



HAL
open science

Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateurs Li-ion

Donatien Robert

► **To cite this version:**

Donatien Robert. Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateurs Li-ion. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT: . tel-00924945

HAL Id: tel-00924945

<https://theses.hal.science/tel-00924945>

Submitted on 7 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique/Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Donatien ROBERT

Thèse dirigée par **Pascale BAYLE-GUILLEMAUD**
coencadrée par **Cyril CAYRON** et **Adrien BOULINEAU**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseurs, et de Modélisation (CEA-LITEN)**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO_4 et de Silicium pour accumulateurs Li-ion

Thèse soutenue publiquement le « **29 Novembre 2013** »,
devant le jury composé de :

M^{me} Laure MONCONDUIT

Directrice de Recherche, ICGM, Montpellier, Rapporteur

M. Philippe MOREAU

Maître de Conférences, IMN, Nantes, Rapporteur

M. Claude DELMAS

Directeur de Recherche Emérite, ICMCB, Bordeaux, Examineur

M^{me} Fannie ALLOIN

Directrice de Recherche, LEPMI, Grenoble, Présidente

M^{me} Pascale BAYLE-GUILLEMAUD

Chercheur, CEA, Grenoble, Directrice de thèse

M. Cyril CAYRON

Chercheur, CEA, Grenoble, Co-encadrant

M. Adrien BOULINEAU

Chercheur, CEA, Grenoble, Co-encadrant





Remerciements

Nous y voilà ! à l'heure où je boucle le manuscrit et fais un point sur ces trois années passées, j'aimerais adresser mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont accueilli et qui m'ont permis de passer ces années dans les meilleures conditions. Tout d'abord, je voudrais commencer par ma directrice de thèse, Pascale Bayle-Guillemaud, qui ne m'a pas appris simplement ce qu'était la microscopie mais aussi la rigueur scientifique. Je la remercie pour m'avoir fourni toute l'aide qui lui a été possible de me donner notamment lors de cette intense dernière année. Je souhaite particulièrement remercier Cyril Cayron, pour son soutien, pour les conseils et idées qu'il m'a apporté mais aussi pour nos discussions et le souffle de la curiosité du chercheur qu'il a partagé avec moi et qui m'ont fait avancer. Mes remerciements sans réserve s'adressent à Adrien Boulineau à qui je dois beaucoup et notamment le fait ne pas avoir abandonné. Tu as supporté toutes mes plaintes, mes doutes et de nombreuses heures (sans les compter) devant la Machine. Ce fut un grand honneur pour moi d'avoir été encadré par vous.

Je suis particulièrement reconnaissant envers mon jury de thèse d'avoir accepté de juger mon travail M^me Laure Monconduit, M. Philippe Moreau, M. Claude Delmas et M^me Fannie Alloin. C'est un grand honneur pour moi. Je les remercie en outre pour le temps consacré à la lecture de ce manuscrit et pour toutes les remarques/discussions constructives qui en ont découlé.

Je souhaite remercier Olivier Lemaire, chef de mon Laboratoire (Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseurs, et de Modélisation) pour son soutien tout au long de ces années.

Je souhaite également remercier Mme Séverine Jouanneau Si Larbi et M. Sébastien Patoux pour l'encadrement matériel qu'ils m'ont apporté, *ie* sans qui je n'aurais pu faire l'ensemble de mes essais électrochimiques. Ainsi tout naturellement je pense à toutes les personnes qui m'ont aidé dans le Laboratoire des Matériaux pour Batteries et le Laboratoire Conception Prototypage Batteries. Les premiers noms sont difficile à choisir tant de personnes m'ont accueilli au départ (lors de mon stage) et m'ont conseillé jusqu'à la fin. Peut-être commencerais-je par Jean Fréd' qui fut mon « encadrant » coté batteries. Je tiens à remercier sa disponibilité, sa patience et sa pédagogie. Bien sûr, Céline Barchasz spécialiste des électrolytes :), également pour sa disponibilité et ses conseils, merci. Un grand merci aux deux Caroles et à Daniel pour leur gentillesse et qui font tourner le labo (entre mes nombreuses questions !). J'aimerais dire un grand merci Kim qui a toujours été là pour mes démarches administratives (même si ce n'était pas son rôle officiel). Une pensée va directement à Claude Chabrol pour sa sympathie et son aide pour la DRX, mais aussi à Willy, Jean François, Thibaut, Jean Baptiste, Marc Bohnké, Laura, Sophie Chazelle, Sébastien Martinet, Sébastien Launois...

De la même manière je tiens à remercier la filière Nanocarac' : Laure Guetaz, Eric de Vito, Olivier Sicardy, Nathalie Scheer, Romain Soulas, Nicolas Hervé. Une attention particulière à Alexandre Montani pour ces blagues, nos craquages et surtout pour toutes les heures (que tu n'as pas compté) à m'aider au FIB/MEB, un grand merci à toi. A toutes les personnes qui m'ont aidé et qui m'ont soutenu dans le 51B :

Remerciements

particulièrement celles de mon bureau Eric Prestat (et son savoir de microscopiste), Miguel, Yannick mais aussi P.H., Eric Robin, Georg, Dom', Bastien, Raphael...

J'aimerais également remercier les personnes avec qui nous avons collaboré. Je pense particulièrement à Guillaume Brunetti (et sa précession), Thierry Douillard de l'INSA de Lyon pour son accueil chaleureux et l'EFSD, mais aussi Jean Luc Rouvière, Pawel...

Pour en revenir avec les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces 3 ans, j'aimerais remercier Etienne, Pedro (mes très chers colloqs), Charles, Sylwia (Walùska), Cédric & Aurélie (et Maxence), Christophe, Benj', Gilles, Edgar, Binouze, Xavier... les autres Grenoblois Greg', Florie, Tom, Alex, Armelle... les Toulousains Hugo, Bayrou, Bibi, Aristide, Marion, Nanou, Facó...et les Vosgiens Simon, Mathieu, Marine, Julien...

Je n'en serais jamais arrivé là sans mes parents et bien sûr ma petite sœur Perrine, grâce à leur amour, soutien et leur encouragement.

A celle qui ne peut m'empêcher de sourire rien qu'au travers d'une pensée, m'apportant chaque jour un peu plus, figure inconditionnelle de la gentillesse, merci Céline.

Table des matières

Introduction générale	11
I. Chapitre I/ Etat de l'art.....	16
PARTIE A : LiFePO_4	16
1. Echelle nanométrique, à l'échelle de la particule	16
1.1. Brève comparaison avec les autres matériaux pour électrode positive	16
1.2. Propriétés physicochimiques intrinsèques de LiFePO_4	16
1.2.1. Structure cristallographique de l'olivine LiFePO_4	16
1.2.2. La conductivité électronique et la conductivité ionique, diffusion anisotropique de Li^+	18
1.3. Synthèse et amélioration des propriétés électrochimiques de LiFePO_4	20
1.3.1. L'effet du coating et l'effet de taille	20
1.3.2. Les « dopants »	20
1.4. Les mécanismes d'intercalation/désintercalation.....	21
2. Echelle macroscopique, à l'échelle de l'épaisseur de l'électrode ou l'hétérogénéité dans l'électrode	27
PARTIE B : Silicium.....	32
1. Caractéristiques physico-chimiques du système Li-Si.....	33
1.1. La structure du silicium	33
1.2. Les alliages Li-Si.....	33
2. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium : caractérisation électrochimique.....	34
2.1. Profil électrochimique.....	34
2.1.1. En température	34
2.1.2. A température ambiante	34
2.2. Les mécanismes de lithiation/délithiation déduits du profil électrochimique.....	35
3. Apport des moyens de caractérisations à la compréhension et à la quantification de l'alliage Li_xSi	37
3.1. A l'échelle de l'électrode.....	37
3.2. A l'échelle de la particule	38
3.3. Conclusion partielle	44
4. Les mécanismes de dégradation	44
4.1. A l'échelle de la particule	44
4.2. A l'échelle de l'électrode.....	46

Table des matières

4.3.	La Solid Electrolyte Interface (SEI)	47
5.	Conclusion	48
II.	Chapitre II/ Méthodes expérimentales	50
1.	Techniques basées sur la structure cristalline des matériaux : PED (Precession Electron Diffraction) et EFSD (Electron Forward Scattering Diffraction).....	50
1.1.	PED	50
1.2.	EFSD.....	54
1.2.1.	Formation des lignes de Kikuchi : principe commun à l'EBSD et EFSD	54
2.	Techniques basées sur la perte en énergie des électrons.....	57
2.1.	Les différentes pertes d'énergies.....	57
2.1.1.	Les pertes d'énergie faibles.....	58
2.1.2.	Les pertes d'énergie de cœur	59
2.2.	Acquisition de séries EFTEM	61
2.2.1.	Principe.....	61
2.2.2.	Dispositif expérimental et conditions expérimentales.....	62
2.3.	STEM-EELS	63
2.3.1.	STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy	63
2.3.2.	EELS couplé au mode STEM : Principe	64
2.3.3.	Conditions expérimentales	65
2.4.	Comparaison EFTEM vs STEM EELS pour l'étude des matériaux pour batterie et réflexion sur la dégradation des matériaux sous le faisceau électronique	66
3.	Transfert contrôlé : à l'abri de l'air	67
3.1.	Le porte-objet TEM sous atmosphère contrôlée	67
3.2.	Principe de la Tomographie 3D FIB-SEM.....	67
3.3.	Le SAS de transfert pour SEM et FIB	68
4.	Mise en forme des électrodes et fabrication d'accumulateurs.....	70
5.	Préparation de lames par coupe par ultramicrotomie.....	71
III.	Chapitre III/ Etude du Silicium	73
1.	Mise en place du protocole expérimental pour la cartographie de phases des alliages Li_xSi à l'échelle nanométrique par STEM/EELS.....	73
1.1.	Les différents essais	73

Table des matières

1.1.1.	TEM.....	73
1.1.2.	EFTEM.....	74
1.1.3.	Le STEM EELS, Scanning Transmission Electron Microscopy couplé à l'Electron Energy Loss Spectroscopy, compréhension du mécanisme de dégradation de l'alliage Li_xSi sous le faisceau d'électrons	76
1.2.	Optimisation des contions expérimentales	78
1.2.1.	Le temps d'acquisition	78
1.2.2.	Le pas entre deux mesures	78
1.2.3.	La tension d'accélération des électrons.....	79
1.3.	L'acquisition des spectres EELS de référence pour la cartographie de phases	82
1.3.1.	La synthèse des alliages de référence.....	82
1.3.2.	Les spectres de référence de Li_xSi	84
2.	Etude du Silicium nanométrique	86
2.1.	Le matériau initial	86
2.2.	La formulation.....	87
2.3.	Etude par STEM-EELS de la première lithiation	88
2.3.1.	Etude de l'électrode à 10 % de lithiation théorique.....	89
2.3.2.	Etude de l'électrode à 40 % de lithiation théorique.....	91
2.3.3.	Etude de l'électrode à 100 % de lithiation théorique	94
2.4.	Etude par Faisceaux d'Ions Focalisés (FIB).....	96
2.4.1.	Analyse de surface.....	96
2.4.2.	Analyse suivant l'épaisseur de l'électrode initiale	97
2.4.3.	Analyse suivant l'épaisseur de l'électrode complètement lithiée.....	99
2.5.	Etude en vieillissement	100
2.5.1.	Etude à l'échelle de l'électrode.....	100
2.5.2.	Etude à l'échelle de la particule	106
2.5.3.	Conclusion sur les observations de dégradation des particules de silicium nanométrique après vieillissement électrochimique	110
3.	Etude du Silicium micrométrique.....	111
3.1.	Le matériau initial	111
3.2.	La formulation.....	112

Table des matières

3.3.	Etude par STEM-EELS de la première lithiation	113
3.3.1.	Etude de l'électrode à 10 % de lithiation théorique.....	113
3.3.2.	Etude de l'électrode à 40 % de lithiation théorique.....	115
3.3.3.	Etude de l'électrode à 100 % de lithiation théorique	118
3.4.	Etude à l'échelle de l'électrode par SEM & FIB	120
3.4.1.	Etude par SEM.....	121
3.4.2.	Etude par FIB	122
3.4.3.	Oxydation à l'air de l'électrode	124
4.	Comparaison du mécanisme de la première lithiation pour des particules nanométriques et micrométriques	127
4.1.	Effet de taille	127
4.2.	Effets des défauts	132
IV.	Chapitre IV : Etude des mécanismes de lithiation/délithiation dans des électrodes à base de LiFePO_4	134
	PARTIE A : Mécanismes de lithiation/délithiation se produisant à l'échelle de la particule.....	135
1.	Matériaux de référence.....	135
1.1.	Synthèse.....	135
1.2.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	136
1.2.1.	Diffraction des rayons X	136
1.2.2.	Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM).....	140
1.2.3.	EFTEM.....	141
1.2.4.	Diffraction des électrons en Précession : PED, Precession Electron Diffraction.....	143
1.2.5.	Diffraction des électrons de diffusion transmis : EFSD Electron Forward Scattering Diffraction.....	145
1.1.	Conclusion partielle	147
2.	Matériaux cyclés.....	148
2.1.	Lors de la désintercalation.....	148
2.1.1.	Caractéristiques électrochimiques et structurales de l'électrode	148
2.1.2.	Cartographie de phase locale par DEP (après un cycle et une demi-charge)	151
2.1.3.	Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution : HRTEM.....	154
2.1.4.	Etude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.....	155

Table des matières

2.2.	Lors de l'intercalation.....	157
2.2.1.	Caractéristiques électrochimiques et structurales de l'électrode	157
2.2.2.	Etude par diffraction des électrons en précession.....	158
2.2.3.	Etude par EFTEM sur des coupes	159
2.3.	Influence des défauts sur le mécanisme de désintercalation / intercalation	161
PARTIE B : Etude des mécanismes de lithiation et délithiation à l'échelle de l'électrode		164
1.	Les électrodes dites « fines »	165
1.1.	Formulation des électrodes fines.....	165
1.2.	Etude de l'électrode arrêtée à mi-charge	165
1.2.1.	Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées.....	165
1.2.2.	Etude par EFTEM.....	166
1.2.3.	Analyse par diffraction des électrons en précession.....	167
1.2.4.	Etude par EFSD	169
1.3.	Etude de l'électrode arrêtée à mi-décharge	172
1.3.1.	Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées.....	172
1.3.2.	Couplage des analyses EFTEM et PED sur une même zone.....	173
1.3.3.	Etude par EFSD	174
1.3.4.	Conclusion partielle	175
2.	Les électrodes dites « épaisses »	176
2.1.	Formulation des électrodes épaisses	176
2.2.	Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées	177
2.3.	La première délithiation.....	179
2.4.	La lithiation	188
3.	Proposition d'un mécanisme de lithiation/délithiation	193
Conclusion générale.....		198
Références		201
Annexe.....		208
1.	Développement d'une méthode pour la cartographie de phases en STEM/EELS pour les alliages Li_xSi	208
2.	Dégradation de Li_2O sous le faisceau d'électrons	219



Introduction générale

Récemment le groupe d'experts intergouvernemental sur le climat a estimé « extrêmement probable », que l'élévation de la température terrestre relevée depuis le milieu du XX^e siècle est bel et bien le fait de l'accumulation des gaz à effet de serre d'origine humaine. Cette augmentation de température, estimée à 0,85°C,¹ a des conséquences dramatiques sur la fonte des glaces et l'élévation du niveau des mers. Face à ce constat, il devient crucial d'endiguer l'impact anthropologique sur l'écosystème. Les moyens de production d'énergies alternatifs tels que l'éolien et le photovoltaïque sont donc perçus comme des solutions incontournables qu'il faut développer, fiabiliser et généraliser. Mais ce recours croissant à des solutions de production intermittentes d'électricité, constitue une source de fragilité sur l'équilibre offre / demande d'électricité du réseau. Les fluctuations de production, dictées par les aléas météorologiques, sont indépendantes de la consommation. Il faut donc des innovations de rupture pour les systèmes de stockage.

Au-delà de l'impact bénéfique sur l'écologie lié au déploiement à grande échelle d'énergies décarbonées, le besoin de stocker de l'énergie constitue un levier économique pour les états voulant réguler les pics croissants de demandes électriques et réduire les coûts d'achat d'électricité à l'étranger.

Au-delà de l'aspect économique, le rôle du stockage de l'électricité pour l'accès à l'énergie dans les pays du Sud a un impact social primordial. Les entreprises et les particuliers de ces pays sont souvent handicapés par des délestages d'électricité entre 2 et 70 heures par mois : le stockage de l'électricité peut être une alternative à l'achat de générateurs.²

Des dispositifs de stockage de l'énergie sont donc nécessaires pour apporter des solutions moins émettrices de CO₂ afin de répondre efficacement à ces besoins en forte croissance. La réduction de l'émission de CO₂ passe notamment par des évolutions du parc automobile car 26 % des gaz à effets de serre sont dus à ce secteur en France.³ Il est prévu une substitution progressive des moteurs thermiques des véhicules par des moteurs hybrides, électriques alimentés par des batteries ou par des piles à combustible pouvant atteindre la moitié du parc à horizon 2025.⁴ De plus, la pollution engendrée par ce type de véhicules suscite de nombreuses réflexions notamment à propos de l'émission de particules fines.⁵ Il est clair que le développement de cette nouvelle flotte de véhicules électriques ne va pas sans l'amélioration du système de stockage énergétique. Les accumulateurs constituent l'un des principaux champs de recherche actuels pour répondre à cette problématique. La technologie qui équipe les véhicules hybrides, notamment le premier modèle de la Prius de Toyota précurseurs dans ce domaine, est les hydrures métalliques. Les accumulateurs Li-ion suscitent depuis quelques années un intérêt croissant en raison de leurs densités d'énergie massique (100-250 Wh/kg) et volumique attractives (300-600Wh/L). Depuis leur commercialisation par Sony en 1991,⁶ ils n'ont cessé d'être déployés surtout dans le domaine des appareils électroniques. Ce type d'accumulateur est ainsi pressenti pour équiper les véhicules électriques de seconde génération. La Zoé de Renault en est un exemple : équipée d'une batterie Li-ion d'une capacité de 75 Wh/kg, elle ne permet qu'une autonomie de 100 à 150 km selon les conditions d'utilisation. Même si ce

type de modèle qui peut devenir populaire, ouvre réellement un nouveau marché, ses capacités d'autonomie restent encore trop limitées. Pour toucher un plus large public les véhicules électriques doivent donc répondre à un cahier des charges plus compétitif (Tableau 1) en termes de coût et de capacité d'autonomie.

Tableau 1 : Comparaison entre les performances actuelles des accumulateurs Li-ion face au cahier des charges d'un accumulateur pressenti pour équiper un véhicule électrique.^{7,8,9,10}

	Performances Li-ion	Cible Véhicule électrique
Densité d'énergie massique	100-260 Wh/kg	500 Wh/kg
Densité d'énergie volumique	300-700 Wh/L	1000 Wh/L
Nombre de cycles	1000	1000
Durée de vie	5-8 ans	10-15 ans
Plage de température	-40 / +60°C	-40 / +85°C
Prix (cellule 40 kWh)	400-750 US\$/kWh	100 US\$/kWh

Pour répondre à ce cahier des charges, le silicium en tant que matériau actif pour anode suscite depuis quelques années un vif engouement. Bénéficiant d'une capacité 10 fois supérieure à celle du graphite qui équipe la quasi-totalité des accumulateurs actuels, il semble être destiné à équiper les batteries de demain comme l'a montré la start up Envia Systems (qui a atteint des records de capacité de 400 Wh/kg avec une anode composite à base de silicium).¹¹ L'utilisation du tiers de sa capacité maximale théorique améliorerait de ~15 % la capacité des accumulateurs utilisant par exemple le matériau LiFePO₄ comme cathode.¹²

Le LiFePO₄, matériau maintenant bien connu dans le domaine de la recherche est un matériau sûr, non toxique et offrant une excellente stabilité. Le groupe Bolloré a conclu un accord de licence en 2012 afin d'utiliser ce matériau pour la Bluecar.¹³

Le fonctionnement de l'électrode est souvent considéré comme idéal. Cependant elle est encline à des hétérogénéités de par sa conception à partir d'un ensemble composite (matière active, additif électronique et liant polymérique). De plus, deux phases sont en contact lors du fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en électrolyte liquide. Ce dernier contient une certaine concentration de sel de lithium dont la distribution peut varier dans l'épaisseur de l'électrode lors du fonctionnement de l'accumulateur.^{14,15} Les hétérogénéités pouvant apparaître en cours de fonctionnement ont un impact crucial sur les performances des accumulateurs et réduisent leurs capacités après un certain nombre de cycles.¹⁶

L'étude poussée de vieillissement et cyclage de ce type d'électrodes devient donc essentielle pour comprendre et ainsi mieux maîtriser les processus de dégradation. Ces processus apparaissent à différentes dimensions, impliquant des évolutions à l'échelle de la particule (quelques nanomètres) mais aussi sur des échelles plus globales telles que l'apparition d'hétérogénéités sur l'ensemble de l'électrode (quelques micromètres). Il est donc important de pouvoir proposer un panel de méthodes d'analyse multiples échelles, qui permettent d'accéder à des informations compatibles en termes de sensibilité et volume d'analyse. Il est peu probable qu'une seule technique puisse répondre à toutes ces questions. Néanmoins la combinaison de plusieurs techniques de microscopie électronique à balayage et en transmission, permet de

se rapprocher de ce but afin de comprendre des phénomènes de l'échelle atomique à l'échelle de plusieurs centaines de micromètres.

Cette thèse est donc le fruit d'un travail qui, à partir de ces constatations par combinaison d'études faites en utilisant plusieurs techniques de microscopie, offre quelques réponses aux questions de dégradation des matériaux pour batterie. Nous nous sommes focalisés durant ces trois années sur l'étude de deux matériaux actifs : des particules de Silicium nanométriques ou micrométriques pour anode et des poudres de LiFePO_4 pour cathode.

Dans ce contexte, la première partie de cette thèse s'attachera, par une approche méticuleuse, à observer et comprendre l'évolution et la dégradation des électrodes à base de Silicium en cyclage. Des protocoles expérimentaux ont dû être mis en place pour pallier aux problèmes importants de sensibilité de ce matériau à l'air et à sa dégradation sous le faisceau électronique. Une méthodologie permettant d'obtenir des cartographies de phases sur ces matériaux complexes a ainsi été mise en place. Cet outil de cartographie nous a permis d'obtenir à l'échelle de la particule (micrométrique et nanométrique) la distribution des différentes phases présentes au sein de l'électrode. Cette connaissance permet ensuite de dresser les différences de mécanismes de réaction avec le lithium. L'étude en vieillissement nous a permis également de suivre les changements structuraux à l'échelle de la particule et de corréler ces effets à la dégradation des performances électrochimiques par combinaison avec des observations à l'échelle macroscopique de l'électrode.

La deuxième partie de cette thèse porte sur le matériau LiFePO_4 et sur la compréhension des phénomènes de lithiation et d'apparition d'hétérogénéités à l'échelle de l'électrode lors du cyclage. Le matériau LiFePO_4 est moins contraignant que le silicium pour les analyses car il est stable à l'air et n'évolue pas en stockage. Une analyse également multi échelle a permis de comprendre quels sont les facteurs limitants intervenant lors des mécanismes de (dé)lithiation.

La difficulté et sans doute la richesse de ce travail est que l'approche expérimentale pour l'étude de ces deux matériaux a nécessité des stratégies très différentes bien que toutes basées sur l'utilisation de faisceaux d'électrons. En effet, nous avons à faire à deux matériaux qui présentent une caractéristique essentielle très différente en composé lithié: l'un est amorphe (Li_xSi) et l'autre cristallin (LiFePO_4).

Ce manuscrit s'articule en quatre parties :

Le 1^{er} chapitre est consacré à une revue de l'état de l'art des matériaux LiFePO_4 et Silicium.

Le 2^{ème} chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour cette étude. La combinaison des techniques de microscopie électronique y est détaillée.

Le 3^{ème} chapitre se focalise sur les électrodes à base de silicium, précisément sur les mécanismes de la première lithiation pour des particules de taille micrométriques et nanométriques. L'influence de la taille

Introduction

et des défauts contenus dans les particules ont amené à une différence de mécanisme de réaction que nous nous attachons à discuter. Une étude en vieillissement a également été abordée.

Le 4^{ème} chapitre est dédié à l'analyse des mécanismes de lithiation du LiFePO_4 de l'échelle de la particule à celle des électrodes extraites de cellules commerciales (50125). Nous proposons un mécanisme de (dé)lithiation à l'échelle de l'électrode.



Chapitre I/ Etat de l'art

PARTIE A : LiFePO₄

Les différentes parties de cette revue bibliographique portent sur le composé LiFePO₄, matériau d'intercalation pour électrode positive. Elles traitent à différentes échelles du mécanisme d'intercalation/désintercalation du lithium, depuis celle de la particule (échelle nanométrique), jusqu'à celle de l'électrode (au-delà de 100 µm) afin de calquer avec la philosophie des résultats présentés dans la suite du manuscrit concernant le matériau LiFePO₄. Le premier paragraphe de cette partie sera de loin le plus volumineux à l'instar du nombre d'articles publiés concernant le mécanisme d'intercalation/désintercalation du lithium se produisant à l'échelle de la particule.

1. Echelle nanométrique, à l'échelle de la particule

1.1. Brève comparaison avec les autres matériaux pour électrode positive

Découvert par l'équipe de Goodenough en 1997,¹⁷ le matériau LiFePO₄ possède des propriétés attrayantes en répondant aux attentes d'un cahier des charges d'un matériau d'électrode positive pour accumulateurs Li-ion : bonne capacité réversible (170 mAh/g), excellente stabilité de la phase délithiée, abondance et faible toxicité des éléments constituant le matériau. La sécurité étant prioritaire dans le développement industriel d'un nouveau matériau, celui-ci présente ainsi des atouts majeurs, bien que d'autres matériaux puissent présenter des performances intrinsèques plus élevées en terme de capacité ou de puissance, comme dans le cas des oxydes lamellaires ou de type spinelle.

