divisées en fractions de Si et de SiC, et (iv) la SEI sous-divisée en 2 fractions soit la SEI intimement mêlée aux particules de scories de Si (SEI_{Intra}) et la SEI présente à l'extérieur des particules de scories de Si (SEI_{Extra}). Leurs valeurs respectives sont résumées dans le **Tableau III. 6**. La représentation 3D des volumes analysés est montrée à l'état initial (**Fig. III.34b**), après 10 cycles (**Fig. III.34c**) et après 200 cycles (**Fig. III.34d**) avec une vue rapprochée des particules de scories de Si montrant les phases segmentées de Si et de SiC. Une vue 3D des phases segmentées Si, SiC, pores et des phases restantes (i.e. SEI et GnP) est aussi montrée en **Figure III.35**.

Tableau III.6: Valeurs des fractions volumiques des différentes phases extraites des analyses 3D-FIB/SEM.

Phases	Si	SiC	Si+SiC	GnP	Porosité	SEI_{Intra}	SEI_{Extra}	SEI Total
État initial	24,9	12,7	37,6	5,8	56,6	0	0	0
10 ^e cycle	22,6	15,0	37,6	6,7	18,7	10,2	26,8	37
200 ^e cycle	5,4	6,1	11,5	8,5	8,9	29,5	41,6	71,1

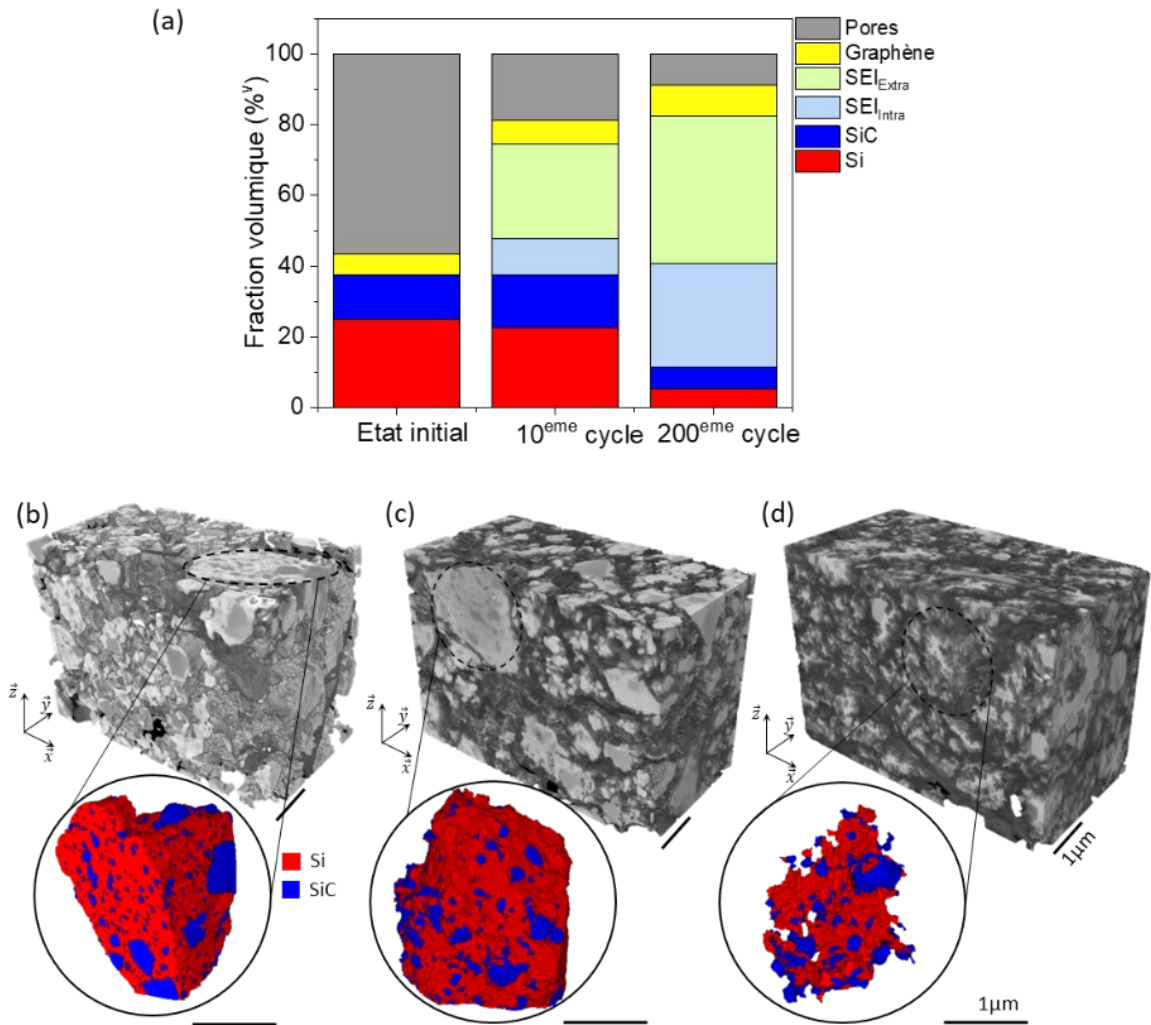


Figure III.34: (a) Évolution durant le cyclage des fractions volumiques des différentes phases segmentées. (b-d) Représentation 3D des volumes analysés à l'état initial (b), au 10^{ème} cycle (c) et au 200^{ème} cycle (d) avec une vue rapprochée des particules de scories de Si avec Si en rouge et SiC en bleu.

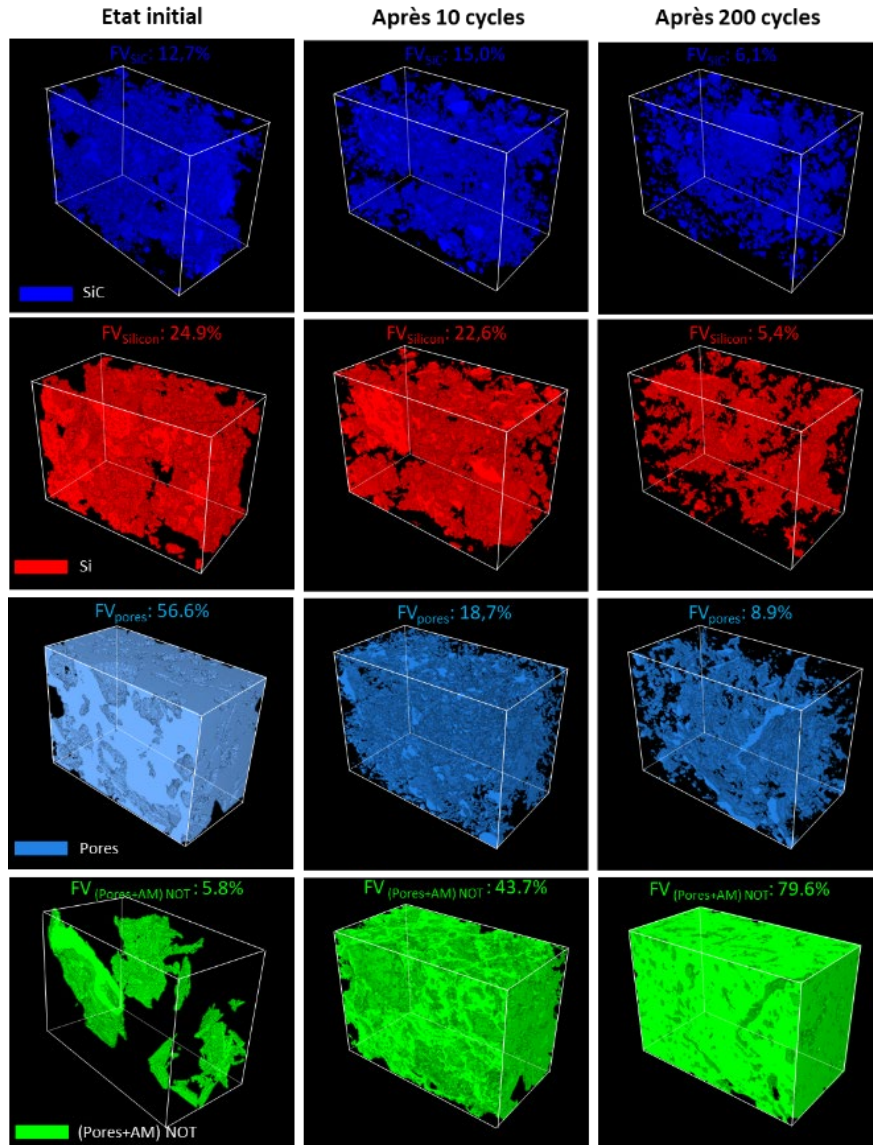


Figure III.35: Représentation 3D des différentes phases segmentées dans l'électrode avant cyclage, après 10 cycles et après 200 cycles: en bleu foncé la phase SiC; en rouge la phase Si; en bleu clair les pores et en vert les phases restantes (i.e. GnP + SEI). Volume de $5,7 \times 4 \times 3 \mu\text{m}^3$.

La porosité initiale est de 56,6 % ce qui est proche de celle calculée (65 %) à partir de la masse et de l'épaisseur de l'électrode (voir section 1.2.1). Ceci confirme la qualité de la segmentation et la bonne représentativité du volume analysé. Pour comparaison, la porosité initiale déterminée par l'analyse 2D d'une section de l'électrode était de seulement 20,3 % (voir section 1.4.6). Ceci souligne la pertinence d'une analyse 3D vs 2D qui est plus proche de la réalité. Une réduction importante de la porosité se produit durant les premiers cycles avec une porosité passant de 56,6 % à 18,7 % après seulement 10 cycles (soit une perte moyenne de presque 4 % par cycle entre

le cycle 1 et 10) pour atteindre 8,9 % après 200 cycles (soit une perte moyenne de 0,05 % par cycle entre le cycle 11 et 200).

Cette diminution de la porosité peut être corrélée à la croissance de la SEI dont la fraction volumique est de 37,0 % après seulement 10 cycles (soit une augmentation moyenne de 3,7 % par cycle entre le cycle 1 et 10) et croît plus lentement par la suite pour atteindre 71,1 % après 200 cycles (soit une augmentation moyenne de 0,18 % par cycle entre le cycle 11 et 200). On peut également noter que la répartition de la SEI évolue avec le cyclage puisque le ratio volumique de $SEI_{Extra} / SEI_{Intra}$ passe de 2,6 (26,8/10,2) au 10^{ème} cycle à 1,4 (41,6/29,5) au 200^{ème} cycle. Ceci confirme la pénétration progressive de la SEI dans le cœur des particules lors d'un cyclage prolongé, telle que décrite précédemment à partir des analyses BIB-SEM (voir section 1.4.5).

La croissance de la SEI et l'expansion concomitante de l'électrode (+64 % en épaisseur après 200 cycles, voir section 1.4.4) entraînent par le fait même une diminution de la fraction volumique de Si+SiC qui passe de 37,6 % avant cyclage à 11,5 % après 200 cycles. Cette diminution n'est pas observable après 10 cycles car la SEI croît initialement à la surface des particules et est compensée en grande partie par la diminution de la porosité de l'électrode, conduisant à une expansion limitée de son épaisseur (+ 8 % après 10 cycles, voir section 1.4.5). À noter également que le ratio volumique Si/SiC évolue avec le cyclage, passant de 2,0 (24,9/12,7) avant cyclage à 0,9 (5,4/6,1) après 200 cycles. Cette diminution s'explique par le fait que le Si est "nanoporosifié" par la croissance interne de la SEI et devient ainsi plus difficilement discernable (segmentable) après 200 cycles contrairement au SiC inactif qui conserve sa morphologie initiale (aussi confirmé par les images BIB-SEM en section 1.4.5).

Quant à la fraction volumique de graphène (GnP), elle reste constante au cours du cyclage (6-8 %) malgré le fait que l'expansion volumique de l'électrode devrait logiquement conduire à sa diminution après 200 cycles. Cela souligne une certaine incertitude dans l'estimation des fractions volumiques des phases présentes en faible quantité tel que le GnP. Il existe en effet une certaine imprécision dans la segmentation des images lorsqu'elle est basée sur de faibles différences de niveaux de gris entre les différentes phases, surtout après 200 cycles du fait de la proportion importante de SEI qui masque les autres composantes. On notera aussi que le liant CMC et les sels du tampon pH 3 (acide citrique et KOH) n'ont pu être segmentés du fait de leur faible taille et leur niveau de gris similaire à la SEI.

Des changements importants dans la forme des particules de scories de Si sont aussi observés au cours du cyclage avec une rugosification progressive de leur surface conduisant à une

morphologique dendritique qui est parfaitement visible sur la représentation 3D de l'évolution des particules au cours du cyclage donnée en Figure III.36 et en accord avec les analyses BIB-SEM (voir section 1.4.5). Sur cette figure, les différentes phases segmentées sont visibles : le Si en rouge, le SiC en bleu clair, la SEI_{Intra} en bleu foncé et la SEI_{Extra} en vert. Après 200 cycles, la structure dendritique des particules de Si, les inclusions de SiC et la SEI formée sont parfaitement distinguées. La SEI se forme autour et à l'intérieur des particules, et son épaisseur augmente notablement entre le 10^{ème} et le 200^{ème} cycle. De plus ce résultat met clairement en évidence qu'avec le cyclage prolongé, la croissance continue de la SEI vers l'intérieur des particules peut mener à leur fracturation en de plus petites particules (Fig. III.36f-g).

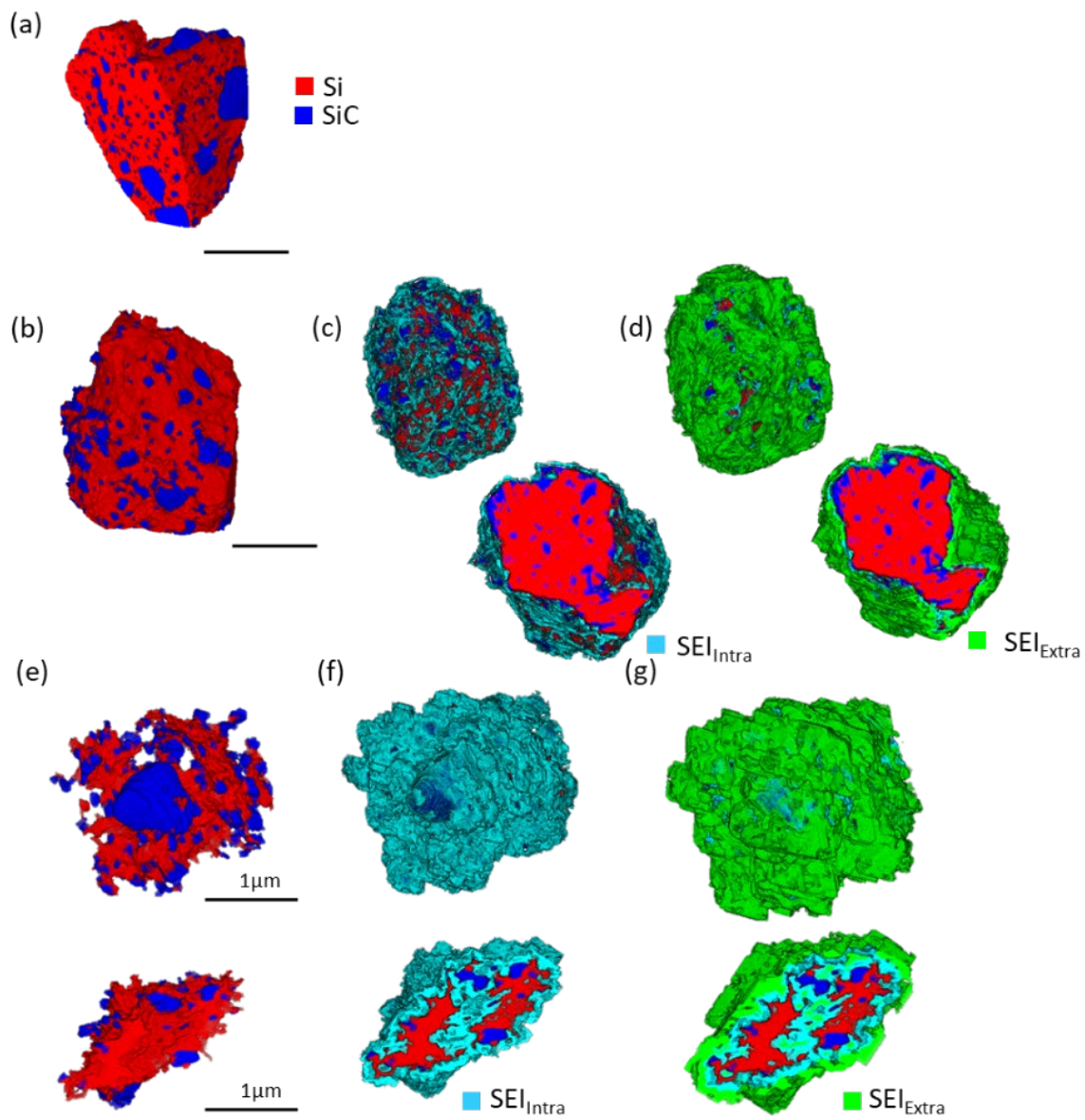


Figure III.366: Représentation 3D des particules de scories de Si constituées de Si (en rouge) et de SiC (en bleu foncé) (a) à l'état initial, (b-d) après 10 cycles et (e-g) après 200 cycles (une segmentation d'une particule pleine et d'une autre en coupe transversale est présentée ici). La SEI intra-particules et la SEI extra-particules est représentée respectivement en bleu clair et en vert. La première colonne montre uniquement le matériau actif, la deuxième colonne ajoute la segmentation de la SEI_{Intra} et la dernière colonne complète la segmentation en ajoutant la SEI_{Extra}.

Le facteur de rugosité a aussi été évalué par traitement d'images qui montrent l'augmentation de la rugosification des particules avec le cyclage (Fig.III.37). Comme attendu, la valeur de leur rugosité moyenne arithmétique (Ra) augmente avec le cyclage., Ce facteur est calculé selon l'équation usuelle suivante :

:

Équation III.12: Formule de la rugosité moyenne arithmétique (Ra)

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)|. dx$$

où la ligne droite de longueur L représente le profil moyen de la surface de la particule et la coordonnée $z(x)$ correspond à la distance absolue par rapport à cette ligne Ra est de 1.05 avant cyclage, 1.4 après 10 cycles et 1.9 après 200 cycles.

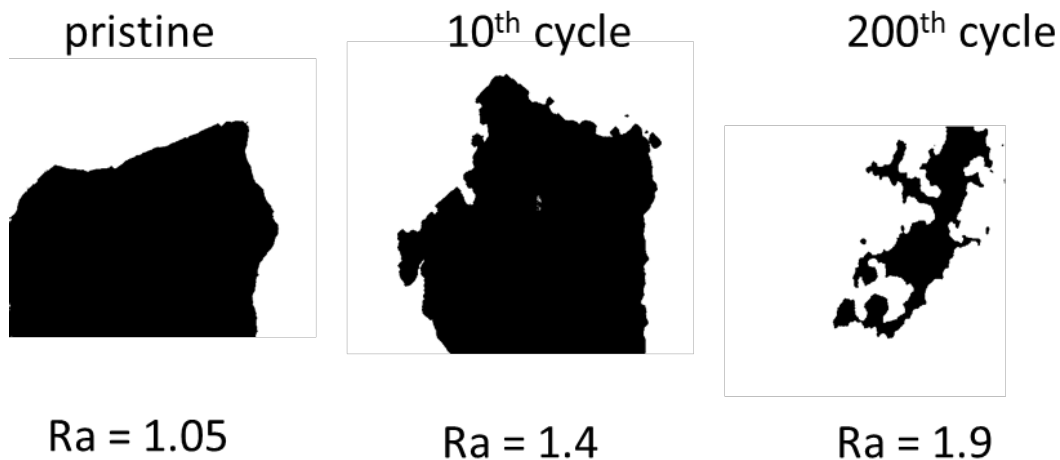


Figure III.37: Évolution de la rugosité des particules de scories de Si avec le cyclage.

À partir de ces analyses 3D FIB-SEM, il est également possible de quantifier l'évolution avec le cyclage de la taille (diamètre) des particules de scorie de Si et des pores ainsi que l'épaisseur de la couche de SEI (Fig. III.38a-k). Cette évolution est exprimée sous forme de courbes de

distribution cumulée (Fig. III.38a,e,i) et peut être visualisée par une échelle de couleurs sur les vues 3D des volumes analysés (Fig. III.38b-c, f-h, j-k).

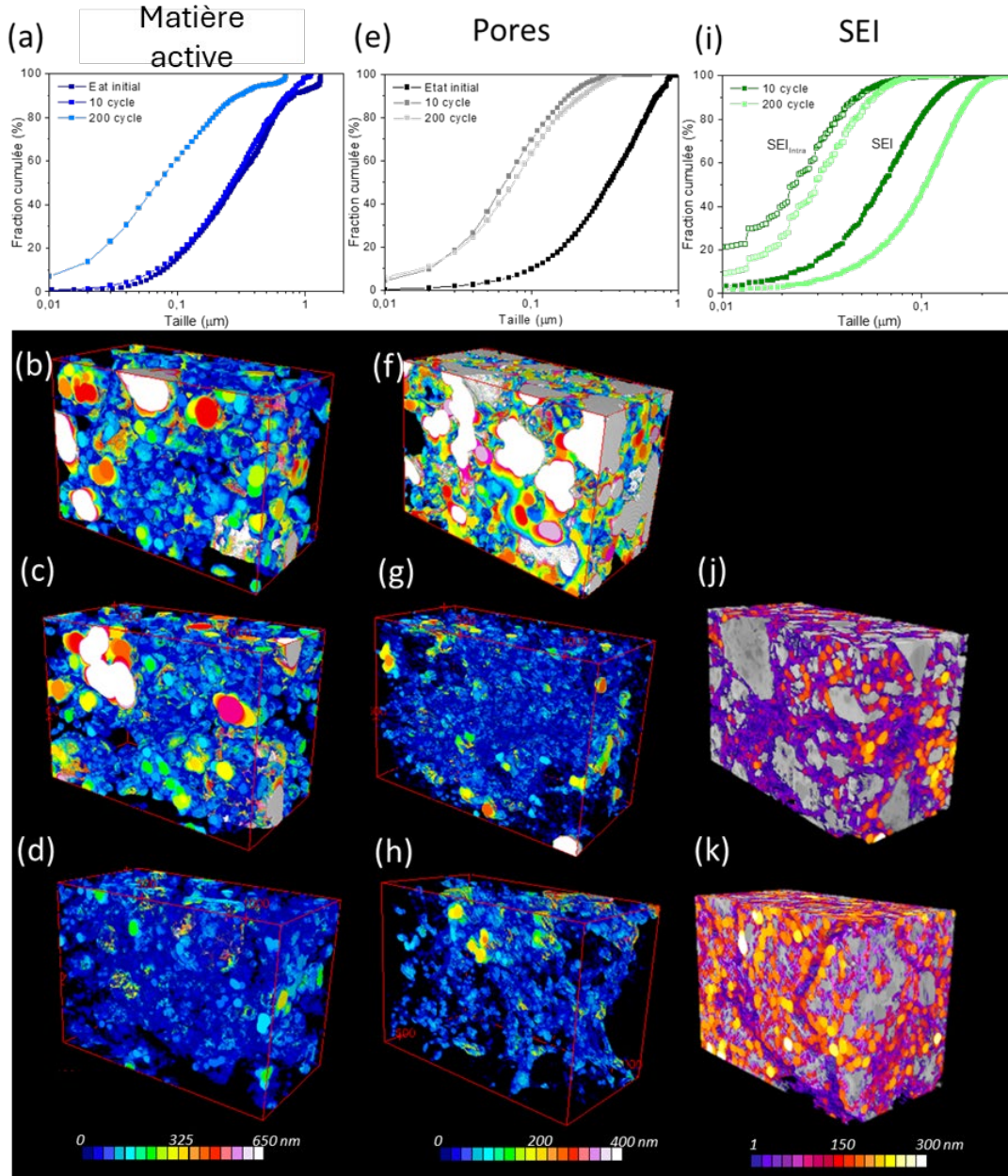


Figure III.38: Évolution avec le cyclage de la taille des particules de scories de Si noté MA pour Matière Active (a-d), de la taille des pores (e-h) et de l'épaisseur de la SEI (i-k) présentées sous forme de courbes de distribution en % cumulée et visualisées sous forme d'échelles de couleur sur les vues 3D des volumes analysés. Les étapes de cyclages étudiées sont: (b et f) l'état initial, (c, g et j) après le 10^{ème} cycle et (d, h et k) après le 200^{ème} cycle..

Peu de changements ont lieu sur la taille médiane des particules de scorie de Si après 10 cycles, passant de 290 à 270 nm (**Fig. III.38a-d**). En revanche une diminution importante a lieu après 200 cycles avec une taille médiane autour de 70 nm. Cette diminution est le résultat de la croissance de la SEI dans les particules conduisant à une structure dendritique clairement mise en évidence précédemment. Ce résultat montre que la pénétration progressive de la SEI dans le cœur des particules mène à leur fracturation en particules de plus petite taille comme il a été illustré par les représentations 3D des particules après 200 cycles en Figure III.36f-g.