1.2. Propriétés physicochimiques intrinsèques de LiFePO₄

1.2.1. Structure cristallographique de l'olivine LiFePO₄

LiFePO₄ adopte la structure olivine dont la maille est orthorhombique, décrite dans le groupe d'espace *Pnma*. Les paramètres de maille sont $a = 10.338(1) \text{ \AA}$, $b = 6.011(1) \text{ \AA}$ et $c = 4.695(1) \text{ \AA}$.¹⁸ Par analogie avec la structure spinelle, la structure de type olivine se décrit par un empilement hexagonal

compact d'atomes d'oxygène distordu dont les sites octaédriques sont occupés par les cations Li⁺ et Fe²⁺. Ces sites sont distincts et permettent la mise en ordre du fer et du lithium^{17,19} qui possèdent des rayons ioniques bien différents. C'est cet ordre qui est responsable de la distorsion du sous réseau oxygène. Le phosphore, beaucoup plus petit, occupe quant à lui les sites tétraédriques. La structure du matériau est ainsi constituée d'octaèdres FeO₆ et de tétraèdres PO₄ liés par des arêtes et des sommets. Les octaèdres LiO₆ qui partagent entre eux une arête forment un réseau de tunnels selon les directions [010] et [001] intervenant dans le mécanisme de (dé)lithiation comme l'illustre la Figure I-1. Chaque octaèdre FeO₆ (Fe en site 4c) est lié à quatre autres octaèdres FeO₆ par partage uniquement de sommets. Ceci rend le transfert électronique difficile et contribue à limiter la conductivité électronique. Il est également relié à cinq tétraèdres PO₄ dont un par une arête. Les couches d'octaèdres forment ainsi des damiers dans le plan *bc*. Ces différentes couches sont reliées par des tétraèdres PO₄ qui jouent un rôle de piliers dans la structure par de fortes liaisons covalentes. Ils assurent la stabilité tridimensionnelle du matériau, ce qui permet des opérations à des conditions d'utilisation sévères et à des températures relativement hautes.^{20,21} A noter que ce partage d'arête entre les octaèdres FeO₆ et les tétraèdres PO₄ augmente la distance moyenne Fe^{II}-O par rapport à ce qui est attendu pour l'ion Fe²⁺ en coordination octaédrique. A cause des répulsions électrostatiques, l'enchaînement des liaisons Fe-O-P influe sur le potentiel du couple rédox Fe²⁺/Fe³⁺. Plus exactement, par effet inductif la forte covalence de la liaison P-O affaiblit la covalence de la liaison Fe-O et est à l'origine de l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction du matériau lorsque le lithium est extrait de la structure.¹⁷

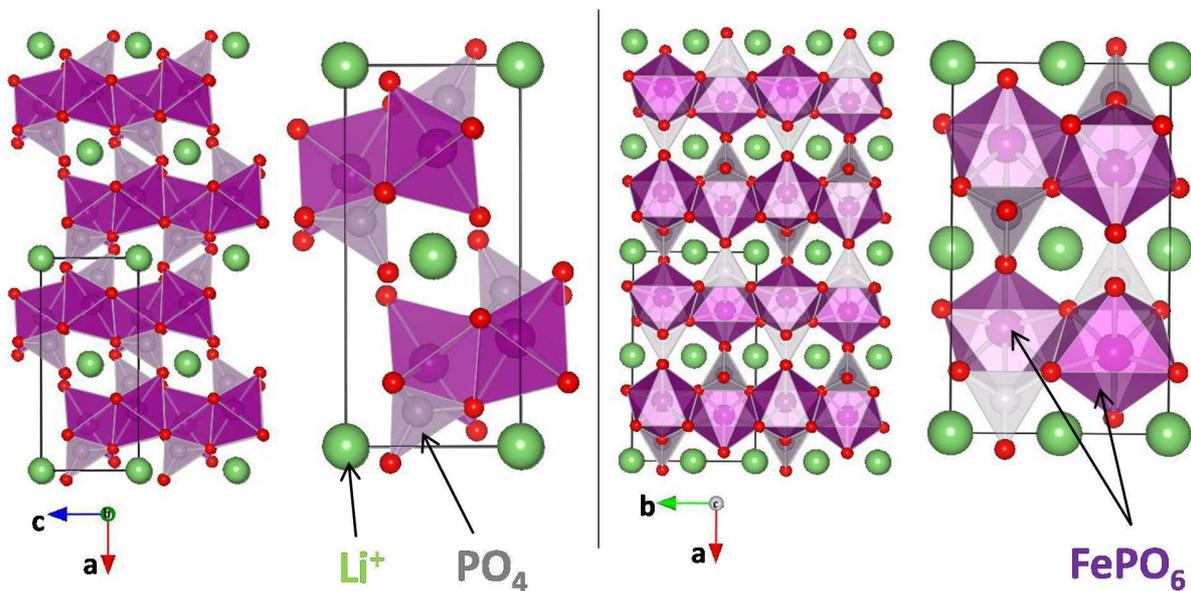


Figure I-1 : Vue de différentes orientations de la structure olivine de LiFePO₄. Selon [010] à gauche et [001] à droite.

La phase délithiée FePO₄ possède la même structure cristallographique que LiFePO₄ mais avec une variation anisotropique des paramètres de maille : une contraction le long des directions [100] et [010] mais un allongement selon la direction [001] dans la description *Pnma*. Les octaèdres FePO₆ subissent une sévère distorsion.

Lors du processus électrochimique d'intercalation/désintercalation du lithium, la courbe potentiel-composition montre un plateau aux environs de 3,45V vs. Li⁺/Li. Lors de la charge, c'est à dire lors de l'extraction du lithium, on assiste à une réaction biphasique¹⁷ où LiFePO₄ se transforme en FePO₄ selon la demi-réaction :



La réaction est réversible.

Deux domaines de solution-solide ont été observés par Yamada et al.²² en début et en fin de (dés)intercalation selon des mécanismes que nous détaillons par la suite.

1.2.2. La conductivité électronique et la conductivité ionique, diffusion anisotropique de Li⁺

Le matériau LiFePO₄ est un semi-conducteur avec une bande interdite de 0,3 eV.¹⁸ Sa conductivité électronique intrinsèque est de $\sim 10^{-9}$ S.cm⁻¹ à température ambiante. Elle a été évaluée notamment par le groupe de Chiang^{23,24}, ainsi que par Delacourt et al.²⁵ Cette valeur est plutôt faible comparée à celles d'autres matériaux d'électrode. Dans les cas de LiCoO₂ et LiMn₂O₄, la mesure de la conductivité électronique est respectivement de l'ordre de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ et 10⁻⁶ S.cm⁻¹.¹⁸ Dans Li_xFePO₄, le déplacement électronique est dû à la valence mixte du fer assurant la propagation des électrons par sauts de petits polarons.^{26,27,28,29}

Morgan et al.³⁰ ont sans doute été les premiers à envisager une forte anisotropie dans la diffusion du lithium dans le matériau LiFePO₄ à l'aide de méthodes de calcul *ab initio*, confirmée peu de temps après par les simulations d'Islam et al.³¹ La diffusion se fait préférentiellement selon la direction [010]_{Pnma} avec un petit « zig zag » le long des tunnels 1D. Ceci a été confirmé par Nishimura et al. par un affinement des paramètres de déplacements anisotropiques dans un cristal de structure Li_{0,6}FePO₄ à partir de données de diffraction des neutrons.³² Les Figure I-2 et Figure I-3 présentent ces résultats. Tout en montrant que le matériau présente une diffusion rapide du lithium, $D \approx 10^{-9}$ cm².s⁻¹, l'équipe de Ceder³⁰ a envisagé des défauts responsables du blocage des tunnels et limitant ainsi la diffusion du lithium comme peut l'illustrer la Figure I-4. En effet, la possible présence d'atomes de fer dans les sites de lithium, défauts d'antisite, réduirait la diffusion du lithium. Ceci fut ensuite conforté par les travaux de Malik³³ et Yang.³⁴

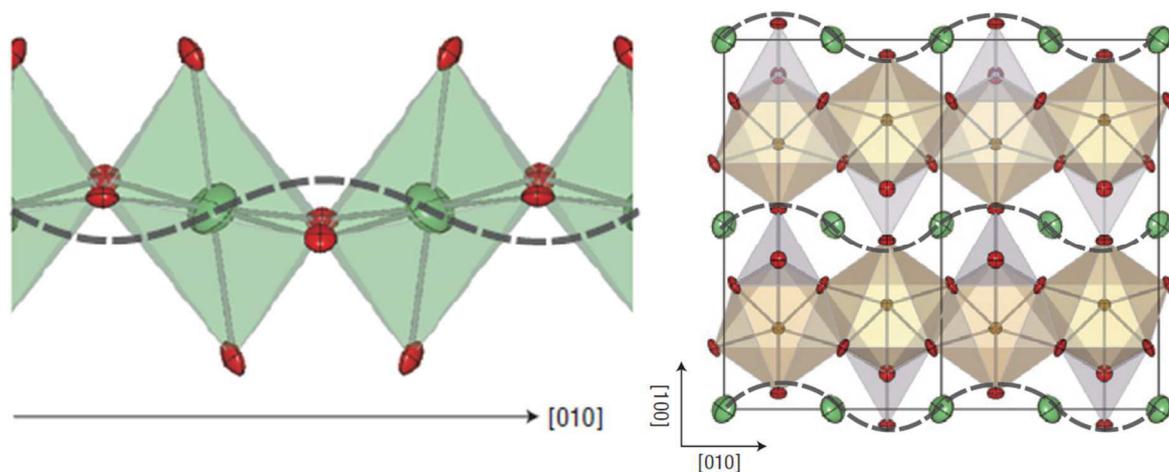


Figure I-2 : Chemin de diffusion du lithium le long de l'axe *b* en zig zag. Les ellipsoïdes verts décrivent les vibrations du lithium de façon anisotropiques et harmoniques.³²

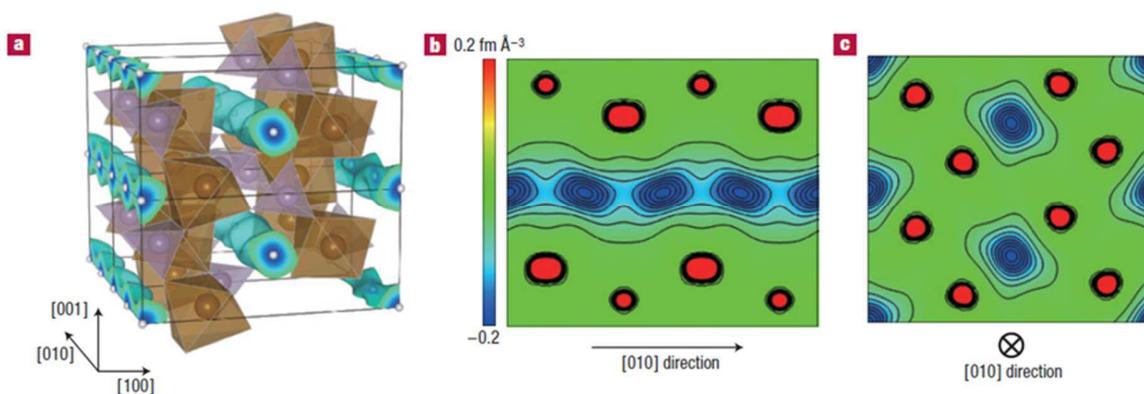


Figure I-3 : Visualisations expérimentales du transport de Li⁺ en zig zag dans Li_{0,6}FePO₄.³²

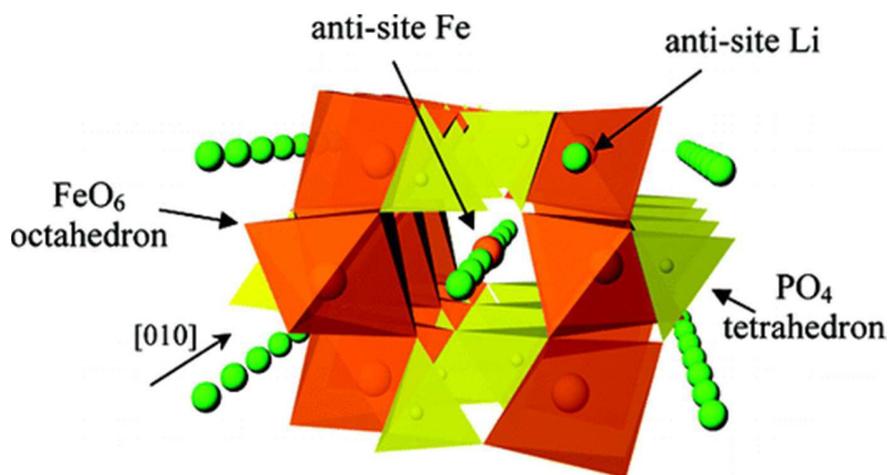


Figure I-4 : Schéma d'une structure de LiFePO₄ contenant un défaut antisite Li-Fe.²⁰

1.3. Synthèse et amélioration des propriétés électrochimiques de LiFePO₄

1.3.1. L'effet du coating et l'effet de taille

- **Effet du coating**

LiFePO₄ possède une conductivité électronique faible. Une amélioration significative a été réalisée par Ravet et Armand³⁵ en 1999, en réalisant un fin revêtement de carbone conducteur, « coating », à la surface des particules afin de compenser la faible conductivité électronique intrinsèque du matériau. Ils sont ainsi parvenus à utiliser la totalité de la capacité électrochimique théorique de LiFePO₄ (environ 170 mAh/g). Les propriétés intrinsèques ne sont pas améliorées mais la conductivité entre chaque particule est largement augmentée engendrant par conséquent une amélioration d'un facteur $\sim 10^8$ à l'échelle de l'électrode. Le coating de carbone est obtenu par la décomposition de précurseurs carbonés tels que le resorcinolformaldehyde,^{36,37} les polysaccharides,^{37,38,39} ou la cellulose.^{40,41} La qualité du coating influence grandement les propriétés électrochimiques de l'électrode. Les paramètres jouant un rôle sont : la quantité de carbone utilisée, le degré de graphitisation, la morphologie et la répartition du coating à la surface des particules. Le degré de graphitisation est le facteur le plus important sur la conductivité du coating car le carbone de type graphite est plus conducteur que le carbone désordonné.⁴² Les travaux de Chen et al.³⁸ ont montré que l'ajout des précurseurs carbonés avant la synthèse est plus efficace car le revêtement est d'une meilleure qualité mais surtout il évite la coalescence des grains. Ceci conduit à une distribution de taille de nanoparticules plus homogène.

- **Effet de taille**

L'engouement pour la synthèse de nanoparticules de LiFePO₄ est venu du concept d'avoir des particules sous forme de plaquettes étendues selon les plans *a* et *c*, le lithium, sortant selon l'axe *b*, ayant alors moins de chemin à parcourir.⁴³ Des petites tailles de particules ont été obtenues jusqu'à 25 nm.⁴⁴ Cependant, Zhang a comparé plus de 40 types de différents matériaux LiFePO₄; un coating de bonne qualité sur des particules de taille 150-300 nm montre de meilleures performances que des matériaux de taille nanométrique 30-100 nm.⁴⁵ Julien et al.⁴⁶ confirment cette tendance et ajoute que le contact électrique entre les petites particules est meilleur car plus important. Il faut aussi mentionner que diminuer la taille des particules augmente la surface développée et les problèmes aux interfaces tels que la dégradation de l'électrolyte.⁴⁷

1.3.2. Les « dopants »

Le groupe de Chiang a revendiqué en 2002 une augmentation de la conductivité électronique d'un facteur $\sim 10^8$ par substitution, à faible taux, de fer par des cations « supervalents » tels que Nb⁵⁺, Ti⁴⁺ ou W⁶⁺ donnant Li_{1-x}M^{z+}_xFePO₄ ($z > 2$, M = cation dopant supervalent).²³ Ce dopage est effectué à haute température : 800°C et fait passer la conductivité électronique d'environ 10⁻⁹ S cm⁻¹ pour le composé de stœchiométrie standard LiFePO₄ à environ 10⁻¹ S.cm⁻¹ pour le composé dopé. Une recrudescence de travaux pour les substitutions par de nombreux autres cations a suivi cette étude et a alimenté un large

débat pour savoir dans quelle mesure la substitution était effective et comment elle pouvait augmenter aussi exceptionnellement la conductivité.^{48,49,50} Il en ressort que la substitution du fer n'est possible que jusqu'à un certain taux pour lequel l'équilibre des charges électroniques est respecté. Cependant l'efficacité de tels dopages n'a jamais été clairement mise en évidence que ce soit par les calculs³¹ ou bien par les analyses expérimentales.^{51,52,53} Spécifiquement, Armand et al.⁴⁸ ont montré que la conductivité du matériau LiFePO₄ dopé augmentait lorsque du carbone additionnel était introduit formant alors un coating de carbone sur les particules. La même conclusion a été obtenue par Delacourt et al.²⁵ Plus tard, Nazard et al.⁴⁹ ont montré que l'augmentation de la conductivité de Li_xZr_{0,01}FePO₄ (x = 0,97 - 0,99) était également liée à la formation d'un coating de carbone et d'une phase FeP₂, très conductrice, formée à haute température en atmosphère réduite.

La publication datée de 2002 du groupe de Chiang a été une étape marquante pour le développement des cathodes à base de LiFePO₄ pour les accumulateurs Li-ion. Au-delà de la controverse académique sur le gain exceptionnel de conductivité électronique infondé par dopage, cette étude a poussé de nombreuses personnes à envisager le matériau LiFePO₄ pour des applications de puissance. Le groupe de Chiang a ainsi bénéficié de leur brevet pour créer leur propre entreprise A123 Co.⁵⁴ Lançant sur le marché rapidement et pour la première fois des accumulateurs avec des électrodes de types LiFePO₄, ils ont ouvert la voie à un développement industriel pour ce type de matériau.

1.4. Les mécanismes d'intercalation/désintercalation

La contradiction entre la nature intrinsèque semi conductrice de LiFePO₄ et FePO₄, liée à une conductivité ionique et électrique faible, et la faculté que le matériau puisse répondre à des sollicitations de charge-décharge (extraction-insertion de Li) à régime élevé a fait naître un engouement pour en comprendre le mécanisme.

Au début des années 2000, l'équipe de Andersson et Thomas^{19,55} s'est intéressée au mécanisme ayant lieu lors de la (dés)intercalation du lithium de LiFePO₄. A partir d'analyses de diffraction des rayons X *in situ* et de spectroscopie Mössbauer, un mélange des phases LiFePO₄ et FePO₄ est identifié au cours de la charge de la batterie. Le mécanisme d'intercalation/désintercalation, en accord avec le profil électrochimique présentant un plateau à 3,5V. vs. Li⁺/Li, est biphasique.¹⁷ Il existe cependant de petits domaines de solution solide observés expérimentalement en début et fin de (dé)charge par Yamada,²² Delacourt^{56,57} et Dodd.^{58,59} Se basant sur des données de DRX d'électrodes partiellement (dé)lithiées, Yamada remarqua une divergence des paramètres de la maille orthorhombique par rapport aux composés stœchiométriques LiFePO₄ et FePO₄.²² L'analyse par diffraction des neutrons d'un mélange des deux phases de composition nominale Li_{0,5}FePO₄ confirma l'existence de ces domaines de composition Li_{0,05}FePO₄ et Li_{0,89}FePO₄.⁶⁰ Il a été montré par la suite que l'étendue du domaine de solution solide dépendait de la taille des particules.^{60,61,62}

Ces domaines de solutions solides étant donc peu étendus dans des particules de taille nanométrique, la concentration en porteurs de charges est très faible au sein du matériau. De plus, si un ion Fe³⁺ est localisé

dans le réseau LiFePO₄, réciproquement Fe²⁺ dans un réseau FePO₄, un « petit polaron »ⁱ se formera dont la mobilité intrinsèque est assez élevée. D'après l'équipe de Ceder et al.,²⁶ il existe un fort couplage entre ce petit polaron et la lacune de lithium la plus proche. L'énergie d'activation pour le transfert du polaron augmente alors de 215 meV à 500 meV car le transfert de lacune est difficile. La faible conductivité électronique peut ainsi être expliquée par ce phénomène selon l'équipe de Delmas.⁶³

Face à ces constats pas moins de trois modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme d'intercalation/désintercalation du lithium. Le premier modèle de « réduction du noyau » (« shrinking model ») posé dès le départ par l'équipe de Goodenough et al.¹⁷ puis modélisé plus tard par Srinivasan et Newman^{64,65} est présenté sur la Figure I-5. A noter qu'Andersson et Thomas avaient utilisé ce modèle « radial » pour décrire la perte irréversible lors du premier cycle.⁶⁶

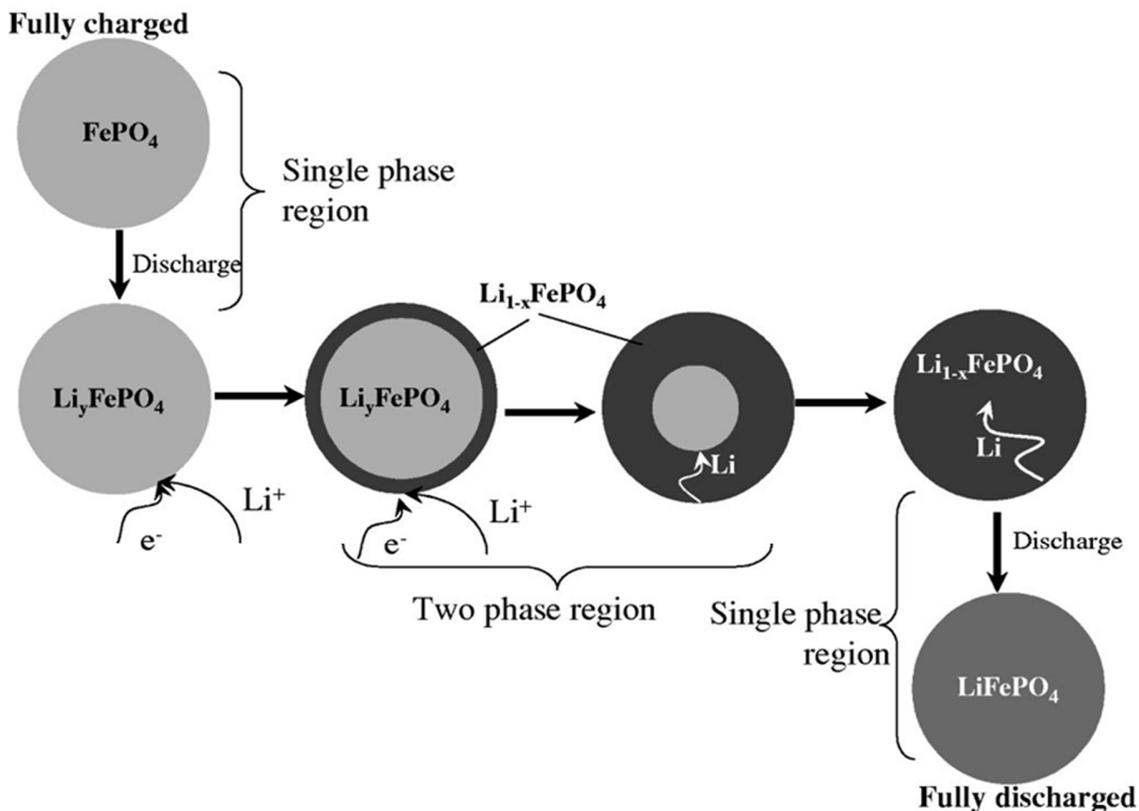


Figure I-5 : Modèle « réduction du noyau », l'intercalation du lithium se fait radialement de la surface vers le cœur de la particule, similaire au modèle de type « cœur-coquille ».⁶⁴

Ce modèle fut contesté par Chen et al.⁶⁷, de l'équipe de Richardson, par l'observation en TEM de domaines de LiFePO₄ et FePO₄ coexistant dans un cristal micrométrique de type plaquette (>2 μm). Le matériau avait été obtenu par **délithiation chimique**. En analysant une zone proche d'une fracture provoquée lors de la délithiation chimique, Figure I-6 a), ils ont suggéré que le modèle cœur-coquille n'était pas adapté aux cristallites. Prosini peu de temps avant avait proposé un modèle dont la phase

ⁱ Polaron : est une quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation.

délithiée croit du centre de la particule vers la surface afin de réduire les contraintes engendrées par la contraction volumique (différence de paramètre de maille) lors de la délithiation.⁶⁸

Des particules individuelles de types plaquettes de taille environ **100 nm**, préparées par **délithiation chimique**, ont été observées par Laffont et al.⁴³, de l'équipe de Masquelier, par STEM et HREELS. Ces analyses sur ces particules orientées selon la direction $[010]_{Pnma}$ dévoilent un cœur délithié et une coquille lithiée en accord avec les résultats de Prosini. Cependant l'interface entre LiFePO₄ et FePO₄ est pour eux une juxtaposition des deux phases et non une solution solide comme l'avait envisagé le groupe de Richardson sur un large domaine désordonné.

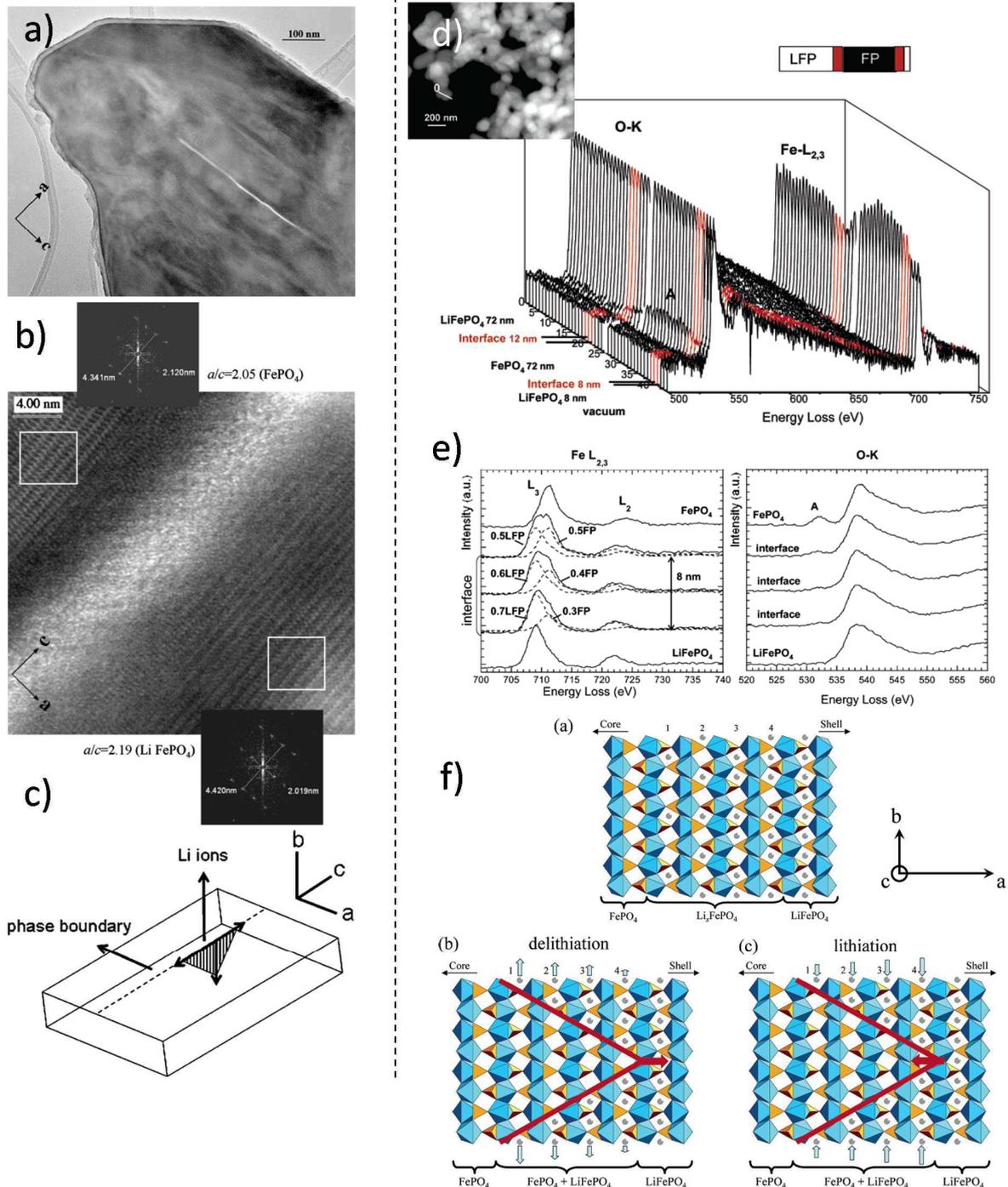


Figure I-6 : (côté gauche) Mécanisme présenté par Chen et al.⁶⁷ a) Particule de FePO₄ délithiée chimiquement (taille : 2 μm), la particule présente des fractures sous les fortes contraintes de la délithiation chimique. b) image TEM sur la fracture présentant les domaines de LiFePO₄ et FePO₄ et c) le modèle associé. (côté droit) Mécanisme proposé par Laffont et al.⁴³ d) et e) Spectres EELS de la particule de 100 nm délithiée chimiquement et spectres de référence présentant un cœur FePO₄ et une coquille LiFePO₄. f) Le modèle associé.

Delmas et al.⁶³ ont apporté en 2008 une contribution originale sur le mécanisme de désintercalation. Ils ont observé expérimentalement que les cristallites lors du processus électrochimique de désintercalation sont de composition LiFePO₄ ou FePO₄ dans tout leur volume, en bon accord avec les valeurs constantes des tailles de domaine de cohérence déterminées par DRX (pas de contraintes au sein des cristallites) et les images de TEM en Haute Résolution. Tenant compte de la combinaison des deux phénomènes à l'origine de la faible conductivité : faible porteurs de charges et fort couplage « petit polaron » / lacune de lithium, ils proposèrent le modèle « domino cascade ». Comme discuté précédemment, considérons les octaèdres LiO₆ liés par leurs sommets dans le plan *bc*, lorsqu'un lithium se désintercale, une lacune de lithium se crée en même temps qu'un ion Fe²⁺ s'oxyde. Le transfert de l'électron d'un ion Fe²⁺ vers un ion Fe³⁺, petit polaron, se fait alors selon le modèle de Delmas de proche en proche sur un octaèdre adjacent le plus proche de la lacune de lithium (Figure I-7).⁶⁹ Les canaux contenant le lithium se vident ainsi selon l'axe *b* en accord avec la direction préférentielle de diffusion du lithium.³¹ Dans ce modèle la lacune de lithium ne se déplace pas, l'énergie d'activation est alors faible.²⁶

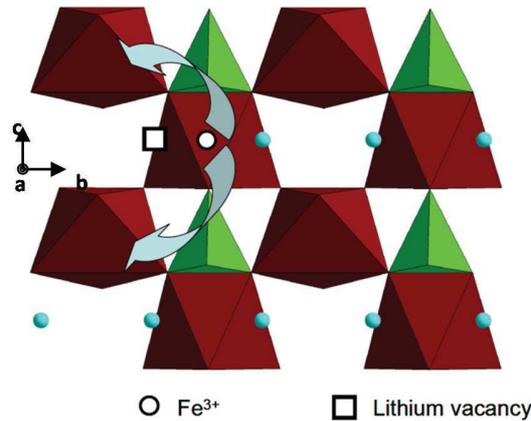


Figure I-7 : Schéma du saut du polaron après création d'une lacune de lithium (désintercalation d'un ion Li⁺).⁶³

La réaction initiée suivant le plan *bc* continue dans ce même plan car les octaèdres FeO₆ ne sont pas directement connectés suivant l'axe *a* (partage d'un sommet avec un tétraèdre PO₄). Ce phénomène est engendré puis accéléré localement par la jonction des phases lithiées et délithiées, grâce à une augmentation de la conductivité électronique. La désintercalation du lithium se propage ainsi sur l'ensemble du plan *bc* s'il n'y a pas de défauts qui gênent la diffusion des électrons et des ions Li⁺.⁶⁹ Le déplacement du front de phase est dû à la différence du volume des mailles de LiFePO₄ et FePO₄ ($V_{\text{LFP}} = 291,17 \text{ \AA}^3$ et $V_{\text{FP}} = 271,50 \text{ \AA}^3$). Cette zone intermédiaire « distordue », est à l'origine des contraintes à l'intérieur de la cristallite et conduit à une cinétique très rapide à travers tout le cristal en raison de l'absence de barrière énergétique significative comme le montre la Figure I-8.^{63,69} Le front de propagation de phase peut être assimilé à une onde élastique de relaxation.

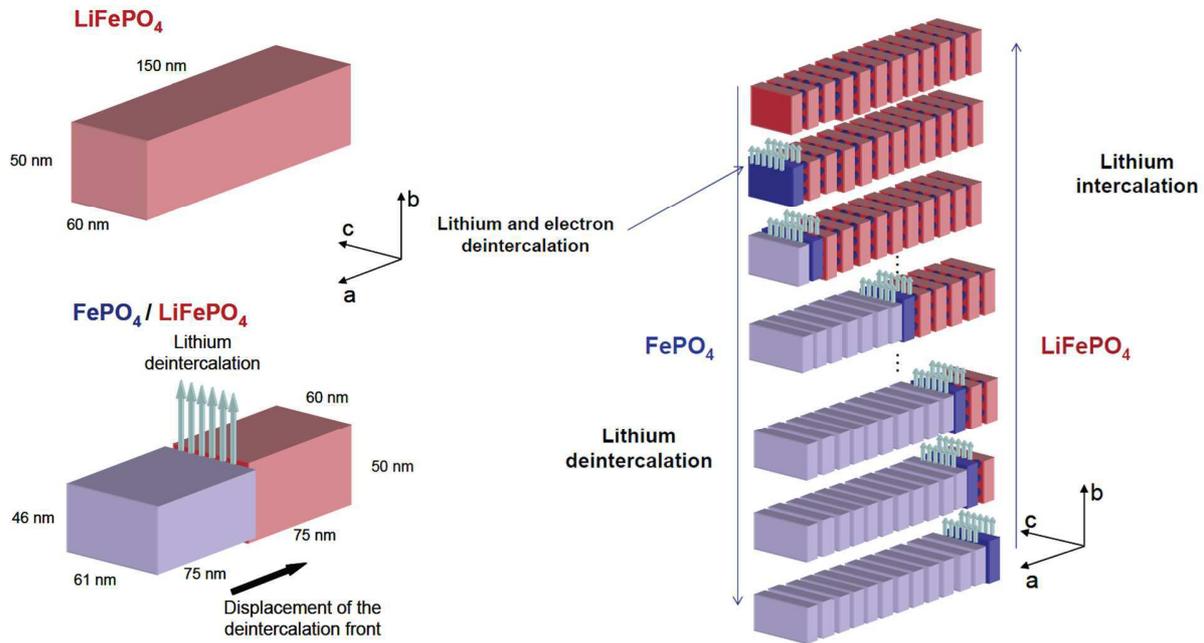


Figure I-8 : Schéma illustrant le modèle « domino cascade » d'une particule. (à gauche) Le schéma présente les cotes d'une particule se désintercalant afin de visualiser les contraintes à l'interface LiFePO₄/ FePO₄. (à droite) Le mécanisme de transformation anisotropique d'une particule.

A noter que ce modèle est en accord avec les premières interprétations de Allen et al.⁷⁰ et celles plus récentes de Oyama et al.⁷¹ simulant le mécanisme en utilisant l'équation de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA).

En résumé, ce modèle décrit l'intercalation/désintercalation du lithium dans LiFePO₄/FePO₄ par l'effet des contraintes structurales localement fortes et la concentration locale des porteurs de charges à la jonction des deux phases menant à des conductivités électronique et ionique localement bien supérieures aux matériaux.

Il en ressort que les modèles proposés dépendent fortement de la morphologie de particules, de la taille et des défauts cristallins ainsi que du type de réaction de délithiation utilisée : chimique ou électrochimique.

Il convient de dire un mot sur la délithiation chimique.

Les informations précieuses fournies par la délithiation chimique sont à interpréter avec une mise en garde appropriée. En effet, la délithiation chimique est, surtout si effectuée en utilisant le tétrafluoroborate de nitronium (NO₂BF₄) ou le K₂S₂O₈ⁱⁱ, une réaction extrêmement rapide et « violente », pouvant créer des dommages structuraux comme le montre l'image TEM de Chen et al. Figure I-6 a). Ces fissures et dislocations sont atypiques en comparaison de ce qui est obtenu par un processus électrochimique. Un autre point est à préciser sur la divergence des mécanismes de délithiation chimique et électrochimique. Lors du processus électrochimique de délithiation les ions Li⁺ sont incorporés dans l'électrolyte et les électrons partent vers le collecteur de courant (dénomination de point triple),⁶³ alors que lors du processus

ⁱⁱ Le potentiel des couples redox NO₂²⁺/NO₂ et K₂S₂O₈/K₂SO₄ sont de 5,0 et 5,1 V vs. Li⁺/Li⁵⁸

chimique il n'y a pas de séparation inhérente des ions Li⁺ et des électrons (point double) comme l'illustrent Weichert et al.⁷² De plus l'état d'équilibre final des particules délithiées chimiquement est fondamentalement différent car elles ne sont pas électroniquement et ioniquement interconnectées entre elles contrairement au milieu de l'électrode.⁷³ Ceci peut être une explication rationnelle entre les observations de Delmas, particules monophasiques extraites d'électrodes cyclées électrochimiquement et les observations faites sur des particules biphasiques délithiées chimiquement.

2. Echelle macroscopique, à l'échelle de l'épaisseur de l'électrode ou l'hétérogénéité dans l'électrode

La thermodynamique permet de prédire théoriquement le potentiel chimique de LiFePO₄. A partir du moment où les particules de LiFePO₄ ont atteint une taille nanométrique (~100 nm), le potentiel thermodynamique d'une particule n'est plus celui du « bulk » car l'effet de taille sur l'énergie libre génère de nouvelles énergies positives telles que l'énergie de surface, l'énergie d'interface et l'énergie de contrainte cohérente entre les deux phases coexistant dans une même particule.⁷³ En effet, la transformation de phase entraîne forcément la coexistence, même rapide, des deux phases dans la même particule motivant certaines équipes à calculer l'énergie libre pour les nanoparticules de LiFePO₄ avec ces nouvelles énergies. Selon Malik et al.,⁷³ il n'y a aucun scénario pour une particule donnée qui montre une variation de l'énergie libre en fonction du taux de lithium convexe ou plate ; que ce soit pour le cas d'une solution solide métastable à température ambiante ou pour la coexistence des deux phases de façon intraparticulaire. Van der Ven et al.^{74,75} démontre par le calcul que ces contraintes physiques imposées sur une particule de LiFePO₄ entraînent ainsi une évolution de l'énergie libre comme le présente la Figure I-9.

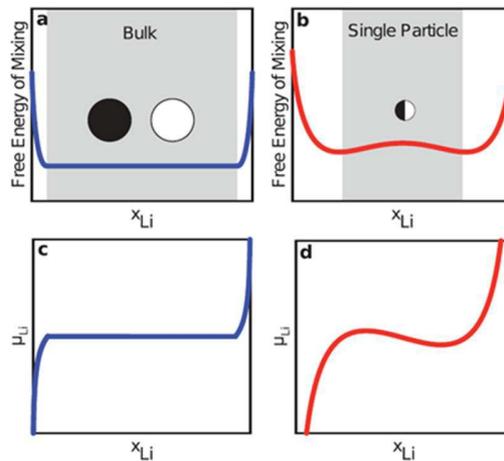


Figure I-9 : Représentations schématiques de l'énergie libre de Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) pour a) le « bulk » et b) pour une particule seule. Les régions des deux phases sont représentées en gris. Représentations schématiques du potentiel chimique dans c) un « bulk » et d) dans une seule particule.⁷³

Face à ce constat, Dreyer et al.⁷⁶ proposent le modèle d'équilibre de « multiples particules » : les particules sont entièrement lithiées ou délithiées après relaxation par échange interparticulaire de lithium, une fois qu'elles ont atteint le maximum local du potentiel chimique. Cet échange de lithium, a été expérimentalement montré par Lee et al.⁷⁷ Une électrode contenant un mélange intime de particules de FePO₄ nanométriques et des particules micrométriques de LiFePO₄ (considérées comme « bulk ») a été mise à l'équilibre en immergeant l'électrode dans de l'électrolyte. Ils ont observé par diffraction des rayons X un élargissement des pics caractéristiques de la phase LiFePO₄ suggérant la lithiation des particules nanométriques de FePO₄ par échange interparticulaire. Ainsi pour Dreyer et al.⁷⁶, il est préférable d'avoir des phases stables riches (LFP) et pauvres en lithium (FP) par échange de lithium afin d'éviter une coexistence intraparticulaire des phases LFP/FP car cette coexistence est consommatrice en énergie et est donc non favorable énergétiquement comme le présente la Figure I-10 (scénario 2).

Sasaki et al.⁷⁸ ont mis en avant très récemment un « effet mémoire » de LiFePO₄ et ont utilisé le modèle des multiples particules pour l'expliquer.

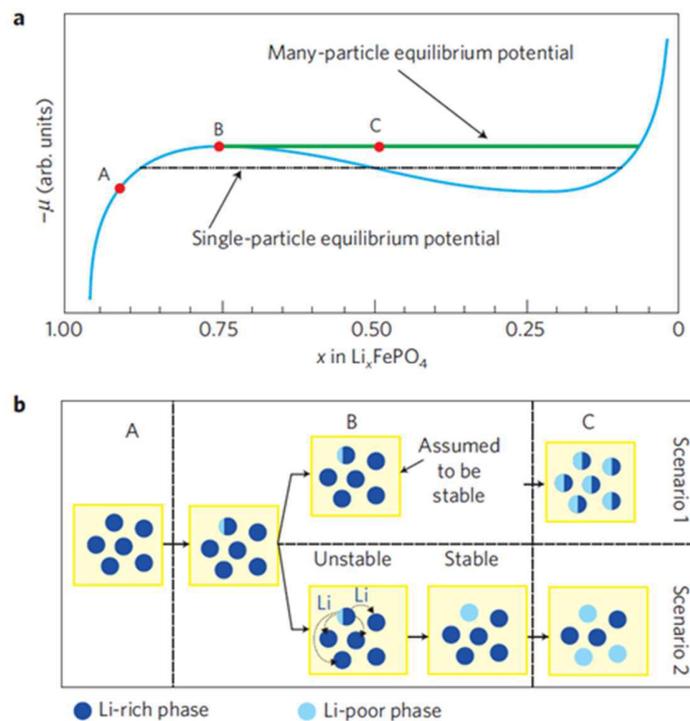


Figure I-10 : Deux scénarios possibles lors de la formation de la phase FePO₄ dans un système à particules multiples. a) Potentiel chimique en fonction du taux de lithium pour une seule particule et pour une population de particules. b) Les deux scénarios possibles issus du calcul du potentiel chimique pour chaque valeur de x montrant que le scénario 2 est le plus favorable énergétiquement selon Dreyer et al.⁷⁶

- Influence de l'épaisseur, notion de réseau électronique, ionique percolant.

Les travaux de Gaberscek et al.¹⁶ ont étudié l'impact de l'optimisation du réseau percolant, i.e. la conductivité électronique et ionique entre les particules. En pratique, ils ont suivi la variation de la capacité réversible et l'évolution de la polarisation en fonction de la masse de l'électrode et du régime de charge/décharge tout en s'efforçant de fixer les paramètres restants (comme la porosité, la taille de particule, formulation, etc.) aussi constamment que possible. Leurs résultats ont montré qu'à faible régime, la cinétique de la réaction est limitée par les particules elles-mêmes et qu'à un régime plus important la limitation vient de la polarisation de l'électrode qui augmente linéairement avec l'augmentation du courant comme le présente la courbe de la Figure I-11. De plus, à faible régime (de C/20 à 1C) la capacité réversible reste quasi-inchangée avec l'épaisseur de l'électrode (masse de l'électrode, ici, pour une porosité constante). A fort régime (de C à 20C) la capacité réversible chute rapidement avec l'épaisseur de l'électrode. La limitation ne viendrait donc pas de la réaction intrinsèque avec le matériau actif mais du transport des électrons et des ions Li⁺ au travers de l'électrode. Leurs travaux ont montré l'aspect crucial de la formulation et d'un réseau percolant optimisé au sein d'une électrode.

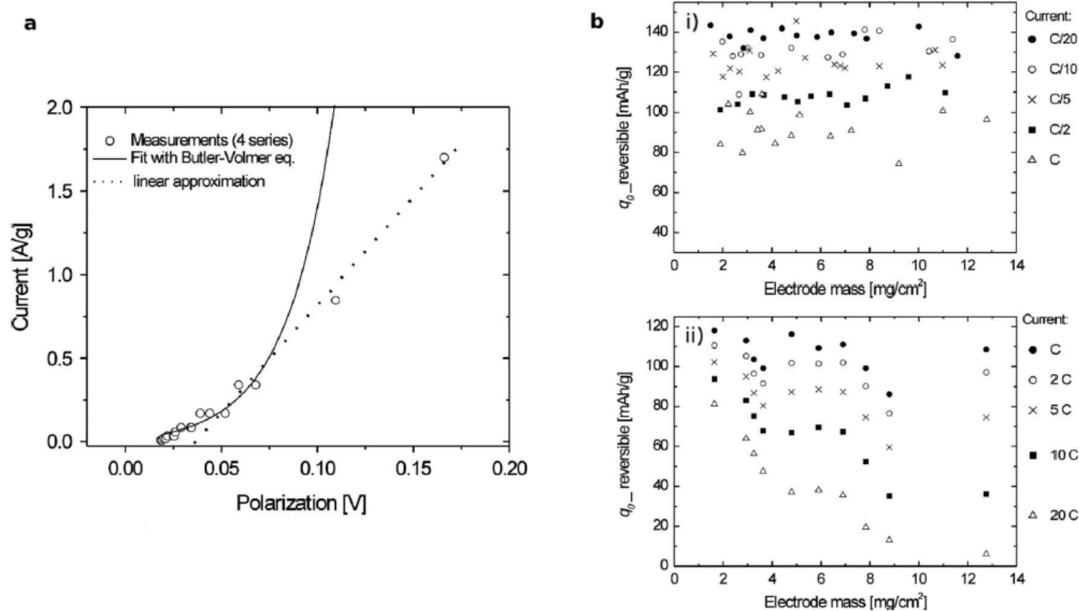


Figure I-11 : a) Relation entre le courant imposé et la polarisation mesurée sur 4 électrodes différentes ayant des masses comparables (5-7 mg). b) Capacité de charge réversible en fonction de la masse de l'électrode (épaisseur) à différents régimes.¹⁶

- Transformation de phase hétérogène à l'échelle de l'électrode

Les améliorations des performances électrochimiques des électrodes à base de LiFePO₄, apportées par la diminution de la taille des particules (jusqu'à la dimension nanométrique), la création d'un coating de carbone ainsi que l'optimisation de l'épaisseur de l'électrode visent toutes à l'amélioration du réseau de

percolation électronique et ionique. En effet, cette optimisation de l'électrode permet l'application d'une distribution homogène du potentiel électrochimique lors du fonctionnement de la batterie. Un mauvais réseau percolant lié à une conductivité électronique ou ionique aléatoire au sein de l'électrode conduirait alors à des hétérogénéités de transformation de phase. Les particules les « plus connectées » commenceraient la transformation de phase en premier et subiraient un courant plus élevé supposé par Dreyer et al.⁷⁶

C'est ainsi que de surprenantes hétérogénéités à l'échelle de l'électrode ont déjà été observées lors de la charge et la décharge de l'accumulateur. En effet, plusieurs études ont montré une inadéquation, plus précisément un retard, entre les quantifications de phases faites par DRX *in situ* et l'état électrochimique des électrodes.^{79,80,81,82,83} De tels résultats peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité de la cinétique de transformation de phase dans l'électrode étant donné que la mesure du potentiel est globale alors que la zone analysée par DRX est plus locale à cause du dispositif expérimental. Egalement, il est à noter que le design des cellules électrochimiques employées pour les mesures *in situ* conduit à des variations de pression au sein de l'électrode (dans le montage, la pression appliquée est proche de la fenêtre laissant passer les rayons X). La mesure est alors biaisée, la phase LiFePO₄, lors de la charge, se retrouve sur des zones où la conductivité ionique et électronique est plus faible (potentiellement due à cette plus faible pression) comme l'envisage Ouvrard et al.⁸¹ Un des résultats expérimentaux majeurs conduit par Liu et al.⁸⁴ montre qu'à haut régime, l'étape limitante n'est pas l'intercalation du lithium dans la matière active mais la diffusion des électrons et/ou des ions Li⁺ au sein de l'électrode. Ils ont été capables de visualiser la distribution de LiFePO₄ et FePO₄ spatialement selon des directions perpendiculaire et parallèle au collecteur de courant dans une électrode épaisse (50 μm) par microdiffraction des rayons X au synchrotron. A faible régime (~0.11 C) la distribution de phase est uniforme pour un taux de charge de 50 %. Cependant à fort régime (~18 C) la distribution est hétérogène et spécifiquement suivant la direction perpendiculaire au collecteur de courant. Ils ont montré également l'influence du design des électrodes avec des cellules de types « pouch cell », empilement d'électrode de dimension 40 mm par 45 mm, révélant que les zones proches du collecteur fonctionnaient préférentiellement. Leur résolution n'est malheureusement que de l'ordre du micromètre moyennant ainsi des phénomènes se produisant plus localement.

La complexité des phénomènes physiques liés aux différentes réactions électrochimiques mises en jeu, ainsi que le caractère composite des électrodes (matière active, additif, électrolyte) conduisent à un ensemble d'hypothèses et de modèles divergents lorsque des simulations sont entreprises. Il est donc intéressant de comprendre le lien entre les hypothèses de départ, les modèles utilisés et les résultats des simulations qui en découlent. Des simulations faites par l'équipe de Newman, tendent ainsi à modéliser des profils de concentrations de lithium au sein de l'électrode : le front de phase se propagerait du séparateur vers le collecteur de courant si la conductivité de la matrice (carbone additif et coating) est supérieure à la conductivité ionique de l'électrolyte. Inversement, si la conductivité électronique est le facteur limitant la réaction débiterait dans les zones proche du collecteur de courant.⁶⁴

Johns et al.⁸⁵ par un modèle très simple mais judicieux ont simulé le comportement des électrodes à base de LiFePO₄ à fort régime. Des électrodes composites à base de LiFePO₄, acétylène black, TiO₂ (anatase) et du PVdF avec des concentrations variables ont été utilisées pour valider son modèle. Seul le rapport LiFePO₄ et TiO₂ varie (TiO₂ est considéré comme inactif dans la fenêtre de potentiel du fonctionnement de l'électrode à base de LiFePO₄). En se basant expérimentalement sur ces dilutions de matériau actif, ils montrèrent à fort régime un modèle de front de lithiation net au sein de l'électrode dû à une diminution de la concentration en ions lithium dans l'électrolyte suivant le schéma de la Figure I-12.

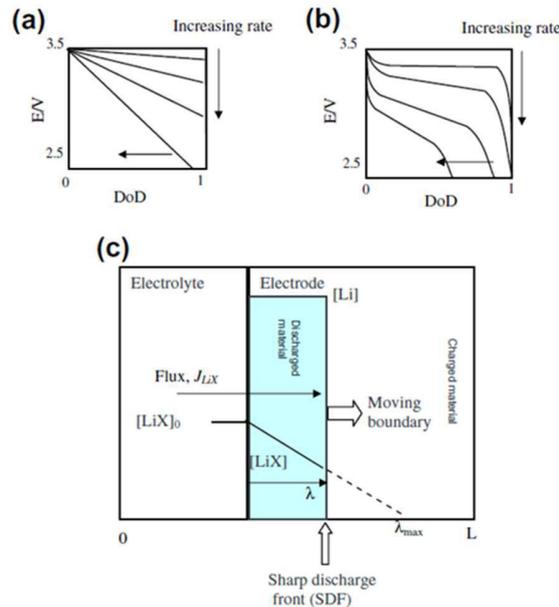


Figure I-12 : Profils du potentiel de l'électrode suivant l'état de décharge de l'électrode (lithiation) à différents régimes (a) comme prédits par la seule limitation de la résistance de l'électrode et (b) comme observés. Ceci peut être expliqué par le modèle du front de lithiation net (c).

Conclusion :

Le matériau d'intercalation/désintercalation LiFePO₄ est l'un des matériaux pour accumulateur Li-ion qui a donné lieu à un grand nombre de travaux sur ces quinze dernières années.

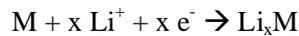
Bien que le LiFePO₄ soit assimilé à un matériau modèle car sa structure n'est pas trop complexe et qu'il n'y a pas de dégradation calendaire et en cyclage, il a donné lieu à un débat animé pour comprendre le mécanisme de lithiation à l'échelle de la particule individuelle. La controverse sur les mécanismes d'intercalation/désintercalation continue encore aujourd'hui comme en témoigne de récentes études *in situ*.^{81,86,87,88}

Cependant beaucoup moins de travaux se sont intéressés à la distribution des phases LiFePO₄ / FePO₄ dans une électrode globale. Ainsi, tout l'intérêt est de maintenant comprendre ce qui se passe à l'échelle de l'électrode afin de formuler au mieux les cellules électrochimiques qui intégreront bientôt nos dispositifs électroniques ou voitures électriques.

PARTIE B : Silicium

Dans cette partie consacrée à l'état de l'art du silicium, matériau actif d'électrode négative pour accumulateurs Li-ion, nous verrons tout d'abord les propriétés intrinsèques des alliages Li-Si formés lors de la réaction électrochimique entre le silicium et le lithium. Nous détaillerons ensuite les mécanismes de (dé)lithiation puis les mécanismes de dégradation associés à la (dé)lithiation du matériau.

Certains métaux peuvent réagir avec le lithium pour former des alliages de type Li_xM suivant la réaction :



La fenêtre de potentiel de la réaction électrochimique est comprise entre 0 et 1 V vs. Li^+/Li . Le diagramme, en Figure I-13, suivant présente les capacités massiques et volumiques de différents éléments.⁸⁹

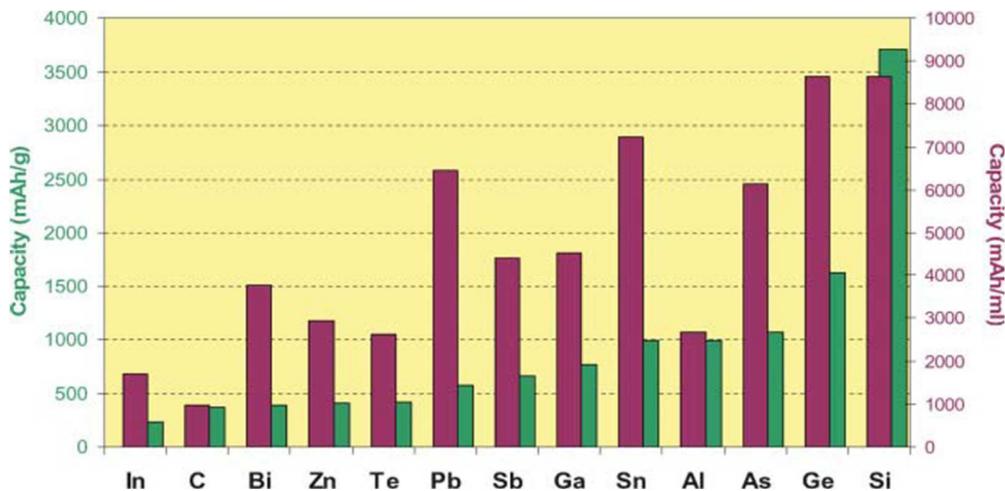


Figure I-13 : Diagramme représentant les capacités théoriques massiques et volumiques de quelques éléments pour électrodes négatives. Le graphite est représenté en tant que référence.⁸⁹

Parmi le nombre important de matériaux actifs pour électrode négative, le silicium se distingue par sa forte capacité massique (3580 mAh/g) et volumique (8340 mAh/cm³),^{89,90} atteignant presque 10 fois celle du graphite (370 mAh/g et 840 mAh/cm³) qui est actuellement le matériau le plus utilisé comme anode pour accumulateurs Li-ion. En outre, c'est un matériau abondant et relativement bon marché fonctionnant à un potentiel électrochimique proche de 0,4 V vs. Li^+/Li . Cependant, contrairement aux composés d'intercalation, le silicium, tout comme les métaux présents sur le diagramme Figure I-13, forme des alliages qui impliquent des changements structuraux importants. Nous verrons par la suite les mécanismes de lithiation et ses caractéristiques associées.

1. Caractéristiques physico-chimiques du système Li-Si

1.1. La structure du silicium

La plupart des études faites sur le silicium partent d'un matériau actif cristallin. Les changements structuraux sont fonction du matériau de départ. La Figure I-14 montre la structure de type diamant du silicium qui est décrite dans le groupe d'espace $Fd-3m$ avec un paramètre de maille de 5,43 Å. Un site tétraédrique sur deux est occupé par un atome de silicium au sein d'un réseau cubique à faces centrées. La distance interatomique Si-Si est de 2,35(1) Å.