Quant à la porosité (**Fig. III.38 e-h**), la taille des pores diminue fortement, passant d'une taille médiane (D_{50}) de 340 à 60 nm entre l'état initial et le 10^e cycle, induisant une diminution d'un facteur ~ 4 de la porosité de l'électrode comme indiqué précédemment. La taille des pores évolue peu par la suite ($D_{50} = 80$ nm après 200 cycles). Ceci peut s'expliquer par le fait que durant les premiers cycles, la SEI croît majoritairement à la surface des particules et vient ainsi combler le réseau poreux inter-particules, comme cela est visible sur les **Figures III.37-38**. Alors que par la suite, la SEI croît principalement à l'intérieur des particules.

L'épaisseur de la SEI augmente entre le 10^e et le 200^e cycle, passant d'une épaisseur médiane de 60 à 106 nm pour la couche de SEI_{Extra} (**Fig. III.38i-k**). L'épaisseur de la SEI intra-particules (SEI_{Intra}) est plus mince et augmente peu avec le cyclage, passant de 20 à 30 nm entre le 10^e et le 200^e cycle. Ceci illustre le fait que la croissance de la SEI dans les particules se fait par une infiltration de plus en plus profonde à l'intérieur des particules sans augmentation majeure de son épaisseur.

III.1.5 Conclusion sur l'étude des scories de Si broyé 20 h

Ces travaux ont montré qu'un sous-produit issu de la réduction carbothermique de la silice en silicium, et constitué de Si, SiC, C et SiO₂, peut être utilisé comme matériau d'anode de haute capacité pour batteries Li-ion après un broyage mécanique à haute énergie de 20 h. Ce broyage induit une diminution de la taille des particules, une homogénéisation chimique du composite, une amorphisation du silicium et la conversion du C en SiC. Ainsi, après 20 h de broyage, le matériau est majoritairement constitué de particules micrométriques de Si nanocristallin/amorphe dans lesquelles sont présentes des inclusions submicrométriques de SiC nanocristallin. La présence de ces inclusions de SiC semble être à l'origine de différents phénomènes :

- l'absence de formation de la phase c-Li₁₅Si₄,
- une diminution de la capacité irréversible associée aux déconnexions des particules,

- une meilleure résistance au calandrage, qui n'altère pas les performances électrochimiques,
- l'absence de fissuration des particules durant le cyclage,
- une expansion/contraction volumique de l'électrode diminuée et plus réversible,
- une macro-fissuration /délamination limitée de l'électrode avec le cyclage.

Cependant, l'instabilité (croissance) de la SEI au cours du cyclage conduit à une augmentation continue et irréversible de la masse et de l'épaisseur de l'électrode ainsi qu'à une diminution notable de sa porosité. Par ailleurs, une nanoporosification/rugosification progressive du silicium est observée, favorisant une croissance de la SEI au sein des particules.

III.2 Influence de la durée de broyage

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'étude de scories de Si broyées durant 20 h. Comme expliqué précédemment, ce temps de 20 h a été choisi sur la base des travaux de notre laboratoire sur des poudres de Si commerciales démontrant qu'un broyage de 20 h est un temps optimal pour améliorer leur tenue au cyclage [1]. Étant donné que la poudre de scorie de Si était composée majoritairement de silicium, nous avons choisi initialement d'utiliser la même durée de broyage. Ceci avait aussi l'avantage de pouvoir se comparer au Si broyé 20 h qui avait été étudié en détail par notre équipe. Les premiers tests de cyclage obtenus avec la poudre de scorie de Si broyé 20 h étant très encourageants, nous avons décidé d'étudier ce matériau en détail tel que présenté dans la section précédente. Ces travaux ont montré que le SiC présent initialement dans le composite et/ou formé lors du broyage joue un rôle important dans le comportement de l'électrode. Face à ce constat, il nous apparaissait pertinent d'étudier plus en détail l'influence de la durée de broyage sur les caractéristiques microstructurales, morphologiques et électrochimiques des scories de Si. C'est l'objectif de l'étude présentée ci-après.

III.2.1 Microstructure

La **Figure III.39** montre les diffractogrammes RX de la poudre de scories de Si après des temps de broyage allant de 0 à 40 h. Le pic du carbone à $\sim 26,5^\circ$ disparaît après seulement 1 h de broyage. De plus, l'intensité des pics du Si diminue notablement contrairement aux pics du SiC

dont l'intensité augmente légèrement. Il semble donc qu'une heure de broyage soit suffisante pour détruire totalement la cristallinité du graphite et initier sa transformation en SiC. Après 5 h de broyage, une diminution importante de l'intensité des pics de la phase Si est observée alors que l'intensité des pics de la phase SiC reste quasiment la même jusqu'à 10 h de broyage. Il faut attendre 20 h de broyage pour observer leur diminution. Cette évolution témoigne de l'amorphisation de la phase Si alors que la phase SiC conserve sa structure cristalline. Comme explicité précédemment dans la section III.1.1.2.1., le ratio Si amorphe / (Si cristallin + Si amorphe) peut être estimé par déconvolution du pic du Si situé à $\sim 28,5^\circ$ (**Fig. III.40**). Comme le montre la **Figure III.41a**, le taux de Si amorphe augmente rapidement avec le temps de broyage pour se stabiliser autour de 73 % après 10 h de broyage. La taille des cristallites de Si suit la même évolution avec une diminution rapide au cours des premières heures de broyage pour se stabiliser autour de 15 nm au-delà de 5 h (**Fig. III.41b**). Ces observations suggèrent un mécanisme où le broyage génère des défauts structuraux, entraînant l'amorphisation du silicium et la réduction de la taille des cristallites. Un état d'équilibre est atteint lorsque la taille des particules de c-Si approche la limite de rupture de Hall-Petch, à partir de laquelle les défauts ne se produisent plus à l'intérieur des particules de c-Si et ainsi l'amorphisation du Si s'arrête. Un tel processus a également été observé lorsque le Si est broyé seul [49]. Concernant la taille moyenne des cristallites de SiC (calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de SiC situé à $\sim 60^\circ$ en utilisant la formule de Scherrer), elle diminue progressivement avec la durée de broyage pour atteindre 7 nm après 40 h de broyage (**Fig. III.41c**).

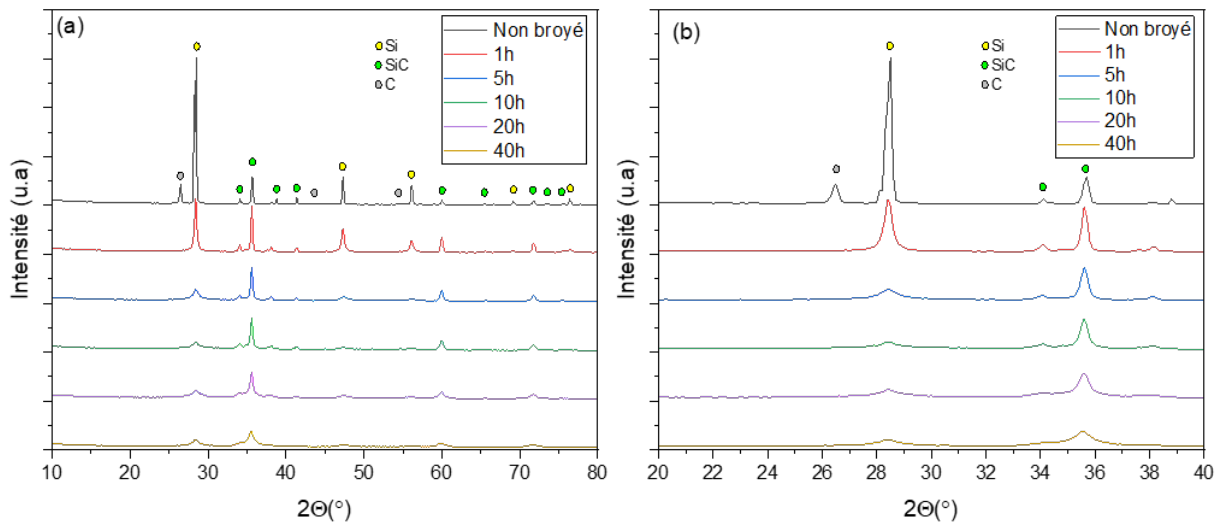


Figure III.39: (a) Diffractogrammes RX de la poudre de scories de Si en fonction du temps de broyage. (b) Focalisation sur la zone 20-40°.

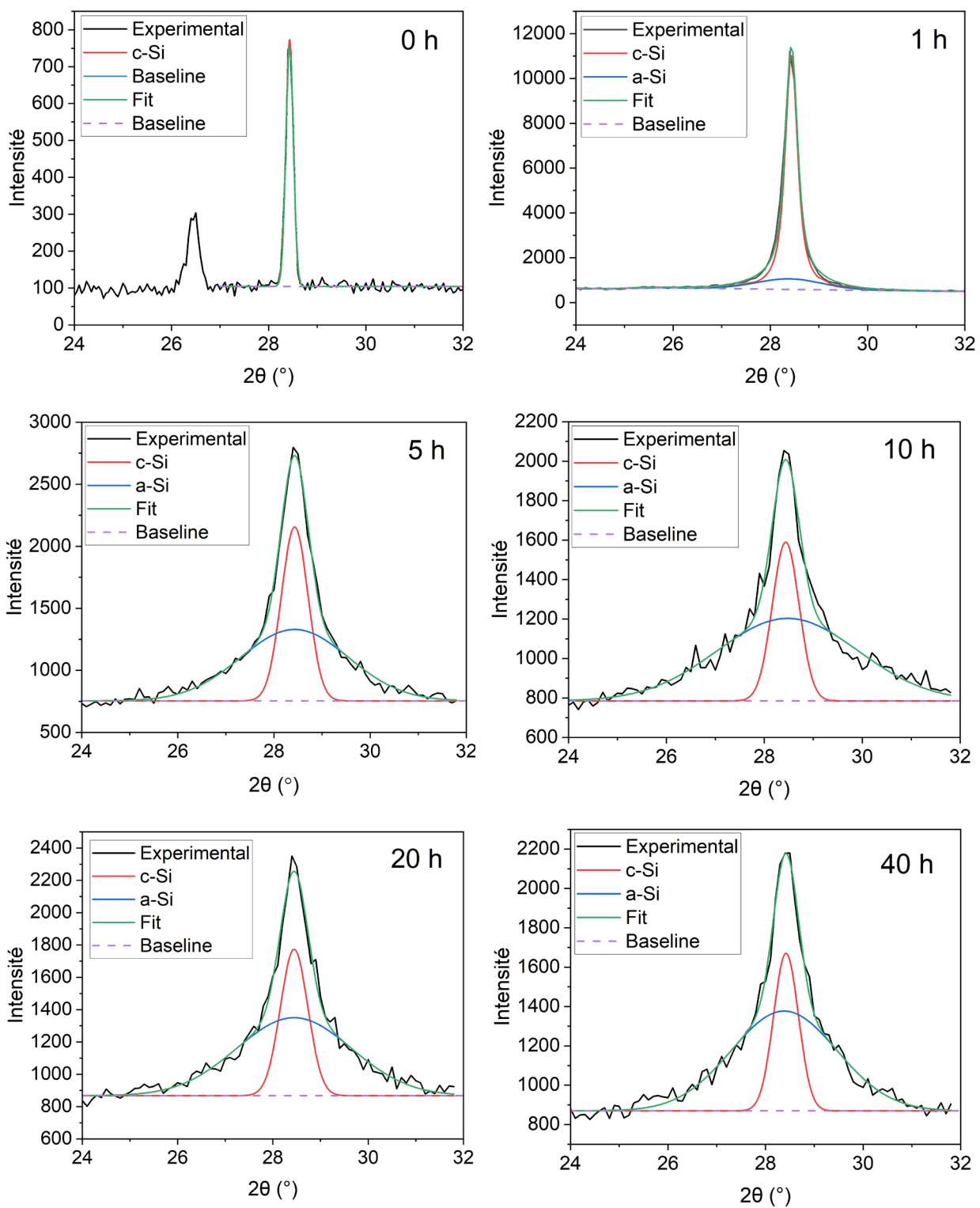


Figure III.40: Déconvolution des composantes a-Si et c-Si du pic DRX du Si situé à $\sim 28,5^\circ$ en fonction du temps de broyage.

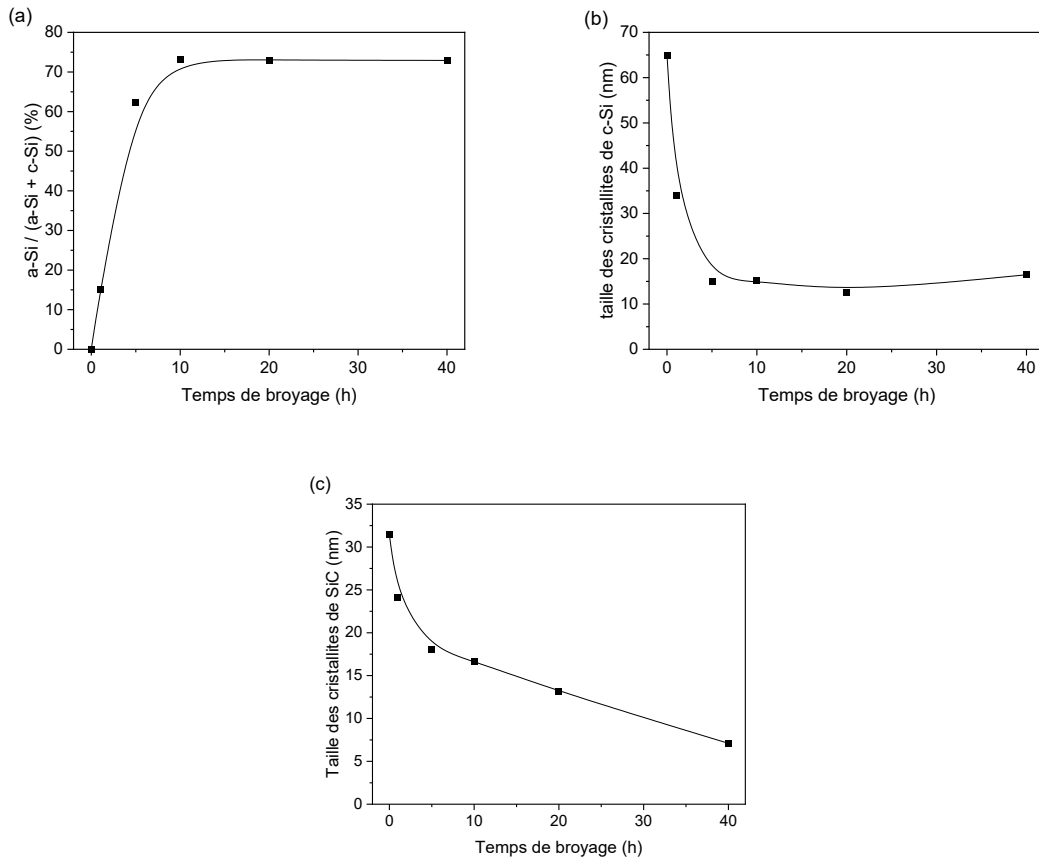


Figure III.41: Évolution (a) du ratio Si amorphe / (Si cristallin + Si amorphe), (b) de la taille moyenne des cristallites de Si et (c) de la taille moyenne des cristallites de SiC en fonction du temps de broyage.

III.2.2 Morphologie

Les images MEB de la **Figure III.42** montrent l'évolution de la morphologie des particules de scories de Si en fonction de la durée de broyage. Leur taille médiane (D_{50}), déterminée par analyse granulométrique avant et après une étape subséquente de désagglomération aux ultrasons, est présentée en **Figure III.43**. Initialement, les particules ont une morphologie angulaire avec un D_{50} de 38 μm . Après 1 h de broyage, elles présentent une morphologie plus arrondie et leur taille moyenne a notablement diminué ($D_{50} = 3,6 \mu\text{m}$) bien que de larges particules soient toujours observables. Après 5 h de broyage, on observe la formation de particules micrométriques plus ou moins agglomérées. La morphologie angulaire initiale des particules a totalement disparu pour laisser place à une morphologie granuleuse. Après 10 heures de broyage, aucun changement significatif n'a été observé, à l'exception d'une augmentation de l'agglomération des particules, laissant place à des agglomérats de plusieurs microns de diamètre

constitués de particules micrométriques voire sous-micrométriques. Après 40 h de broyage, il semblerait que l'agglomération des particules soit moins importante. Cela est aussi supporté par les analyses granulométriques indiquant que le maximum de l'agglomération est atteint après 10-20 h de broyage avec un D_{50} de $\sim 10 \mu\text{m}$. Après désagglomération aux ultrasons, la taille des particules n'évolue quasiment plus au-delà de 5 h de broyage avec un D_{50} se stabilisant autour de $1,5 \mu\text{m}$ (**Figure III.43**).

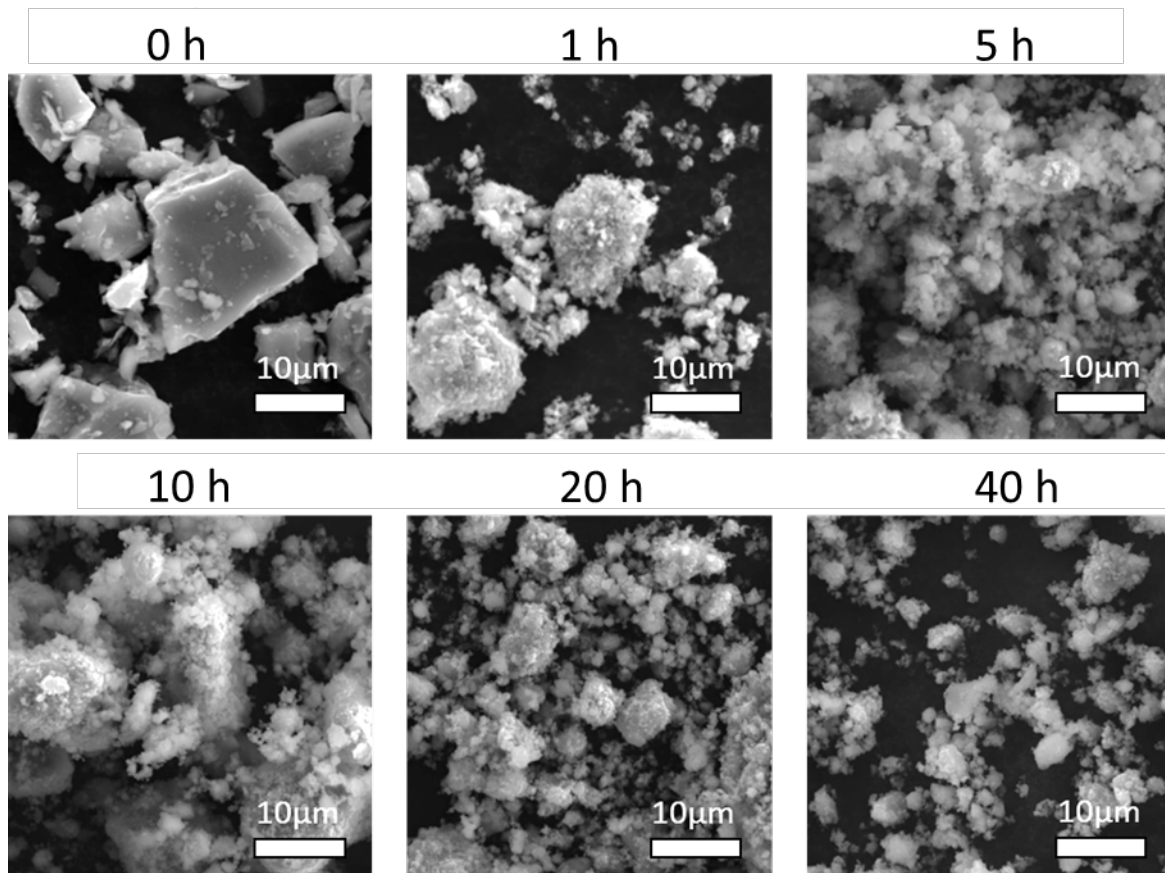


Figure III.42: Images MEB montrant l'évolution de la morphologie des particules de scories de Si en fonction du temps de broyage.

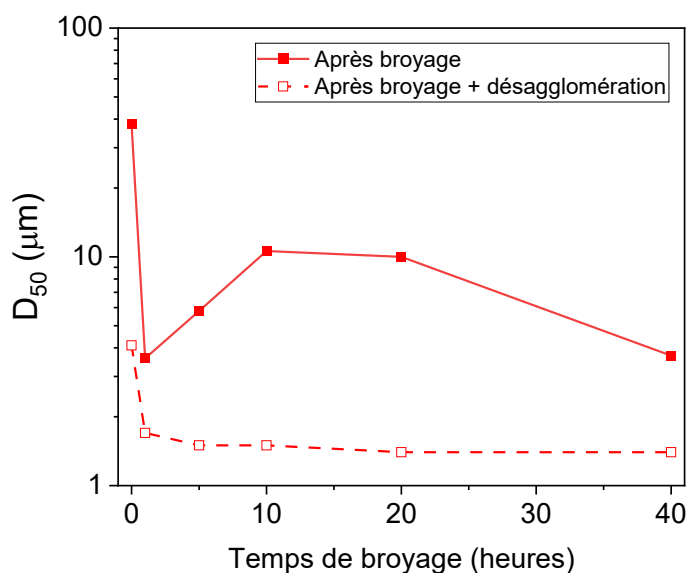


Figure III.43: Évolution de la taille médiane (D_{50}) de la poudre en fonction du temps de broyage pour la poudre broyée et la poudre broyée puis désagglomérée aux ultrasons.

Par ailleurs, les analyses EDX montrent une augmentation de la contamination en fer de la poudre avec l'augmentation du temps de broyage pour atteindre un ratio massique Fe/Si de 2,4 % après 40 h de broyage (Fig. III.44). Cette contamination est due à l'érosion des billes et du creuset en acier qui s'accroît avec la durée de broyage.

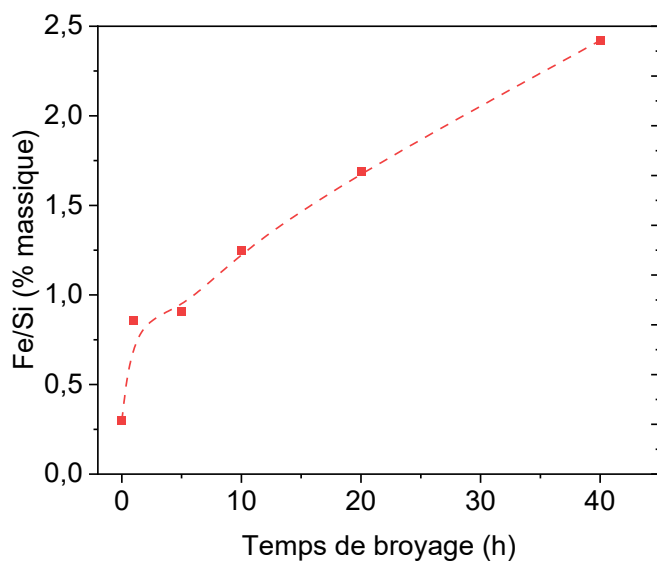


Figure III.44: Évolution du ratio massique Fe/Si en fonction de la durée de broyage.

III.2.3 Performances électrochimiques

La **Figure III.45** montre l'évolution de la capacité spécifique de décharge en fonction du nombre de cycles des électrodes de scories de Si broyée pendant 0, 1, 5, 10, 20 et 40 h. Les courbes présentées sont une moyenne de 3 électrodes cyclées dans les mêmes conditions. Les écarts-types de ces moyennes sont également présentés. Les électrodes ont une masse surfacique de $2 \pm 0,1$ mg de scorie de Si /cm² et ont été cyclées à une densité de courant de 180 mA/g de scories de Si durant les 5 premiers cycles et de 400 mA/g de scories de Si aux cycles suivants. Les principales données électrochimiques sont résumées dans le **Tableau III.7**.

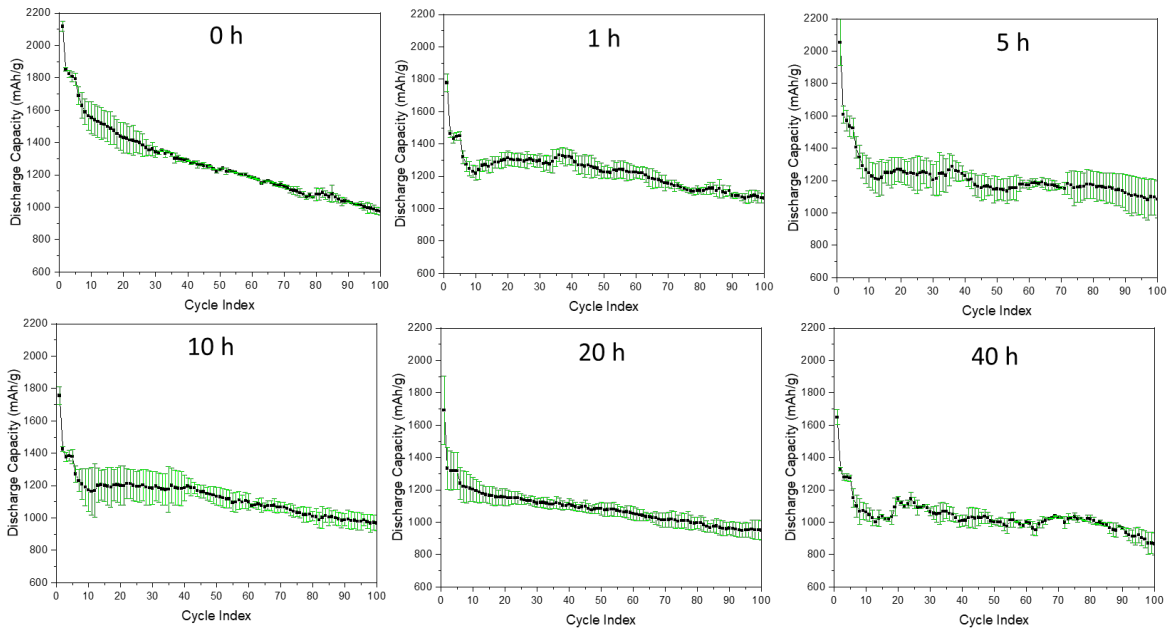


Figure III.45: Évolution de la capacité spécifique de décharge en fonction du nombre de cycles des électrodes de scories de Si broyée 0, 1, 5, 10, 20 et 40 h.

Tableau III.7: Résumé des performances électrochimiques des électrodes de scories de Si selon la durée de broyage.

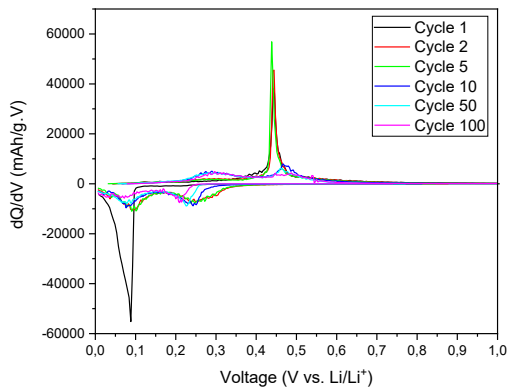
Temps de broyage (h)	0	1	5	10	20	40
Capacité de décharge initiale (mAh/g)	2120 ± 30	1780 ± 50	2050 ± 100	1760 ± 50	1700 ± 200	1650 ± 50

Efficacité coulombique initiale (%)	84 ± 1	78 ± 2	78 ± 3	80 ± 3	79 ± 1	81 ± 4
Capacité de décharge au 100^e cycle (mAh/g)	970 ± 20	1060 ± 30	1080 ± 100	970 ± 50	950 ± 60	870 ± 70
Perte de capacité entre le 6^e et 100^e cycles (%)	42 ± 1	19 ± 4	23 ± 4	24 ± 2	23 ± 1	25 ± 2
Capacité irréversible cumulée après 100 cycles (mAh/g)	1260 ± 130	1270 ± 100	1150 ± 130	990 ± 310	860 ± 140	570 ± 200

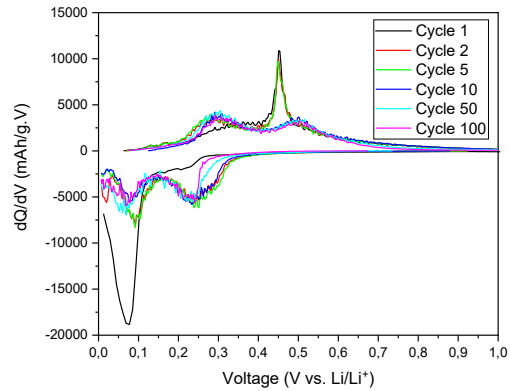
Le matériau non-broyé présente la capacité de décharge initiale la plus élevée (~2100 mAh/g) mais la tenue au cyclage la plus faible (perte de 42 % entre le 6^e et 100^e cycle). Étonnamment, 1 h de broyage suffit pour améliorer notablement la tenue au cyclage avec une perte de capacité de 19 % entre le 6^e et 100^e cycle. Sa capacité initiale est cependant plus faible (~1800 mAh/g). L'augmentation de la durée de broyage ne conduit pas à une diminution importante de la capacité initiale et à une amélioration notable de la tenue au cyclage avec une perte de capacité de 23-25 % entre le 6^e et 100^e cycle. Leur efficacité coulombique initiale est également similaire (78-81%) et reste inférieure à celle de la poudre non-broyée (84 %). On notera cependant une diminution notable de la capacité irréversible cumulée avec l'augmentation de la durée du broyage. En effet, celle-ci est de seulement 570 ± 200 mAh/g après 100 cycles pour la poudre broyée 40 h comparée à plus de 1260 ± 130 mAh/g pour la poudre non-broyée.

La **Figure III.46a-f** montre les courbes différentielles dQ/dV associées aux cycles 1, 2, 5, 10, 50 et 100 des électrodes de scories de Si broyées entre 0 et 40 h. La **Figure III.47** compare les courbes dQ/dV au 1^{er} cycle des différentes électrodes avec une focalisation sur les pics de lithiation du Si situés entre 0,3 et 0 V et sur le pic de délithiation de la phase c-Li₁₅Si₄ situé autour de 0,45 V. Au 1^{er} cycle, on peut observer l'absence de pic de lithiation à ~0,2 V caractéristique de la lithiation du Si amorphe pour la poudre non-broyée, confirmant sa structure initiale 100 % cristalline. Ce pic commence à apparaître après 1 h de broyage et son intensité tend à se stabiliser après 5 h de broyage. Ceci suggère que le taux de Si amorphe dans l'électrode initiale varie peu au-delà de 5 h de broyage, ce qui est en accord avec les analyses DRX (**Fig. III.40-41a**). L'intensité de pic de délithiation de la phase c-Li₁₅Si₄ à ~0,45 V diminue notablement avec la durée du broyage et disparaît totalement au-delà de 5 h de broyage. Ce résultat confirme

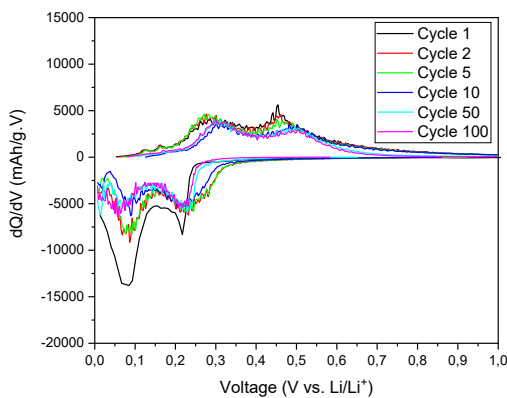
clairement l'importance du broyage pour limiter la formation du $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ nuisible à la durabilité de l'électrode comme discuté précédemment. Comme le montrent les **Figures III.46a-b**, ce pic observé sur les électrodes broyées 0 h et 1 h diminue au cours du cyclage pour disparaître totalement après une dizaine de cycles. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la polarisation de l'électrode au cours du cyclage qui conduit au déplacement du potentiel de formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ à un potentiel inférieur au potentiel de coupure de la décharge (5 mV). Cela est confirmé par les mesures de la résistance de polarisation des électrodes déterminée à partir de la différence de potentiel entre la demi-charge et la demi-décharge divisée par le courant appliqué, indiquant une augmentation notable de la résistance de polarisation d'une électrode de scorie de Si non broyée comparée à une électrode de scorie de Si broyée 40 h (**Fig. III.48**).



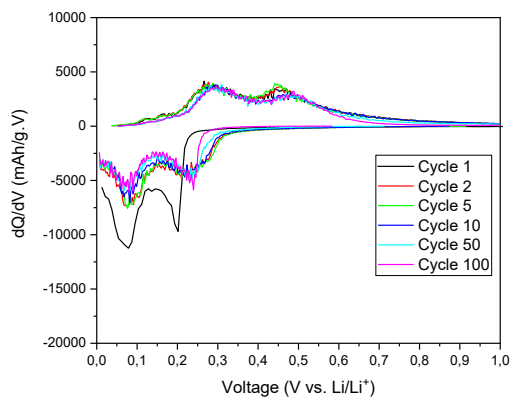
(a) 0 h



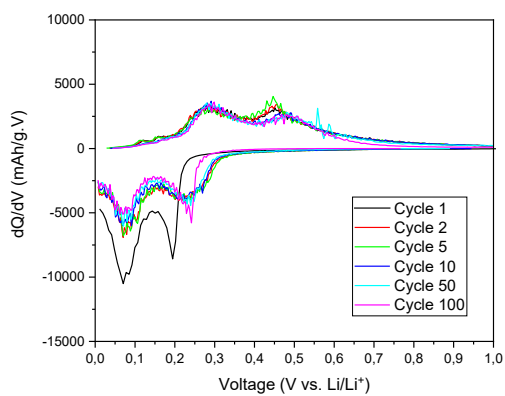
(b) 1 h



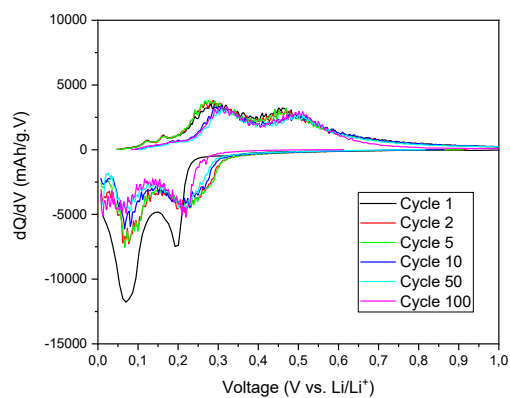
(c) 5 h



(d) 10 h



(e) 20 h



(f) 40 h

Figure III.46: Courbes différentielles dQ/dV aux cycles 1, 2, 5, 10, 50 et 100 des électrodes de scories de Si broyées : (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h et (f) 40 h.

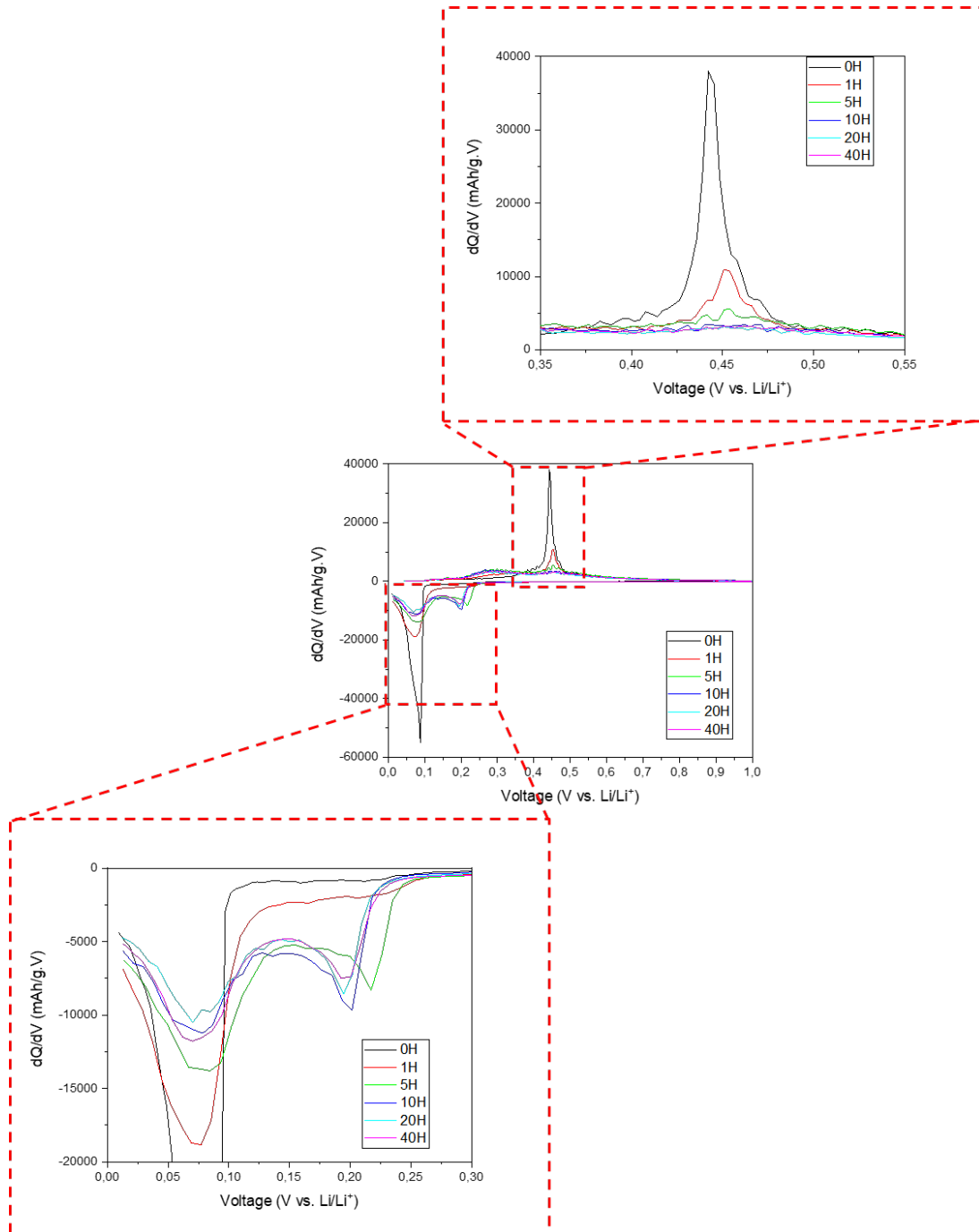


Figure III.47: Courbes différentielles dQ/dV du 1^{er} cycle des différentes électrodes à base de scories de Si avec en bas à gauche, un agrandissement de la zone de lithiation entre 0,3 et 0 V et en haut à droite, un agrandissement de la zone de délithiation entre 0,35 et 0,55 V.

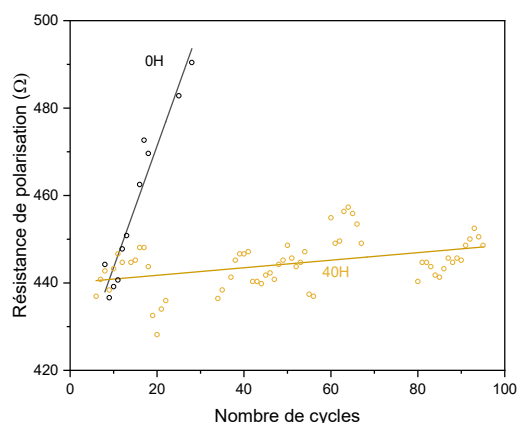


Figure III.48: Évolution au cours du cyclage de la résistance de polarisation d'une électrode de scorie de Si non-broyée et broyée 40 h.

La **Figure III.49a** montre l'évolution de la capacité de décharge des différents matériaux en fonction de la densité de courant appliquée (entre 0,18 et 7,2 A/g). Les différences observées résultent principalement de leur capacité initiale différente. En effet, après normalisation par rapport à leur capacité de décharge mesurée à 0,4 A/g, leurs performances sont comparables avec une rétention de capacité d'environ 20 % pour une densité de courant de 7,2 A/g (**Fig. III.49b**). On notera cependant la plus faible rétention de capacité du matériau broyé 5 h mais sa reproductibilité mériterait d'être confirmée par des essais supplémentaires. On peut aussi remarquer que lorsque le matériau retourne à une densité de courant de 0,4 A/g (à partir du 41^e cycle sur la **Figure III.49a**), la rétention de capacité au cours des 20 cycles subséquents est meilleure pour les matériaux broyés 10 h et plus.

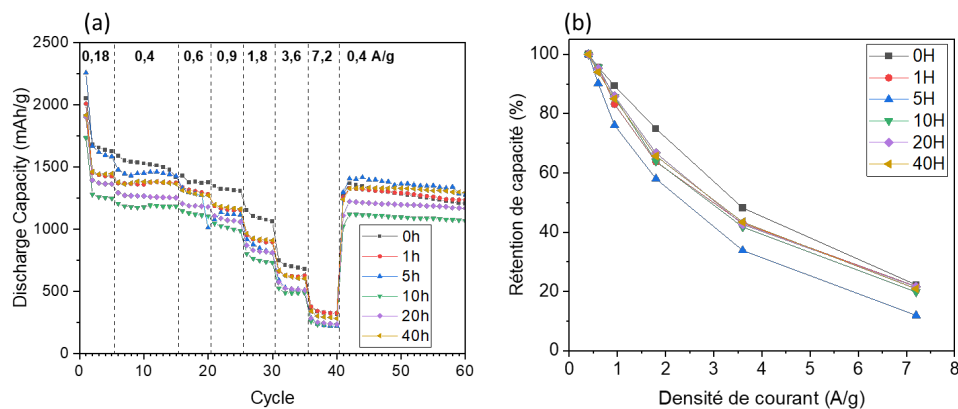


Figure III.49: (a) Performance des différentes électrodes en fonction de la densité de courant; (b) Normalisation par rapport à la capacité de décharge mesurée à 0,4 A/g.

III.2.4 Observations post-mortem

La **Figure III.50** présente les images MEB de la surface des électrodes après 100 cycles. De larges et nombreuses fissures sont clairement visibles avec les matériaux broyés 0, 1 et 5 h (**Fig. III.50a-c**). Des fissures sont également présentes avec les matériaux broyés 10, 20 et 40 h (**Fig. III.50e-f**) mais celles-ci sont beaucoup moins visibles du fait de leur faible largeur. Ceci indique clairement l'effet bénéfique d'un broyage de 10 h et plus sur la tenue mécanique des électrodes.

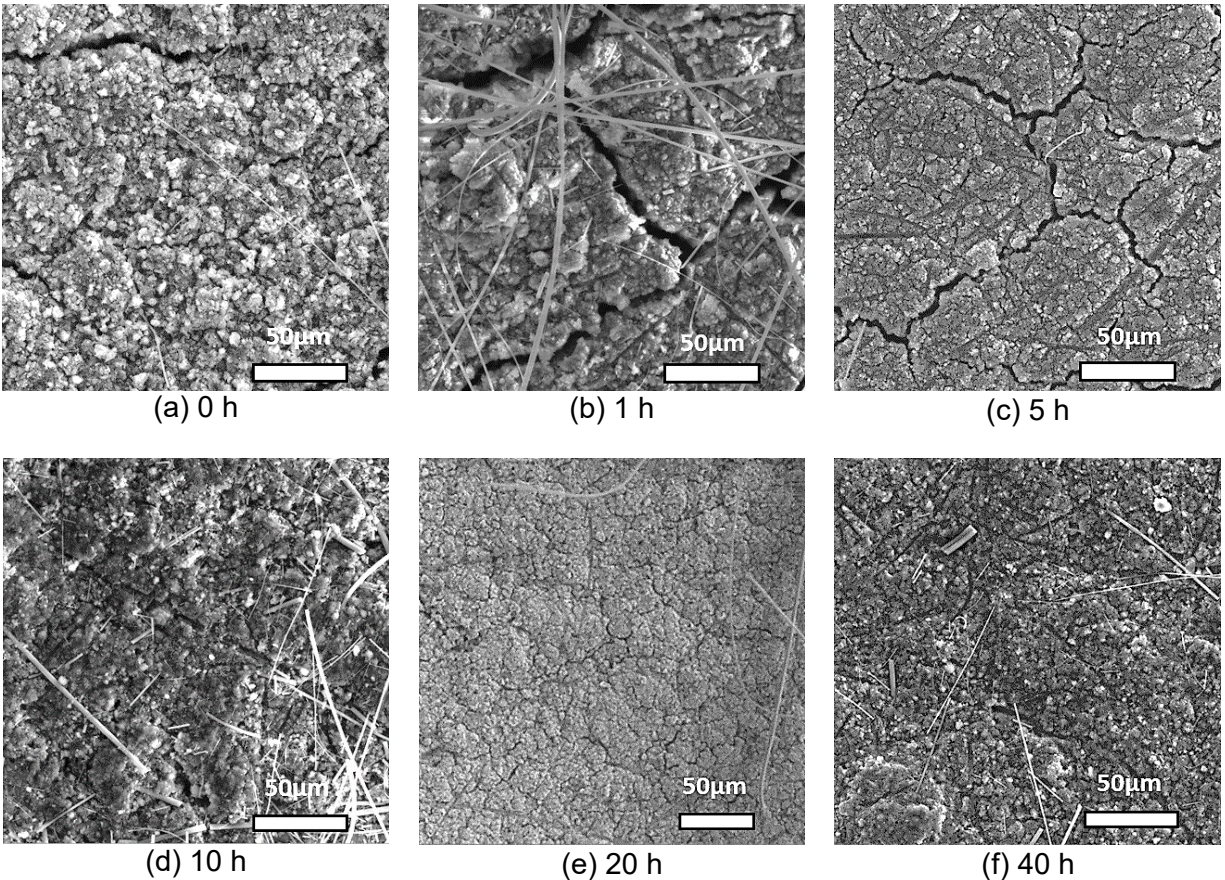


Figure III.50: Images MEB après 100 cycles de la surface des électrodes faites à partir de scorie de Si broyée (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h et (f) 40 h.

Cet effet bénéfique est également mis en évidence via les mesures de gain de masse et d'épaisseur des électrodes après 100 cycles (**Fig. III.51**). À noter qu'aucune mesure n'a été possible sur le matériau non-broyé en raison de la forte délamination de l'électrode lors du démontage de la batterie, témoignant de sa faible tenue mécanique (adhésion/cohésion) après un cyclage prolongé. Les données montrent clairement une importante prise de masse et d'épaisseur qui est respectivement d'environ 165 et 210 % pour les matériaux broyés 1 h et 5 h. Une diminution d'un facteur 2-3 de ces deux paramètres est observée après 10 h de broyage.

Au-delà de 10 h de broyage, cette diminution est moins marquée et tend à se stabiliser autour de 80 % pour le gain de masse et de 50 % pour le gain d'épaisseur. Tel que discuté à la section III.1.4.4. , ces gains de masse et d'épaisseur résultent principalement de l'accumulation des produits de la SEI dans l'électrode au cours du cyclage. Il semblerait donc qu'un broyage de 10 h et plus permet de limiter notablement cette croissance de la SEI.

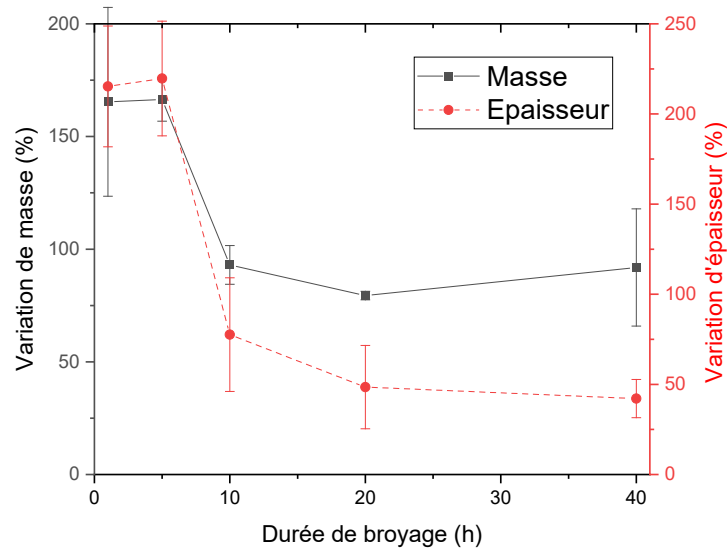


Figure III.51: Variation de masse et d'épaisseur des électrodes après 100 cycles en fonction du temps de broyage.

III.2.5 Conclusion sur l'influence de la durée de broyage

Cette étude a révélé un changement notable de la microstructure des scories de Si dès les premières heures de broyage. Un état quasi-stationnaire est atteint après 5 à 10 h de broyage avec un taux de Si amorphe se stabilisant autour 75 %. Une heure de broyage suffit pour améliorer sa tenue au cyclage. Cependant, il est nécessaire d'augmenter la durée du broyage à 5-10 h pour empêcher la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. On observe une diminution de la fissuration de l'électrode et, de son gain en masse et son épaisseur avec le cyclage pour une durée de broyage ≥ 10 h.

III.3 Étude de composites à base de Si, SiC et Gr

Mes travaux précédents ont permis de mettre en évidence l'importance du SiC sur les performances électrochimiques des électrodes à base de scories de Si et sur leur dégradation morphologique au cours du cyclage. Cependant, l'effet du SiC nanométrique formé durant le broyage *versus* le SiC micrométrique initialement présent dans la poudre de scorie de Si n'a pas été clairement élucidé. Afin de clarifier ce point, j'ai comparé ci-après (section 3.1) des composites ayant un ratio Si/SiC similaire à la poudre de scories de Si broyée 20 h (i.e. Si/SiC = 56/44) mais où le SiC est présent sous trois formes différentes : (i) simplement mélangé à une poudre de Si préalablement broyée 20 h; (ii) broyé pendant 20 h avec une poudre de Si; et (iii) produit *in-situ* en broyant durant 20 h un mélange de Si + graphite. Par la suite (section 3.2), des composites (Si + SiC)_{20h} avec différents ratios Si/SiC seront étudiés afin d'identifier une teneur optimale en SiC. Enfin, dans la dernière partie (section 3.3), j'ai étudié des composites sans SiC, i.e. constitués de Si broyé 20 h mélangé à du graphite selon différents ratios Si/Gr, afin de mettre en évidence l'impact de la simple dilution du Si sur la tenue au cyclage de l'électrode.

III.3.1 Étude comparée des composites Si_{20h}+ SiC, (Si + SiC)_{20h} et (Si + Gr)_{20h}

Les matériaux choisis pour cette étude ainsi que leur composition avant et après broyage sont répertoriés dans le **Tableau III.8**.

Tableau III.8: Composition initiale et finale des composites étudiés.