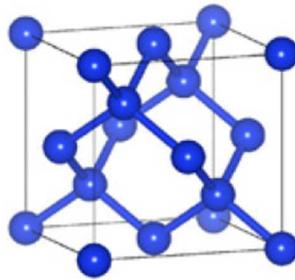


Figure I-14 : Structure cristallographique de type diamant du silicium.⁹¹

1.2. Les alliages Li-Si

La détermination du diagramme de phases Li-Si remonte aux années 1980.^{92,93,94,95} Quatre composés définis ont pu être identifiés : $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1,7}\text{Si}$), Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2,3}\text{Si}$), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,25}\text{Si}$) et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$) comme le présente la Figure I-15. Nous verrons par la suite que ces composés définis synthétisés par voie solide ne peuvent être obtenus par des réactions électrochimiques à température ambiante.

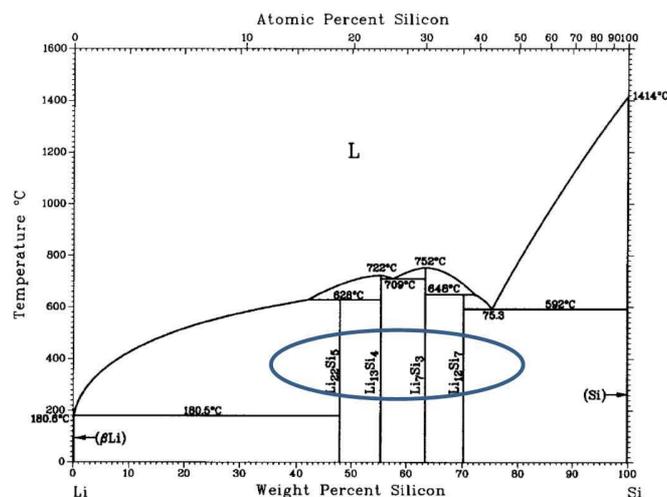


Figure I-15 : Diagramme de phase Li-Si.⁹⁵

2. Les mécanismes de (dé)lithiation du silicium : caractérisation électrochimique

2.1. Profil électrochimique

2.1.1. En température

En accord avec le diagramme de phases, Sharma et Seefurth,⁹⁶ à 450°C sont parvenus à former les alliages Li-Si par voie électrochimique en utilisant un électrolyte à base de sels fondus. En effet, la Figure I-16 présente la première lithiation par voie électrochimique en température et met en valeur les réactions biphasiques successives : Si/Li_{1,71}Si, puis Li_{1,71}Si/Li_{2,33}Si, Li_{2,33}Si/Li_{3,25}Si et Li_{3,25}Si/Li_{4,4}Si dans la fenêtre de potentiel [0,4 – 0] V vs. Li⁺/Li. Ces réactions biphasiques sont traduites sur le profil électrochimique par des plateaux.

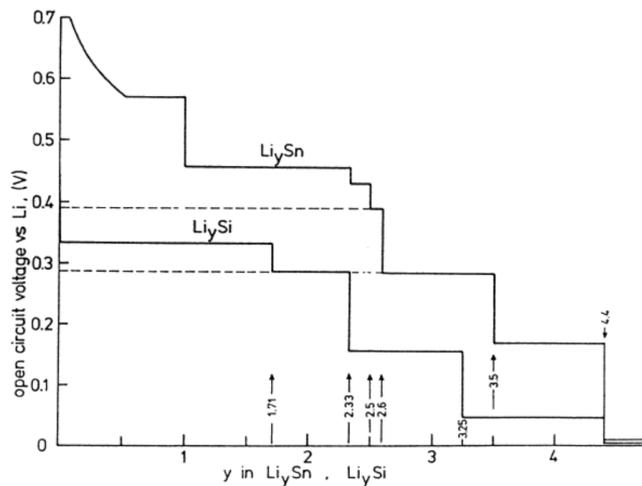


Figure I-16 : Courbe électrochimique (V vs. Li⁺/Li) d'un accumulateur Li métal / LiCl-KCl / silicium à 415°C.⁹⁷

A noter qu'à haute température il est possible d'atteindre une capacité massique de 4200 mAh/g.

2.1.2. A température ambiante

Les résultats obtenus par voie électrochimique à température ambiante publiés à la fin des années 1990 sont complètement différents de ceux obtenus en température. Seul un pseudo-plateau lors de la première lithiation du silicium est distinct aux alentours de 0,1V vs. Li⁺/Li avec une capacité n'excédant pas 3300 mAh/g.^{98,99} La Figure I-17 compare le premier cycle électrochimique en température et à température ambiante. Une forte hystérésis est clairement visible entre la lithiation (courbe rouge) et la délithiation (courbe verte).

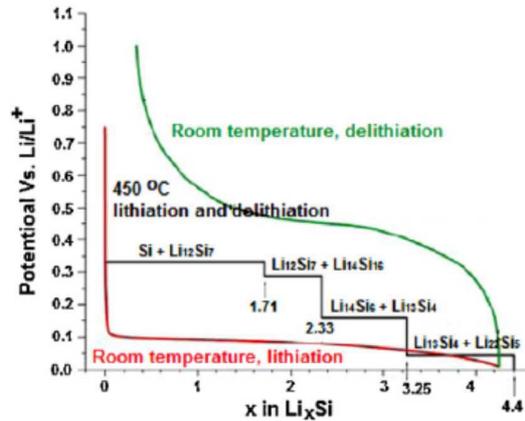


Figure I-17 : Courbe électrochimique du premier cycle (lithiation et délithiation) d'une électrode à base de silicium cristallin à température ambiante et à 450°C.¹⁰⁰

2.2. Les mécanismes de lithiation/délithiation déduits du profil électrochimique

La présence du pseudo-plateau proche de 0,1V vs. Li^+/Li ^{97,98} s'accompagne d'une transformation structurale particulière. Les études par DRX montrent une diminution des pics caractéristiques du silicium au détriment d'aucun autre pic : le silicium cristallin s'amorphise et les phases présentes sur le diagramme binaire Li-Si ne se forment pas.^{101,102,103,104} Limthongkul et al.¹⁰² mettent en valeur un mécanisme biphasique lors de la première lithiation entre le silicium cristallin et un alliage amorphe Li_xSi . Obrovac et Christensen⁹⁰ ont confirmé qu'après une capacité proche de 3500 mAh/g le signal du silicium cristallin est nul. Cependant ils ont observé la formation d'une phase cristalline métastable $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ à faible potentiel, 50 mV vs. Li^+/Li , en fin de lithiation lorsque le potentiel chute brutalement. Se formant à la place de $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, qui est la phase la plus riche en lithium, elle n'apparaît ni dans le diagramme binaire, ni lors du cyclage à haute température,^{96,105} elle est seulement formée par voie électrochimique à température ambiante. Cette phase compte 3,75 atomes de lithium par atome de silicium et offre une capacité de 3572 mAh/g.

La façon de cycliser le matériau a un impact sur les transformations structurales. Plus précisément, le potentiel de coupure lors de la formation de l'alliage Li_xSi a une forte influence sur la délithiation suivante. Obrovac et Krause¹⁰⁶ ont montré cette influence au travers de profils électrochimiques comme le présente la Figure I-18. Après le premier cycle (étape I, II et III sur la Figure I-18) il ne reste que du silicium amorphe. La seconde lithiation donne lieu à un potentiel décroissant avec le taux de lithium, caractéristique d'un mécanisme de type solution solide. Cette solution solide s'effectue avec une apparition de deux pseudo-plateaux à 0,3 et 0,1 V vs Li^+/Li . Cependant suivant le potentiel de coupure lors de la lithiation, l'apparition de la phase métastable $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ peut avoir lieu et influencer sur la délithiation suivante. En effet lorsque la lithiation est stoppée à un potentiel très bas, typiquement 50 mV vs Li^+/Li , correspondant aux étapes II et VI, la délithiation suivante montre la présence d'un plateau aux alentours de 0,45 V vs Li^+/Li , caractéristique d'un mécanisme de type biphasique. Il apparaît clairement que la

Chapitre I/ Etat de l'art – Silicium

formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ entraîne lors de la délithiation suivante une transformation biphasique $\text{Li}_{15}\text{Si}_4/\text{silicium}$ amorphe qui n'est pas visible si cette phase n'est pas créée comme le montre les étapes V et IX. Ces dernières s'effectuent selon un mécanisme de type solution solide. Il est intéressant de regarder de plus près l'hystérésis, variation de potentiel entre la lithiation et la délithiation, proche de 0,3 V. Cette hystérésis a été attribuée selon beaucoup d'études à une polarisation de l'électrode due à une limitation cinétique. Cependant lorsqu'on réduit le courant, l'hystérésis n'est pas éliminée.¹⁰⁷ Selon Chevrier et Dahn,¹⁰⁷ elle est le résultat d'une énergie d'activation supplémentaire nécessaire à la rupture des liaisons dans l'alliage Li_xSi . Pour Zhang,¹⁰⁸ il s'agit d'une énergie supplémentaire requise pour la nucléation de l'alliage. Ceci se traduit par une énergie d'interface et de contrainte diminuant/augmentant le potentiel respectivement lors de la lithiation/délithiation ($\Delta G_{\text{interface+contraintes}} > 0$).

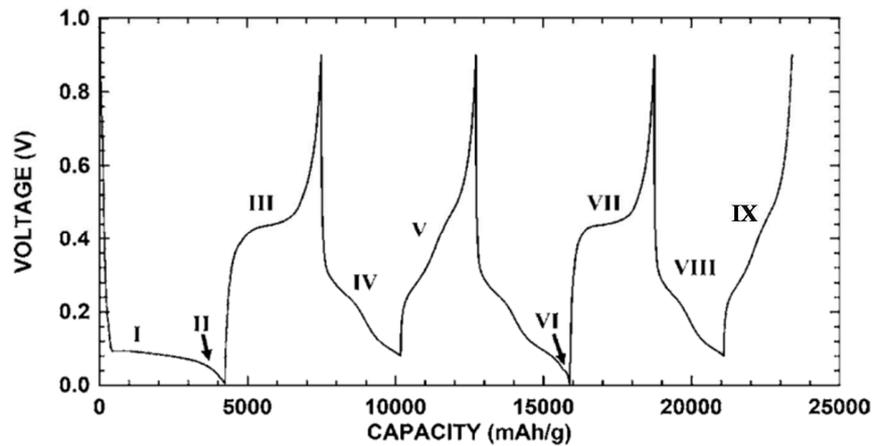


Figure I-18 : Courbe de cyclage électrochimique d'une électrode de silicium cristallin illustrant l'impact du potentiel sur les transformations structurales du matériau.¹⁰⁶ L'étape IX a été rajoutée sur cette courbe à la référence 18.

Tableau I-1 : Comparaison de structures des différents alliages Li_xSi de composition définie.

Phase		Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille (Å ³ /Z)	Expansion de la maille par rapport au silicium
Si		Fd-3m	a = 5,43	19,6	-
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	$\text{Li}_{1,7}\text{Si}$	Pnma	a = 8,60 b = 19,755 c = 14,336	43,5	120
Li_7Si_3	$\text{Li}_{2,3}\text{Si}$	R-3m	a = 4,435 c = 18,134	51,5	160
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{3,25}\text{Si}$	Pbam	a = 7,99 b = 15,21 c = 4,43	67,3	240
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{3,75}\text{Si}$	I-43d	a = 10,60	77,1	275
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	F-43m	a = 18,75	82,4	320

La lithiation du silicium s'accompagne de forts changements structuraux ; il est intéressant de noter que la formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ possède une maille ~ 4 fois plus importante que le silicium entraînant une expansion volumique de 275 % par rapport au silicium. Le Tableau 1 compare les différents alliages du diagramme binaire avec ceux obtenus par voie électrochimique. Ce fort impact sur l'expansion volumique sera discuté dans la section suivante.

3. Apport des moyens de caractérisations à la compréhension et à la quantification de l'alliage Li_xSi

3.1. A l'échelle de l'électrode

Comme discuté précédemment, les transformations structurales entraînent une expansion volumique importante. Beaulieu et al.¹⁰⁹ en 2003, ont mesuré de façon *in situ* cette expansion volumique en fonction du taux de lithiation/délithiation. A l'aide d'un AFM, il mesure cette expansion sur des plots de silicium amorphe et montrent une dilation volumique de + 300 % pour une capacité de 3500 mAh/g. Il convient de remarquer que l'expansion volumique mesurée expérimentalement varie linéairement avec l'état de charge/décharge de l'électrode. A la fin du cycle complet, le silicium amorphe ne retrouve pas tout à fait son état volumique initial comme le montre la Figure I-19.

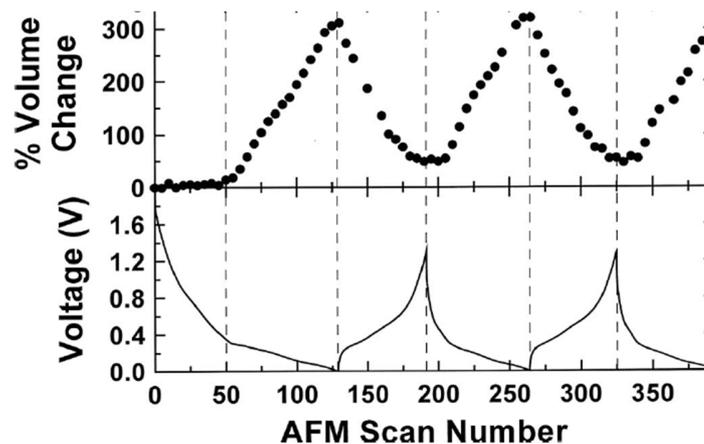


Figure I-19 : Changement volumique lors du cyclage de plot de silicium mesuré par AFM *in situ* en fonction de l'état de charge/décharge.¹⁰⁹

Lors de la première lithiation du silicium, la courbe électrochimique dévoile un pseudo-plateau à 0,1V vs. Li^+/Li évoquant un mécanisme biphasique. Limthongkul et al.¹⁰² par DRX *ex situ* ont donné une valeur de la composition de l'alliage Li_ySi amorphe par quantification du silicium cristallin en supposant une phase homogène. Ils trouvèrent une valeur de $y = 2,2$. Li et Dahn, cette fois par DRX *in situ*, trouvèrent une

composition d'alliage plus riche en lithium avec une valeur de $y = 3,5$.¹⁰³ Ils proposèrent un mécanisme illustré sur la Figure I-20. Après avoir atteint la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, lors de la première délithiation, un mécanisme biphasique est également présent avec la coexistence de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cristalline et un alliage Li_zSi amorphe de composition $z=2$ selon ces auteurs. La région $a\text{-Li}_x\text{Si}$ désigne une région constituée d'une phase unique de composition variable de type solution solide.

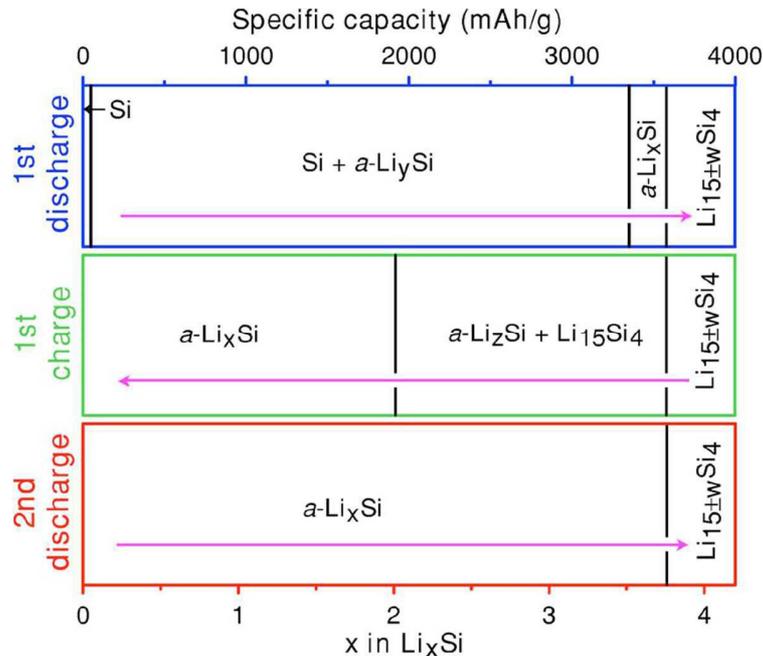


Figure I-20 : Diagramme de phases montrant l'évolution de composition d'une électrode à base de silicium lors du cyclage électrochimique à température ambiante.¹⁰³

Des études par RMN *in situ* et *ex situ* ont été menées afin de mesurer localement les changements dans la structure.^{110,111} Plus précisément par couplage avec des analyses PDF (pair distribution function), Key et al.¹¹¹ ont étudié l'environnement local du silicium et ont montré qu'il faut que tous les clusters de silicium soient rompus avant la germination de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Selon eux, les mécanismes de la délithiation suivante dépendent fortement de la présence ou non de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, en accord avec les résultats obtenus par DRX.

3.2. A l'échelle de la particule

- Lithiation anisotropique du silicium cristallin

Comme mentionné précédemment, la lithiation/délithiation entraîne de forts changements volumiques. Il convient de comprendre ainsi la nature de cette expansion. De nombreuses études par TEM l'ont suivie sur des structures individuelles (nanoparticules, nanofils, films minces...). Les récents travaux de Lee et al. ont examiné les changements de formes et de volumes sur des nanocolonnes cristallines avec

différentes orientations cristallographiques.¹¹² Ces nanocolonnes de trois différentes orientations axiales ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$) ont été fabriquées à base de wafers de silicium comme le montre la Figure-I-21. Le procédé de fabrication n'implique pas de défauts de type macles comme lors de la croissance de nanofils par CVD ou VLS car il s'agit de gravure chimique sur des wafers de différentes orientations. Lors de la lithiation *in situ* de ces nanocolonnes, une anisotropie d'expansion volumique est mise en valeur comme le dévoile les différentes formes des nanocolonnes de la Figure-I-21 b). La coupe transversale étudiée par Goldman et al., avant et après lithiation électrochimique (image c), confirme et montre une direction préférentielle $\langle 110 \rangle$ de lithiation par une observation *ex situ* par SEM.¹¹³ Cette tendance a été aussi confirmée sur des nanofils par l'équipe de Huang.¹¹⁴

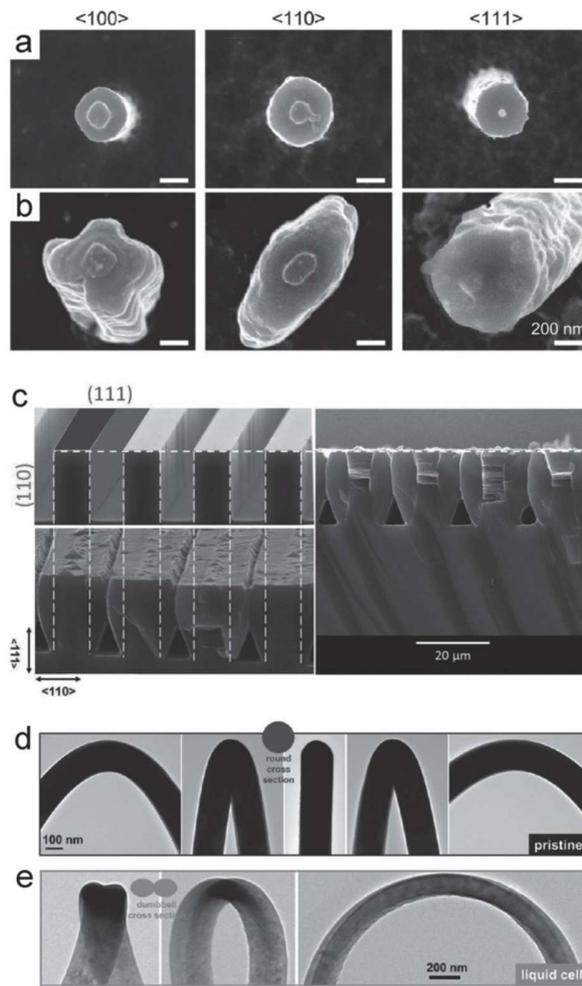


Figure-I-21 : Expériences mettant en évidence l'expansion volumique anisotropique du silicium cristallin a) et b) Images SEM montrant l'expansion anisotropique de nanocolonnes selon trois différentes orientations axiales ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 111 \rangle$) avant et après lithiation respectivement.¹¹² c) Image d'une coupe d'un wafer de silicium avant lithiation et après lithiation.¹¹³ d) et e) Images TEM *in situ* d'un gonflement anisotropique d'un nanofils de Si avant et après lithiation.¹¹⁴ Ces études montrent que la direction préférentielle de lithiation est selon $\langle 110 \rangle$.

Ces résultats convergent vers un mécanisme de type réduction du cœur en silicium et formation d'un alliage Li_xSi en coquille par une diffusion préférentielle suivant les directions $\langle 110 \rangle$ comme le montre également la Figure I-22 .¹¹⁶

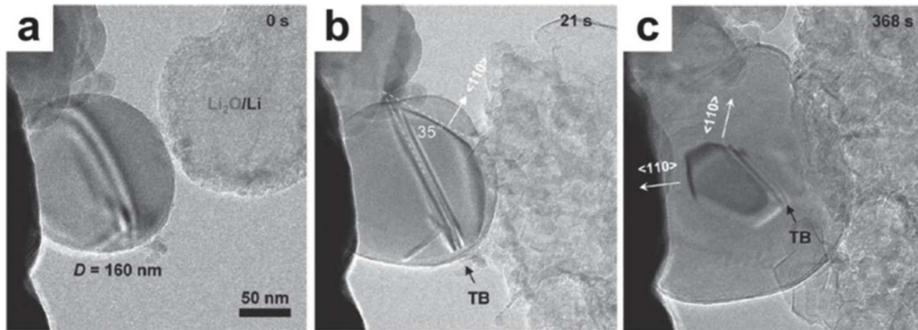


Figure I-22 : Images TEM de la lithiation électrochimique in situ d'une particule conduisant à une réduction du cœur cristallin et à la formation de facette suivant les plans $\{110\}$. L'annotation TB signifie « Twin Boundary ».¹¹⁶

Récemment, Liu et al. ont observé ce mécanisme à l'échelle atomique.¹¹⁷ Ils ont montré que l'anisotropie du mécanisme était due à une différence de mobilité interfaciale des différents plans cristallographiques. Lors de la lithiation, il est cinétiquement plus facile pour les atomes de lithium de pénétrer et de rompre les liaisons suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$ plutôt que selon les directions $\langle 111 \rangle$. L'interface a été observée de façon *in situ* en TEM et pour ces auteurs les plans $\{111\}$ sont retirés couche par couche. Ce mécanisme limite la cinétique de la réaction comme le montre la Figure I-23. La diffusion du lithium *au travers* des plans denses $\{111\}$ n'a jamais été observée ; à la place ces plans s'« effeuillent » et se rompent en atomes de silicium individuels. Le lithium diffuse donc préférentiellement *entre* les plans denses $\{111\}$ suivant la direction $\langle 110 \rangle$ comme le montre la Figure I-24.

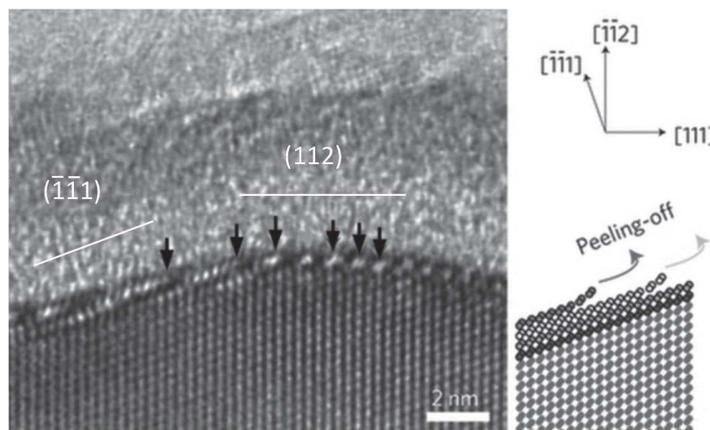


Figure I-23 : Image en TEM haute résolution du front de réaction $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Si}$ lors de la lithiation in situ d'un nanofils cristallin de silicium suivant la famille de plans orientés $\{112\}$. L'interface amorphe/cristalline est composée de quelques couches atomiques seulement. Comme le montre le schéma la structure du silicium cristallin est rompue par la pénétration des atomes de Li entre les plans $\{111\}$; cette interface contrôle la cinétique de la réaction et l'anisotropie de l'expansion.¹¹⁷

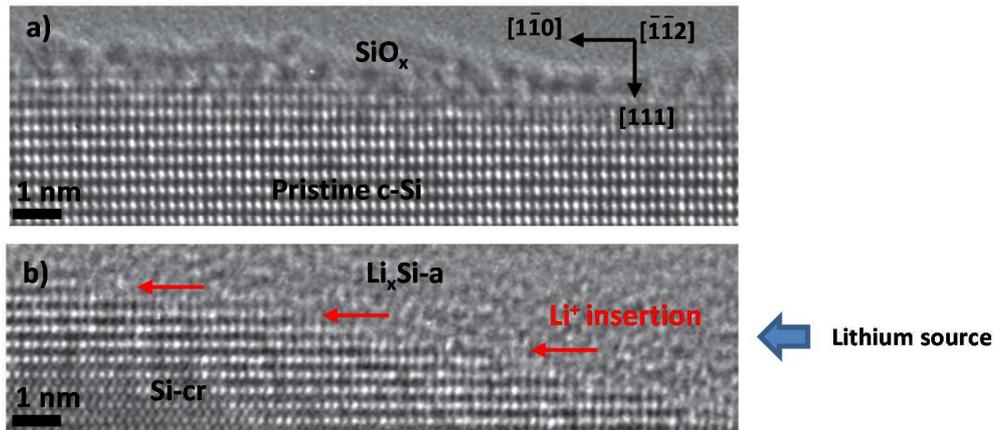


Figure I-24 : Mécanisme de lithiation observé de façon in situ en HRTEM. a) nanofils de silicium avant lithiation, les plans $\{111\}$ sont parallèles à la surface, b) après lithiation le lithium provient du côté droit de l'image et s'insère entre les plans $\{111\}$ suivant la direction $[1-10]$ appartenant à $\langle 110 \rangle$.¹¹⁷ Les annotations ont été réécrites pour plus de clarté sur les images extraites de la référence [29].