Matériaux	Appellation	Composition initiale (% pds)	Composition finale (% pds)
Si broyé 20 h + SiC	Si _{20h} + SiC	Si/SiC = 56/44	Si/SiC = 56/44
(Si + SiC) broyé 20 h	(Si + SiC) _{20h}	Si/SiC = 56/44	Si/SiC = 56/44
(Si + Gr) broyé 20 h	(Si + Gr) _{20h}	Si/Gr = 86/14	Si/SiC = 56/44*

* en assumant que la totalité du graphite est transformé en SiC après 20 h de broyage.

III.3.1.1 Microstructure

La **Figure III.52** présente les diffractogrammes RX des trois composites. Pour le composite (Si + Gr)_{20h}, on observe uniquement les pics des phases Si et SiC, confirmant que le broyage de 20 h a bien transformé le graphite initialement présent en SiC comme cela a été discuté précédemment (section 1.1.2). Pour le composite Si_{20h} + SiC, les pics des phases β-SiC et α-SiC sont clairement visibles contrairement aux composites (Si + SiC)_{20h} et (Si + Gr)_{20h} où les pics du SiC sont élargis et de plus faibles intensités. Ceci est particulièrement marqué pour le composite (Si + Gr)_{20h} ce qui indique que la phase SiC formée lors du broyage a une faible cristallinité. Comme décrit précédemment pour les scories de Si (section 1.1.2), la déconvolution des pics des phases Si et SiC situés respectivement vers 28 et 35° (**Fig. III.52 b, d et f**) permet d'estimer la taille des cristallites de SiC et de Si ainsi que le taux de Si amorphe (**Tableau III.9**). Le broyage du SiC pendant 20 h en présence de Si conduit à une diminution d'un facteur deux de la taille des cristallites de SiC (de 48 à 24 nm). Les cristallites de SiC produits par broyage réactif ont une très faible taille (3 nm). On notera cependant que dans ce dernier cas, l'élargissement du pic de la phase SiC situé à ~35° est accentué par la superposition des pics des phases β-SiC et α-SiC, ce qui biaise le calcul de la taille des cristallites de SiC. Quant au taux de Si amorphe, il est plus élevé dans le cas des composites (Si + SiC)_{20h} et (Si + Gr)_{20h} ce qui suggère que le SiC accentue l'amorphisation du Si comme discuté précédemment (section 1.1.2).

Tableau III.9: Taille moyenne des cristallites de SiC et de Si et du taux d'amorphisation du Si dans les composites Si_{20h} + SiC, (Si + SiC)_{20h} et (Si + Gr)_{20h}.

Composite	Taille cristallite SiC (nm)	Taille cristallite Si (nm)	Taux d'amorphisation du Si (%)
Si _{20h} +SiC	48	14	57
(Si+ SiC) _{20h}	24	10	68
(Si + Gr) _{20h}	3	10	71

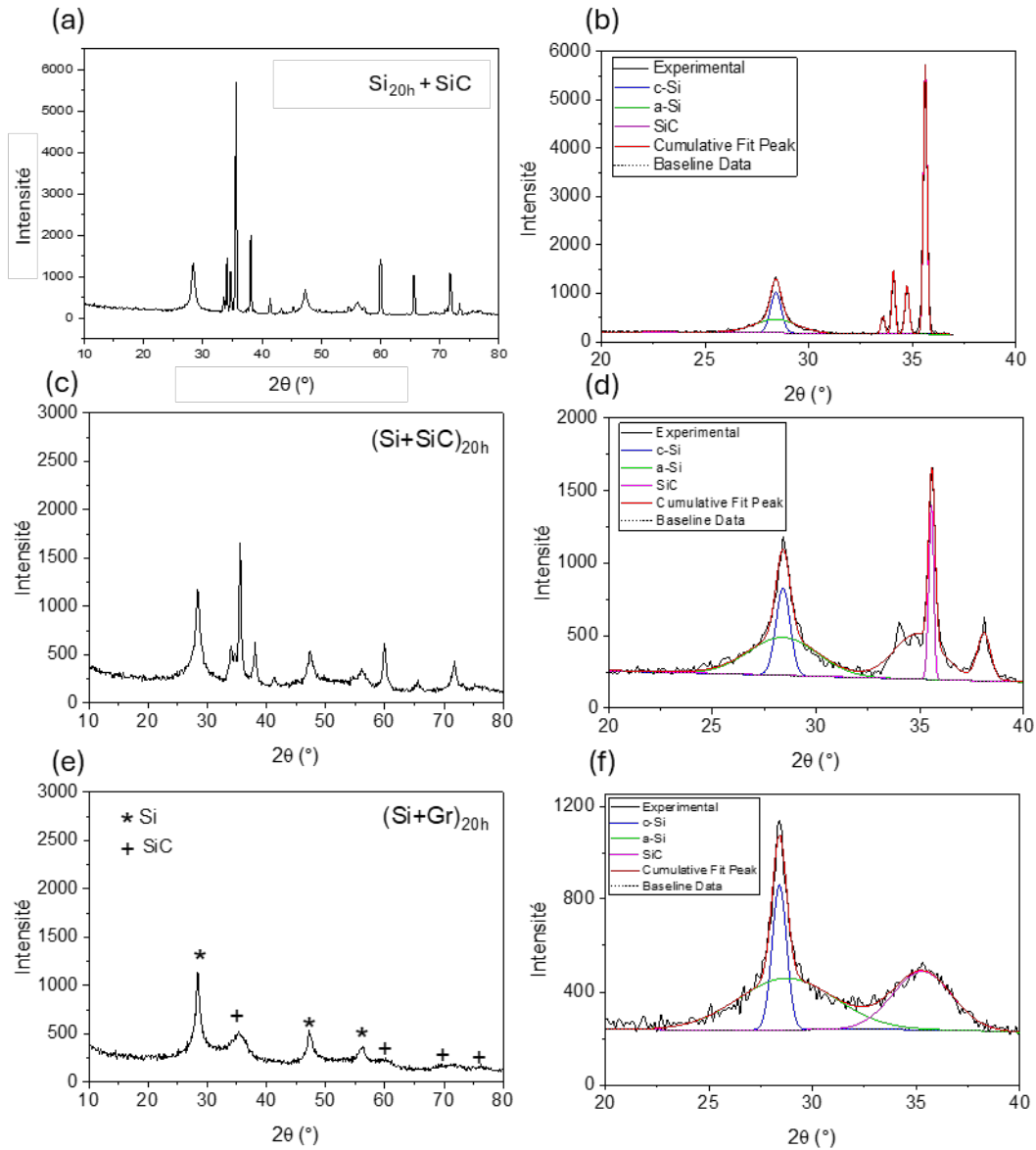


Figure III.52: (a,c,e) Diffractogrammes RX des composites $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ et (b,d,f) Déconvolution des pics dans la zone $20\text{-}40^\circ$.

III.3.1.2 Morphologie

La **Figure III.53** présente la distribution granulométrique des trois composites après broyage. Ils ont une granulométrie assez proche avec un D_{10} , D_{50} et D_{90} de l'ordre de 1-2, 7-10 et 21-33 μm . Le composite $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$ montre cependant une population plus importante de particules vers 10 μm qui est probablement attribuable au SiC non-broyé dont le D_{50} est de 10,7 μm . En effet, les images MEB des poudres et des électrodes $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$ (**Fig. III.54a,c**) montrent clairement des

particules de SiC d'une dizaine de microns qui sont plus angulaires et moins rugueuses que les particules de Si. Par contre, les images MEB des composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ (**Fig. III.54b,e**) et $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ (**Fig. III.54c,f**) sont très similaires et ne permettent pas de différencier clairement les particules de SiC des particules de Si.

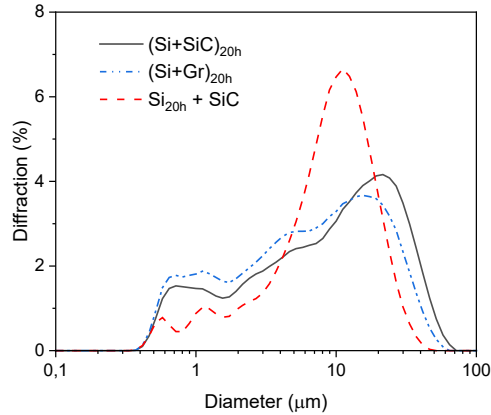


Figure III.53: Distribution granulométrique des composites $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$.

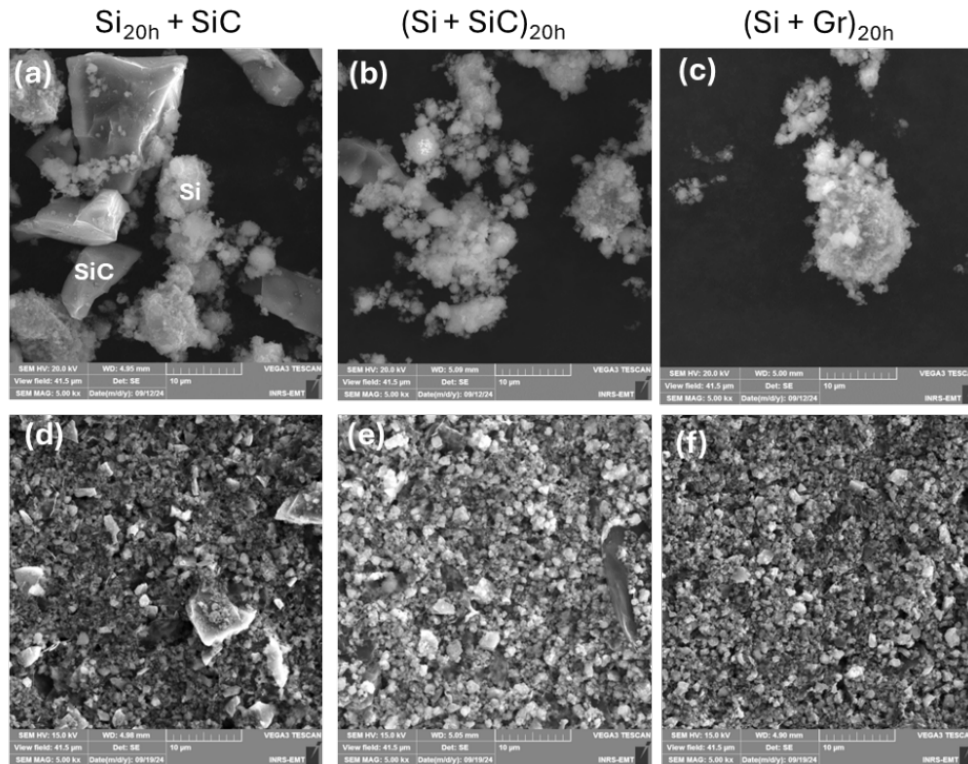


Figure III.54: Images MEB (a-c) des poudres et (e-f) des électrodes de (a, d) $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, (b, e) $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et (c, f) $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$.

III.3.1.3 Performances électrochimiques

La **Figure III.55** présente les courbes de décharge/charge et leurs dérivées dQ/dV aux cycles 1, 10 et 100 des 3 composites. Il apparaît clairement que seul le composite $(Si + Gr)_{20h}$ ne présente pas de pic fin à $\sim 0,45$ V caractéristique de la délithiation de la phase $c-Li_{15}Si_4$. Ceci suggère que le SiC doit être formé durant le broyage (*i.e.* présent sous forme de nanodomains de SiC dispersés dans la phase Si) pour empêcher la formation du $c-Li_{15}Si_4$. En comparant plus précisément les courbes dQ/dV au 1^{er} cycle (**Fig. III.56**), on peut noter un décalage des pics de lithiation du silicium vers les potentiels plus faibles pour l'électrode $(Si + Gr)_{20h}$. Ce décalage de l'ordre de 50 mV peut être à l'origine de l'absence de formation de la phase $c-Li_{15}Si_4$, comme expliqué précédemment (voir section 1.3.1).

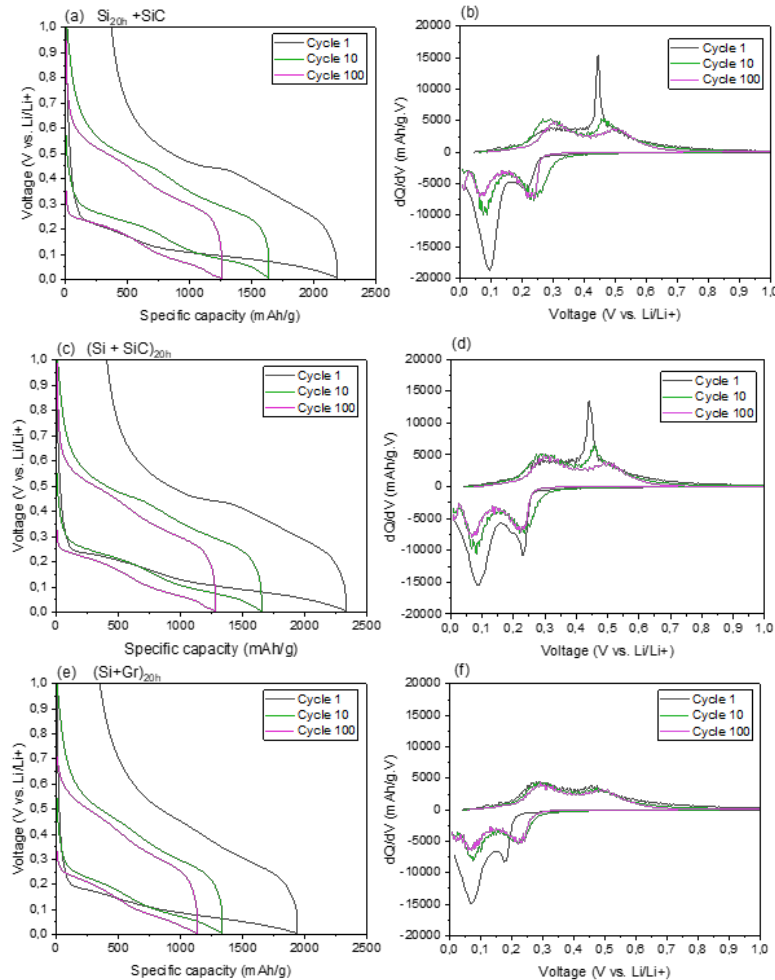


Figure III.55: Courbes de décharge/charge et courbes dQ/dV aux cycles 1, 10 et 100 des composites (a,b) $Si_{20h} + SiC$, (c,d) $(Si + SiC)_{20h}$ et (e,f) $(Si + Gr)_{20h}$.

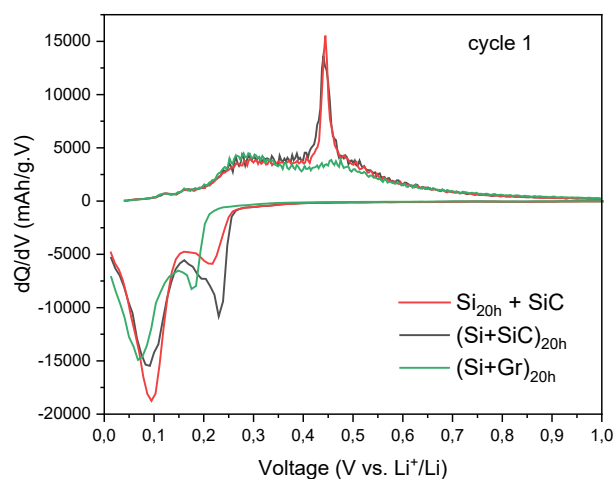


Figure III.56: Courbes dQ/dV au 1^{er} cycle des composites $Si_{20h} + SiC$, $(Si + SiC)_{20h}$ et $(Si + Gr)_{20h}$.

De fait, on observe une amélioration de la tenue au cyclage de l'électrode $(Si + Gr)_{20h}$ avec une rétention de capacité de l'ordre de $\sim 80\%$ entre les cycles 6 et 100 contre 75% pour le composite $(Si + SiC)_{20h}$ et 70% pour le composite $Si_{20h} + SiC$ (**Fig. III.57b**). On notera aussi que leur capacité atteinte au 100^e cycle est similaire (~ 1200 mAh/g). Aucune différence notable n'est également observée en termes d'efficacité coulombique ($\sim 82\%$ au 1^{er} cycle et $\geq 99,5\%$ au 50^e cycle) et de capacité irréversible cumulée (~ 800 mAh/g après 50 cycles) (**Fig. III.58**). On notera cependant que la capacité irréversible cumulée tend à se stabiliser après une vingtaine de cycles pour le composite $(Si + Gr)_{20h}$.

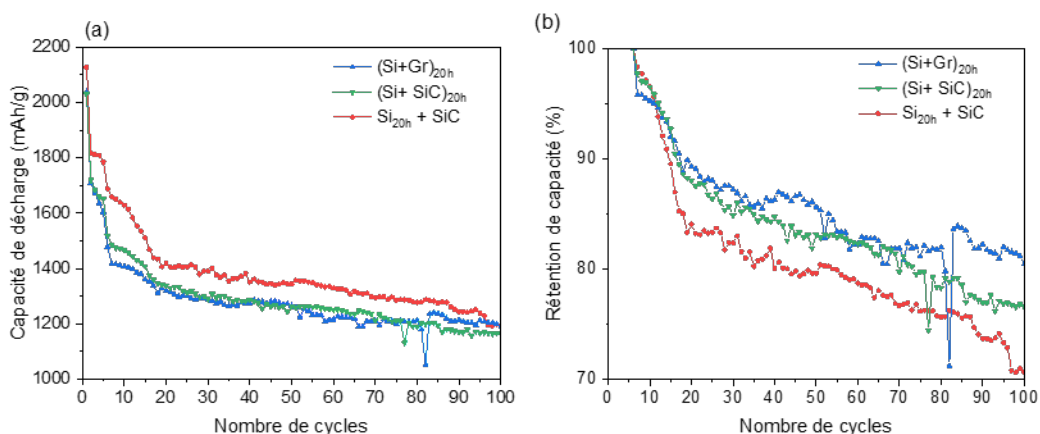


Figure III.57: Évolution (a) de la capacité de décharge et (b) de la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles des composites $Si_{20h} + SiC$, $(Si + SiC)_{20h}$ et $(Si + Gr)_{20h}$. Valeurs moyennées sur 3 cellules par formulation.

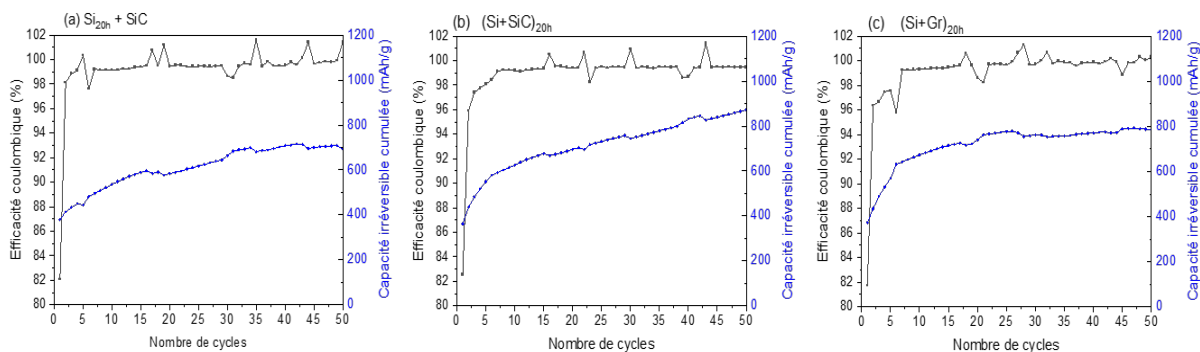


Figure III.58: Évolution de l'efficacité coulombique et de la capacité irréversible cumulée en fonction du nombre de cycles des composites (a) $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, (b) $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et (c) $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$. Valeurs moyennées sur 3 cellules par formulation.

III.3.1.4 Observations post-mortem

Malgré une certaine variabilité pour une même formulation d'électrode, les analyses post-mortem réalisées après 100 cycles indiquent des gains de masse et d'épaisseur plus faibles pour l'électrode $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ (**Tableau III.10**), ce qui suggère une dégradation moindre pour cette formulation. Ceci est confirmé par les images SEM qui montrent une surface d'électrode moins fissurée pour le composite $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ (**Fig. III.59**).

Tableau III.10: Gain de masse et d'épaisseur des électrodes $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ après 100 cycles. Valeurs moyennées sur 3 cellules par formulation.

Composites	$\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$	$(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$	$(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$
Gain de masse (%)	190±80	140±40	100±20
Gain d'épaisseur (%)	170±40	130±10	100±30

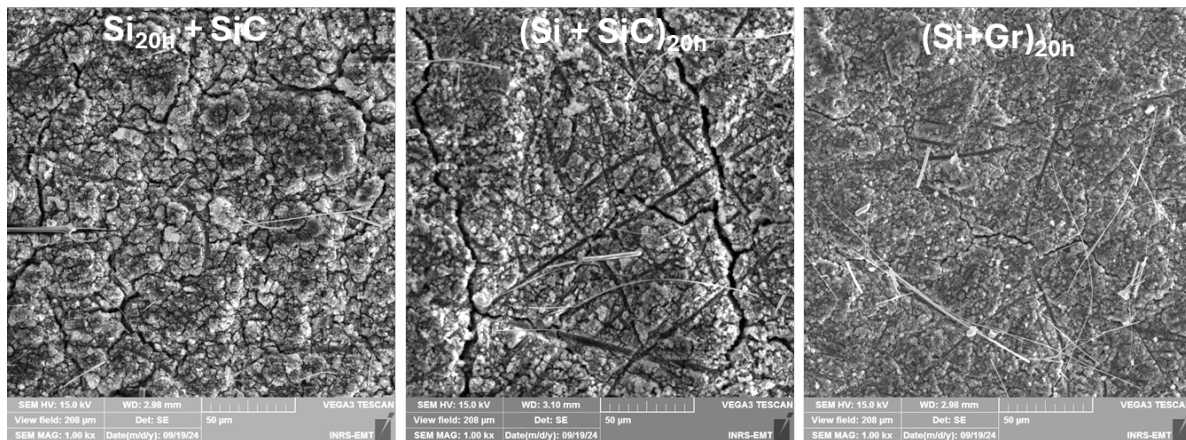


Figure III.59: Images SEM de la surface des électrodes $\text{Si}_{20\text{h}} + \text{SiC}$, $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ et $(\text{Si} + \text{Gr})_{20\text{h}}$ après 100 cycles.

III.3.2 Étude de composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ avec différents ratios Si/SiC

III.3.2.1 Microstructure

La **Figure III.60a** présente les diffractogrammes RX de composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ avec un ratio massique Si/SiC variant entre 100/0 et 0/100. Comme attendu, on observe les pics caractéristiques des phases Si et SiC. On peut noter un élargissement progressif des pics associés à la phase SiC lorsque la fraction de SiC augmente. Cela suggère que plus la fraction de SiC est importante dans le creuset de broyage, plus la fracturation des particules de SiC est favorisée, induisant une diminution plus importante de la taille des cristallites. Ceci est confirmé en **Figure III.60b** qui montre une diminution notable de la taille des cristallites de SiC (déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic du SiC situé à 60°) avec l'augmentation de la teneur en SiC, passant de 32 nm pour un ratio Si/SiC de 80/20 à 9 nm pour un ratio de 20/80. La déconvolution du pic du Si situé à 28° permet également de déterminer la taille des cristallites de Si (**Fig. III.60b**) et le taux de Si amorphe (**Fig. III.60c**) en fonction de la teneur en SiC. Ainsi, la taille des cristallites de Si est indépendante du taux de SiC (~ 12 nm) alors que son taux d'amorphisation augmente, passant de 56 % pour du Si broyé seul à ~ 75 % pour du Si broyé en présence de 67 à 80 % pds de SiC. Ceci tend à confirmer l'hypothèse précédemment émise (voir section 1.1.2.1) que les particules de SiC, étant donné leur grande dureté, sont susceptibles d'accentuer la formation de défauts structuraux au sein de la phase de silicium, favorisant son amorphisation.

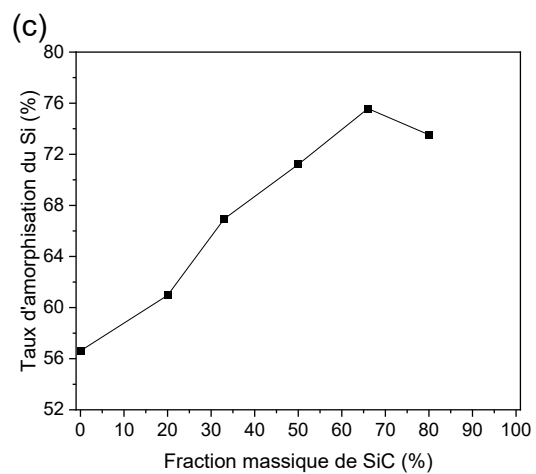
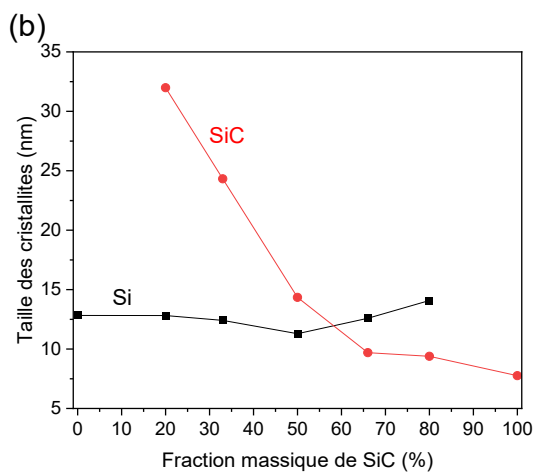
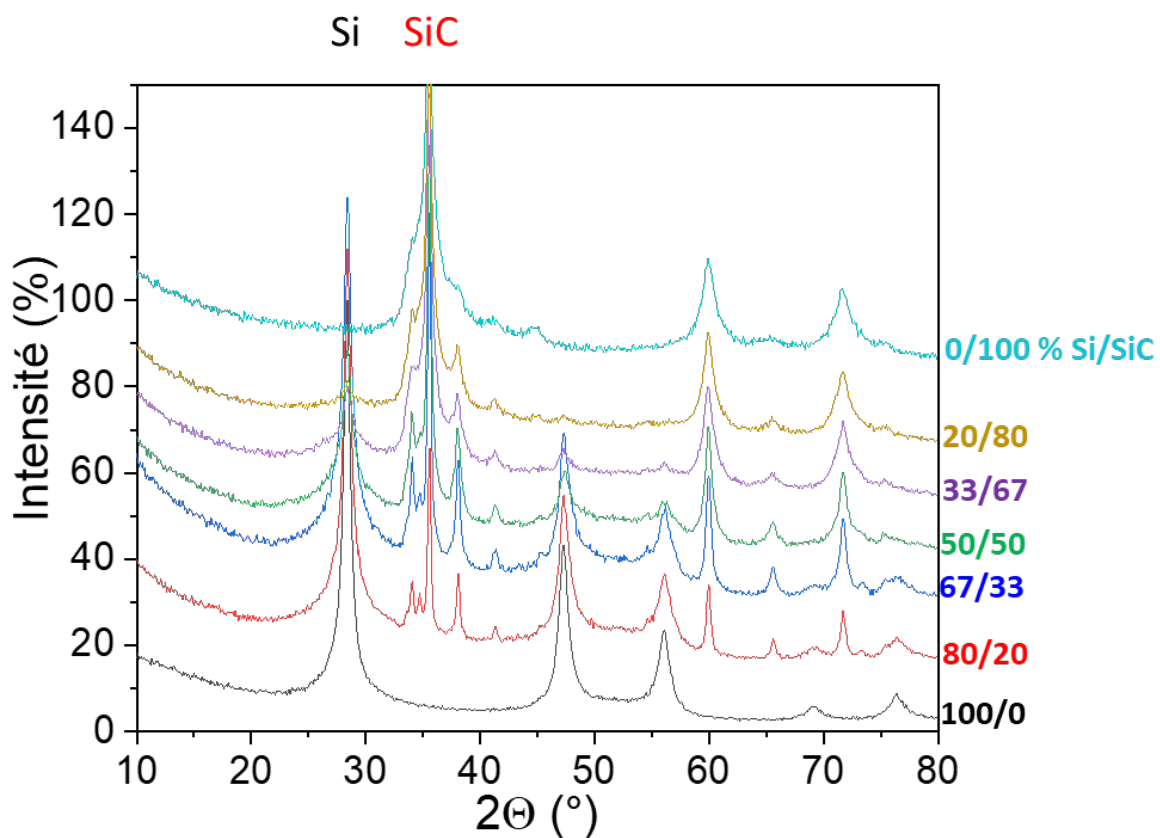


Figure III.60: (a) Diffractogrammes RX des différents composites (Si + SiC)_{20h}; (b) Évolution de la taille des cristallites de SiC et Si et (c) du taux d'amorphisation du Si en fonction de la fraction massique de SiC.

III.3.2.2 Morphologie

On n'observe pas de différence marquée dans la granulométrie des différents composites (Si + SiC)_{20h} avec des diamètres de particules variant de quelques centaines de nm à plusieurs dizaines de μm (**Fig. III.61**) et une taille médiane de l'ordre de 5-10 μm (**Tableau III.11**).

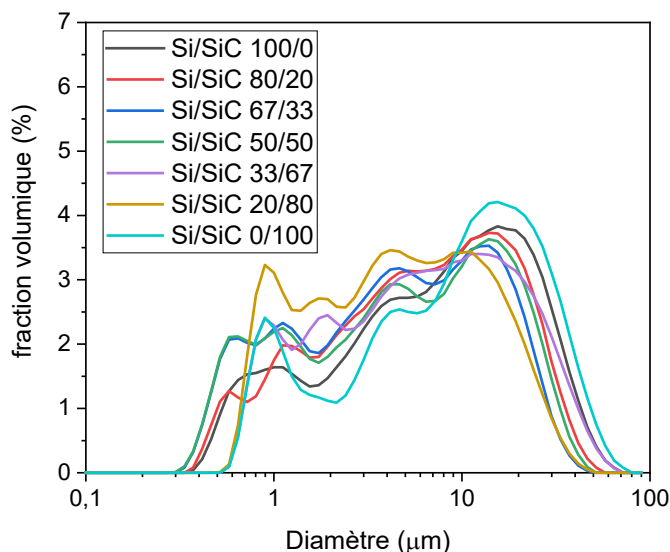


Figure III.61: Distribution granulométrique des composites (Si + SiC)_{20h} selon leur ratio Si/SiC.

Tableau III.11: D₁₀, D₅₀ et D₉₀ des composites (Si + SiC)_{20h} selon leur ratio Si/SiC.

Si/SiC	100/0	80/20	67/33	50/50	33/67	20/80	0/100
D ₁₀	1,1	1,1	0,8	0,8	1,2	1,0	1,2
D ₅₀	8,4	6,7	5,0	5,5	6,8	4,8	10,5
D ₉₀	28,6	23,7	19,6	22,2	26,8	18,5	32,3

Les électrodes présentent la même morphologie de surface (**Fig. III.62**). De plus, la porosité des électrodes ne varie pas de manière significative avec le taux de SiC, avec une valeur autour de 70 % (**Fig. III.63**).

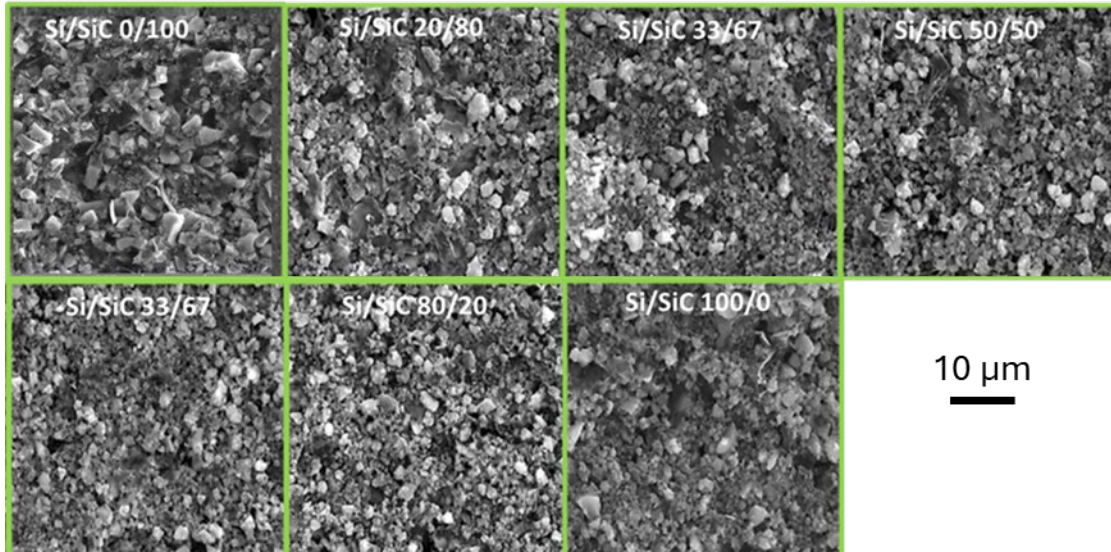


Figure III.62: Image MEB en mode électrons secondaires de la surface des électrodes (Si + SiC)_{20h}.

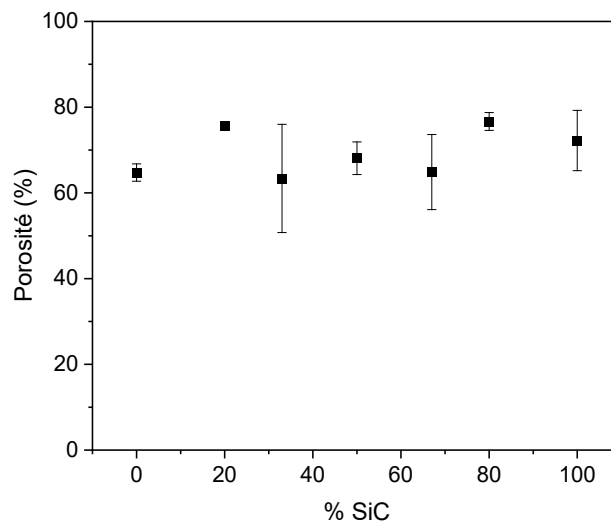


Figure III.63: Porosité des électrodes à base de (Si + SiC)_{20h} en fonction du taux de SiC.

III.3.2.3 Performances électrochimiques

La **Figure III.64a-b** présente les courbes dQ/dV au 1^{er} cycle des différents composites (Si + SiC)_{20h} focalisées sur les pics de lithiation (**Fig. III.61a**) et de délithiation (**Fig III.61b**) du silicium. On observe clairement un déplacement progressif de la lithiation du silicium vers les potentiels plus négatifs avec l'augmentation de la teneur en SiC (**Fig. III.64c**). Parallèlement, on observe une diminution abrupte de l'intensité du pic de délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, qui disparaît pour un taux de SiC $\geq 50\%$ (**Fig. III.64d**). Cette observation est en contradiction avec les conclusions

précédentes (section 3.1.3) qui suggéraient que le SiC ne doit pas être nécessairement formé durant le broyage pour empêcher la formation du $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Il est cependant nécessaire d'avoir une proportion de SiC $\geq 50\%$ pour observer l'absence totale de formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Il serait pertinent de déterminer précisément ce seuil lorsque le SiC est produit durant le broyage. Basé sur l'étude précédente (section 3.1), il se situe à une valeur $\leq 44\%$. À noter par ailleurs que contrairement à la lithiation du Si, le potentiel de délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ ne varie pas avec le taux de SiC, se situant à 0,44 V dans tous les cas. Ceci sous-entend que le SiC n'a pas d'impact sur la polarisation de la délithiation du silicium contrairement à sa lithiation, du moins au 1^{er} cycle et pour une densité de courant de 180 mA/g de Si+SiC. Une étude approfondie des différentes composantes résistives des électrodes, par exemple par spectroscopie d'impédance, en fonction de leur composition et des densités de courant appliquées serait nécessaire pour mieux comprendre l'impact du SiC sur les cinétiques de lithiation et de délithiation du Si.

D'après les données présentées dans la **Figure III.65** appliquée au composite Si/SiC 50/50, la diminution de la densité de courant de 180 à 90 mA/g Si+SiC conduit à l'apparition du pic caractéristique de la délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ vers 0,44 V. En d'autres termes, il est possible que les observations précédentes (**Fig. III.64**) soient principalement dues au fait que la densité de courant (et donc la polarisation associée à la lithiation du Si) augmente avec le taux de SiC (soit de 180 mA/g de Si pour le ratio Si/SiC 100/0 à 900 mA/g de Si pour le ratio Si/SiC 20/80). On doit cependant rappeler que dans le cas de l'électrode de scorie de Si broyé 20 h, même à une densité de courant aussi faible que 18 mA/g de scories de Si (soit ~ 32 mA/g de Si), la formation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'a pas été observée sur les courbes différentielles dQ/dV (section 1.3.1). Ceci suggère que le SiC formé durant le broyage joue un rôle essentiel dans l'absence de formation du $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, comme nous l'avons démontré en section 3.1.3.

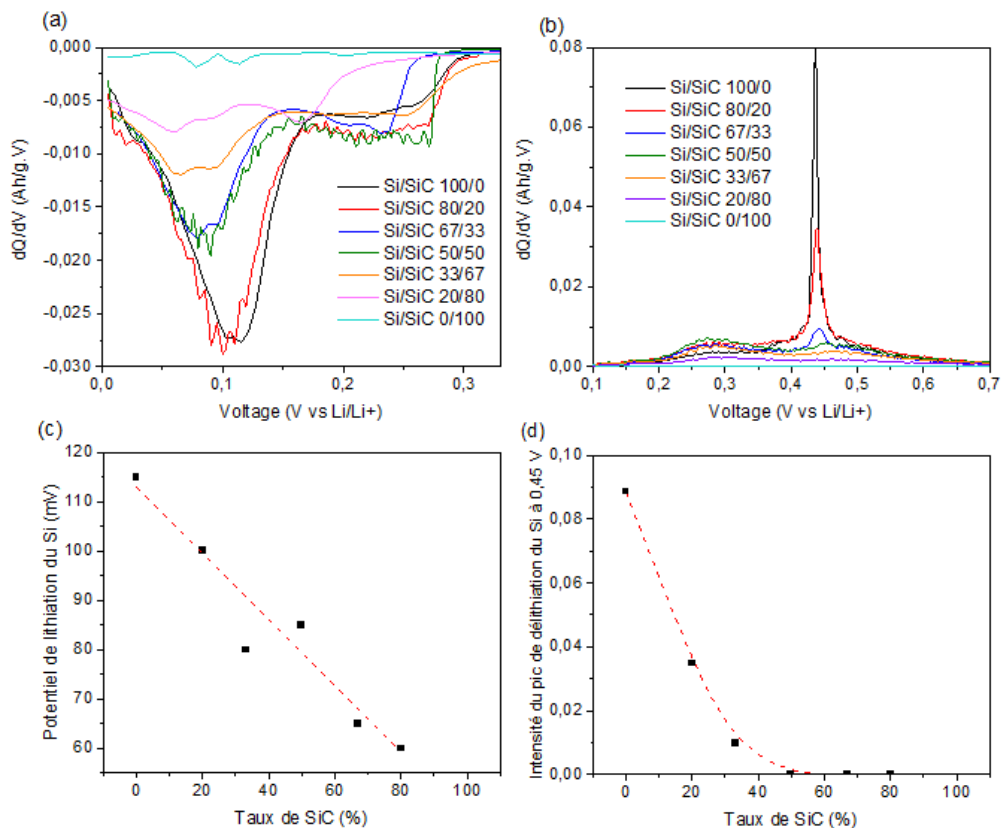


Figure III.64: Évolution des courbes dQ/dV au 1^{er} cycle (a) en lithiation, (b) en délithiation, (c) du potentiel du second pic de lithiation du Si situé vers 0,1 V et (d) de l'intensité du pic de délithiation du c-Li₁₅Si₄ situé vers 0,44 V en fonction du ratio Si/SiC. La densité de courant appliquée est de 180 mA/g de Si+SiC.

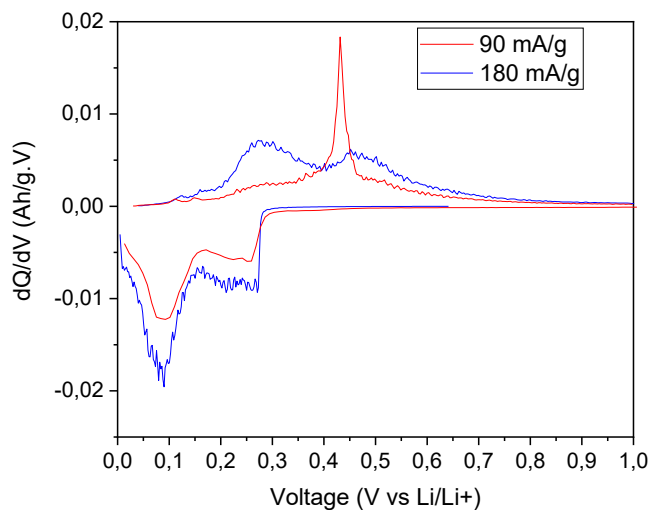


Figure III.65: Courbes dQ/dV au 1^{er} cycle du composite Si/SiC 50/50 à une densité de courant de 90 et 180 mA/g Si+SiC.

La **Figure III.66a** présente l'évolution au cours du cyclage de la capacité de décharge des différents composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$. La capacité de 1^{ère} décharge augmente linéairement avec la teneur en Si, atteignant une capacité maximale de 3320 mAh/g pour l'électrode sans SiC (**Fig. III.66b**). La capacité de 1^{ère} décharge de 570 mAh/g mesurée avec l'électrode sans Si est attribuable à l'électroréduction de l'électrolyte à la surface du SiC et du GnP, et à la lithiation du GnP. On observe une amélioration de la rétention de capacité avec la diminution de la teneur en Si. Elle est particulièrement remarquable pour les composites ayant une teneur en SiC de 80 % avec une rétention de capacité entre le 6^e et 200^e cycle de 85 % (480 mAh/g). On notera cependant que les composites riches en SiC ont une efficacité coulombique initiale plus faible (65-70 % pour les ratios $\text{Si}/\text{SiC} \leq 33/67$ comparé à 80-85 % pour les ratios $\text{Si}/\text{SiC} \geq 50/50$).

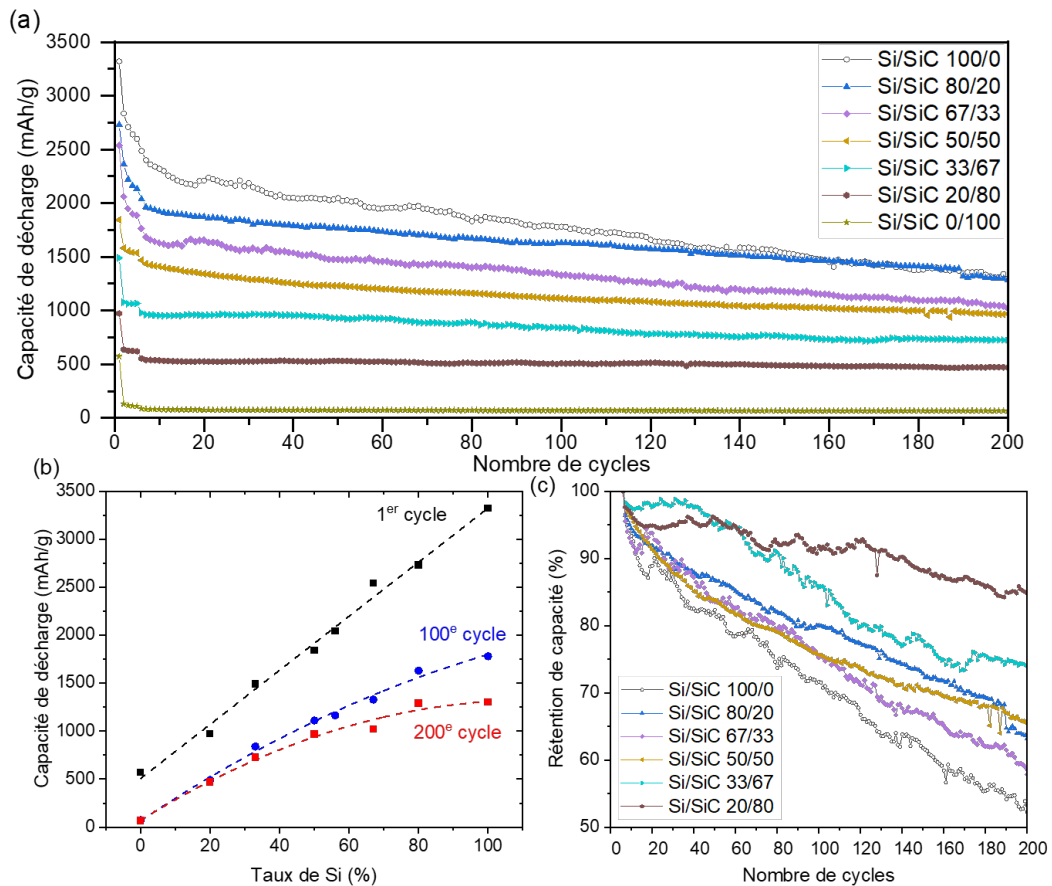


Figure III.66: Évolution (a) de la capacité de décharge des composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ au cours du cyclage, (b) de la capacité de décharge au 1^{er}, 100^e et 200^e cycle en fonction de la teneur en Si et de (c) de leur rétention de capacité entre les cycles 6 et 200.

III.3.2.4 Analyses post-mortem

La **Figure III.67** présente l'évolution du gain de masse et d'épaisseur après 200 cycles des électrodes $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ en fonction de leur taux de SiC. Les résultats montrent que ces 2 paramètres diminuent avec le taux de SiC. Bien que ces données puissent être partiellement biaisées par la présence de fibres résiduelles du séparateur à la surface des électrodes cyclées, elles indiquent une diminution de la dégradation morphologique des électrodes $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ avec l'augmentation du taux de SiC. En effet, lorsqu'on compare les images SEM de la surface des électrodes Si/SiC 100/0 et 20/80 après 200 cycles (**Fig. III.68**), on peut noter la présence de nombreuses et larges fissures dans le cas de l'électrode sans SiC contrairement à l'électrode à 80 % de SiC. Cependant, cet effet pourrait être dû à un simple effet de dilution du Si par l'addition du SiC, induisant des capacités plus faibles (**Fig. III.66**) et donc une variation volumique et un stress mécanique moindres lors du cyclage. Afin de lever cette ambiguïté, nous avons comparé le comportement d'électrodes avec des teneurs variables en Si et où le SiC est remplacé par du graphite (voir section suivante).

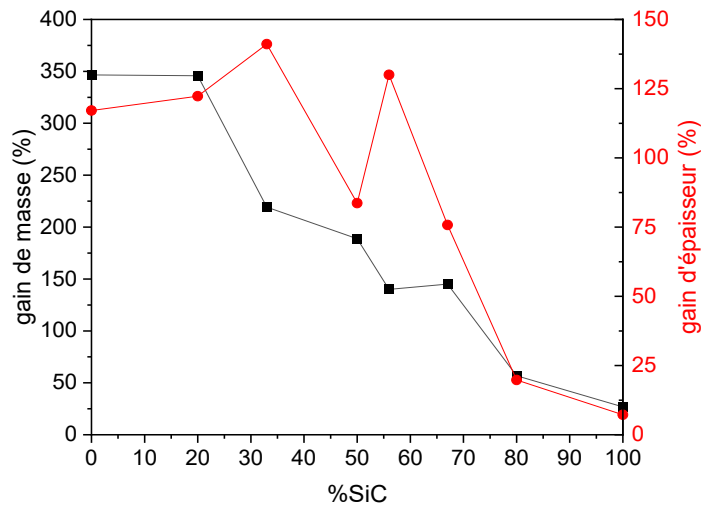


Figure III.67: Évolution du gain de masse et d'épaisseur après 200 cycles des électrodes $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ en fonction de la fraction massique de SiC.

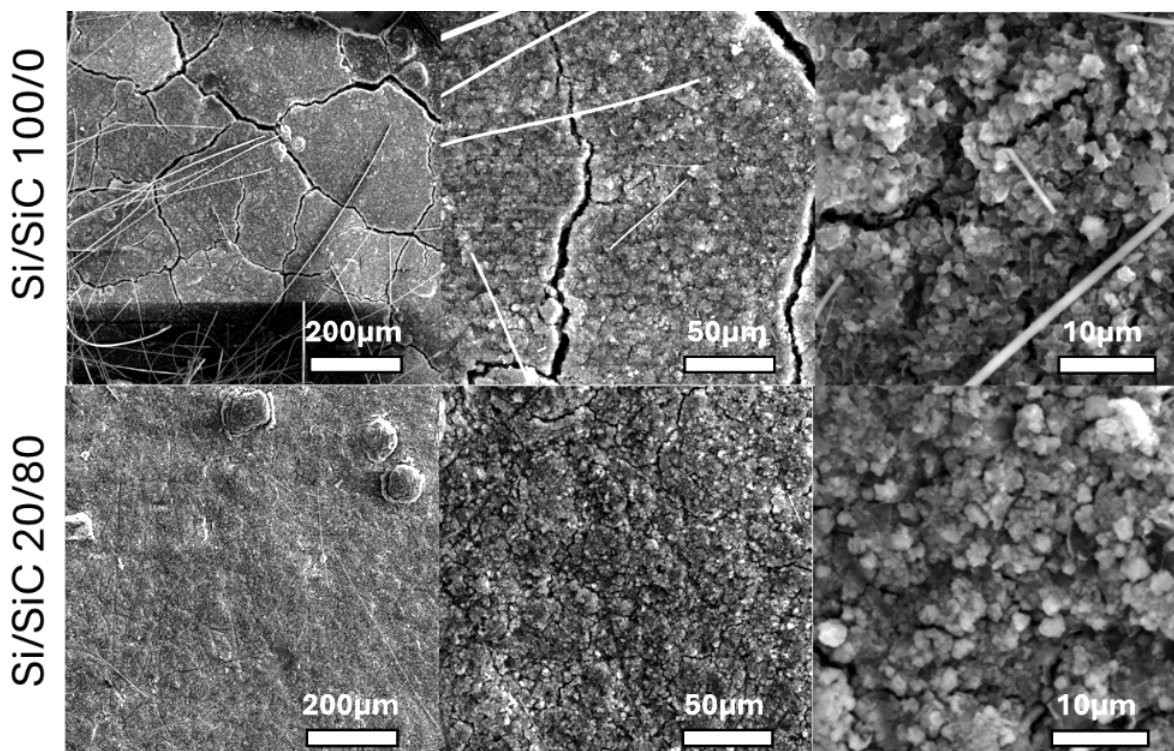


Figure III.68: Images MEB à différents grossissements de la surface des électrodes cyclées 200 fois avec un ratio Si/SiC de 0/100 (images du haut) et de 20/80 (images du bas).