L'ensemble de ces remarquables observations a établi que l'anisotropie de la lithiation et de l'expansion volumique des particules est principalement due à la différence de mobilités des atomes de lithium dans les différents plans cristallographiques. Le front de réaction est caractérisé par une interface silicium cristallin/Li_xSi amorphe créée par un mécanisme « d'amorphisation à l'état solide ». Ainsi, en supposant que la diffusion du lithium dans un alliage Li_xSi amorphe est rapide, la limitation cinétique proviendrait du déplacement de ce front. Ces conclusions ont été modélisées par éléments finis et par DFT et également vérifiées par des mesures électrochimiques.^{118,119,120,121}

- Fissurations et diamètres critiques

En plus d'une mise en valeur de la lithiation anisotropique du silicium cristallin, il a été constaté la présence de fissures et de pulvérisation des particules lors de la lithiation. Phénomènes bien connus de la dégradation des performances électrochimiques du silicium, un diamètre critique a pu être observé expérimentalement. L'équipe de Huang a observé dans un TEM des particules sphériques lithiées électrochimiquement de façon *in situ*. Ces auteurs montrent que la pulvérisation des particules débute par la formation de fissures à la surface des particules comme l'illustre la Figure I-25. Ces fissures sont issues de contraintes tangentielles par rapport au front de lithiation. A partir de ces données expérimentales, ils ont déterminé un diamètre critique de ~150 nm au-dessus duquel l'intégrité des particules n'est plus conservée.¹¹⁶ D'autres équipes dont celle de Cui confirmèrent cette taille critique de particules.¹²²

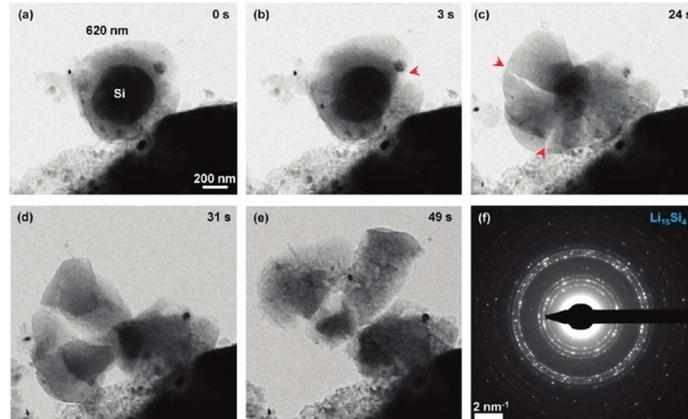
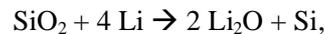


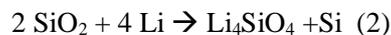
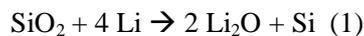
Figure I-25 : Images TEM montrant l'évolution d'une particule de silicium lors de la lithiation. Le début des fractures apparaissant à la surface se forme rapidement.¹¹⁶

- Rôle de l'oxyde natif

Le silicium est recouvert d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur et la composition varient suivant les matériaux étudiés mais qui est typiquement de l'ordre du nanomètre. Elle est constituée le plus souvent de SiO₂. Le rôle de cette couche native n'est pas simple et a fait l'objet d'études lors de la réaction avec le lithium. Pour Saint et al., l'enthalpie libre de la réaction avec le lithium suivant l'équation :



est égale à -72 kJ.mol⁻¹ de SiO₂ correspondant à un potentiel de réduction de 0,19 V vs. Li⁺/Li.¹²³ D'après les auteurs, il est nécessaire d'ajouter une différence de potentiel de 1 V pour engendrer ce genre de réaction de conversion. Les chances de réduction de la silice sont donc limitées pour eux. Cependant Lee et al. ont montré par des mesures de spectroscopie d'impédance une réaction électrochimique entre la silice et le lithium lors de la première lithiation.¹²⁴ Peu de temps après Guo et al. ont observé par XPS et TEM la présence de cette phase réduite Li_xSiO_y.¹²⁵ Philippe et al. par une étude utilisant différentes sources de rayons X (synchrotron) identifiaient cette phase comme étant Li₄SiO₄ se formant en parallèle avec la phase irréversible, Li₂O, suivant les réactions :



Le schéma de la Figure I-26 résume cette étude par XPS.¹²⁶ Notons que la couche de silice n'a pas totalement réagi et est encore observée lors des cycles suivants. De plus, en présence d'un sel d'électrolyte comme LiPF₆, cette couche peut réagir et former un composé fluoré SiO_xF_y lors du vieillissement de l'électrode. Ce dernier peut être nuisible à l'interaction entre la surface de la matière active et le liant polymérique, de type CMC, et peut être à l'origine des pertes des performances électrochimiques de l'électrode.¹²⁷

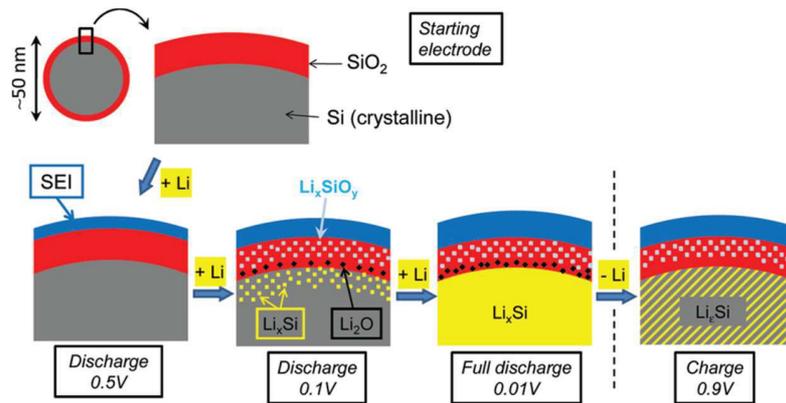


Figure I-26 : Schéma du mécanisme de la première lithiation d'une nanoparticule de silicium avec la formation de composés irréversibles, Li_2O et Li_4SiO_4 , issus de la silice.¹²⁶

- Quantification de l'alliage localement

Peu de travaux ont étudié la composition de l'alliage amorphe Li_xSi . Récemment, l'équipe de Huang a calculé la composition de l'alliage à l'aide de mesures volumiques et de simulations mécaniques et chimiques.¹²⁸ Ces mesures ont été réalisées de façon *in situ* sur des disques de silicium amorphe. Selon ces auteurs la première étape mène à la formation d'un alliage $\text{Li}_{2,5}\text{Si}$ amorphe, suivant un mécanisme biphasique, puis un état intermédiaire est formé conduisant à l'alliage $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ amorphe.

Plus localement, Radvanyi et al. par spectroscopie Auger et abrasions à l'aide d'un canon ionique ont récemment quantifié l'alliage Li_xSi , dans la coquille riche en lithium, sur des particules de silicium micrométrique.¹²⁹ Les auteurs trouvèrent une valeur proche de celle de Li et al.¹⁰³ acquise par DRX *in situ*, avec $x=3,1$. Précédemment, de façon également locale, Danet et al., ont mis en valeur un mécanisme biphasique Si cristallin/ Li_xSi amorphe avec $x=2,9$ sur des particules également micrométriques par TEM couplé à l'EELS.¹³⁰ Pour quantifier la composition de l'alliage créé par voie électrochimique, ils se sont basés sur la spectroscopie des pertes faibles des électrons et ont construit une base de données à l'aide d'alliages de référence synthétisés par voie solide. La spectroscopie des pertes faibles dans un TEM, typiquement sous 50 eV, s'appuie sur l'oscillation collective des électrons de valence d'un matériau sous le rayonnement excitateur des électrons incidents. En outre, il existe un déplacement chimique pour les alliages métalliques suivant la densité des électrons de valence (théorie de Drude). Pour les alliages Li_xSi le déplacement est lié à la teneur en lithium contenu dans les alliages : plus l'alliage contient du lithium, plus les pertes énergétiques issues de l'oscillation des électrons de valence sont faibles. Utilisant les bases de Danet et Moreau sur les plasmons, Gauthier et al. ont mis en valeur une hétérogénéité de la composition de l'alliage à l'échelle nanométrique lors de la délithiation.¹³¹ Ils observèrent des particules de silicium cristallines non touchées par la première lithiation et à une distance d'une centaine de nanomètres des particules amorphes lithiées. Ils confirmèrent le modèle biphasique de Li et al.¹⁰³ lors de la délithiation entre la phase $\text{Li}_{1,5}\text{Si}_4$ et un alliage Li_ySi avec $y=2$, précédant un mécanisme de solution solide pour le reste de la délithiation.

3.3. Conclusion partielle

Les mécanismes complexes de lithiation/délithiation intervenant dans le silicium ont été étudiés depuis une dizaine d'années. Le recours à des techniques comme la DRX a permis de mettre en évidence l'amorphisation du silicium lors de sa lithiation par voie électrochimique et d'évaluer globalement sa composition. Néanmoins avec les progrès impressionnants des techniques de caractérisations, et plus particulièrement avec le TEM *ex* et *in situ*, la compréhension de ces mécanismes s'est étendue à l'échelle de la particule et voire à l'échelle atomique. Une expansion volumique conduisant à la pulvérisation des particules au-delà d'un certain diamètre a pu être vérifiée. Cette expansion s'effectue suivant certains plans cristallographiques préférentiels, en l'occurrence les plans {110}. Cependant la quantification de l'alliage Li_xSi formé tout au long du processus électrochimique est difficilement étudiable par les techniques usuelles comme la diffraction des rayons X ou des électrons qui se basent sur la cristallinité des matériaux. Face à ce problème des techniques de spectroscopie, Auger et EELS (pertes des électrons), permettent d'apporter des solutions et d'étudier plus localement le mécanisme et d'en comprendre les subtilités à la fois :

- (1) à l'échelle de l'électrode, hétérogénéité du mécanisme au travers de l'électrode,
- (2) et par rapport à la cinétique de la réaction.

Ce dernier point ne peut être étudié par le TEM *in situ* de par le dispositif expérimental imposant un potentiel constant et donc forçant le matériau étudié à être à l'équilibre thermodynamique. Le système n'est pas sollicité dans les conditions réelles d'utilisation.

4. Les mécanismes de dégradation

Dans cette partie, nous regarderons les différents mécanismes de dégradation inhérents aux mécanismes de lithiation/délithiation. Plusieurs échelles sont concernées : l'échelle de la particule, l'échelle de l'électrode et la surface.

4.1. A l'échelle de la particule

En regard des études présentées précédemment, la perte des performances électrochimiques est intimement liée à l'expansion volumique extrême du silicium. Un phénomène de pulvérisation de particules a été rapporté par de nombreuses études. Les parties séparées du volume initial se retrouvent alors isolées du réseau électronique et deviennent inactives causant une perte des performances électrochimique.

- Mécanisme de fissuration

Une série d'études ont porté sur les contraintes relatives aux mécanismes lithiation/délithiation sur des films minces de silicium et ont regardé l'effet de la propagation des fissures en cyclage.^{132,133,134,135} Nous

ne détaillerons pas ici les analyses. De plus, d'intéressantes études ont suivi les vibrations mécaniques de particules de silicium cristallines par émission acoustique grâce à des détecteurs piézoélectriques.^{136,137} Les événements acoustiques correspondent aux fractures des particules lors du cyclage. Il a été constaté une activité acoustique intense lors de la première lithiation sur des particules micrométriques. Après 5 cycles, une multitude de fissures ont été remarquées par SEM ainsi que la pulvérisation des particules initiales.

Un travail *ex situ* sur des nanocolonnes a étudié l'influence de l'orientation cristalline et de l'anisotropie de l'expansion volumique sur les mécanismes de fractures.¹³⁸ Globalement il a été vu que les fractures dépendent de la taille des nanocolonnes, comme discuté précédemment, et de la cinétique de la lithiation. En effet, plus la cinétique de lithiation est rapide et plus le taux de fissures est important.¹³⁸ Néanmoins d'avantages d'études permettraient de clarifier le lien entre l'évolution de ces contraintes et la cinétique de lithiation. Une autre conclusion de cette étude est que les fissures/fractures sont principalement localisées entre les plans {110} pour les trois différentes orientations axiales des nanocolonnes comme le montre la Figure I-27. Comme abordé précédemment l'expansion et la direction préférentielle de lithiation se produit suivant les plans {110}, ce qui suggère que l'expansion anisotropique conduit à l'intensification des contraintes à la surface entre les plans {110} causant ainsi les fractures. Une autre étude sur des nanofils de croissance axial $\langle 112 \rangle$ ont aussi montré que l'expansion anisotropique peut produire des fractures. Dans ce cas, des fissures le long de l'axe du nanofils ont été remarquées perpendiculaires à la direction préférentielle de lithiation $\langle 1-10 \rangle$.¹¹⁴

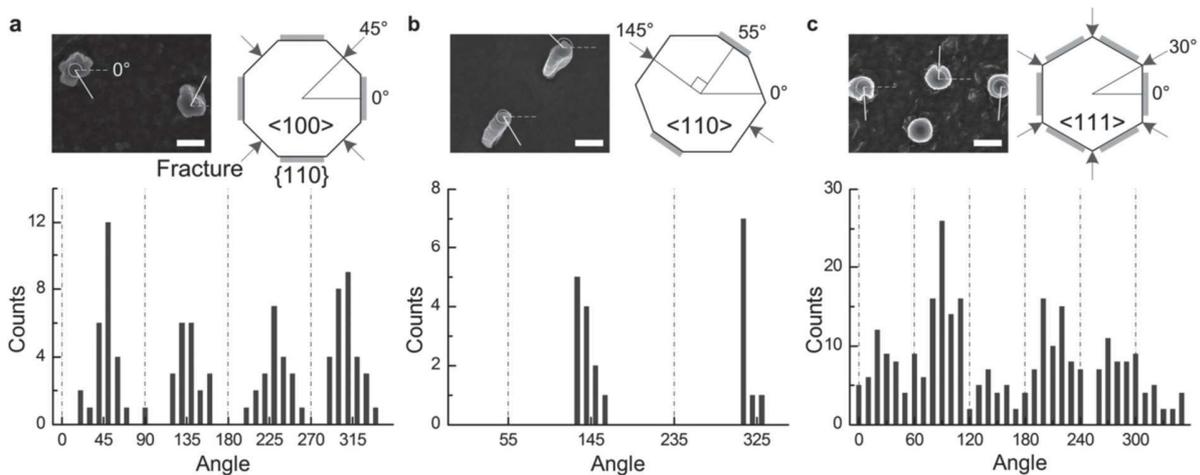


Figure I-27 : Etude statistique de la localisation des fractures à la surface de nanocolonnes avec différentes orientations axiales. Une image SEM illustre pour chaque orientation les nanocolonnes. Les traits en gris foncés sur les schémas des nanocolonnes représentent les plans (110) où la lithiation a lieu préférentiellement, tandis que les flèches illustrent la plus forte présence de fractures. Enfin les différents diagrammes recensent le nombre de fractures en fonction de l'angle (la référence 0° est présentée sur le schéma). L'échelle sur les images SEM est de 1 μm .¹³⁸

- « Frittage électrochimique »

Récemment, des observations en TEM *in situ* ont mis en valeur un phénomène de coalescence des particules de silicium lors de la lithiation : deux particules se touchant initialement se rassemblent pour former une seule particule lors de leur expansion volumique suivant un mécanisme de « frittage électrochimique des particules ».¹³⁹ Cette agglomération de particules pourrait conduire lors des extractions du lithium suivantes à piéger des ions Li⁺ et serait alors responsable d'une certaine irréversibilité du mécanisme à chaque cycle.^{140,141}

4.2. A l'échelle de l'électrode

Classiquement une électrode est formée d'un mélange intime entre la matière active, un agent conducteur électronique et un liant polymérique assurant la cohésion mécanique, le tout répandu sur un collecteur de courant. La lithiation/délithiation amène à l'échelle de l'électrode une décohésion d'une partie de la matière active, le plus souvent formée de gros amas, et une délamination de l'électrode et du collecteur de courant. Ces deux phénomènes peuvent être à l'origine de la chute brutale de capacité. Nous détaillerons rapidement les effets relatifs de la dégradation du liant et de l'agent conducteur.

Une formulation à base de nanotubes et de fibres de carbone a été proposée par Lestriez et al. pour maintenir la cohésion de l'électrode lors de l'expansion volumique durant la lithiation.¹⁴² Les nanotubes permettent de maintenir électriquement connectées les particules sollicitées et les fibres de carbones assurent une cohésion globale de l'ensemble de l'électrode afin d'en améliorer les performances électrochimiques. Cependant des études sur des électrodes en *ex situ*,^{143,144} confirmées par TEM *in situ*,¹⁴⁵ ont montré une dégradation des nanotubes à simple et multiples parois par fracturation cassante lors de leurs lithiations réduisant alors leurs tailles. Concernant les nanofibres de carbone, il a été montré leur faible réactivité face au lithium,^{146,147} néanmoins après cyclage certaines images SEM^{129,148} montrent une réduction de la taille de ces fibres ; ce qui peut suggérer une rupture cassante de celles-ci lors de l'expansion volumique des particules de silicium.

Le rôle du liant dans une électrode de silicium a un impact fondamental puisqu'il maintient la cohésion de l'ensemble de l'électrode. Jusqu'en 2007, le liant usuel était le fluorure de polyvinylidène (PVdF) proposé notamment par Chen et al.¹⁴⁹ L'équipe de Dahn proposa ensuite un autre polymère, la carboxyméthylcellulose (CMC).¹⁵⁰ Ce polymère rigide et cassant, contrairement au PVdF bien plus élastique (50 % d'élongation avant rupture), offre dans les mêmes conditions de meilleures performances comparées au PVdF. Cette étude relative au liant montre que l'amélioration de la cyclabilité ne peut venir a priori que d'un meilleur comportement du polymère lors de (de)lithiation. Au rapide raccourci de l'accommodation de l'expansion volumique uniquement par un polymère élastique se cache des phénomènes interfaciaux plus complexes. Selon Bridel et al.,¹⁵¹ une interaction particulière existe entre la CMC et la matière active. Selon ces mêmes auteurs des liaisons hydrogène se formeraient et seraient susceptibles de se reformer en permanence améliorant ainsi la cohésion du liant et du silicium. Munao et al. partagent ce point de vue.¹⁵² D'autres équipes voient la formation de liaisons covalentes entre le polymère et le matériau.^{153,154} Plus précisément une réaction d'estérification aurait lieu lors de la

formulation de l'encre entre les fonctions carboxyliques de la CMC et les fonctions silanols à la surface du silicium. Notons que cette réaction peut être favorisée à pH acide, $\text{pH}=3$, améliorant ainsi la cyclabilité.¹⁵⁵

4.3. La Solid Electrolyte Interface (SEI)

La formation d'une fine couche a été mise en évidence dans les années 1970 lorsqu'un métal alcalin était trempé dans une solution non aqueuse.¹⁵⁶ En 1979, Peled et al.¹⁵⁷ ont montré que ce film de passivation a les mêmes propriétés qu'un électrolyte solide, i.e. isolant électronique mais conducteur ionique et la nomme alors SEI, Solid Electrolyte Interface. A titre général, elle est constituée des produits de réduction/oxydation de l'électrolyte et donc sa composition et son comportement dépendent de ce dernier. La SEI du silicium est proche de celle du graphite qui a fait l'objet de nombreuses publications depuis une vingtaine d'années. La couche de passivation du graphite joue un rôle clé dans les performances électrochimiques de ce matériau.^{158,159,160} Il a été mis en évidence une dynamique de cette SEI impliquant une consommation irréversible d'électrons et d'ion Li^+ .¹⁶¹ Néanmoins, malgré cette relative dynamique, une certaine stabilité est remarquable assurant l'une des clefs de la cyclabilité impressionnante de ce matériau sur plusieurs milliers de cycles.

Cyclée avec un même électrolyte (communément LiPF_6 dissout dans un mélange de carbonate) la SEI du silicium sera proche de celle du graphite et essentiellement composée de produits issus de la dégradation du sel LiPF_6 typiquement LiF , PF_3 et de produits organiques réduits issus des solvants carbonatés comme $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ROCO_2Li , Li_2CO_3 .^{162,126} Contrairement au graphite l'électrode de silicium subit d'important changement morphologie entraînant des mouvements continuels de la surface du matériau. L'expansion volumique conduit à un renouvellement perpétuel de la SEI ; spécifiquement elle se fracture et se reforme constamment impliquant une consommation irréversible d'ions Li^+ . Les performances électrochimiques en pâtissent et cela se traduit par un rendement coulombique très inférieur à 1 limitant ainsi l'usage du silicium pour l'instant dans des accumulateurs Li-ion commerciaux. Bridel et al.¹⁶³ ainsi que Mazouzi et al.¹⁶⁴ remarquèrent une expansion de l'électrode lors de la première lithiation. De plus, la formation de la SEI entraîne une prise de masse importante et l'électrode après 70 cycles a pris 4 fois en masse ce qui soulève l'exceptionnelle dégradation de l'électrolyte avec le silicium.¹⁶⁴ Ainsi Oumellal et al. ont supposé que la SEI serait à l'origine de l'obturation des pores de l'électrode et engendrerait une baisse de conductivité électronique et surtout ionique et une augmentation de la polarisation de l'électrode.¹⁴⁸ La polarisation amène prématurément la cellule électrochimique aux potentiels de coupure causant l'écroulement des performances de l'accumulateur.

5. Conclusion

Le nombre impressionnant de publications relatives au silicium par année a été multiplié pratiquement par 3 en 5 ans pour atteindre ~230 publications/an en 2011.¹⁰⁰ Ces travaux sont cependant difficilement comparables de par les différents grammages des électrodes, types de matériau, formulation, électrolyte et conditions de cyclage. Néanmoins quelques tendances générales ont pu ressortir dans les sections précédemment abordées. Un fait général sur la dégradation montre que plus le grammage de l'électrode, spécifiquement la masse de silicium, augmente plus les pertes en performances électrochimiques sont importantes. Les films minces l'illustrent bien : le passage d'une épaisseur de film mince de 250 nm à 1 μm entraîne une chute drastique de la rétention de la capacité. Précisément, Maranchi et al. ont maintenu une capacité de 3000 mAh/g pendant 29 cycles sur des films de 250 nm déposés par PVD sur un substrat de cuivre et seulement 13 cycles pour des films d'une épaisseur de 1 μm .^{133,165}

Les mécanismes de dégradation issus de l'expansion volumique touchent aussi bien l'échelle nanométrique, échelle de la particule, que l'échelle macroscopique, échelle de l'électrode. Les premières stratégies se tournaient vers le liant et le matériau actif. L'utilisation de CMC et la réduction de la taille des particules de silicium ont certes apporté une meilleure cyclabilité, du moins en demi pile, face à du lithium métal. Néanmoins l'augmentation de la surface apparente du silicium par la diminution de la taille des particules a exacerbé un autre phénomène de dégradation, en l'occurrence une SEI instable. Les électrodes à base de silicium pâtissent ainsi d'un rendement coulombique encore trop faible pour l'utilisation en accumulateur Li-ion. Pour contrer l'évolution constante de la SEI, les stratégies actuelles se dirigent vers le développement d'un revêtement surfacique qui ne se fracturerait pas lors de l'expansion ou la contraction du silicium. Certains de ces « coating », à base de carbone ou de métaux de transition, offrent une interface stable pour la formation de la SEI mais se rompent cependant lors de la lithiation.¹⁶⁶ Afin de contourner ce problème des nanostructures creuses ont été développées afin de laisser « respirer » le silicium lors de la lithiation/délithiation. Ces structures creuses statiques garantiraient ainsi une SEI stable.^{167,168,169}

L'utilisation d'additif dans l'électrolyte est aussi une piste sérieuse notamment avec l'utilisation de VC ou de FEC.^{170,171,172} Ces composés disposent d'une fenêtre de stabilité en potentiel plus faible que l'électrolyte utilisé et se dégraderaient en premier. Leurs produits de dégradation créeraient alors une SEI plus stable.

Il faut garder à l'esprit que tous ces phénomènes de dégradation sont indissociables autant à l'échelle de la particule et de sa surface qu'à l'échelle de l'électrode.

La plupart des études abordées dans cet état de l'art portent sur la compréhension à l'échelle de structures individuelles de silicium : des réactions électrochimiques aux mécanismes de transformation de phase. Il apparaît alors important d'examiner les interactions entre les particules et les dégradations mécaniques de l'électrode sur des échelles plus larges (du μm au cm). Ceci permettra d'établir des corrélations entre la déformation d'une particule, son intégrité mécanique dans l'électrode et les performances électrochimiques résultantes. En outre, il est nécessaire d'étudier en détail les effets de l'expansion volumique sur la croissance de la SEI. Le film de SEI peut devenir très épais pour les matériaux nanostructurés suivant les expansions/contractions volumiques. La compréhension exacte des mécanismes

Chapitre I/ Etat de l'art – Silicium

de croissance de la SEI apparait ainsi très utile au développement de nouvelles architectures d'électrode ou au développement de nouvelles méthodes permettant la croissance d'une SEI stable.

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce manuscrit. Nous y détaillons les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la structure cristalline des matériaux, basées sur des méthodes d'imagerie et de diffraction. Ensuite nous présentons les techniques de spectroscopie basées sur la perte d'énergies des électrons ayant lieu dans un TEM. Enfin nous verrons les différents dispositifs développés pour permettre un transfert contrôlé à l'abri de l'air.

1. Techniques basées sur la structure cristalline des matériaux : PED (Precession Electron Diffraction) et EFSD (Electron Forward Scattering Diffraction)

Dans cette première partie, nous expliquons le principe de la diffraction des électrons en mode précession (PED) et de la diffraction des électrons diffusés transmis (EFSD), deux techniques mises en œuvre respectivement dans un TEM et dans un SEM.

1.1. PED

Un outil de cartographie de phases et d'orientation automatique a été récemment développé dans un TEM. La technique de diffraction électronique en mode précession a été initialement développée pour la cristallographie aux électrons. Elle fut ensuite étendue pour l'obtention de cartographies d'orientations dans des systèmes polycristallins, et elle a été ensuite exploitée pour la cartographie de phases.¹⁷³ Le système d'acquisition ainsi que le logiciel de traitement des données sont maintenant commercialisés sous le nom de ASTAR par la société NanoMEGAS. Cet outil est l'association de deux modules complémentaires : 1) l'acquisition de la diffraction des électrons en mode précession (PED) et 2) l'analyse des données par la méthode de « template matching ». Dans la suite, nous désignerons cette technique par PED.

L'interaction électron-matière est fortement dynamique essentiellement due à la diffraction multiple de ce processus, rendant cette technique jusqu'alors inapte à la détermination exacte de la structure cristallographique ; En effet les intensités des pics dépendent fortement des conditions expérimentales comme l'épaisseur ou l'orientation rendant difficile une détermination quantitative comme faite dans le

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

cas des Rayons X. La technique de précession des électrons permet de réduire ces effets de diffusion multiple et d'obtenir un cliché de diffraction plus facilement interprétable dans des modèles cinématiques. Dans ce mode, le faisceau d'électrons incident est focalisé et précesse autour de l'axe optique c'est-à-dire qu'il va décrire la surface d'un cône. Le cliché de diffraction recueilli est alors la somme de toutes ces contributions correspondant à chacune des directions incidentes. La Figure II-1 illustre ce fonctionnement de la PED. L'angle de rotation est appelé angle de précession. Un phénomène de double diffraction est possible pour des échantillons épais. Le faisceau précesse à une vitesse de 100 Hz. Il est scanné sur la zone d'intérêt et en tout point un cliché PED est enregistré.

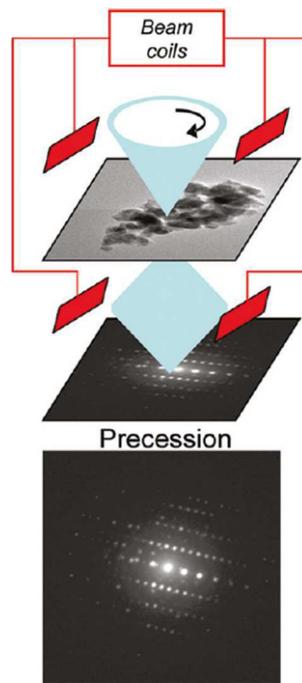


Figure II-1 : Représentation schématique de la technique de la diffraction des électrons en précession.

La série des clichés de diffraction est ensuite analysée pour déterminer l'orientation cristallographique en chaque point et comme nous le verrons, peut aussi permettre de différencier deux phases cristallines. Pour cela, la méthode du « template matching », basée essentiellement sur la corrélation d'images, est utilisée. L'orientation et/ou la phase cristallographique locale sont identifiées par un algorithme qui compare les clichés de PED acquis avec des clichés simulés pour toutes les orientations et les phases supposées présentes. L'identification des orientations et des phases est souvent réalisée après acquisition d'un nombre limité de clichés. L'indice de corrélation entre le cliché acquis et le cliché simulé permet d'évaluer la qualité de la solution. L'indice de corrélation (Q) est calculé pour chaque cliché expérimental suivant la formule :

$$Q_i = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T_i(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(x_j, y_j)}}$$

Où $P(x,y)$ et $T_i(x,y)$ sont les intensités des taches de diffraction des clichés expérimentaux et simulés respectivement. La valeur Q la plus haute correspond ainsi à la solution la plus probable pour indexer le cliché expérimental. Dans le cas où deux phases sont présentes, pour comparer le cliché expérimental et l'ensemble de tous les clichés simulés un indice de confiance (R) est calculé entre les 2 solutions les plus optimales (une par phase, $Q_1 = Q$ et Q_2) en utilisant la formule :

$$R = 100 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right)$$

Les paramètres Q et R sont importants pour estimer la confiance de l'indentification de phase. Comme nous le verrons dans le chapitre consacré au LiFePO_4 , nous avons utilisé cette méthode dans le cas de poudre pour déterminer la répartition de deux phases. Dans ces conditions, le paramètre Q est utilisé comme un seuil pour enlever les pixels sur la cartographie de phase qui a des clichés de diffraction non indexables dus essentiellement à la superposition de particules. L'indice de confiance (R) est utilisé pour supprimer les clichés de diffraction, autrement dit les pixels de la cartographie, lorsque l'indexation entre les deux phases est trop proche et qu'il n'est pas possible de les différencier. Pour toutes les cartographies de phases présentées dans ce manuscrit des conditions ont été imposées sur les valeurs de ces indices : un indice de corrélation $Q > 200$ et un indice de confiance $R > 5$. Ainsi tous les autres pixels sont considérés comme ne disposant pas assez d'informations fiables pour être indexés. Le post traitement de chaque cartographie est dure environ 3 h.

Le traitement complet des clichés permet d'accéder à un ensemble de données : cartographie d'orientations, cartographie de phase, cartographie d'indice de corrélation et une cartographie d'indice de confiance. Ces cartographies peuvent être superposées et nous permettront de discuter des résultats dans la suite.

L'utilisation de cette méthode de cartographie par PED permet d'obtenir une très bonne statistique des mesures en l'appliquant sur un grand nombre de nanoparticules. La résolution spatiale est essentiellement limitée par la taille de la sonde utilisée et le pas de scan (distance entre chaque point/pixel). Nous avons utilisée des sondes électroniques de taille de l'ordre du nanomètre et le pas de scan est de l'ordre de 10 nm.

Le système ASTAR a été installé sur un TEM JEOL 2010- FEF. La tension d'accélération utilisée est 200 keV. Le module de précession dans sa version récente a été appelé DigiSTAR. Une caméra externe CCD AVT Stingray dotée d'un système « optique rapide » a été utilisée pour l'acquisition des clichés PED sur l'écran fluorescent du microscope. Ces clichés ont été enregistrés avec une résolution de 144 x 144 pixels par image et avec une gamme dynamique de 8-bit. La position externe de la caméra, comme le montre la

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

Figure II-2, introduit des distorsions lors de l'acquisition des clichés de diffraction qui sont corrigées après traitement des données. La longueur de caméra et les distorsions sont calibrées à l'aide d'un cristal de silicium orienté suivant l'axe [110]. Ces paramètres sont conservés pour traiter les cartographies. Le bruit des clichés PED est réduit par l'application de différents filtres. Les conditions usuelles pour obtenir les clichés dans ce manuscrit sont un diaphragme condenseur de $10\ \mu\text{m}$, un angle de convergence de $0,6\ \text{mrad}$, une longueur de caméra de $60\ \text{cm}$ et une taille de sonde (diamètre) de $2,6\ \text{nm}$ (largeur à mi-hauteur) sans précession et $2,7\ \text{nm}$ avec un angle de précession de $0,96^\circ$. Cet angle a été choisi car il offre assez d'intensité pour les clichés de diffraction et maximise le nombre de taches de diffraction. Un exemple de diffraction est donné avec et sans précession sur une poudre de référence de FePO_4 Figure II-3. Les clichés réalisés avec précession ont ainsi un nombre de tâche de diffraction plus important rendant l'indexation plus fiable. La plupart des cartographies dont la taille est de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ont été acquises avec un pas de $10\ \text{nm}$ entre chaque pointé sauf indication contraire. Chaque cliché PED est enregistré en un temps $\sim 0,2\ \text{s}$ et l'acquisition d'une cartographie prend donc environ $\sim 33\ \text{min}$.

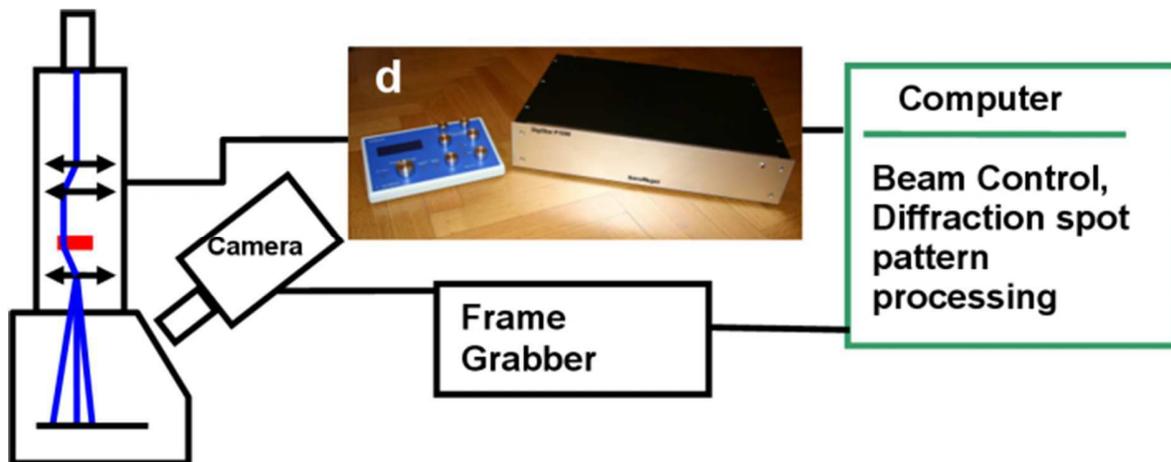


Figure II-2 : Schéma de l'installation du dispositif mis en place pour l'utilisation du système ASTAR. Notons que la caméra externe enregistre en direct les clichés de PED en filmant l'écran fluorescent du microscope.

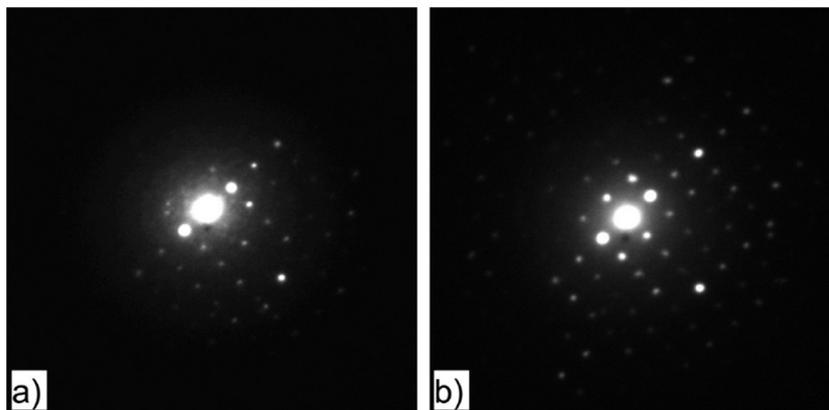


Figure II-3 : Clichés de diffraction d'une particule de FePO_4 acquis a) sans précession et b) avec un angle de précession de $0,96^\circ$.

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

Dans ce manuscrit, cette technique a été appliquée pour cartographier les matériaux Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$). Pour chaque cartographie, les clichés PED expérimentaux ont été comparés aux clichés simulés et indexés avec le logiciel ASTAR. Pour indexer ces clichés la banque de données doit disposer d'un nombre élevé de clichés simulés pour chaque phase. Cependant plus le nombre de clichés simulés est important et plus le temps de calcul augmente. Différents tests ont été réalisés et un bon compromis a été obtenu pour une banque de 5151 clichés correspondant à un pas angulaire de $0,3^\circ$ entre chaque cliché simulé.

1.2. EFSD

1.2.1. Formation des lignes de Kikuchi : principe commun à l'EBSD et EFSD

Pour présenter la technique de diffraction en transmission des électrons diffusés (Electron Forward Scattering Diffraction : EFSD), il convient de présenter aussi la technique analogue de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ainsi que ses limites. En effet, l'EFSD est une « variante » de l'EBSD et est basée sur le même principe de diffraction, par l'acquisition des lignes de Kikuchi. Elle a été développée dans un SEM très récemment (2011-2012).^{174,175} L'EBSD s'était imposée comme un précieux outil pour l'identification et l'orientation de phase notamment dans le domaine de la métallurgie dès la fin des années 1980. Les clichés constitués des bandes de Kikuchi sont imagés à partir de la surface de l'échantillon. L'EFSD requiert une tension d'accélération des électrons et une épaisseur minimale d'échantillon plus faibles car c'est le signal transmis qui est acquis cette fois ci.

La formation des lignes de Kikuchi dans un microscope électronique (SEM, TEM) peut être décrite comme suit : après interaction avec la surface de l'échantillon, le faisceau primaire d'électrons incident subit des interactions avec la matière qui sont de nature diffusives quasi-élastiques ou inélastiques. La diffusion inélastique est principalement de nature incohérente. Chaque atome qui a généré une diffusion inélastique^{176,177} devient alors une source ponctuelle d'électrons quasi-élastiques qui a perdu très peu d'énergie. Leur longueur d'onde $\lambda \approx \lambda_0$ (λ_0 étant la longueur d'onde initiale de l'électron). Ces électrons peuvent donc diffracter en ressortant de l'échantillon par la surface supérieure en EBSD ou inférieure en EFSD suivant la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_B$$

où n est l'ordre de réflexion, d est la distance interplanaire des plans diffractés et ϑ_B est l'angle de Bragg. En raison de la grande distribution angulaire des électrons quasi-élastiques, la diffraction se produit à $+\vartheta_B$ et $-\vartheta_B$. Les faisceaux diffractés qui en résultent forment des cônes qui sont projetés sur la caméra EBSD en deux arcs d'hyperboles. De par la distance entre l'échantillon et la caméra, mais aussi la taille de l'écran phosphorescent de la caméra, les hyperboles apparaissent sous forme de lignes parallèles. Les électrons diffusant de manière inélastique (sur une gamme d'énergie comprise entre 0 et l'énergie du faisceau primaire d'électrons) formeront le fond continu.

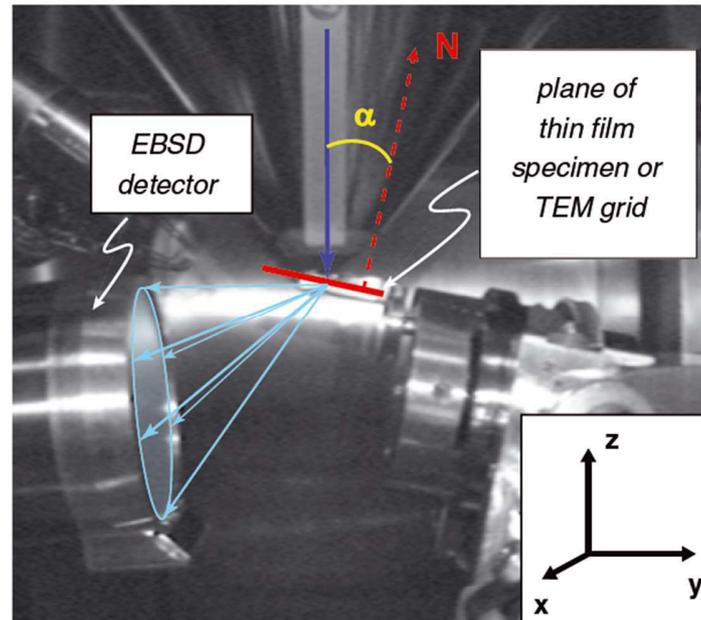


Figure II-4 : Image infrarouge montrant les positions relatives du faisceau d'électrons incident (bleu foncé), de l'échantillon mince (rouge), des électrons transmis retro-émis (bleu clair) et de la camera EBSD collectant les clichés de diffraction dans un SEM.

L'intensité des clichés peut être calculée à partir de la théorie dynamique de la diffraction des électrons^{178,179} qui détermine les effets des positions et la nature des atomes sur la densité de probabilité des électrons à diffuser au travers de l'échantillon.

La résolution spatiale de l'EBS est de l'ordre de 5 à 10 nm. C'est une technique de surface car seuls les 10-15 premiers nanomètres sont susceptibles de créer des interactions quasi-élastiques.^{180,181,182} L'acquisition de clichés EBS sur des échantillons très fins ou des nanoparticules se révèle délicate. En effet, la présence de rugosité, et donc le manque de surface plane, entraîne des effets d'ombrage ou une interaction insuffisante avec le volume pour créer des électrons rétrodiffusés. C'est pourquoi la plupart des acquisitions se font sur des échantillons polis et massifs. Néanmoins il existe dans la littérature quelques exemples limités sur des nanoparticules de Fe-Co et Al_2O_3 de diamètre 120 nm en utilisant un porte-échantillon particulier.¹⁸³

L'acquisition des clichés de diffraction de bandes de Kikuchi est également possible en transmission dans un SEM sur des échantillons fins (transparents aux électrons) comme l'ont démontré les travaux de Keller et Geiss¹⁸⁴ et comme l'a statué Day.¹⁸⁵ En effet, il y a d'avantages d'électrons qui sortent sous un échantillon fin qu'au-dessus de celui-ci. Les électrons transmis collectés contiennent le signal de diffraction comme dans un TEM.

En fait, les électrons diffractés sortant ont une certaine probabilité d'interagir une nouvelle fois avec la matière après l'étape de diffraction. Précisément, lorsque les électrons interagissent fortement avec le cœur atomique d'un élément, la déviation par rapport à la direction incidente est alors importante et ils

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

rétrodiffusent avec une perte de cohérence. De la même façon, s'ils interagissent de façon faible ces électrons diffuseront en transmission sans perte de cohérence et avec une déviation faible. C'est pour cette raison d'ailleurs qu'en EBSD l'échantillon est orienté de 70° vers le détecteur afin de collecter le maximum d'électrons qui diffusent vers l'avant. Dans le cas de la diffraction des électrons transmis, les électrons sont collectés sous l'échantillon et leur collection est plus élevée qu'en EBSD car le nombre de d'électrons rétrodiffusés est très faible par rapport au nombre d'électrons transmis.

Les cartographies EFSD ont toutes été acquises sur un Zeiss Supra 55 VP SEM opérant à une tension d'accélération des électrons de 30 keV et avec un diaphragme de $60\ \mu\text{m}$. La distance de travail est de 6 mm. Le temps d'acquisition de chaque cliché varie selon l'épaisseur des échantillons analysés mais est compris entre 10-25 ms. Le pas entre les différentes cartographies a été soumis à un compromis entre la taille des cartographies et le temps nécessaire pour les réaliser. C'est pourquoi le pas sur des petites cartographies (de largeur $\sim 5\ \mu\text{m}$) était de 10 nm et sur les grandes cartographies ($>10\ \mu\text{m}$), la grande majorité des acquisitions, était compris entre 20-50 nm. En effet, grâce à cette technique la taille des cartographies réalisées peut être conséquente et être supérieure à $100\ \mu\text{m}$. Ceci nous a permis de faire des cartographies sur coupe transversale de l'ensemble de l'épaisseur d'une électrode (même épaisse). Sur chaque cartographie le pas a été spécifié. Un détecteur Oxford Instruments Nordlys couplé au système Aztec a été employé pour les analyses. Ces analyses ont été réalisées en partenariat avec Thierry Douillard de L'INSA-Lyon du laboratoire Matéis.

La Figure II-5 montre un exemple de cliché de EFSD issu d'une particule de LiFePO_4 de $\sim 100\ \text{nm}$.

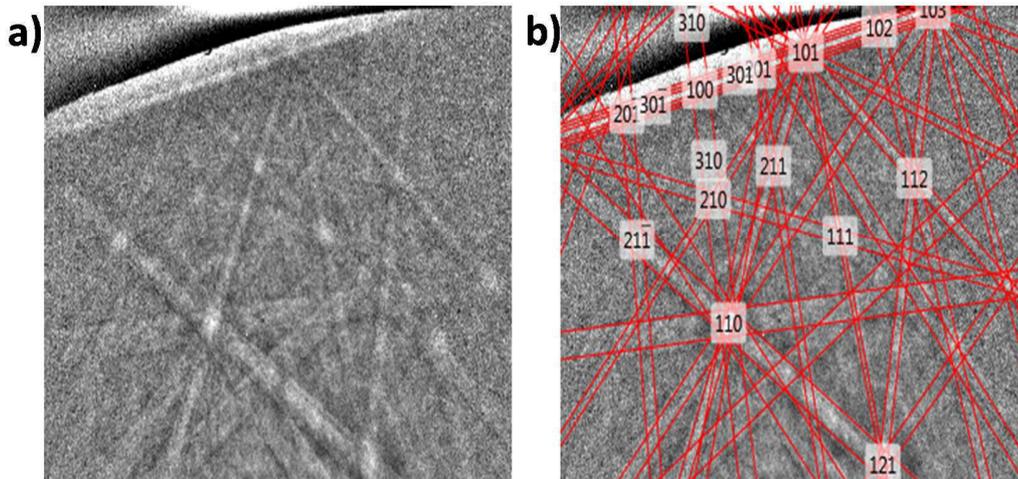


Figure II-5 : a) Cliché EFSD d'une particule de LiFePO_4 dont la taille des particules est $\sim 100\ \text{nm}$ et b) son indexation correspondante. L'ombre en haut à gauche est due à l'écrantage du cliché par une partie du porte objet.

L'EFSD est une technique plus récente encore que la PED. La préparation de l'échantillon est une étape critique ; l'échantillon, comme en TEM doit être transparent aux électrons, soit typiquement entre 50 et 150 nm d'épaisseur. De plus il est préférable que sa surface soit plane. La technique EFSD permet ainsi de faire des cartographies de phases de grandes envergures ($>100 \mu\text{m}$) avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètre dans notre cas. La résolution peut être sous la dizaine de nanomètre mais la durée des cartographies augmente alors en conséquence. Pour donner une idée de temps, une cartographie de $\sim 180 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ avec un pas de $\sim 45 \text{ nm}$ et un temps d'acquisition rapide ($\sim 15 \text{ ms}$), il faut compter une nuit d'enregistrement ($\sim 12\text{h}$). La robustesse de cette technique a été testée dans le chapitre traitant du LFP. Face à la statistique de cette technique et sa résolution spatiale, il est difficile d'envisager un outil plus adapté pour réaliser des cartographies de phases sur des champs de vue aussi large.

2. Techniques basées sur la perte en énergie des électrons

Dans cette partie nous abordons brièvement les techniques relatives à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons aussi appelé EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy. Un bref rappel sur le principe sera tout d'abord présenté afin de décrire les différents processus d'interactions électrons-matière. Puis nous présentons les deux techniques opérées dans un TEM, que nous avons utilisées, permettant d'obtenir le data cube de données (X,Y, ΔE) où (X, Y) représentent les coordonnées spatiales et ΔE les pertes d'énergies. Nous utiliserons ce terme (régulièrement utilisé en microscopie) pour définir nos données issues de ces acquisitions. Des cartographies élémentaires de distribution chimique et des cartographies de phases chimiques sont obtenues à partir de :

- 1) l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM : Energy Filtered TEM)
- 2) le couplage STEM-EELS (Scanning-TEM en mode sonde couplé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons).

2.1. Les différentes pertes d'énergies

L'EELS est basée sur l'étude des pertes d'énergie des électrons incidents ayant subi une diffusion inélastique avec les atomes constituant le matériau étudié.

On considère généralement deux zones du spectre de perte d'énergie correspondant à des processus différents : les pertes faibles pour les énergies comprises entre 0-50 eV et les pertes de cœur pour des énergies supérieures à 50 eV. La Figure II-6 présente un spectre typique de pertes d'énergie des électrons en l'occurrence ici d'un alliage synthétisé Li_7Si_3 .

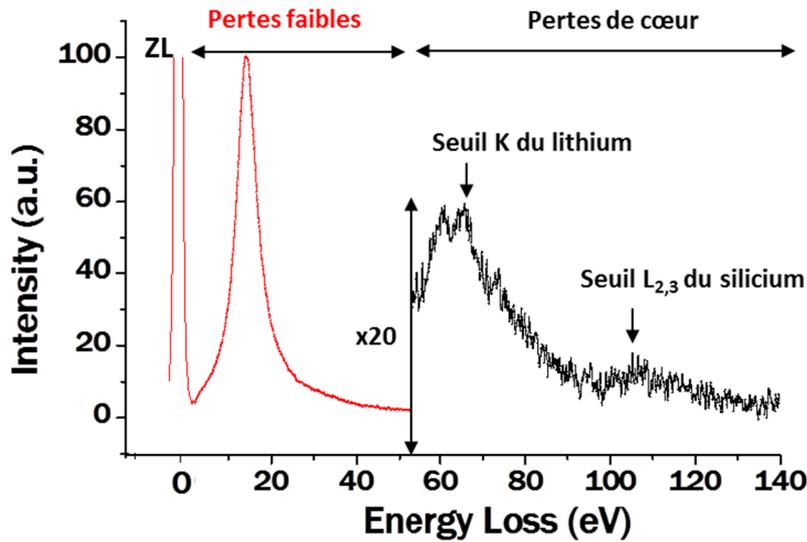


Figure II-6 : Spectre de perte d'énergie sur un alliage Li_7Si_3 .

La présence du pic ZL appelé « Zero Loss » correspond à la détection d'électrons qui ont traversé l'échantillon sans perte d'énergie (électrons élastiques). Ce pic très intense centré à l'énergie 0 eV de référence, a une largeur définissant la résolution instrumentale de l'expérience.

2.1.1. Les pertes d'énergie faibles

Il existe plusieurs phénomènes qui sont à l'origine des pertes faibles : les pertes issues des transitions inter/intrabandes, les plasmons de surface, les plasmons de volume et les pertes multiples issues des plasmons de volume. Le signal résultant renseigne à la fois sur la chimie, la structure et les propriétés diélectriques de l'échantillon.

- Les plasmons de volume

Les plasmons de volume proviennent des électrons libres ou des électrons de valence. Il s'agit de l'oscillation de l'ensemble de ces électrons sous le champ électrique dû au passage des électrons du faisceau incident. L'énergie du plasmon est directement liée à la fréquence de résonance angulaire de l'oscillation par la relation :

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p$$

Ces oscillations résultantes s'amortissent très rapidement ($t = 10^{-5}$ s) ce qui limite la distance de propagation de l'onde (<10 nm).

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

- Les plasmons de surface

Les plasmons de surface sont dus à l'oscillation du nuage d'électrons de l'extrême surface. L'énergie des plasmons pour une surface plane est liée à celle des plasmons de volume par la relation :

$$E_s = \frac{E_p}{\sqrt{2}}$$

L'intensité des plasmons de surface est importante pour des épaisseurs extrêmement fines et peut être négligeable pour des épaisseurs supérieures à la centaine de nanomètres.

- Les transitions inter/intrabandes

Les transitions interbandes sont également des pertes d'énergies très faibles (<10 eV). Elles ont lieu lorsque que ces transitions sont autorisées.

- Les pertes multiples

Les pertes multiples sont dues à l'interaction d'électrons interagissant plusieurs fois. La diffusion multiple dépend de l'épaisseur de l'échantillon, si celle-ci est très fine la probabilité d'avoir une diffusion multiple est négligeable. Une diffusion multiple est observée comme un ensemble d'événements indépendants, chacun de ces événements suit une statistique de Poisson. La probabilité P_n d'une diffusion d'ordre n est décrite selon l'équation ci-dessous, où m est le nombre moyen de diffusions subies par l'électron. Il est possible de calculer m à partir du rapport de l'épaisseur de l'échantillon t sur le libre parcours moyen de l'électron dans la matière traversée λ . La probabilité P_n correspond également sur le spectre EELS résultant au rapport des intensités intégrées I_n de la diffusion n sur l'intensité intégrée totale I_t .¹⁸⁶

$$P_n = \frac{I_n}{I_t} = \frac{1}{n!} m^n e^{-m} = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda}\right)^n e^{-t/\lambda}$$

2.1.2. Les pertes d'énergie de cœur

Les pertes de cœur correspondent à une gamme énergétique supérieure à 50 eV. Ces pertes ne concernent plus les électrons de la bande de valence mais les électrons de cœur. Le faisceau incident d'électrons est assez énergétique pour transmettre une énergie suffisante pour arracher un électron de cœur : on parlera alors d'ionisation. Cet électron de cœur est transmis vers un état libre au-dessus du niveau de Fermi. Comme les niveaux d'énergie de chaque électron de cœur sont quantifiés et correspondent à des énergies connues, la mesure de l'énergie cédée par le faisceau incident caractérisera cet élément. La spectroscopie mesure ainsi cette perte d'énergie et est employée pour identifier les éléments présents. La Figure II-7 montre l'ionisation d'un seuil K d'un élément. Pour chaque niveau de cœur correspond une transition donnée (K, L, M ...). L'EELS ne donne accès qu'aux seuils de pertes d'énergie généralement inférieures à 2kV ou 3 kV au plus, cette gamme d'énergie étant limitée par le type de spectromètre utilisé et aussi le fait que la section efficace d'ionisation est plus faible pour les hautes énergies de perte. Il en résulte donc que l'intensité de ces seuils d'ionisation est beaucoup plus faible que celle des pertes plasmons. Expérimentalement, ceci se traduit par la nécessité de temps d'acquisition beaucoup plus importants pour

Chapitre II/ Méthodes expérimentales

enregistrer un signal avec un bon rapport signal/bruit. L'épaisseur de l'échantillon doit être inférieure au libre parcours moyen inélastique pour minimiser les pertes multiples, notamment plasmon.

L'augmentation du temps d'acquisition peut poser problème pour l'étude d'échantillons sensibles sous le faisceau incident comme nous le verrons dans ce manuscrit pour les alliages Li_xSi .

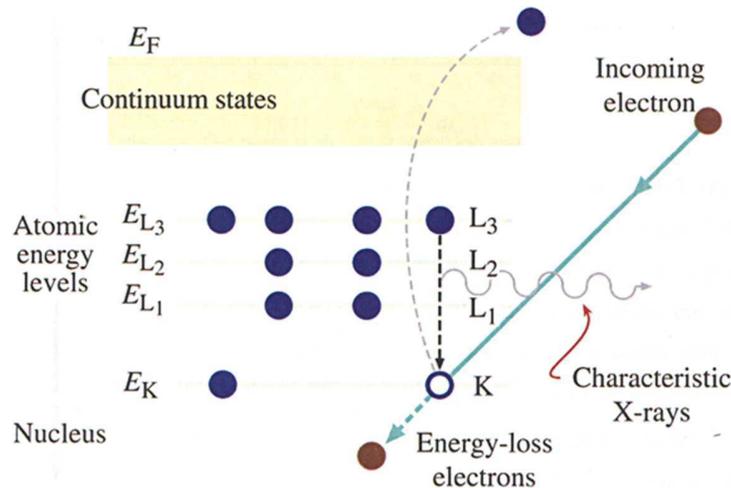


Figure II-7 : Principe d'ionisation d'un électron de cœur du niveau K.¹⁸⁷

Le spectre EELS est recueilli par un spectromètre de pertes d'énergie. Un prisme magnétique (le plus souvent un prisme à 90) permet de disperser en énergie les électrons en fonction de la perte après traversée de l'échantillon. La qualité du spectromètre dépendra de son pouvoir de dispersion, sa stabilité électronique et mécanique ainsi que de sa chaîne d'acquisition (caméra CCD). Cet élément positionné au-dessous du TEM est optiquement couplé à la colonne. Nous avons utilisé des spectromètres de type Gatan Image Filter (GIF) installés sur les microscopes FEI-Titan et FEI-OSIRIS. Deux modes d'acquisition ont été utilisés et diffèrent par le mode d'illumination de la colonne TEM : mode image ou sonde :

- **Mode sonde (STEM/EELS)**

Une sonde électronique de petite dimension (0,1 à 1 nm) est balayée sur l'échantillon. Le faisceau transmis rentre dans le spectromètre et pour chaque point/pixel un spectre est donc acquis.