III.3.3 Étude de composites $\text{Si}_{20\text{h}}$ + Gr avec différents ratios Si/Gr

III.3.3.1 Performances électrochimiques

Afin de mettre en évidence l'impact de la dilution du Si sur le comportement électrochimique de l'électrode en l'absence de SiC, nous avons étudié des composites constitués de Si broyé 20 h mélangé à du graphite (15 min au Fritsch) selon différents ratios Si/Gr, soit de 80/20 à 20/80.

La **Figure III.69a-b** présente les courbes dQ/dV au 1^{er} cycle de ces différents composites $\text{Si}_{20\text{h}}$ +Gr focalisées sur les pics de lithiation (**Fig. III.69a**) et de délithiation (**Fig III.69b**) du silicium. On peut également observer les pics de lithiation/délithiation du graphite vers 0,07/0,10-0,15 V. Contrairement aux composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ (**Fig. III.64**), le potentiel de lithiation du silicium varie peu avec la teneur en Si, se situant dans tous les cas vers 100-110 mV (**Fig. III.69c**). On observe une diminution de l'intensité du pic de délithiation de la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ proportionnellement à la quantité de Si (**Fig. III.69d**), contrairement aux composites $(\text{Si} + \text{SiC})_{20\text{h}}$ où ce pic disparaissait totalement pour un taux de Si $\leq 50\%$ (**Fig.III.64d**). Ceci confirme donc l'impact notable du SiC sur l'absence de formation du $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$.

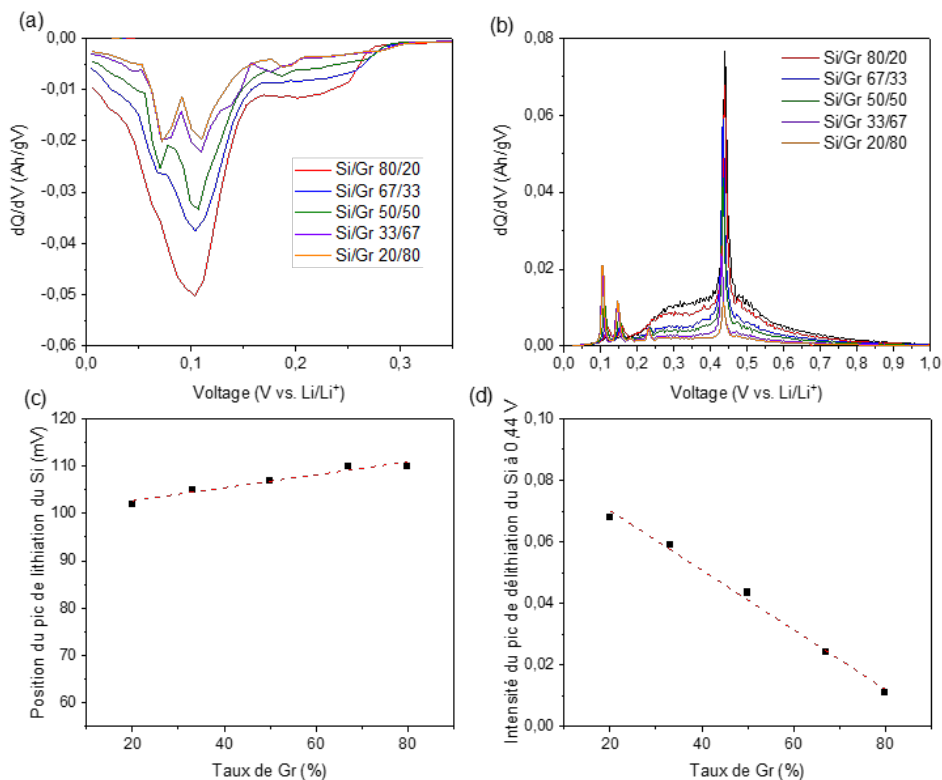


Figure III.69: Évolution des courbes dQ/dV au 1^{er} cycle (a) en lithiation, (b) en délithiation, (c) du potentiel du second pic de lithiation du Si situé vers 0,1 V et (d) de l'intensité du pic de délithiation du c- $Li_{15}Si_4$ situé vers 0,45 V en fonction du ratio Si/Gr. La densité de courant appliquée est de 180 mA/g de Si+Gr.

La **Figure III.70a** présente l'évolution au cours du cyclage de la capacité de décharge des composites $Si_{20h} + Gr$. Comme attendu, leur capacité de décharge augmente avec la teneur en Si (**Fig. III.70b**) et on observe une amélioration de la rétention de capacité avec la diminution de la teneur en Si. Elle est de l'ordre de 90 % après 100 cycles pour les composites contenant 20-30 % de Si contre 65-80 % pour les composites contenant 50-100 % de Si (**Fig. III.70c**). Ces résultats illustrent l'impact notable de la dilution du Si sur la tenue au cyclage de l'électrode.

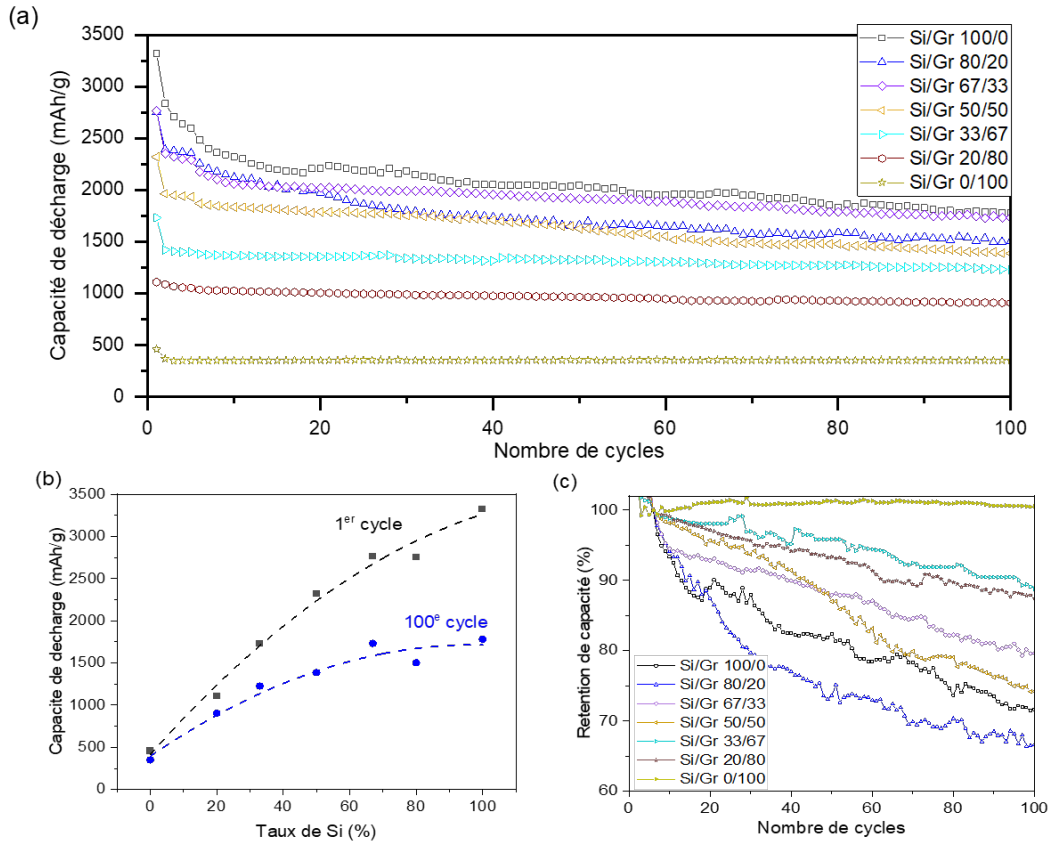


Figure III.70: Évolution (a) de la capacité de décharge des composites Si_{20h} + Gr au cours du cyclage, (b) de la capacité de décharge au 1^{er} et 100^e cycle en fonction de la teneur en Si et de (c) de leur rétention de capacité entre les cycles 6 et 200.

De fait, il est pertinent de comparer des électrodes ayant la même teneur en Si mais avec et sans SiC. Ainsi, la **Figure III.71** compare une électrode (Si + SiC)_{20h} avec un ratio Si/SiC de 20/80 et une électrode Si_{20h} + Gr avec la même teneur en Si, soit un ratio Si/Gr de 20/80. On peut ainsi observer une meilleure tenue au cyclage pour l'électrode (Si + SiC)_{20h} avec une perte de capacité de seulement 5 mAh/g (~1 %) entre les cycles 10 et 100 contre 100 mAh/g (~10 %) pour l'électrode Si_{20h} + Gr. Cependant, cette dernière a une capacité de décharge 2 fois supérieure (~900 vs ~450 mAh/g au 100^e cycle) malgré la même quantité de Si. Ceci est attribuable à la présence du graphite qui apporte une capacité réversible de ~350 mAh/g contre 0 mAh/g pour le SiC. On notera par ailleurs que les deux électrodes ont l'inconvénient de présenter une forte irréversibilité au 1^{er} cycle (~400 mAh/g) induisant une faible efficacité coulombique initiale (~70 %) ce qui est néfaste lors d'un cyclage en cellule complète comme nous l'avons vu précédemment avec les scories de Si (section 1.3.6).

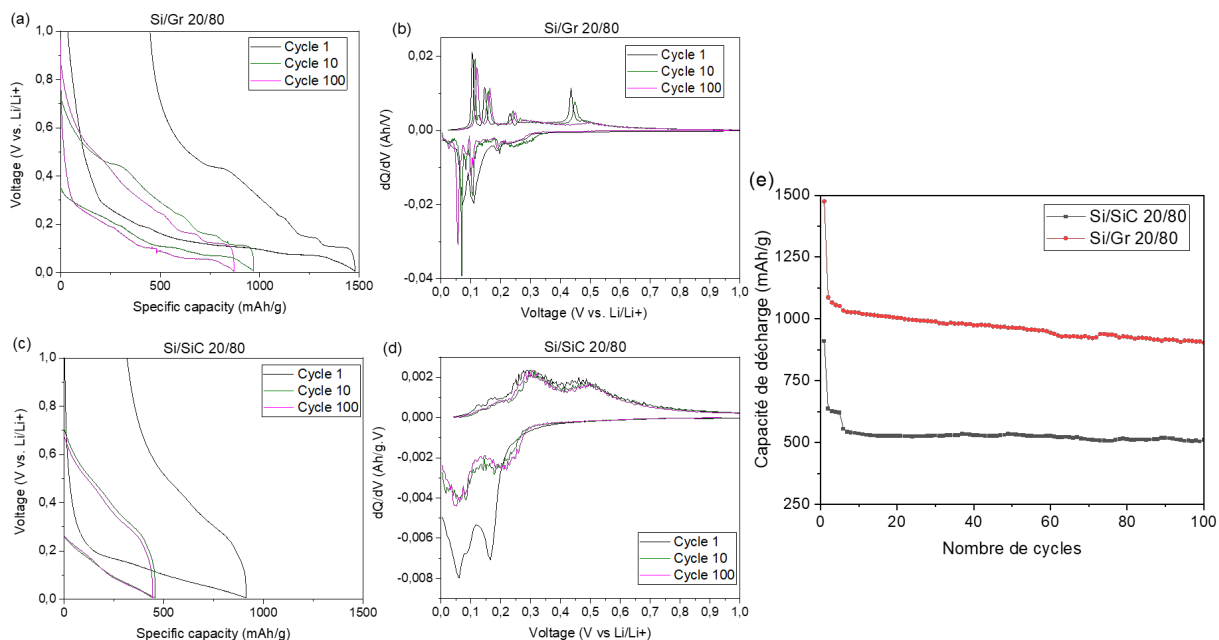


Figure III.71: (a,c) Courbes de charge/décharge et (b,d) leurs dérivées dQ/dV aux cycles 1, 10 et 100 et (e) évolution de la capacité de décharge au cours du cyclage des composites $Si_{20h} + Gr$ avec ratio Si/Gr 20/80 et $(Si + SiC)_{20h}$ avec un ratio Si/SiC 20/80.

III.3.4 Conclusion sur les composites

Cette étude a permis de confirmer le rôle décisif du SiC sur l'absence de formation de la phase $c-Li_{15}Si_4$. Le SiC ne doit pas être nécessairement formé durant le broyage (*i.e.* par réaction entre le Si et le Gr) pour empêcher la formation du $c-Li_{15}Si_4$. Il semble cependant plus efficace lorsqu'il est formé durant le broyage puisque dans ce cas, une quantité moindre de SiC ($\leq 44\%$) est nécessaire comparé à un composite $(Si + SiC)_{20h}$ qui exige une quantité de SiC $\geq 50\%$ pour observer l'absence totale de formation de la phase $c-Li_{15}Si_4$. Une diminution notable du potentiel de lithiation du Si est observée avec l'augmentation de sa teneur en SiC, pouvant expliquer la non-formation de la phase $c-Li_{15}Si_4$. Nous avons aussi montré que la présence du SiC durant le broyage accentue l'amorphisation du Si. Enfin, il apparaît clairement que la diminution de la teneur en Si dans l'électrode (sans SiC) permet d'améliorer notablement sa tenue au cyclage. On note toutefois une perte de capacité moindre lorsque le Si est dilué avec du SiC au lieu du graphite.

III.4 Références

- [1] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard and L. Roué, A low-cost and high-performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, vol 6, p.2145–2155 (2013). DOI: 10.1039/c3ee41318g.
- [2] A. Timmons, A. D. W. Todd, S. D. Mead, G. H. Carey, R. J. Sanderson, R. E. Mar and J. R. Dahn, Studies of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ electrode materials prepared by high-energy mechanical milling and combinatorial sputter deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, vol 154, p.865-874 (2007). DOI 10.1149/1.2755782.
- [3] Z.-G. Yang and L. L. Shaw, Synthesis of nanocrystalline SiC at ambient temperature through high energy reaction milling, *Nanostructured Materials*, vol 7, issue 8, p. 873-886 (1996). DOI: 10.1016/S0965-9773(96)00058-X.
- [4] B. Ghosh and S. K. Pradhan, Microstructural characterization of nanocrystalline SiC synthesized by high-energy ball-milling, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 486, issue 1–2, p. 480-485 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.170.
- [5] I-S. Kim, G. E. Blomgren and P. N. Kumta, Si–SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling, *Journal of Power Sources*, vol 130, issue 1-2, p. 275–280, (2004). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.014.
- [6] (A) N. C. Halder and C. N. J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallographica*, vol 20, p.312-313 (1966). DOI: 10.1107/S0365110X66000628; (B) F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywiets, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, J. Furthmüller, Polytypism and Properties of Silicon Carbide, *Physical Status Solidis B*, vol 202, issue 1, p.35-62 (1997). DOI: 10.1002/1521-3951(199707)202:1<35::AID-PSSB35>3.0.CO;2-8; (C) X.-B. Li, E.-W. Shi, Z.-Z. Chen, B. Xiao, Polytype formation in silicon carbide single crystals, *Diamond and Related Materials*, vol 16, issue 3, p. 654-657 (2007). DOI: 10.1016/j.diamond.2006.11.078.
- [7] M. Ya Gamarnik, The Physical Nature of Changes of Lattice Parameters in Small Particles, *Physica Status Solidi B*, vol 178, issue 1, p.59-69 (1993). DOI: 10.1002/pssb.2221780105.
- [8] W. Qi, M. P. Wang and Y. C. Su, Size effect on the lattice parameters of nanoparticles, *Journal of Materials Science Letters*, vol 21, issue 11, p. 877–878, (2002). DOI: 10.1023/A:1015778729898.
- [9] (A) R. W. Balluffi and R. O. Simmons, Changes in Macroscopic Shape, Lattice Parameter, and Density in Crystals Due to Point Defects, *Journal of Applied Physics*, vol 31, issue 12, p.2284–2288 (1960). DOI: 10.1063/1.1735539; (B) T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, P. Colomban, Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society*, vol 84, issue 9, p. 2007-2014 (2001). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00950.x; (C) Donald T. Morelli and Glen A. Slack, High Lattice Thermal Conductivity Solids, Chapter 2 In: In: Shindé, S.L., Goela, J.S. (eds) *High Thermal Conductivity Materials*. Springer, New York, NY, ISBN : 978-0-387-22021-5 (2006). DOI : 10.1007/0-387-25100-6_2.
- [10] E. Gaffet and M. Harmelin, Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon, *Journal of the Less Common Metals*, vol 157, p.201-222 (1990). DOI: 10.1016/0022-5088(90)90176-K.
- [11] E. Neil Lewis and L. H. Kidder, Chapter: Technologies and Practical Considerations for Implementing Near-Infrared Chemical Imaging, Book: Raman, Infrared, and Near-Infrared

- Chemical Imaging, *Editors: Slobodan Šašić, Yukihiro Ozaki*, ISBN:9780470382042, p.75-91 **(2011)**.
DOI: 10.1002/9780470768150.
- [12] International Tables for Crystallography, *Editor: M. I. Aroyo*, ISBN: 978-0-470-68575-4 **(2016)**.
DOI: 10.1107/97809553602060000001.
- [13] J. Li and J. R. Dahn, An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 154, issue 3, p.156-161 **(2007)**.
DOI: 10.1149/1.2409862.
- [14] D. S. M. Iaboni and M.N. Obrovac, Li₁₅Si₄ Formation in Silicon Thin Film Negative Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, p.255-261 **(2016)**.
DOI 10.1149/2.0551602jes.
- [15] S. Cao, J. C. Bennett, Y. Wang, S. Gracious, M. Zhu and M. N. Obrovac, Si–TiN alloy Li-ion battery anode materials prepared by reactive N₂ gas milling, *Journal of Power Sources*, vol 438, 227003 **(2019)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227003.
- [16] V. L. Chevrier, L. Liu, D. B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L. J. Krause, L. D. Jensen, E. Figgemeier and K. W. Eberman, Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 161, p.783-791 **(2014)**.
DOI 10.1149/2.066405jes.
- [17] J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C. T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao and T. Zhu, Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon, *Nano Letters*, vol 13, issue 2, p.709-715 **(2013)**.
DOI: 10.1021/nl304379k.
- [18] M. Gauthier, J. Danet, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard and P. Moreau, Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes, *Journal of Power Sources*, vol 227, p.237–242 **(2013)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.047.
- [19] B. P. N. Nguyen, J. Gaubicher and B. Lestriez, Analogy between electrochemical behaviour of thick silicon granular electrodes for lithium batteries and fine soils micromechanics, *Electrochimica Acta*, vol 120, p.319–326 **(2014)**.
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.126.
- [20] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung and S. M. Oh, Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 7, issue 10, A306 **(2004)**.
DOI: 10.1149/1.1792242.
- [21] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Very high surface capacity observed with Si negative electrodes embedded in copper foam as 3D current collector, *Advanced Energy Materials*, vol 4, issue 8, 1301718 **(2014)**.
DOI: 10.1002/aenm.201301718.
- [22] Z. Karkar, D. Mazouzi, C. Reale Hernandez, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass grammage and nature of carbon conductive additive, *Electrochimica Acta*, vol 215, p.276–288 **(2016)**.
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.118.
- [23] N. Dimov, H. Noguchi and M. Yoshio, A chemometric investigation of the effect of the process parameters on the performance of mixed Si/C electrodes, *Journal of Power Sources*, vol 156, issue 2, p.567-573 **(2006)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.06.006.

- [24] B. P. N. Nguyen, S. Chazelle, M. Cerbelaud, W. Porcher and B. Lestriez, Manufacturing of industry-relevant silicon negative composite electrodes for lithium ion-cells, *Journal of Power Sources*, vol 262, p.112-122 **(2014)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.119.
- [25] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries, *Science*, vol 334, issue 6052, p.75-79 **(2011)**.
DOI: 10.1126/science.120915.
- [26] Z. Du, R. A. Dunlap and M. N. Obrovac, High Energy Density Calendered Si Alloy/Graphite Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 161, p.1698-1705 **(2014)**.
DOI: 10.1149/2.0941410jes.
- [27] S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon and J.-M. Tarascon, Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 155, p.158-163 **(2008)**.
DOI: 10.1149/1.2817828.
- [28] C. Reale Hernandez, A. Etienne, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez and L. Roué, A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and The Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, vol 8, issue 6, 1701787 **(2017)**.
DOI: 10.1002/aenm.201701787.
- [29] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire and L. Roué, Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In Situ Synchrotron X-Ray Tomography, *Advanced Energy Materials*, vol 9, issue 18, 1803947 **(2019)**.
DOI: 10.1002/aenm.201803947.
- [30] D. Mazouzi, R. Grissa, M. Paris, Z. Karkar, L. Huet, D. Guyomard, L. Roué, T. Devic and B. Lestriez, CMC-citric acid-Cu(II) cross-linked binder approach to improve the electrochemical performance of Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*, vol 304, p.495-504 **(2019)**.
DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.026.
- [31] Z. Chen, L. Zhang, X. Wu, K. Song, B. Ren, T. Li and S. Zhang, Effect of N/P ratios on the performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\|\text{SiO}_x\text{/Graphite}$ lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol 439, 227056 **(2019)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227056.
- [32] M. Klett, J. A. Gilbert, K. Z. Puppek, S. E. Trask and D. P. Abraham, Layered Oxide, Graphite and Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells: Effect of Electrolyte Composition and Cycling Windows, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 164, issue 1, p.6095-6102 **(2017)**.
DOI: 10.1149/2.0131701jes.
- [33] V. L. Chevrier, L. J. Krause, L. D. Jensen, C. Huynh, M. Triemert, E. L. Bowen and J. Thorson, Design of Positive Electrodes for Li-Ion Full Cells with Silicon, *Journal of Electrochemical Society*, vol 165, issue 13, p.2968-2977 **(2018)**.
DOI: 10.1149/2.0351813jes.
- [34] B. Farren Song, A. Dhanabalan and S. L. Biswal, Evaluating the capacity ratio and prelithiation strategies for extending cyclability in porous silicon composite anodes and lithium iron phosphate cathodes for high capacity lithium-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, vol 28, 101268 **(2020)**.
DOI: 10.1016/j.est.2020.101268.
- [35] L. Huet, D. Mazouzi, P. Moreau, N. Dupré, M. Paris, S. Mitteleite, D. Laurencin, T. Devic, Lionel Roué and B. Lestriez, Coordinatively Cross-Linked Binders for Silicon-Based Electrodes for Li-Ion Batteries: Beneficial Impact on Mechanical Properties and

- Electrochemical Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol 15, issue 12, p.15509–15524 **(2023)**.
DOI: 10.1021/acsami.3c00186.
- [36] M. N. Obrovac and L. J. Krause, Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 154, issue 2, p.103-108 **(2007)**.
DOI 10.1149/1.2402112.
- [37] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupré, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué and B. Lestriez, New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method, *Journal of Power Sources*, vol 220, p.180-184 **(2012)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.007.
- [38] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez and D. Guyomard, The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries, *Journal of Material Chemistry*, vol 21, issue 17, p.6201-6208 **(2011)**.
DOI: 10.1039/C1JM10213C.
- [39] V. Vanpeene, J. Villanova, J.-P. Suuronen, A. King, A. Bonnin, J. Adrien, E. Maire and L. Roué, Monitoring the morphological changes of Si-based electrodes by X-ray computed tomography: a 4D-multiscale approach, *Nano Energy*, vol 74, 104848 **(2020)**.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104848.
- [40] Y. He, L. Jiang, T. Chen, Y. Xu, H. Jia, R. Yi, D. Xue, M. Song, A. Genc, C. Bouchet-Marquis, L. Pullan, T. Tessner, J. Yoo, X. Li, J-G. Zhang, S. Zhang and C. Wang, Progressive growth of the solid- electrolyte interphase towards the Si anode interior causes capacity fading, *Nature Nanotechnology*, vol 16, p.1113-1120 **(2021)**.
DOI: 10.1038/s41565-021-00947-8.
- [41] V. Vanpeene, P. Soucy, J. Xiong, N. Dupré, B. Lestriez and L. Roué, Sequential FIB/SEM analyses for monitoring cycled-induced morphological evolution in battery electrodes. Silicon- graphite electrode as an exemplary case, *Journal of Power Sources*, vol 498, 229904 **(2021)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229904.
- [42] X. Hua Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang, Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation, *ACS Nano*, vol 6, issue 2, p.1522-1531 **(2012)**.
DOI: 10.1021/nn204476h.
- [43] P. Kumar, C. L. Berhaut, D. Z. Dominguez, E. De Vito, S. Tardif, S. Pouget, S. Lyonard and P.-H. Jouneau, Nano-Architected Composite Anode Enabling Long-Term Cycling Stability for High-Capacity Lithium-Ion Batteries, *Small*, vol 16, issue 11, 1906812 **(2020)**.
DOI: 10.1002/sml.201906812.
- [44] M. Wetjen, S. Solchenbach, D. Pritzl, J. Hou, V. Tileli and H. A. Gasteiger, Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 165, p.1503-1514 **(2018)**.
DOI: 10.1149/2.1261807jes.
- [45] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel and L. Roué, Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, p.1020-1026 **(2016)**.
DOI: 10.1149/2.1071606jes.
- [46] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel and L. Roué, Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission, *Journal of Power Sources*, vol 330, p.253-260 **(2016)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.017.

- [47] A. Etienne, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire and L. Roué, Evolution of the 3D microstructure of a Si-based electrode for Li-ion batteries investigated by FIB/SEM tomography, *Journal of The Electrochemical Society*, vol 163, p.1550-1559 **(2016)**.
DOI: 10.1149/2.0421608jes.
- [48] A. Bordes, K. S. Eom and T. F. Fuller, The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid- electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes, *Journal of Power Sources*, vol 257, p.163-169 **(2014)**.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.144.
- [49] R. Gauthier, B. Scott, J. Craig Benett, M. Salehabadi, J. Wang, T. Sainuddin and M. N. Obrovac, The amorphization of crystalline silicon by ball milling, *Heliyon*, vol 10, issue 15, e34881, p.1-11 **(2024)**.
DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e34881.

IV CONCLUSION

L'objectif premier de cette thèse était de démontrer qu'il est possible de revaloriser un sous-produit issu de la réduction carbothermique du SiO_2 en un matériau d'électrode négative de haute capacité pour batteries Li-ion. Cet objectif a été atteint et a abouti au dépôt d'une demande de brevet internationale (WO 2022/087709 A1, voir **Annexe**).

Ce sous-produit initialement constitué de Si (64 % pds), SiC (31 %), C (4 %) et SiO_2 (1 %) doit subir un broyage mécanique à haute énergie afin de diminuer sa granulométrie et d'homogénéiser sa composition chimique. Mais surtout, ce broyage permet d'amorphiser le silicium et induit la formation de SiC nanométrique par réaction mécano-chimique entre le Si et le C, qui se rajoute au SiC micrométrique initialement présent dans le matériau. Ainsi, après 20 h de broyage, on obtient un composite Si/SiC/ SiO_2 (53/44/3 %pds) majoritairement constitué de particules micrométriques de Si amorphisé à $\sim 75\%$, dans lesquelles sont présentes des inclusions micrométriques et nanométriques de SiC. Comparé à une poudre de Si broyée dans les mêmes conditions, ce composite a la particularité de ne pas former la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ lors de sa lithiation complète. Cette phase est reconnue pour accentuer la fracturation délétère du silicium. Des travaux complémentaires ont permis de démontrer que 5 à 10 h de broyage suffisent pour empêcher la formation de la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et atteindre un taux d'amorphisation maximale du Si de $\sim 75\%$. Notre hypothèse est que le SiC, par sa grande dureté, accentuerait la création de défauts structuraux dans la phase Si, favorisant son amorphisation et conséquemment, induirait une lithiation plus homogène du Si. De plus, le caractère non-conducteur du SiC aurait pour effet de déplacer le potentiel de lithiation du Si vers des valeurs suffisamment négatives pour empêcher la formation de la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Cette polarisation pourrait aussi résulter des contraintes mécaniques engendrées par la présence du SiC (en particulier les nanodomains de SiC formés lors du broyage réactif entre le Si et le C). Nos travaux ont cependant montré que le SiC ne doit pas être nécessairement formé durant le broyage pour empêcher la formation du c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Il semble malgré tout plus efficace lorsqu'il est formé durant le broyage car dans ce cas une quantité moindre de SiC est nécessaire pour empêcher la formation de la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Ainsi, une électrode à base de scories de Si broyées 20 h est capable de maintenir une capacité supérieure à 1000 mAh/g (3 mAh/cm²) durant 100 cycles en demi-cellule. De plus, son calandrage n'affecte pas ses performances électrochimiques. Cependant, la faible efficacité coulombique

initiale de l'électrode (~70 %) a un effet particulièrement néfaste sur sa cyclabilité en cellule complète.

Fait remarquable, après une dizaine de cycles, aucune fissuration des particules n'est observée malgré leur taille micrométrique. Cependant, un changement notable de leur morphologie est mis en évidence lors d'un cyclage prolongé (200 cycles). On observe en effet la formation de particules dendritiques/nanoporeuses dans lesquelles s'accumulent les produits de la SEI. Ces travaux ont ainsi permis de démontrer la pertinence et la puissance d'une caractérisation des électrodes par FIB-SEM séquentielle et par FIB-SEM 3D pour étudier en détail leurs variations morphologiques au cours du cyclage tant à l'échelle de l'électrode que des particules.

Ces résultats soulignent la nécessité de stabiliser la SEI. Une stratégie usuelle consiste à protéger le Si du contact direct avec l'électrolyte grâce à un revêtement de carbone. La difficulté est que ce revêtement doit résister aux fortes variations volumiques du Si. L'utilisation d'un liant polymérique susceptible d'agir comme une SEI artificielle sera possiblement une voie plus appropriée. Une autre approche serait de modifier la composition de la SEI via une optimisation de la composition de l'électrolyte et des additifs d'électrolyte mais face aux nombreuses combinaisons possibles, un travail considérable est requis. Une étude approfondie des électrodes par spectroscopie d'impédance permettrait aussi de mieux comprendre l'impact du SiC sur les cinétiques de lithiation et de délithiation du Si et comment le SiC formé in-situ diffère de celui mélangé par broyage.

V ANNEXE

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
05 May 2022 (05.05.2022)



(10) International Publication Number
WO 2022/087709 A1

- (51) International Patent Classification:
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/CA2021/000100
- (22) International Filing Date:
01 November 2021 (01.11.2021)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
63/108,257 30 October 2020 (30.10.2020) US
- (71) Applicant: **HPQ-SILICON RESOURCES INC.**
[CA/CA]; 3000 Omer-Lavallée Street, Suite 306, Montréal,
Québec H1Y 3R8 (CA).
- (72) Inventors: **ROUÉ, Lionel**; 2069, rue de l'Église, Sainte-Julie, Québec J3E 2J8 (CA). **VANPEENE, Victor**; 12, rue Anatole France, 78400 Chatou (FR). **HEITZ, Alexandre**; 690, Route de Pianières, Quartier St-Ange, 26380 Peyrlins (FR). **SHAHVERDI, Ali**; 30 Berlioz, apt. 1107, Verdun, Québec H3E 1L3 (CA). **MARDAN, Milad**; 524-390 Soul, de la Côte-Vertu, Saint-Laurent, Québec H4N 1E3 (CA). **CARABIN, Pierre**; 4353 avenue Girouard, Montréal, Québec H4A 3E5 (CA).
- (74) Agent: **BENOIT & COTE INC.**; 300-560 Crémazie Blvd. East, Montréal, Québec H2P 1E8 (CA).
- (81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: PROCESS FOR TRANSFORMING SILICON SLAG INTO HIGH CAPACITY ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

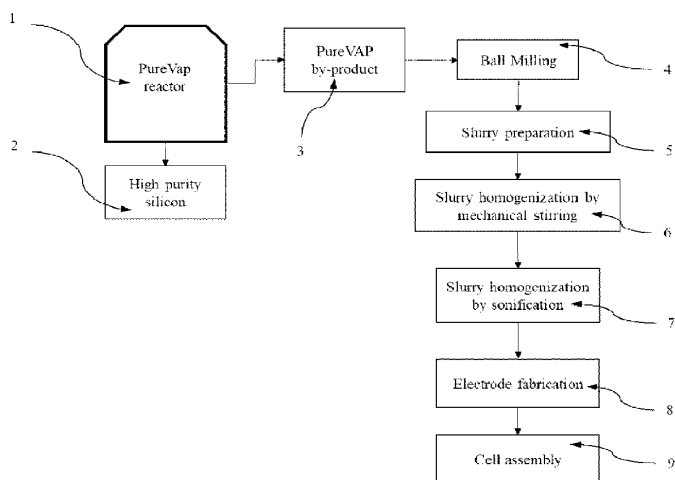


Figure 1

(57) Abstract: A method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to reduce particle size of silicon slag to micron and submicron sizes and/or to increase the amorphicity of the silicon slag powder. The silicon slag being used as raw material in fabricating the anodes has a composition of Si- SiC-C-SiO₂, preferably having Si phase in both crystalline and amorphous states, and more preferably having Si phase only in amorphous state after a high-energy ball-milling thereof. The silicon slag has preferably a median particle diameter ≤20 μm after a high-energy ball-milling thereof and ≤2 μm after a slurry homogenization thereof. The silicon slag preferably contains 64 %wt. Si + 31 %wt SiC + 4 %wt. C + 1 %wt. SiO₂.

[Continued on next page]

WO 2022/087709 A1

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

TITLE

[0001] PROCESS FOR TRANSFORMING SILICON SLAG INTO HIGH CAPACITY ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0002] This Application claims priority on U.S. Provisional Application No. 63/108,257, now pending, filed on October 30, 2020, which is herein incorporated by reference.

FIELD

[0003] The present subject matter relates to a method to transform a by-product of the carbothermic reduction of silica (SiO_2), labelled silicon slag, containing Si, SiC, C and SiO_2 materials, to a high-capacity anode material for lithium-ion batteries.

BACKGROUND

[0004] With rapid development of electric vehicles, portable electronic devices and green energy production, the lithium-ion batteries (LiBs) technology is under extensive development towards a higher energy density along with a higher power density. Currently, commercialized LiBs adopt graphite as the anode material. However, developing a novel anode material with higher storage capacity than graphite is highly relevant for next generation LiBs. Moreover, graphite is mostly sourced from natural reserves by mining activities, which imposes significant pressure on natural resources. Additionally, the mined graphite is not suitable to be directly used in LiBs and requires to be further modified by multi-step processes which generate waste and additional costs. Consequently, there is an urge of providing cheaper, greener and higher capacity materials to replace graphite anode in LiBs.

[0005] According to extensive investigations in recent years [1], silicon could be a good alternative to graphite to be used as an active anode material in LiBs [1–3]. The main reason for attention towards silicon is its natural abundance (28 weight% in the earth crust), environmentally friendly and high capacity compared to graphite. Indeed, the theoretical specific capacity of silicon is about 10 times more than graphite (3579 mAh/g and 372 mAh/g for silicon and graphite, respectively) [4]. However, the physical and chemical properties of silicon limit its implementation in commercial Li-ion batteries. Silicon undergoes a large volume change (up to 280%) [4] upon lithiation/delithiation cycles, thereby resulting in degradation of the anode material and loss of contact between the anode material and the current collector which leads to loss of capacity upon cycling. Additionally, the instability of the solid electrolyte interphase (SEI) layer on the Si particles due to their huge volume change upon cycling results in moderate coulombic efficiency and in the growth of a blocking layer, which further inhibits lithium diffusion through the electrode, degrading the overall LiB performance.

[0006] Hence, the main challenge is to overcome the important volume change and resulting mechanical stress and strain created during cycling. One of the promising solutions is to use nanosized silicon particles. It has been shown [2, 3, 6–11] that by using smaller silicon particles, their pulverization can be reduced to a certain extent, which results in a better cyclability of the electrode. However, the use of nanoscale silicon particles solely is not the ultimate solution and has its limits. For instance, the aggregation of Si nanoparticles during cycling affects negatively the battery performance. Another solution is to use a nanosized silicon carbon composite material [12–17]. Carbon can improve the anode electrical conductivity. However, the big advantage of carbon is its mechanical buffering characteristic, mitigating internal stress and strain forces caused by Si volume change during full lithiation and enhancing the coulombic efficiency and cycling stability of the composite materials [18,19]. On the other hand, it has been shown [14, 20] that another form of silicon-carbon composite

containing SiO_x can increase the electrochemical performance of LiB anodes. Additionally, the use of amorphous Si (a-Si) instead of crystalline Si (c-Si) can be beneficial as a-Si provides more paths for the insertion/extraction of lithium and the volume expansion of a-Si upon lithiation is isotropic, which causes less pulverization compared with the highly anisotropic expansion of c-Si [21]. For instance, a-Si@ SiO_x /C composites with amorphous Si particles as core and coated with a double layer of SiO_x and carbon were prepared by ball-milling crystal micron-sized silicon powders and carbonization of the citric acid intruded in the ball-milled Si. With an optimized Si to citric acid weight ratio of 1/2.5, corresponding to 8.4 wt.% C in the composite, a capacity of 1450 mA h g^{-1} was obtained after 100 cycles at a current density of 100 mA g^{-1} compared to 650 mAh/g for the electrode prepared with pristine Si powder [22].

[0007] The electrochemical performance of nanostructured Si-based materials, including their cycling stability and coulombic efficiency, must be further improved to ensure their integration into the next generation of high energy density LiBs. Their low compactness, and their high surface reactivity are also major obstacles to their commercialization. Moreover, most of the known silicon-based nanocomposites production techniques are costly and involve complex multi-stage procedures, which are difficult to transfer to an industrial scale. There are also challenges involved in introducing these nanomaterials into electrode fabrication lines, especially as nanoparticles are known to possess inhalation and often explosion risks, and poor flow and delicate handling.

[0008] Silicon is mainly produced via carbothermic reduction of silica, for instance in the form of quartz. Quartz is abundant in the nature and it is present in high purity form. The silicon smelter producing silicon metal with purity exceeding 98% produces a waste stream called silicon slag. This silicon slag has no obvious commercial use and cannot be valorized, despite it containing a notable quantity of silicon and silicon carbide. Due to the intensive energy requirement in silicon smelting processes, silicon slag waste stream represents a

considerable energy loss in addition to material loss. By valorizing this waste stream as energy storage material, a greener silicon production is offered.

[0009] It would therefore be desirable to provide a new method to transform silicon slag, a by-product of the carbothermic reduction of silica (SiO_2), to a high-capacity anode material for lithium-ion batteries.

SUMMARY

[0010] It would thus be desirable to provide a novel method to transform silicon slag into a material for use in anodes for lithium-ion batteries.

[0011] The embodiments described herein provide in one aspect a method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to reduce particle size of silicon slag to micron and submicron sizes.

[0012] Also, the embodiments described herein provide in another aspect a method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to increase the amorphicity of the silicon slag powder.

[0013] Furthermore, the embodiments described herein provide in another aspect a method for fabricating an anode material for use in lithium-ion batteries, comprising: producing a silicon slag via a carbothermic reduction of silica at elevated temperatures, preferably above 1400 °C; submitting the silicon slag to mechanical grinding, such as high energy ball milling, for reducing particle size thereof to micron and sub-micron sizes and for increasing an amorphicity of the silicon slag.

[0014] Furthermore, the embodiments described herein provide in another aspect a silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the

silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂.

[0015] Furthermore, the embodiments described herein provide in another aspect a silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably having Si phase in both crystalline and amorphous states, and more preferably having Si phase only in amorphous state after a high-energy ball-milling thereof.

[0016] Furthermore, the embodiments described herein provide in another aspect a silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably having a median particle diameter ≤ 20 μm after a high-energy ball-milling thereof and ≤ 2 μm after a slurry homogenization thereof.

[0017] Furthermore, the embodiments described herein provide in another aspect a silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably containing 64 %wt. Si + 31 %wt. SiC + 4 %wt. C + 1 %wt. SiO₂.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0018] For a better understanding of the embodiments described herein and to show more clearly how they may be carried into effect, reference will now be made, by way of example only, to the accompanying drawings, which show at least one exemplary embodiment, and in which:

[0019] Fig. 1 is an exemplary schematic representation of the process steps for the fabrication of Si slag-based anodes for use in Li-ion batteries, in accordance with an exemplary embodiment;

[0020] Fig. 2 is an exemplary graph showing PSD curves of the Si slag powder at different steps of the process, in accordance with an exemplary embodiment;

[0021] Fig. 3 is an exemplary graph showing an XRD pattern of the Si slag powder before and after the high-energy ball-milling (HEBM) step, in accordance with an exemplary embodiment;

[0022] Fig. 4 are exemplary SEM and EDS images of the Si slag powder after the high-energy ball-milling (HEBM) step, in accordance with an exemplary embodiment;

[0023] Fig. 5 is an exemplary graph showing a discharge capacity as a function of the cycle number of a Si slag-based electrode compared to a graphite-based electrode, in accordance with an exemplary embodiment; and

[0024] Fig. 6 is an exemplary graph showing a capacity retention as a function of the areal mass loading of the Si slag-based electrode.

DESCRIPTION OF VARIOUS EMBODIMENTS

[0025] The present subject matter uses the silicon slag produced by carbothermic reduction of silica, for example the silicon slag produced by carbothermic reduction of quartz under vacuum [23]. The present process transforms quartz (SiO_2) into silicon (Si) and eliminates impurities, offering the possibility of producing silicon ranging from metallurgical grades (purity +99%) to solar grades (purity +99.99%). The by-product of the vacuum carbothermic reduction process, labelled silicon slag, consists of a mixture of amorphous and crystalline silicon (a-Si and c-Si), silicon carbide (SiC), carbon (C) and silicon oxide (SiO_x). This silicon slag is ball-milled in order to decrease its particle size and to increase its amorphicity. This low-cost material is used for the preparation of high-capacity LiB anodes exhibiting a specific capacity 3-4 times greater than that of a conventional graphite-based anode.

[0026] With regards to a Si slag production, reference is made to Fig. 1, which shows that silicon slag 3 is a by-product of the carbothermic reduction process of quartz effected in a reactor 1, which is described in U.S. Patent Application Publication No. US 2018/0237306 A1 [23]. The silicon slag 3 is herein further used as the raw material for anode fabrication and electrochemical performance testing as described hereinbelow. The main product of this carbothermic reduction process is high purity silicon referenced at 2 in Fig. 1. The composition of the pristine Si slag (the by-product of silicon production) after first ball milling, pulverization process is 64 wt.% Si + 31 %wt. SiC + 4 %wt. C + 1 %wt. SiO₂. The median diameter (D_{v50}) of the silicon slag particles after first ball milling is 70.5 μm. Its particle size distribution (PSD) curve, determined by laser scattering method, is shown in Fig. 2 (see curve (a)).

[0027] Now turning to a Si slag ball-milling step, which is identified by reference numeral 4 in Fig. 1, the slag ball-milling step is a two-step process in which the Si slag powder after first ball milling at low energy for a few minutes in air undergoes the second ball milling at high energy under inert atmosphere such argon for 20 h using a SPEX 8000 vibratory mixer with a ball-to-powder mass ratio of 5:1. The Si slag powder (4.5 g) is introduced along with three (3) stainless-steel balls (one of 14.3 mm in diameter, and two of 11.1 mm in diameter, with a total weight of 22.3 g) into a stainless-steel vial (50 ml). The obtained silicon slag powder consists of micrometric agglomerates with a median size ~18.9 μm made of sub-micrometric particles more or less welded together. Its PSD curve is shown at curve (b) in Fig. 2. As highlighted by comparing the XRD pattern (see Fig. 3) of the Si slag powder before and after the high-energy ball-milling (HEBM) process 4, the latter induces significant change in the crystalline structure of the Si slag powder. Especially, after the ball-milling step 4, the Si phase in the Si slag is nearly fully amorphous as suggested from the important decrease of the intensity of the Si diffraction peaks in Fig. 3. Moreover, the C diffraction peak at 26.4° is no longer detected, suggesting that Si and C phases react together during HEBM to form a SiC phase. The complete reaction

of C phase in the Si slag after 20 h of HEBM was confirmed from its thermogravimetric analysis performed under air where no mass loss related to the oxidation of free C was observed. Actually, as shown from BSE and EDS images (Fig. 4), most HEBM Si slag particles are constituted of SiC and Si materials, where submicrometric SiC particles (typically 10-500 nm in size) are embedded in a Si matrix.

[0028] Additionally, the O content in the ball-milled Si slag powder (measured with a LECO oxygen analyser) is 1.5 wt% compared to 0.5 wt% before ball-milling.

[0029] With respect to the subsequent slurry preparation and homogenization of steps 5 to 7 in Fig. 1, Graphene nanoplatelets (GnP) (M grade from XGSciences, average diameter = 15 μm , average thickness = 6-8 nm, surface area = 120-150 m^2/g according to the supplier's data) is used as a conductive additive. Carboxymethyl cellulose (CMC) (DS = 0.7, Mw = 90000 g/mol, Sigma-Aldrich) is used as a binder. Citric acid (99.5+ %, Alfa Aesar) and KOH salts (85+ %, Alfa Aesar) are used to prepare a pH3 buffer solution (0.17 M citric acid + 0.07 M KOH) as a slurry medium. A slurry is prepared at step 5 of Fig. 1 by mixing 200 mg of powder (80 %wt. ball-milled Si slag, 8 %wt. CMC and 12 %wt. GnP) in 0.5 mL of pH 3 buffer solution. Slurry homogenization, at step 6, is performed using a Fritsch Pulverisette 7 planetary mixer at 500 rpm for 1 h in presence of 3 silicon nitride balls (9.5 mm in diameter). During this slurry homogenization step 6, the Si slag agglomerates are broken and the median diameter of the Si slag particles is reduced to 1.3 μm . Its PSD curve is shown in Fig. 2 (see curve (c)). In order to break the residual agglomerates, an additional homogenization of the slurry can be performed, at step 7, by sonification for 30 min. The corresponding PSD curve is shown at curve (d) in Fig. 2, which confirms that the large agglomerates (diameter > ~10 μm) have been eliminated (broken).

[0030] The next step is the electrode preparation step 8 of Fig. 1. Once the slurry is homogenised (step 6 and possibly step 7), it is coated on a copper foil (25 μm thick) by using a doctor blade. After the coating step, the foil is dried at room temperature in air for 12 h. Electrodes of 1 mm diameter are then punched out of the so-obtained coated foil and subsequently dried at 100°C under vacuum. Electrodes with an aerial mass loading of 1-2 mg of Si slag per cm^2 are selected for electrochemical analysis. The capacities are expressed in mAh per g of Si slag.

[0031] Step 9 of Fig. 1 is directed to assembling of the cell, wherein the electrodes of step 8 are mounted in two-electrode Swagelok® cells in an argon-filled glove box. The working electrode, *i.e.* the Si slag-based electrode, is placed towards a lithium metal electrode (1 mm thick), acting as a counter and reference electrode. The electrodes are separated with a borosilicate glass-fiber (Whatman GF/D) membrane soaked with an electrolytic solution of 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1) with 10 wt. % fluoroethylene carbonate (FEC). An appropriate contact between the different components of the cell is ensured by a spring placed on the counter electrode side, which is slightly compressing the cell.

[0032] Regarding electrode performance, the Si slag electrodes are cycled on an Arbin BT2000 cycler at room temperature in galvanostatic mode at full capacity between 1 V and 5 mV vs. Li/Li⁺ at a current density of 180 mA/g of Si slag for the five first cycles and then at 400 mA/g of Si slag for the subsequent cycles. Fig. 5 shows the evolution with cycling of the discharge capacity of the Si-slag-based electrode (areal mass loading of 2 mg Si slag/ cm^2). The discharge capacity evolution of a graphite-based electrode (4.5 mg graphite/ cm^2 , composition of 94.5 wt.% graphite, 1 wt.% C65 carbon black, 2.5wt.% CMC and 2.5 wt.% SBR) cycled at a current density of 15 mA/g of graphite for the first 2 cycles and at 190 mA/g for the subsequent cycles is also shown for comparison. The initial discharge capacity of the Si slag-based electrode is 2100 mAh/g

compared to 460 mAh/g for the graphite-based electrode made from commercial battery-grade graphite (PGPT102 from Targray). Their initial coulombic efficiency is about 70 and 78%, respectively. After 100 cycles, the discharge capacity of the Si slag-based electrode is 1150 mAh/g compared to 350 mAh/g for the graphite-based electrode with a mean coulombic efficiency of 99.9% and 99.3 %, respectively.

[0033] Fig. 6 compares the cycling performance of the Si slag electrode depending on its areal mass loading (from 1 to 5 mg Si slag cm⁻²). As expected, a lower capacity retention is observed as the areal mass loading of the electrode increases because an increase of the electrode mass loading (thickness) means an increase of the mechanical strain associated with the Si volume change within the coating and at the interface with the current collector. However, one can note that the Si slag electrode is able to maintain a rather stable capacity over cycling for a mass loading as high as 3 mg cm⁻², corresponding to a practical relevant areal capacity of about 3.5 mAh cm⁻² after 50 cycles at a current density of 1.2 mA cm⁻².

[0034] While the above description provides examples of the embodiments, it will be appreciated that some features and/or functions of the described embodiments are susceptible to modification without departing from the spirit and principles of operation of the described embodiments. Accordingly, what has been described above has been intended to be illustrative of the embodiments and non-limiting, and it will be understood by persons skilled in the art that other variants and modifications may be made without departing from the scope of the embodiments as defined in the claims appended hereto.

REFERENCES:

- [1] C. Sun, ed., "Advanced Battery Materials", Wiley, 2019.
- [2] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries*, Chem. Rev., 114 (2014) 11444-11502.
- [3] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", Journal of Power Sources. 163 (2007) 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- [4] M.N. Obrovac, L.J. Krause, Reversible cycling of crystalline silicon powder, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A103-A108.
- [5] 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, "Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation", Nano Lett. 11 (2011) 3312–3318. <https://doi.org/10.1021/nl201684d>.
- [6] H. Wu, Y. Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries", Nano Today. 7 (2012) 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>.
- [7] J.R. Szczech, S. Jin, "Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes", Energy Environ. Sci. 4 (2010) 56–72. <https://doi.org/10.1039/C0EE00281J>.
- [8] D. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Wang, Y. Liu, "High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization", Journal of Power Sources. 256 (2014) 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.128>.
- [9] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, "Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation", ACS Nano. 6 (2012) 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.