- **Mode image (EFTEM)**

C'est le principe de l'imagerie filtrée. Le microscope travaille en mode image. L'introduction d'une fente de sélection d'énergie dans le plan de dispersion des électrons, permet de sélectionner des électrons compris dans une bande d'énergie donnée. Une image est ensuite reformée avec seulement ces électrons fournissant ainsi une image dite filtrée en énergie (Figure II-8). La bande d'énergie est choisie pour être caractéristique d'un élément (ou d'une phase).

Ces deux techniques permettent d'acquérir des séries de spectres qui devront être ensuite traitées et analysées selon des méthodes bien définies pour extraire les bonnes informations : déconvolution, extraction du fond continu, quantification ; comme nous le verrons par la suite.

2.2. Acquisition de séries EFTEM

2.2.1. Principe

Dans le mode EFTEM (Microscopie Electronique à Transmission Filtrée en Energie), les images filtrées en énergie sont formées par les électrons sélectionnés par une fenêtre conservant une gamme énergétique définie par l'utilisateur. L'image corrigée est alors projetée sur une caméra CCD, c'est le système GIF développé par la société Gatan, comme le montre la Figure II-8.

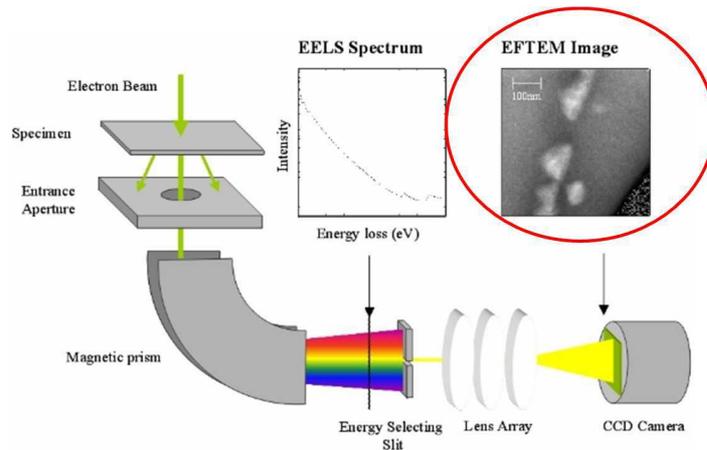


Figure II-8 : Schéma du principe de fonctionnement du mode EFTEM : une fente a été introduite dans le plan de dispersion en énergie, une image est reformée par un système optique sur la CCD avec uniquement les électrons sélectionnés par la fente.

Une image filtrée seule n'a pas forcément beaucoup d'intérêt car elle porte une information réduite du spectre de perte d'énergie. Il est donc maintenant usuel d'acquérir des séries d'images filtrées afin de reconstruire une plus large partie du spectre localisée, par exemple sur un seuil caractéristique à analyser ou la zone de faible perte (Figure II-9). Communément, ces images sont « rangées » dans un cube des données $(X, Y, \Delta E)$ où (X, Y) représentent les coordonnées spatiales et ΔE les pertes d'énergies.

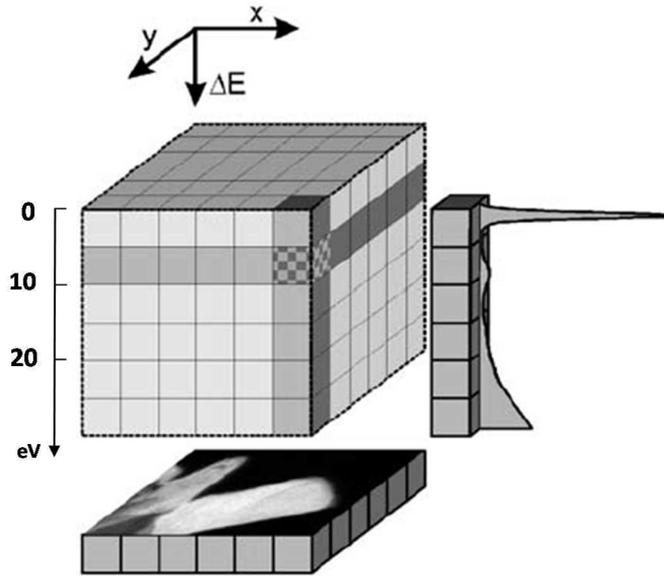


Figure II-9 : Schéma d'un data cube de données $(X, Y, \Delta E)$ où (X, Y) représentent les coordonnées spatiales et ΔE les pertes d'énergies. L'axe avec les valeurs numériques des pertes d'énergie a été rajouté au schéma à la référence ¹⁸⁸ pour plus de clarté.

2.2.2. Dispositif expérimental et conditions expérimentales

L'acquisition des spectres s'effectue grâce un spectromètre de perte d'énergie : GIF Tridiem (sur le Titan) ou GiF Quantum (sur l'Osiris) commercialisés par la société Gatan et correspondant à deux générations de spectromètre, le principe étant le même. Ces GIF sont équipés d'une caméra 2k (2048 x 2048 pixels) et permettent d'atteindre des dispersions d'énergie allant de 0,05 à 2 eV par canal. Nos acquisitions ont été essentiellement réalisées dans le domaine énergétique des pertes faibles (0 eV – 40 eV) afin de minimiser la durée de l'acquisition et d'obtenir un bon signal sur bruit en profitant de l'intensité importante de ce type de signal.

Dans le cas de l'imagerie filtrée les conditions d'acquisitions utilisées ont été les suivantes :

- Tension d'accélération des électrons à 200 kV.
- Diaphragme C2 de 150 μm .
- Diaphragme objectif de 70 μm .
- Diaphragme d'ouverture du spectromètre de 9 mm.
- $\beta \approx 20$ mrad
- Fente de 1 eV à 3eV.
- Pas de 1 eV.
- Durée d'acquisition de 1 à 5 secondes.
- Grandissement : x13500-21000.

2.3. STEM-EELS

2.3.1. STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

2.3.1.1. Principe du STEM

En mode STEM, la sonde électronique n'est plus parallèle mais focalisée sur l'échantillon. La résolution spatiale est alors directement liée à la taille de la sonde. Un système de déflectrices permet de balayer cette sonde sur une zone définie de l'échantillon et d'acquérir en chaque point simultanément, un ou plusieurs signaux intégrés sur un détecteur. Ainsi une image pixel par pixel est formée. Historiquement, les premiers détecteurs se limitaient à un détecteur image champ clair placé dans l'axe optique. Depuis, d'autres types de détecteurs de géométrie annulaire peuvent être placés à différentes position de la colonne permettant d'enregistrer des images en mode champ noir annulaire. La position et la taille du disque interne de ces détecteurs détermine la gamme d'angle de collection des électrons diffusés : on parle alors de champ noir « moyen ou grand angle » (HAADF : High Angle Annular Dark Field).

2.3.1.2. Les détecteurs utilisés

- **Le détecteur Bright Field : champ clair**

La position de ce détecteur dans la colonne permet de former une image possédant les mêmes caractéristiques qu'une image en mode champ clair. Ce détecteur est placé sur l'axe optique dans le plan image de la lentille objective.

- **Le détecteur Dark Field : champ sombre**

Ce détecteur a la forme d'un anneau centré sur l'axe optique (de diamètre intérieur entre 2 et 4 mm). Il permet de former une image à partir des électrons diffusés à plus ou moins grand angle en excluant le faisceau transmis. La position et la taille du disque interne d'un détecteur annulaire détermine la gamme d'angle de collection des électrons diffusés : on parle alors de champ noir (Annular Dark Field).

- **Le détecteur High Angle Annular Dark Field (HAADF)**

Les électrons collectés par ce détecteur annulaire correspondent aux électrons diffusés à très grand angle à comparer avec la détection DF, typiquement à plus de 50 mrad. Le contraste de l'image résulte alors essentiellement de la diffusion élastique due à l'interaction des électrons avec le noyau des atomes et porte une signature chimique de l'échantillon. En assimilant la diffusion élastique à une diffusion de type Rutherford, on peut montrer que l'intensité du signal recueilli par le détecteur HAADF (I_{HAADF}) est proportionnelle au numéro atomique des atomes (Z) qui ont interagi avec le faisceau suivant la relation $I_{HAADF} = Z^{1.7}$. Le contraste HAADF permet donc de créer des images avec un fort contraste chimique. Un grand avantage de ce type d'imagerie est que les effets de diffraction sont faibles surtout avec un bon choix des angles de collection. Ainsi les variations de contraste peuvent être interprétées avec moins d'ambiguïté que dans un mode d'imagerie TEM classique.

Le schéma de la Figure I-11 résume les trois gammes de collection des électrons diffusés

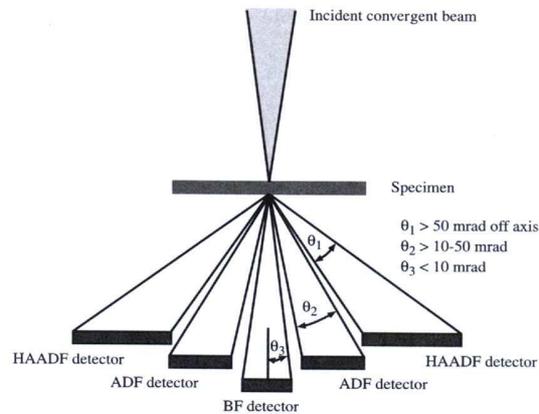


Figure II-10 : Schéma des différents détecteurs utilisés en mode STEM.

2.3.2. EELS couplé au mode STEM : Principe

Dans le mode spectroscopie des GIF, l'intégralité des électrons entrant dans le spectromètre est dispersée en énergie par le prisme magnétique. Dans le plan résultant de dispersion en énergie du GIF, un spectre sera obtenu et projeté ensuite sur le détecteur (caméra CCD). Ainsi en mode STEM, pour chaque position de la sonde, le faisceau transmis est analysé et le spectre total de perte d'énergie des électrons est obtenu. Le choix du diaphragme d'entrée du spectromètre et de la longueur de caméra permet de fixer l'angle de collection des électrons qui rentrent dans le spectromètre.

Il est à noter que des corrections sont nécessaires en modes EFTEM et STEM EELS pour acquérir les spectres ou images filtrées sur la CCD.

La première correction permet de supprimer le bruit électronique de lecture de la caméra, il s'agit du bruit noir (courant noir) qui sera soustrait du signal brut. La seconde correction est la normalisation de réponse de chaque pixel de la CCD, c'est l'image de gain qui sera appliquée à chaque image brute. Avec ces traitements, on obtient une image ou un spectre corrigé en gain « Gain Normalised ».

La Figure II-11 illustre le principe du couplage STEM-EELS où la sonde électronique est focalisée et chaque « pointé » de l'image correspond à une acquisition d'un spectre formant au final un data cube de données (X,Y, ΔE).

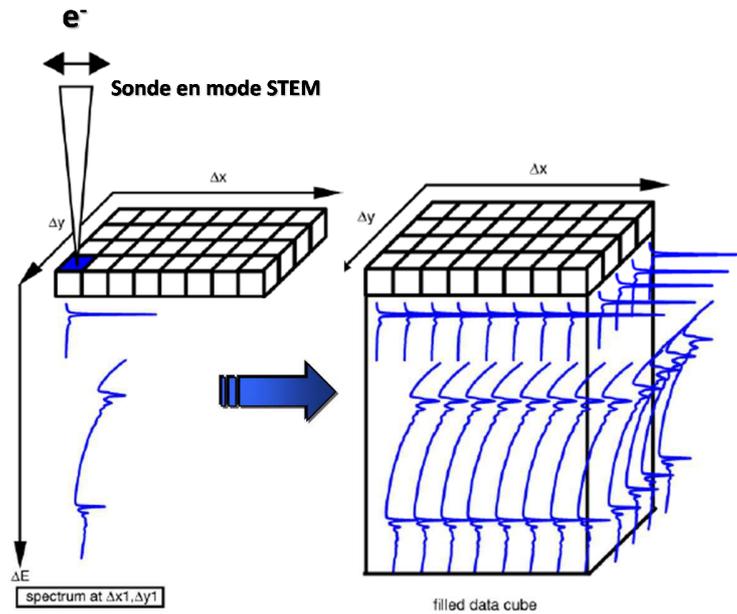


Figure II-11 : Schéma d'un data cube ($X, Y, \Delta E$) où (X, Y) représentent les coordonnées spatiales et ΔE les pertes d'énergie. Le schéma de gauche illustre la première composante du data cube. Ce data cube montre une meilleure résolution spectrale comparé au data cube en mode EFTEM.

2.3.3. Conditions expérimentales

L'ensemble des acquisitions ont été faites sur le Tecnai Osiris entre 80 keV et 200 keV pour la tension d'accélération des électrons. Une partie dédiée à l'influence de la tension sur l'endommagement par irradiation sur le silicium lithié est présentée dans le chapitre 3. Le couplage STEM/EELS a été utilisé pour analyser le matériau silicium lithié. Ce matériau très sensible sous le faisceau électronique a été observé dans les conditions quasi minimales d'illumination (limite de mesure du courant sur l'écran) et avec des acquisitions de spectres très rapides :

- Tension d'accélération des électrons à 80 keV à 200 keV.
- Diaphragme C2 de 50 μm .
- Courant de sonde : 50 pA - parfois non mesurable car trop faible.
- Taille de sonde 1 nm à 200 keV et < 1 nm à 80 keV.
- Diaphragme d'ouverture du spectromètre de 2 mm.
- Dispersion 0,1 eV par canal.
- Durée d'acquisition de **3 à 5 millisecondes par point**.

Le but étant d'exposer le moins possible les particules de silicium lithiées, les conditions d'images ou de prévisualisation avant acquisition d'un spectre sont :

- Grandissement : x8000-13500, pour évaluer grossièrement la qualité de l'acquisition : taille de particule, agglomérats, superposition, particules dans le vide...
- Balayage : vitesse maximale : 1 μ s par pixels.
- Résolution de l'image : 512 x 512 pixels.

2.4. Comparaison EFTEM vs STEM EELS pour l'étude des matériaux pour batterie et réflexion sur la dégradation des matériaux sous le faisceau électronique

Les techniques EFTEM et STEM/EELS sont spécifiquement utilisées en fonction des matériaux analysés et des mesures attendues. Il ne faut pas oublier que les matériaux pour batterie Li-ion sont sensibles au faisceau d'électrons ce qui nous impose des protocoles expérimentaux très rigoureux pour limiter l'irradiation. La plupart des acquisitions ont été réalisées dans le domaine énergétique des pertes faibles (0 eV – 30 eV, pour l'EFTEM et avec une dispersion de 0,1 eV pour le STEM), plus précisément sur les plasmons, afin de minimiser la durée de l'acquisition tout en gardant un bon signal sur bruit. Comme nous le verrons par la suite, les plasmons portent une grande richesse d'information sur le matériau analysé et nous l'utiliserons spécifiquement pour déterminer des phases chimiques.

Chacune de nos analyses (statistique, résolution spectrale ou spatiale) diffère en fonction du type de matériau afin d'optimiser les conditions expérimentales d'acquisition et obtenir l'information la plus pertinente tout en évitant la dégradation. Certaines tendances de choix peuvent être dégagées:

- **EFTEM :**

Cette technique est très performante pour l'obtention de cartographies chimiques élémentaires en travaillant sur les seuils d'ionisation. Néanmoins, en positionnant la fenêtre énergétique dans le domaine des pertes faibles (pic de plasmon) il est possible d'avoir accès à des informations sur la phase chimique et ainsi obtenir des cartographies de phases. Bénéficiant d'une bonne résolution spatiale cette technique peut s'avérer particulièrement utile pour examiner des structures cœur-coquille dans des matériaux nanostructurés. De plus, elle permet d'obtenir une statistique supérieure à la technique STEM/EELS car elle permet de travailler sur des champs de vue larges.

- **STEM/EELS**

La force de la technique STEM/EELS réside dans sa résolution spectrale et la rapidité de l'acquisition (par point). En effet, le temps d'acquisition pour chaque spectre est de l'ordre de la milliseconde et l'acquisition en série des spectres point par point limite la dose électronique locale. En mode EFTEM toute la zone est illuminée lors des acquisitions de série d'images filtrées. Ceci a des conséquences non négligeables sur la dispersion thermique ainsi que la dispersion des charges et nous pensons que le mode

EFTEM endommage plus les matériaux sensibles. Le mode STEM/EELS sera donc privilégié pour les matériaux très sensibles comme le Li_xSi .

3. Transfert contrôlé : à l'abri de l'air

3.1. Le porte-objet TEM sous atmosphère contrôlée

Les analyses portant sur le silicium lithié impliquent une attention expérimentale particulière car le matériau réagit au moindre contact de l'air et de l'humidité. Afin d'éviter ce contact, l'utilisation d'un porte objet spécifique de transfert sous vide (Gatan 648) a été utilisé entre la préparation des échantillons en boîte à gants et la colonne TEM. Lors du cycle de pompage dans le microscope (durée : 3 min), le porte objet est ouvert 30 secondes avant la fin du cycle, considérant que le vide est déjà suffisamment bon pour ne pas interagir avec l'échantillon.

3.2. Principe de la Tomographie 3D FIB-SEM

La tomographie FIB consiste en une succession d'étapes d'ablation physique d'un matériau par faisceau d'ion focalisé corrélé à la superposition d'images prises au microscope électronique à balayage (SEM) après chaque ablation comme l'illustre le schéma de la Figure II-12. Il s'agit de la méthode « slice and view » utilisée dans la suite de ce manuscrit. Cette technique permet de reconstruire des volumes dont la résolution est fonction des capacités des instruments. La résolution spatiale du volume reconstruit est en générale fonction de la résolution des images électroniques et peut atteindre quelques nanomètres.

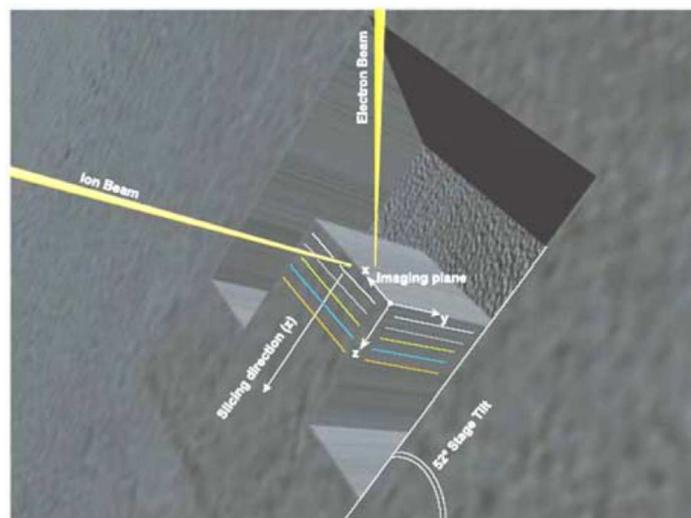


Figure II-12 : Schéma du principe de la tomographie 3D FIB-SEM.

3.3. Le SAS de transfert pour SEM et FIB

Pour les mêmes raisons, la caractérisation de ces matériaux par des techniques tels que la microscopie électronique à balayage ou le Dual Beam FIB/SEM a nécessité le développement d'un sas de transfert sous atmosphère contrôlée. Cette capsule de transfert a été conçue par Alexandre Montani travaillant au sein de notre équipe.

Basée sur le principe de pression différentielle, ce système permet de préparer les échantillons sous atmosphère inerte (boîte à gants), de les placer dans la capsule, de les isoler hermétiquement sous vide avant de les transporter en dehors du sas. Le vide se fait dans le sas d'introduction de la boîte à gants grâce à une vanne clapet. La capsule une fois introduit dans un équipement fonctionnant sous vide secondaire tel que le sas d'introduction du SEM ou du FIB, s'ouvre automatiquement car la pression résiduelle du SAS est inférieure à celle régnant dans la capsule : Figure II-13 et la Figure II-14. L'ouverture de la capsule a été étudiée pour être compatible avec les données techniques des équipements comme la taille du SAS d'introduction, le passage vers la chambre d'analyse, la pièce polaire, et les différents détecteurs utilisés dans le FIB/SEM.

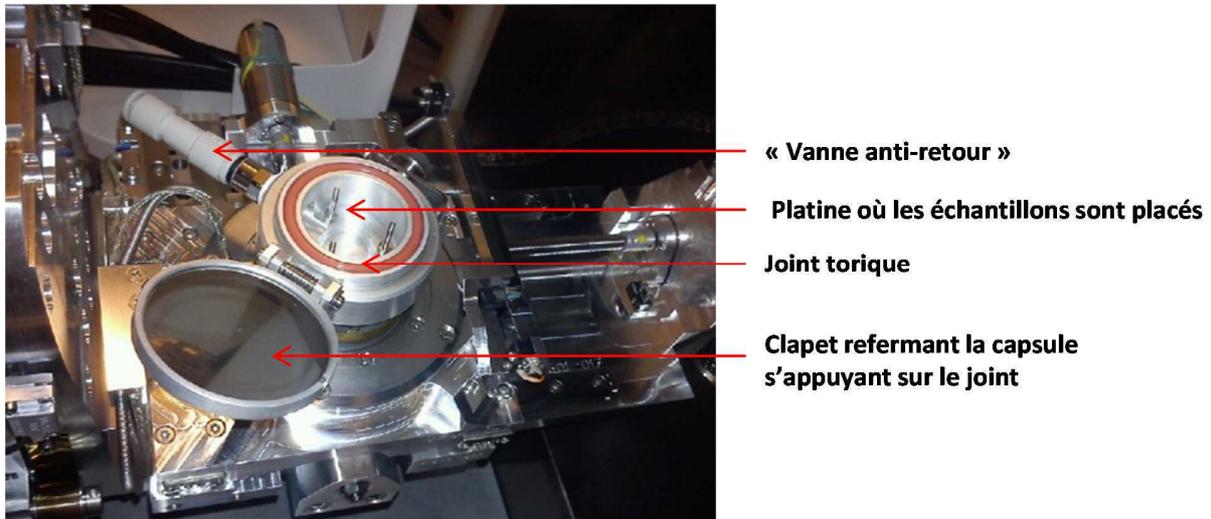


Figure II-13 : Capsule de transfert ouverte sur la platine FIB/SEM.

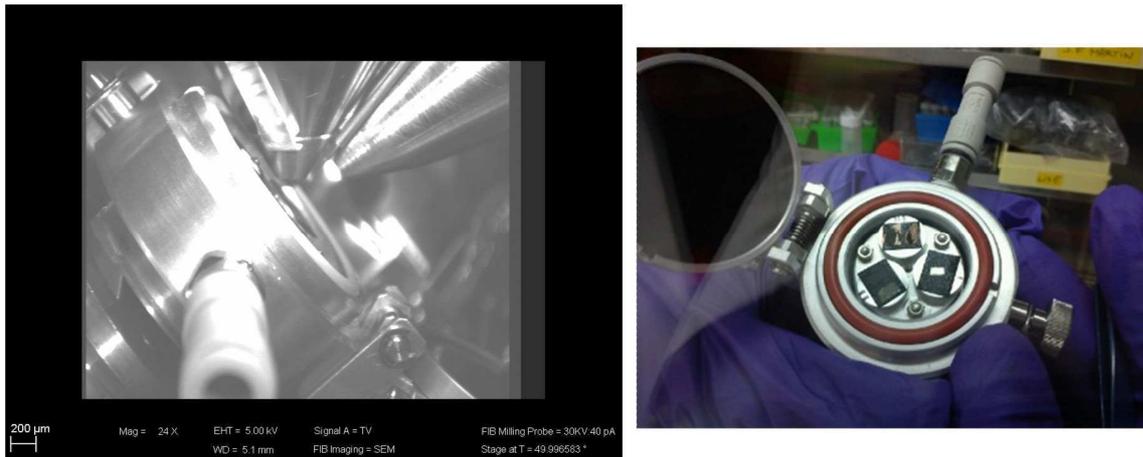


Figure II-14 : (à gauche) Capsule en position eucentrique dans un FIB/SEM, (à droite) échantillons placés en boîte à gants

L'étanchéité de la capsule a été testée avec un ruban de lithium. La Figure II-15 montre que le transfert sous atmosphère contrôlée (argon) a été réussi ($t=0$ min) puisque la surface du ruban est plane. Ensuite deux mises à l'air successives ont été réalisées afin de voir l'effet surfacique de l'air sur le lithium. Au bout d'une 1 minute d'exposition le lithium a déjà réagi.

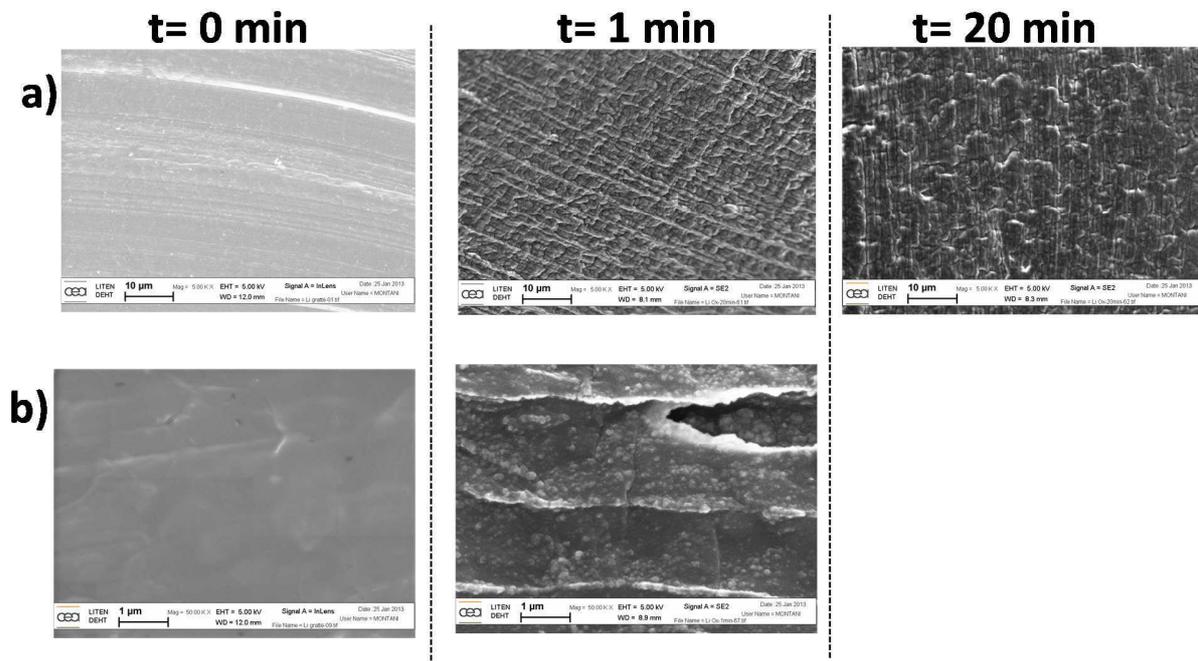


Figure II-15 : Images SEM d'un film de lithium métallique à différents grossissements transféré grâce à la capsule et exposé différemment successivement à deux mises à l'air (1 min puis 20 min d'exposition). a) grossissement de 5 KX et b) 50 KX.

4. Mise en forme des électrodes et fabrication d'accumulateurs

L'élaboration des accumulateurs lithium passe par plusieurs étapes comprenant généralement:

- Formulation d'une encre qui est une suspension du matériau actif et des additifs dans un milieu dispersant.
- Enduction de cette encre sur le collecteur de courant.
- Montage de l'accumulateur dans une boîte à gants sous argon.

Pour la majorité des enductions que nous avons effectuées, la formulation sera donnée dans les chapitres concernant le silicium et le LiFePO_4 . Les encres sont constituées d'un mélange de matériau actif, d'un additif conducteur (Super P : carbone sous forme de nanoparticules) pour assurer la conductivité électronique et d'un liant assurant la tenue mécanique de l'électrode. Cette suspension est ensuite enduite à $100\ \mu\text{m}$ sur une feuille d'aluminium ou de cuivre pour respectivement le LiFePO_4 ou le silicium à l'aide d'une table d'enduction comme le montre la Figure II-16. L'enduction ainsi obtenue est mise à l'étuve pendant une nuit (12h) à 55°C . Après séchage, des électrodes de 14 mm de diamètre sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce. Une fois pesées, elles sont séchées sous vide pendant 48h à 80°C .