- [10] M.T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, "Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy", *Advanced Materials*. 24 (2012) 6034–6041. <https://doi.org/10.1002/adma.201202744>.
- [11] I. Ryu, J.W. Choi, Y. Cui, W.D. Nix, "Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 59 (2011) 1717–1730. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.06.003>.
- [12] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, J. Wu, "Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review, *Advanced Energy Materials*". 4 (2014) 1300882. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300882>.
- [13] Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang, K. Huang, "High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube–silicon core–shell nanowires with controlled morphology", *Carbon*. 59 (2013) 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.017>.
- [14] P. Li, G. Zhao, X. Zheng, X. Xu, C. Yao, W. Sun, S.X. Dou, "Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications", *Energy Storage Materials*. 15 (2018) 422–446. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.014>.
- [15] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, "Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A369–A372. <https://doi.org/10.1149/1.1795031>.
- [16] J. Lyubina, "Silicon-carbon composite powder", U.S. Patent Application Publication No. US 2019/0016601 A1, 2019. <https://patents.google.com/patent/US20190016601A1/en?q=Silicon-carbon+composite+powder+2019%2f0016601>.
- [17] X. Ma, M. Liu, L. Gan, P.K. Tripathi, Y. Zhao, D. Zhu, Z. Xu, L. Chen, "Novel mesoporous Si@C microspheres as anodes for lithium-ion batteries",

Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 4135–4142.
<https://doi.org/10.1039/C3CP54507E>.

[18] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, "Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries", Chem. Rev. 114 (2014) 11444–11502.
<https://doi.org/10.1021/cr500207g>.

[19] S. Chae, N. Kim, J. Ma, J. Cho, M. Ko, "One-to-One Comparison of Graphite-Blended Negative Electrodes Using Silicon Nanolayer-Embedded Graphite versus Commercial Benchmarking Materials for High-Energy Lithium-Ion Batteries", Advanced Energy Materials. 7 (2017) 1700071.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700071>.

[20] J. Zhang, J. Gu, H. He, M. Li, "High-capacity nano-Si@SiO_x@C anode composites for lithium-ion batteries with good cyclic stability", J Solid State Electrochem. 21 (2017) 2259–2267. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3578-3>.

[21] M.T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui, "In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres", Nano Lett. 13 (2013) 758–764.

[22] D. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Wang, Y. Liu, "High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization", J. Power Sources 256 (2014) 190–199.

[23] A. Shahverdi, P. Carabin, "Silica to high purity silicon production process", U.S. Patent Application Publication No. US 2018/0237306 A1, 2018.
<https://patents.google.com/patent/US20180237306A1/en>.

CLAIMS:

1. A method for fabricating an anode material for use in lithium-ion batteries, comprising: producing a silicon slag via a carbothermic reduction of silica at elevated temperatures, preferably above 1400 °C; and submitting the silicon slag to mechanical grinding.
2. The method as defined in Claim 1, wherein the mechanical grinding is effected using high energy ball milling, for reducing particle size thereof to micron and sub-micron sizes.
3. The method as defined in any one of Claims 1 to 2, wherein the mechanical grinding is effected using high energy ball milling, for increasing an amorphicity of the silicon slag.
4. The method as defined in any one of Claims 1 to 3, wherein the mechanical grinding is applied to produce a powder mainly constituted of SiC and Si materials, where submicrometric SiC particles are embedded in a Si matrix.
5. The method as defined in any one of Claims 1 to 4, wherein the composition of the pristine Si slag after the mechanical grinding, for instance via ball milling, is 64 wt.% Si + 31 %wt. SiC + 4 %wt. C + 1 %wt. SiO₂.
6. The method as defined in any one of Claims 1 to 5, wherein the slag mechanical grinding step is effected via ball milling, and wherein the slag ball-milling step is a two-step process in which the Si slag powder after a first ball milling at low energy for a few minutes in air undergoes a second ball milling at high energy under inert atmosphere, such as argon.

7. The method as defined in any one of Claims 1 to 6, wherein the mechanical grinding step is followed by a slurry preparation step, for instance by mixing 200 mg of powder (80 %wt. ball-milled Si slag, 8 %wt. CMC and 12 %wt. GnP) in 0.5 mL of pH 3 buffer solution.
8. The method as defined in Claim 7, wherein the slurry preparation step is followed by a slurry homogenization step, for instance performed using a Fritsch Pulverisette planetary mixer at 500 rpm for 1 h in presence of 3 silicon nitride balls (9.5 mm in diameter).
9. The method as defined in Claim 8, wherein during the slurry homogenization step, the Si slag agglomerates are broken and the median diameter of the Si slag particles is reduced to 1.3 μm .
10. The method as defined in any one of Claims 8 to 9, wherein an additional homogenization of the slurry is performed by sonification, for instance for 30 min, in order to break the residual agglomerates.
11. The method as defined in any one of Claims 8 to 10, wherein the slurry homogenization step is followed by an electrode preparation step, wherein the homogenised slurry is coated on a copper foil, for instance 25 μm thick, by using for instance a doctor blade.
12. The method as defined in Claim 11, wherein after the homogenised slurry has been coated, the foil is dried at room temperature in air, for instance for about 12 h.
13. The method as defined in any one of Claims 11 to 12, wherein electrodes, of for instance 1 mm in diameter, are then punched out of the so-obtained

coated foil and subsequently dried, for instance at 100°C, typically under vacuum.

14. The method as defined in any one of Claims 11 to 13, wherein after the electrode preparation step, a cell is assembled, wherein the electrodes are mounted in two-electrode Swagelok® cells in an argon-filled glove box, a working electrode, i.e. the Si slag-based electrode, being placed towards a lithium metal electrode, for instance 1 mm thick, acting as a counter and reference electrode; wherein the electrodes are then typically separated with a borosilicate glass-fiber (Whatman GF/D) membrane soaked with an electrolytic solution, for instance of 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1) with 10 wt. % fluoroethylene carbonate (FEC); and wherein an appropriate contact between the different components of the cell is ensured for instance by a spring placed on the counter electrode side, which is slightly compressing the cell.

15. A method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to reduce particle size of silicon slag to micron and submicron sizes.

16. A method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to increase the amorphicity of the silicon slag powder.

17. A method for transforming silicon slag into an anode material in lithium-ion batteries, comprising applying mechanical grinding, such as high-energy ball milling, to produce a powder mainly constituted of SiC and Si materials, where submicrometric SiC particles are embedded in a Si matrix.

18. A method for fabricating an anode material for use in lithium-ion batteries, comprising: producing a silicon slag via a carbothermic reduction of silica at

elevated temperatures, preferably above 1400 °C; submitting the silicon slag to mechanical grinding, such as high energy ball milling, for reducing particle size thereof to micron and sub-micron sizes and for increasing an amorphicity of the silicon slag.

19. A silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂.

20. A silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably having Si phase in both crystalline and amorphous states, and more preferably having Si phase only in amorphous state after a high-energy ball-milling thereof.

21. A silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably having a median particle diameter $\leq 20 \mu\text{m}$ after a high-energy ball-milling thereof and $\leq 2 \mu\text{m}$ after a slurry homogenization thereof.

22. A silicon slag containing Si-C-O as the main elemental constituents, the silicon slag being used as raw material in fabricating anodes for use in lithium-ion batteries, wherein the silicon slag has a composition of Si-SiC-C-SiO₂, preferably containing 64 %wt. Si + 31 %wt. SiC + 4 %wt. C + 1 %wt. SiO₂.

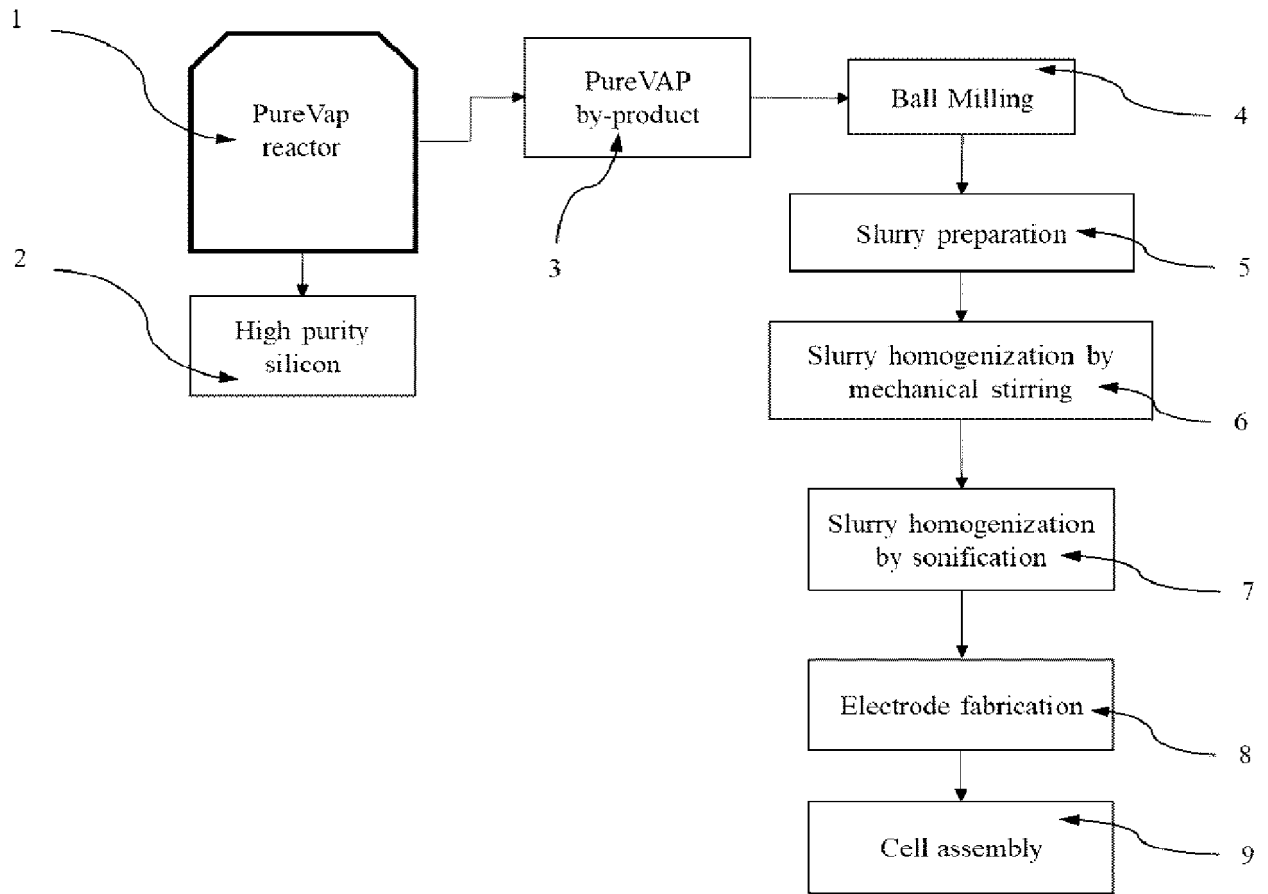


Figure 1

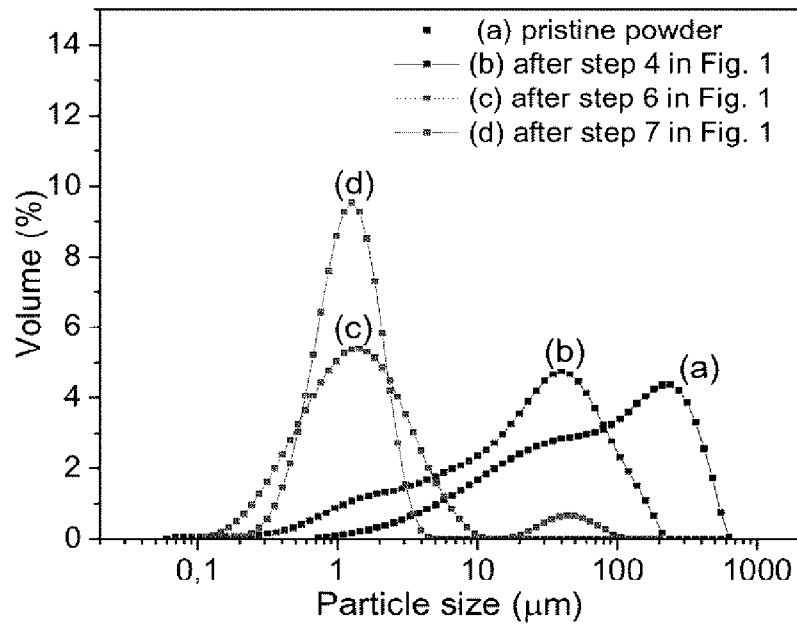


Figure 2

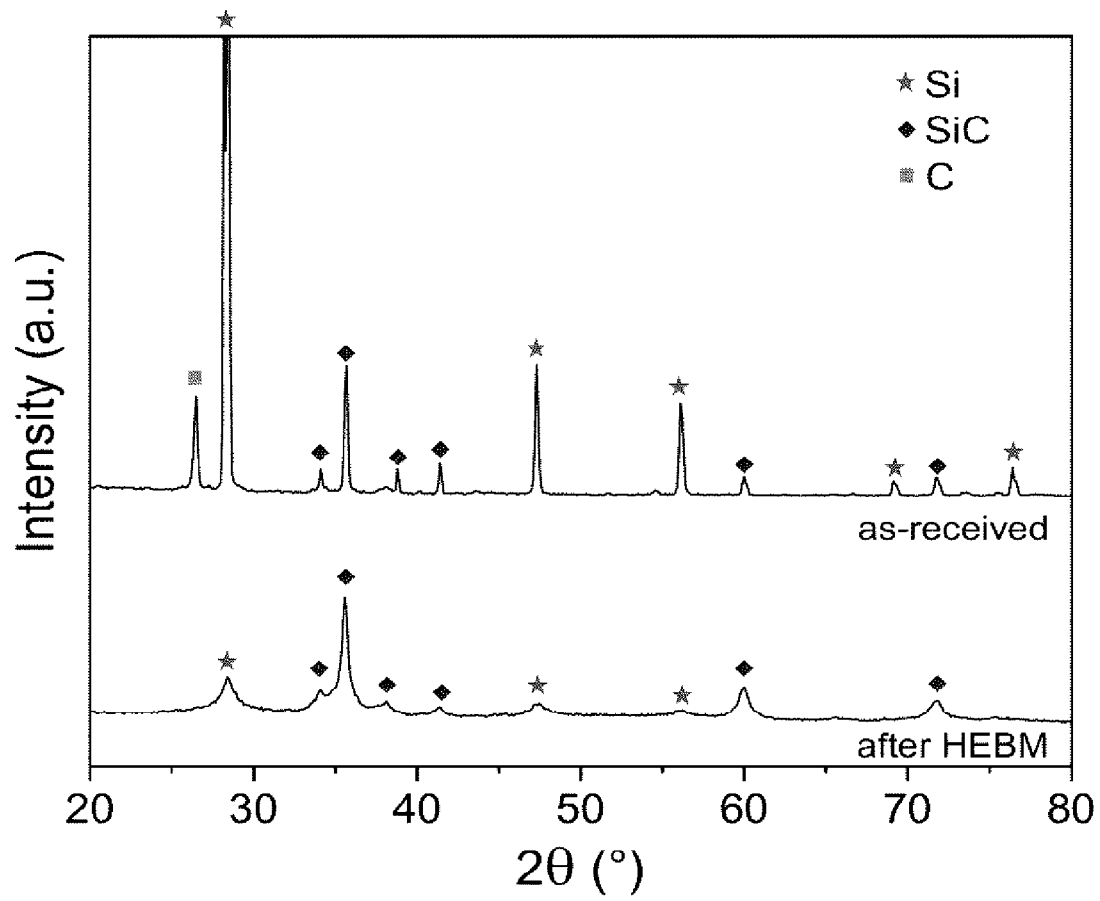


Fig. 3

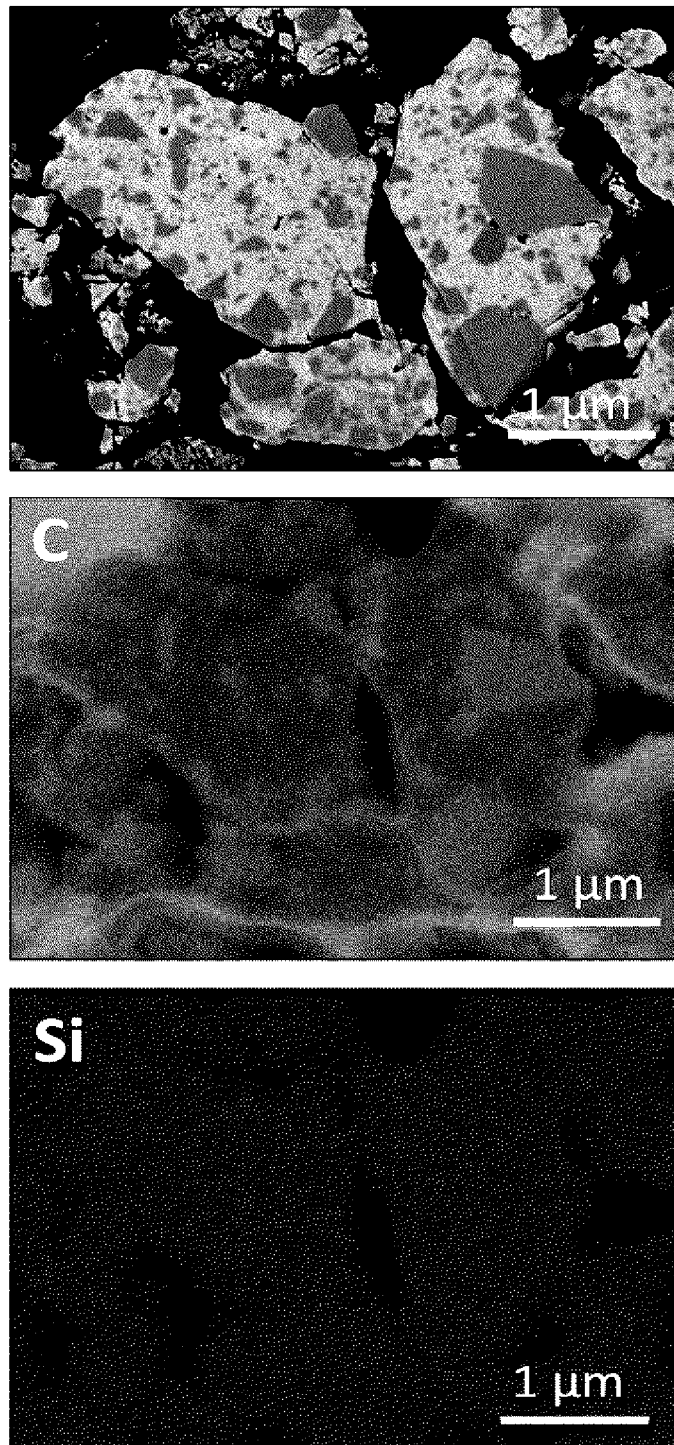


Fig. 4

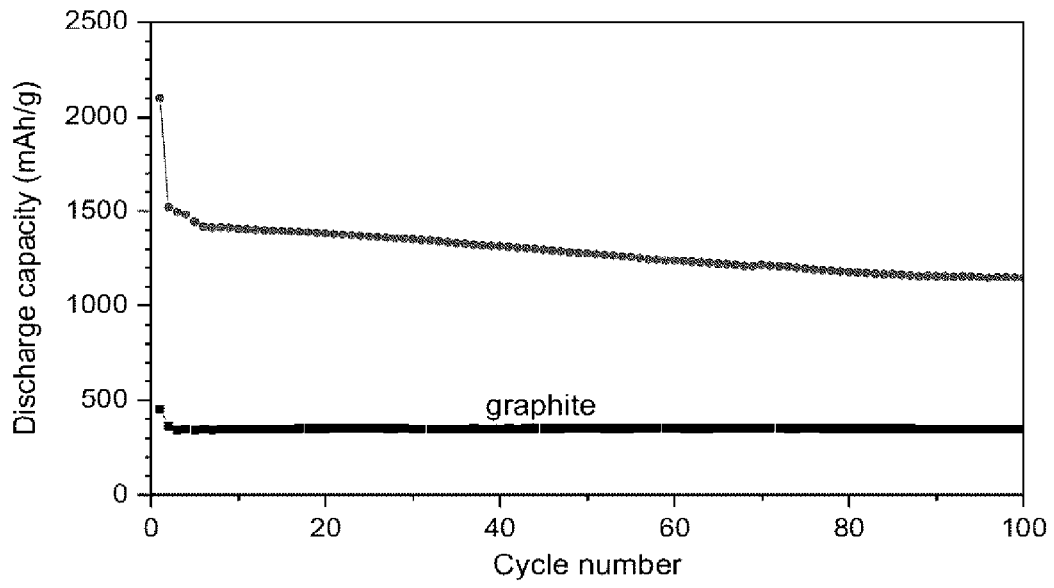
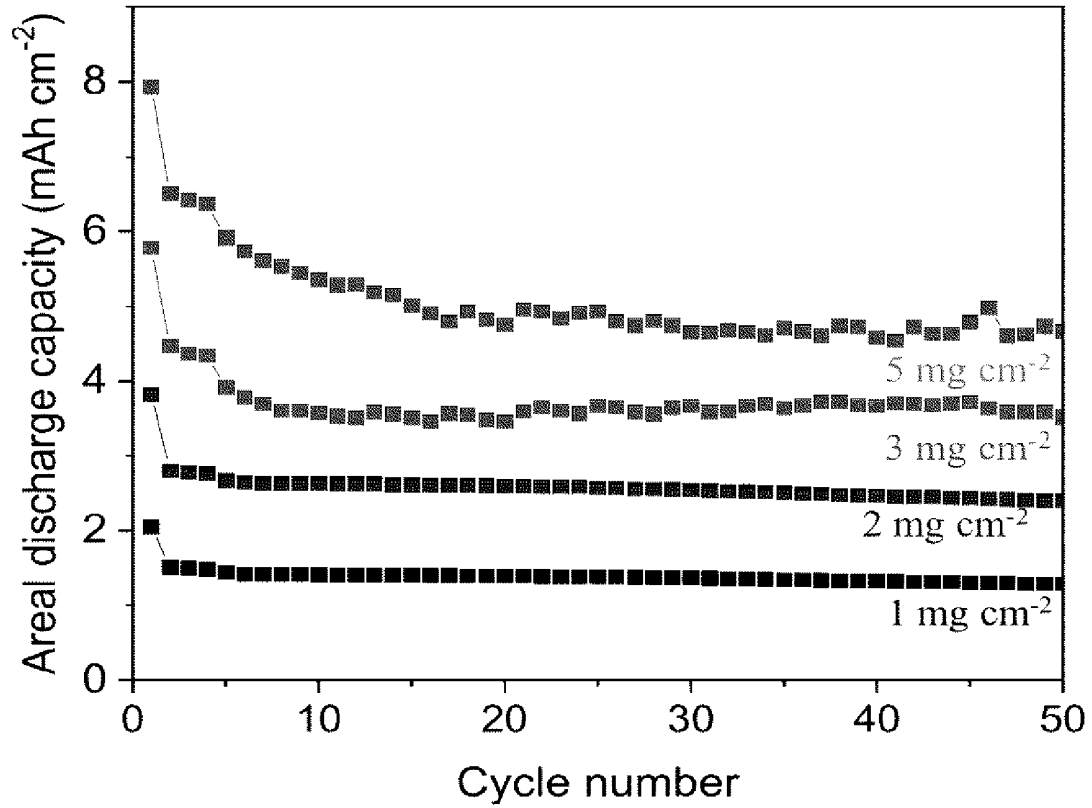


Figure 5

**Fig. 6**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2021/000100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 4/1395 (2010.01) , H01M 10/0525 (2010.01) , H01M 4/134 (2010.01) CPC: , H01M 10/0525 (2020.01) , H01M 4/0471 (2020.01) , H01M 4/134 (2020.01) , H01M 4/1395 (2020.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian Patent Database (Intellect); Questel Orbit and Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109037665 A (Institute of Process Engineering Chinese Academy of Sciences; Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology) 18 December 2018 (18-12-2018) English language on-line translation Abstract, [0002], [0018], claims 1 and 9	15 and 16
X	CN 104681798 A (Central South University) 03 June 2015 (03-06-2015) English language on-line translation Abstract, [0005], [0007], [0021] and claim 6	15 and 16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "D" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance document cited by the applicant in the international application earlier application or patent but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"
Date of the actual completion of the international search		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
Date of mailing of the international search report 04 February 2022 (04-02-2022)		
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476		Authorized officer Irina Kargina (819) 576-2768

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2021/000100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Wang et al: "High performance amorphous-Si@SiO _x /C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization", <i>Journal of Power Sources</i> , volume 56,15 June 2014, Pages 190-199 Cited in application as [8] and [22]	1-22
A	Zhang, J., Gu, J., He, H. <i>et al.</i> : "High-capacity nano-Si@SiO _x @C anode composites for lithium-ion batteries with good cyclic stability", <i>J Solid State Electrochem</i> 21, 2259–2267 (2017). https://doi.org/10.1007/s10008-017-3578-3 Cited in application as [20]	1-22
A	Lee J.G., Miller P.D., Cutler I.B. (1977) Carbothermal Reduction of Silica. In: Wood J., Lindqvist O., Helgesson C., Vannerberg NG. (eds) <i>Reactivity of Solids</i> . Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2340-2_102 Pages 707-708 and Figure 1	1-22