Figure II-16 : Photos d'enduction d'une formulation d'électrode sur une table d'enduction

Les électrodes sont ensuite rentrées en boîte à gants et le montage de l'accumulateur s'effectue suivant le principe de la Figure II-17 : une électrode positive (« cathode ») est déposée dans un grand capot en inox (« cell body »), puis elle est recouverte par d'un premier séparateur microporeux en polypropylène (Celgard[®]) suivi d'un deuxième en polypropylène (Viledon[®]) imbibé d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est un sel de lithium (LiPF_6 , 1 M) dissout dans un mélange de solvants organiques PC / EC / DMC (Carbonate de Propylène / Carbonate d'Éthylène / Carbonate de Diéthylène) dans les proportions volumiques 1:1:3 dans le cas du LiFePO_4 et d'un mélange EC / DEC : 1 :1 en volume avec le même sel de lithium pour le cas du silicium. L'électrode négative qui est une pastille de lithium métallique écrasée sur un collecteur en inox est déposée sur l'empilement. Enfin un ressort est ajouté assurant la pression de tous les éléments au sein de l'accumulateur. Un joint assure l'étanchéité. L'ensemble est serti à l'aide d'une presse adaptée.

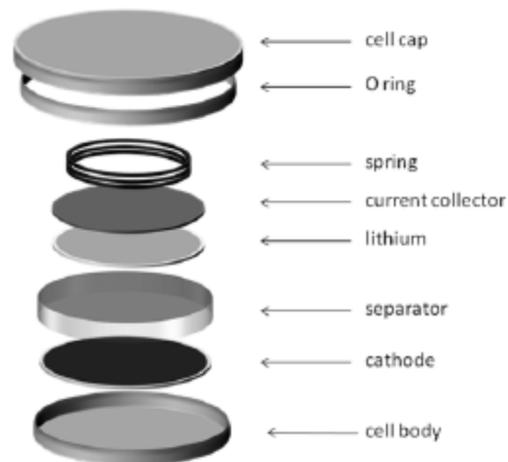


Figure II-17 : Schéma de montage d'une cellule électrochimique de type « pile bouton »

5. Préparation de lames par coupe par ultramicrotomie

La technique EFSD et la microscopie électronique en transmission nécessitent des échantillons fins et d'épaisseur contrôlée. Ainsi les électrodes cyclées et stoppées lors de la (dé)charge ont été découpées par ultramicrotomie pour obtenir des tranches d'électrodes d'épaisseur contrôlée. Préalablement, une fois l'accumulateur relaxé, pendant 12 h, l'électrode est extraite et rincée trois fois dans de la DMC puis séchée. Elle est ensuite enrobée dans une résine de polyacrylate sous vide qui est nécessaire pour effectuer la coupe par ultramicrotomie. L'ultramicrotome utilise un couteau diamant pour découper les « copeaux » suffisamment fins. Ces copeaux tombent dans un liquide et sont ensuite récupérés sur une grille TEM en cuivre Figure II-18.

Ces « lames minces », mot usuellement utilisé pour décrire ces coupes faites par ultramicrotomie, doivent être très fines, planes afin de ne pas présenter de superposition de particules et limiter les effets d'ombrages en EFSD. Elles ont été préparées par Denis Venet, technicien du laboratoire. Un schéma, Figure II-18, résume le principe de la technique. Cette technique permet de contrôler la localisation de la zone analysée et de conserver les particules dans leur environnement d'électrode. Cette préparation d'échantillon permet une étude locale des particules en distinguant celles proches de la surface ou du collecteur de courant. Ce mode de préparation purement mécanique évite toute interaction ou irradiation d'ions et s'affranchit des différences de vitesse d'abrasion entre les différents matériaux de l'électrode.¹⁸⁹ En revanche il impose une exposition à l'air et à l'eau.

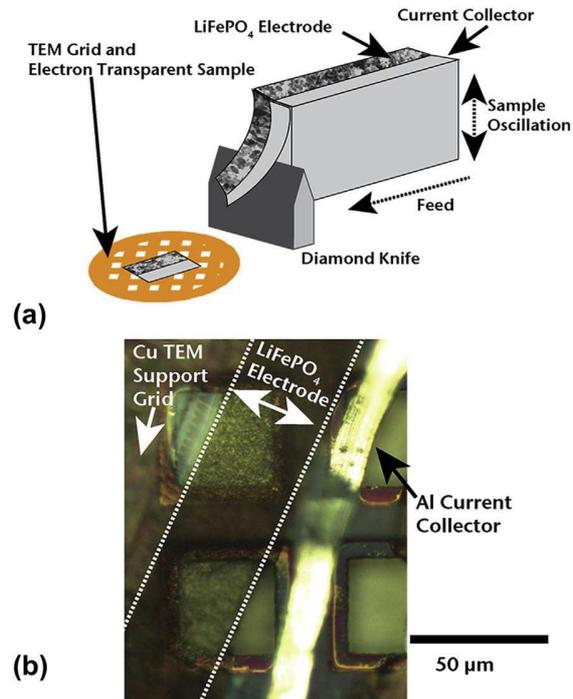


Figure II-18 : a) Schéma montrant le principe d'une coupe réalisée par ultramicrotomie afin d'obtenir des coupes transversales d'électrodes de LiFePO₄. Les coupes sont assez fines pour permettre aux électrons de les traverser en microscopie électronique conventionnel (SEM et TEM). b) image optique du dépôt d'une coupe sur une grille de TEM en cuivre, le collecteur a été délaminé lors de la coupe. Les zones d'intérêts sont entre les barreaux de cuivre. Cette figure est extraite de la référence [190].

Chapitre III/ Etude du Silicium

Ce chapitre présente l'étude de la lithiation du silicium par STEM/EELS. Du fait de la très forte réactivité de ce système sous le faisceau d'électrons, ce travail a nécessité la mise en place de protocoles expérimentaux rigoureux pour obtenir des cartographies des différentes phases présentes à une échelle nanométrique. Dans cette optique, une série d'essais a été réalisée afin d'optimiser les conditions expérimentales et acquérir des spectres EELS de référence en minimisant au maximum les effets d'irradiation. Ainsi, afin de contrôler parfaitement la dégradation importante du matériau sous le faisceau d'électrons, une étude préalable de la dégradation a été entreprise.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les études de la première lithiation du silicium nanométrique et micrométrique par STEM/EELS et par Focus Ion Beam seront présentées.

1. Mise en place du protocole expérimental pour la cartographie de phases des alliages Li_xSi à l'échelle nanométrique par STEM/EELS

Cette première partie présente les études du suivi de la dégradation des alliages de poudre de silicium lithiée sensible à l'air et au faisceau d'électrons. Le protocole expérimental qui en a découlé pour l'obtention de cartographies de phases Li_xSi est détaillé.

1.1. Les différents essais

1.1.1. TEM

Les premières observations sur le matériau lithié ont été réalisées sur un microscope Jeol 2000 FX fonctionnant à une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Cependant les conditions d'illumination (canon électronique LaB_6) se sont révélées trop intenses et les particules explosaient sous le faisceau d'électrons.

1.1.2. EFTEM

La Figure III-1 présente les premiers essais obtenus en mode EFTEM sur des poudres de silicium nanométriques lithiées à 70 % de la capacité théorique (électrode stoppée à 2500 mAh/g). Il est très rapidement apparu que dans ce mode, les effets d'irradiation sont très rapides sur un alliage lithié. La Figure III-1 présente une série d'acquisitions d'un data cube EFTEM (200 kV, 30 A/m² de densité de courant mesuré sur l'écran du microscope, temps d'acquisition 1s, fente de 3 eV, pas de 1 eV). Les premières images filtrées de cette série (a, b, c) acquises proches du ZL pic montrent une particule lithiée en train d'exploser durant l'acquisition du data-cube. Cette série donne quelques indications de la tenue sous le faisceau de la particule en fonction du temps d'exposition. La présence du lithium est ensuite confirmée sur les deux images filtrées (d et e) centrées aux énergies 7 et 8 eV¹⁹¹ (pic caractéristique du Li). Cette série montre clairement que sous le faisceau la particule se réduit et libère du lithium métallique pur. L'image filtrée (f) à l'énergie 16 eV (plasmon caractéristique du Si)^{192,193} montre que la particule centrale possède un cœur de silicium pur.

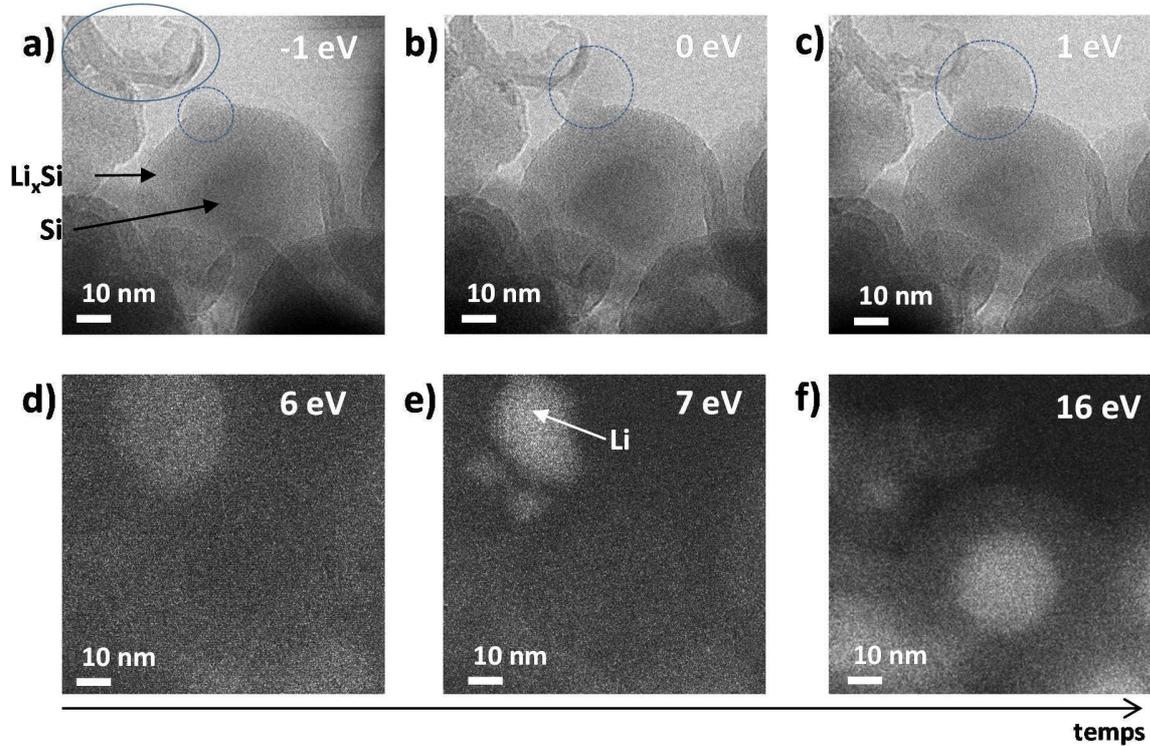


Figure III-1 : Série d'images EFTEM extraites d'un data-cube sur une particule de silicium nanométrique dans les conditions opératoires suivantes : 200 kV, 30 A/m² suivant l'écran, $t_{acq}=1$ s, fente de 3eV, pas de 1 eV. a)-c) Premières images EFTEM de la série au voisinage du pic élastique. Les cercles bleus mettent en valeur une particule lithiée de silicium qui explose sous le faisceau d'électron lors de l'acquisition. d-e) Images filtrées sur le seuil du lithium prouvant que du lithium pur est sorti de la particule. f) Image filtrée sur les pertes faibles du silicium (fente centrée à 16 eV). Un mécanisme de lithiation de type « cœur-coquille » est mis en évidence. L'axe montre que les acquisitions d'images filtrées se sont faites chronologiquement de a) - f) 17 s se sont écoulées entre ces deux extrêmes images.

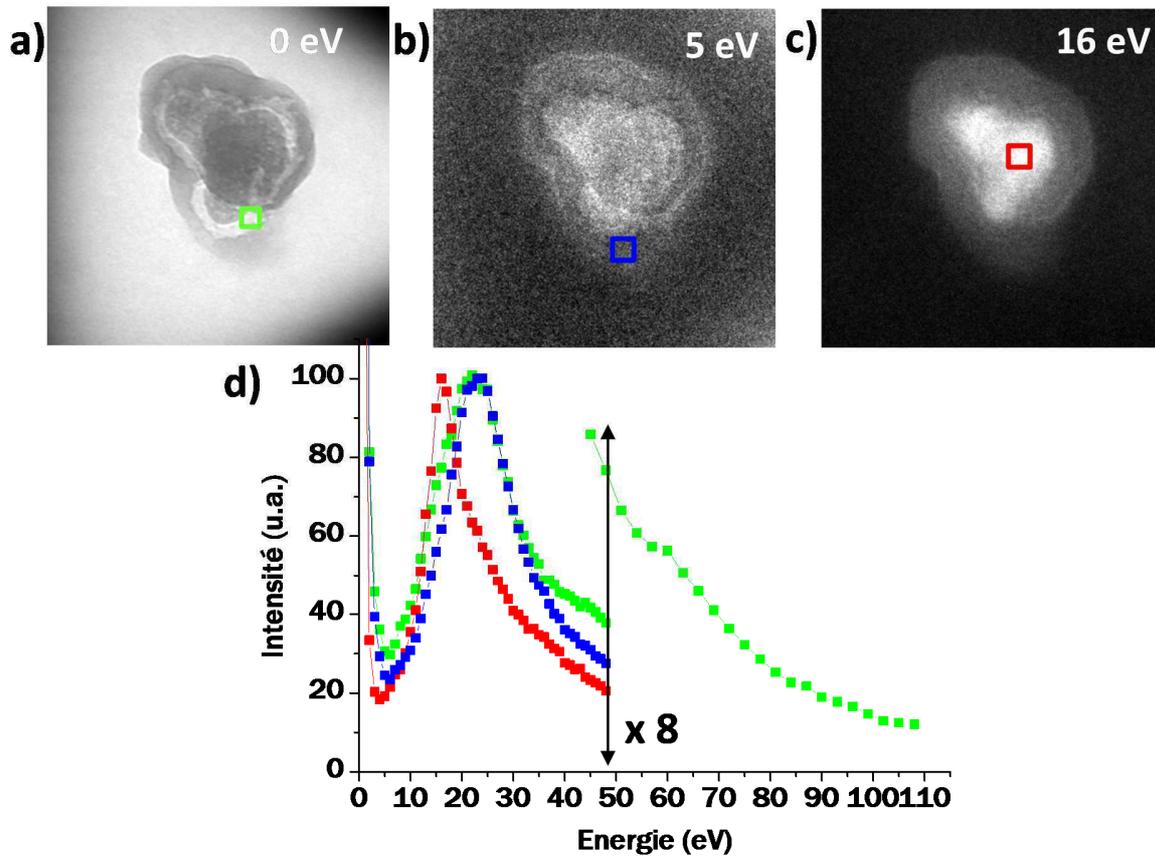


Figure III-2 : Série d'images filtrées en énergie extraites d'un data-cube sur des particules de silicium nanométriques agglomérées lithiées à 70 % dans les conditions opératoires suivantes 200 kV, 20 A/m², t_{acq}=1 s, fente de 3 eV, pas de 1 eV. a) Image EFTEM sur le zero-loss. b) L'image filtrée à 5 eV révèle un halo blanc à l'extrême surface des particules correspondant au liant polymérique. d) Spectres EELS de pertes faibles correspondants aux carrés de couleur sur les zones concernées. La coquille lithiée ne présente pas de plasmon caractéristique de l'alliage Li_xSi.¹³⁰ Un très faible seuil de Li-K est visible, cependant il ne correspond pas à un alliage Li_xSi d'après le pic des pertes faibles mais à un produit issu de l'interaction faisceau/matière.

D'autres acquisitions typiques comme le présente la Figure III-2 montrent une absence d'alliage de Li_xSi. Une très faible quantité de lithium est détectée grâce au pic à 55 eV du seuil Li-K. Ce signal pourrait être attribué à un produit issu de la dégradation de l'alliage par les électrons du faisceau incident. Où est donc passé le lithium et plus particulièrement qu'est devenu l'alliage Li_xSi sous le faisceau d'électrons ?

Plusieurs observations ont été faites en faisant varier les conditions expérimentales pour tenter de diminuer les effets d'irradiation sous le faisceau :

- des observations à plus faible tension d'accélération (80 kV) dans le but de diminuer l'interaction avec le matériau et limiter la perte en lithium. Ces conditions n'ont pas mis en évidence une diminution de l'effet d'irradiation.
- Afin d'endiguer le phénomène de « fuite » du lithium sous le faisceau des essais avec un porte-objet cryogénique ont été effectués. La grille TEM a été montée dans le porte objet cryogénique

qui lui-même a été scellé dans un sac plastique en polypropylène grâce à une thermoscelleuse le tout en boîte à gants. L'introduction du porte-objet dans le sas du microscope s'est faite sous flux inerte à l'aide d'une bouteille d'argon pour éviter toute contamination d'oxygène (lors du pompage dans le sas) avant introduction du porte-objet dans la colonne du microscope. Après introduction dans la colonne, l'échantillon est alors porté à basse température ($T=-120^{\circ}\text{C}$). La Figure III-3 présente une série d'images qui met en évidence la croissance d'une dendrite de lithium sous le faisceau d'électrons en quelques minutes. La signature chimique du lithium est révélée par l'image filtrée à 7 eV (fente de 3 eV). L'utilisation du porte-objet cryogénique ralentirait la cinétique d'expulsion du Li sous le faisceau mais ne permet pas de stopper l'effet de l'interaction des électrons sur l'alliage Li_xSi .

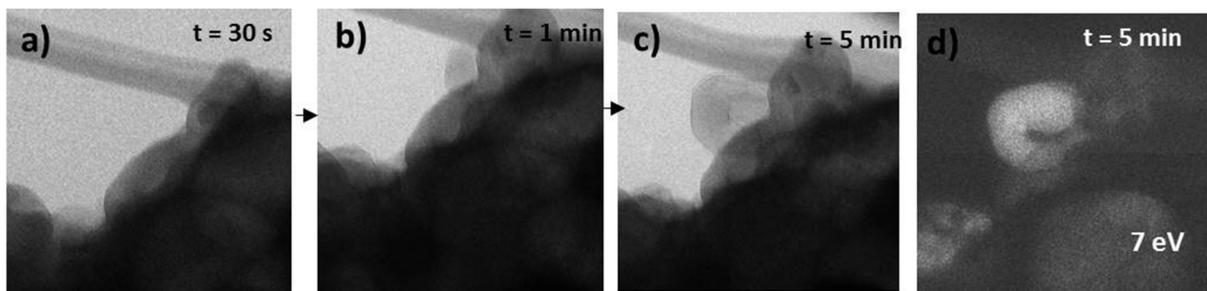


Figure III-3 : a-c) Succession d'images sur des particules lithiées en TEM. d) Une image filtrée centrée à 7 eV avec une fente de 3 eV montrant la croissance d'une dendrite de lithium lors d'un test avec un porte objet froid, $T = -120^{\circ}\text{C}$.

L'ensemble de ces observations faites permet de conclure qu'il est difficile de stopper ou même minimiser l'interaction du faisceau d'électrons en mode EFTEM. Ce mode d'imagerie n'est donc pas approprié pour l'étude des alliages Li-Si.

1.1.3. Le STEM EELS, Scanning Transmission Electron Microscopy couplé à l'Electron Energy Loss Spectroscopy, compréhension du mécanisme de dégradation de l'alliage Li_xSi sous le faisceau d'électrons

Nous avons alors opté pour une imagerie en mode sonde STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Une sonde de petite dimension (0,1 à 0,2 nm) et de faible courant ($< 60 \text{ pA}$) est balayée sur l'échantillon. Ceci permet de réduire la dose totale d'électrons reçue par l'échantillon par rapport au mode EFTEM (plusieurs nA). Couplé à la spectroscopie EELS, le STEM/EELS devient une technique permettant d'avoir une haute résolution spatiale couplée à une très bonne résolution spectrale en comparaison avec le mode EFTEM (cf. Chapitre 2/ Méthodes expérimentales). La dose totale en STEM/EELS peut être contrôlée en modifiant le temps de comptage (dwell time) pour chaque point

(pixel) et en modifiant le pas entre chaque pixel (au dépend de la résolution spatiale). Il est néanmoins nécessaire de minimiser le nombre de balayages sur la zone, avant et pendant l'acquisition.

Le mécanisme de dégradation de plusieurs alliages de référence a été étudié par STEM/EELS. La Figure III-4 présente en fonction du temps et sous forme de cartographies de phases, le mécanisme de dégradation d'une particule de Li_7Si_3 (alliage synthétisé par voie solide, cf. section 1.3.1) intervenant sous le faisceau d'électrons pour une tension d'accélération des électrons de 80 kV. (Le chapitre 2 explique la méthodologie de cartographies de phases.) Le faisceau d'électrons a été interrompu entre chaque cartographie. Pour chaque pixel, l'information chimique EELS dans la zone des pertes faibles de plasmon, est une signature caractéristique de la phase analysée. Ces signatures spectrales sont présentées Figure III-4b). Issus de la première mesure (scan), les spectres en bleu, en rouge et en vert sont les plasmons caractéristiques du carbone à 24 eV, du lithium métal à 7,5 eV et de l'alliage de silicium lithié à 13,8 eV respectivement. Ces spectres expérimentaux sont en bon accord avec ceux de la littérature et notamment ceux de Mauchamp et al.¹⁹¹ et Danet et al.¹³⁰ Dès le second balayage, la particule de Li_7Si_3 se décompose très rapidement et du Li métal apparaît sur le bord de la particule (en rouge). Ceci met en évidence une croissance de la phase lithium métal issue d'une perte de lithium de la phase Li_7Si_3 . Le déplacement en énergie du pic du plasmon, mesuré sur la particule, vers les plus hautes énergies (en vert foncé sur Figure III-4 d) met aussi en évidence un appauvrissement en Li de la phase Li_xSi . L'irradiation électronique a pour effet d'éjecter les atomes de lithium de la particule. La présence de lithium – observée par le seuil de la raie Li-K à 55 eV– est détectée sur la membrane de carbone après 5 mesures. Ce mécanisme de dégradation sous le faisceau d'électrons se scinde en trois étapes : la décomposition de Li_7Si_3 , la formation de lithium métal puis l'oxydation de ce lithium en Li_2O . Des résultats similaires ont également été observés en TEM par Wang et al.¹⁹⁴ sur du graphite lithié.

Notre étude montre la rapide dégradation des alliages de Li_xSi sous le faisceau d'électrons sous une tension d'accélération de 80 kV : après 5 mesures, soit 15 ms cumulées par pixel, la particule est entièrement délithiée comme le présente le spectre EELS en noir sur la figure b) correspondant au signal plasmon du silicium pur (16,5 eV).

Il est donc possible de suivre le déplacement du pic plasmon en fonction du temps, signe de l'appauvrissement en Li de la phase Li_xSi (Figure III-4 d).

D'autres études sur des matériaux contenant du Li subissent le même mécanisme de dégradation, comme l'oxyde de lithium se transformant en lithium métallique (Annexe A-8).

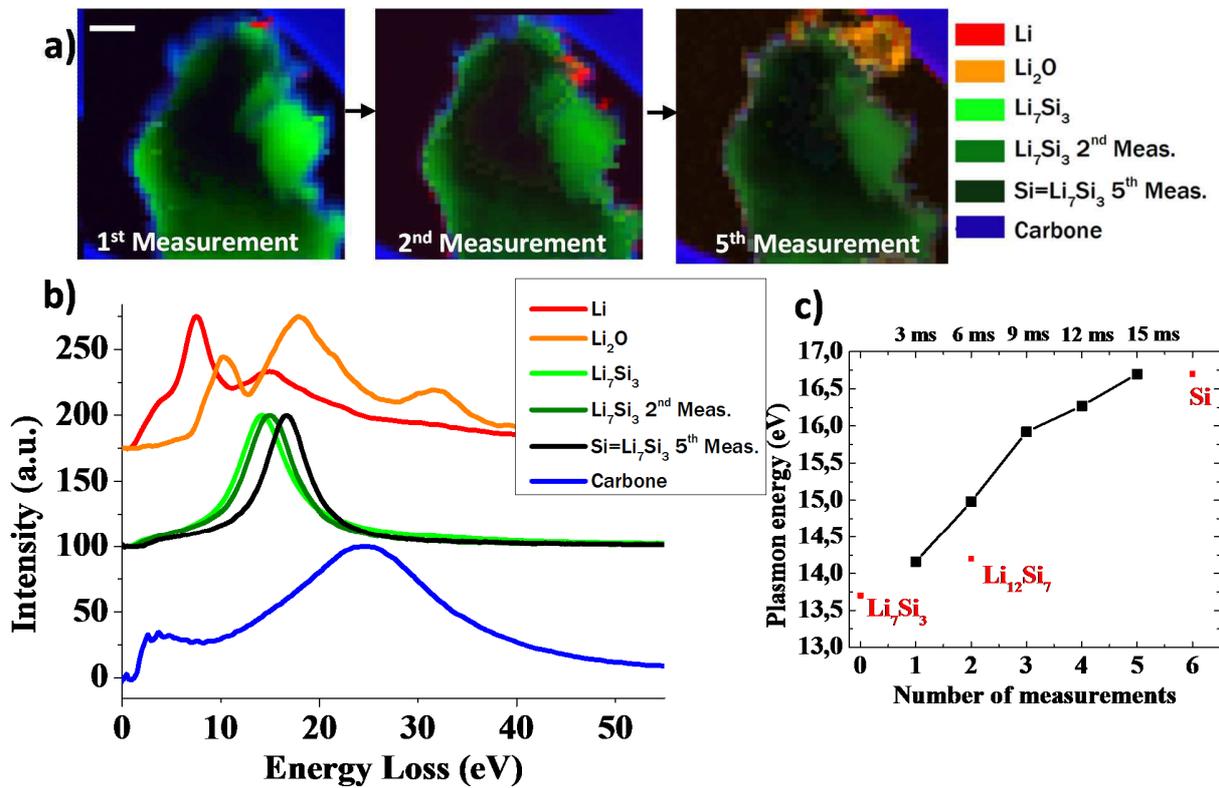


Figure III-4 : a) Mécanisme de dégradation d'une particule de Li_7Si_3 observé dans les conditions opératoires suivantes: 80 kV, courant de sonde 40 pA, temps d'acquisition par spectre par pixel est de 3 ms. b) Spectres de faibles pertes d'énergie typiques extraits des zones colorées sur les cartographies de phases a). c) Evolution de la position du pic du plasmon de la particule (zone centrale de la particule) en fonction du nombre de mesures. La bar d'échelle est de 200 nm. La partie centrale de la cartographie apparaît en noir car la particule est trop épaisse pour le faisceau d'électrons traverse l'échantillon.

1.2. Optimisation des contions expérimentales

1.2.1. Le temps d'acquisition

Les mesures présentées dans le paragraphe précédent montrent qu'il est primordial de réduire au maximum le temps d'irradiation de la particule par les électrons. Le paramètre clé est alors le temps passé sur chaque pixel pour la mesure du spectre. Il est alors nécessaire de trouver le bon compromis pour garder un bon signal sur bruit. Nous avons pu évaluer le dwell time optimum à $t = 3\text{-}5$ ms.

1.2.2. Le pas entre deux mesures

Nous avons aussi mis en évidence que le pas entre deux pixels correspondant à deux pointés de la sonde d'électrons ne peut pas être trop petit afin d'éviter les recouvrements de zones irradiées. Pour un pas

inférieur à 3 nm le signal du lithium n'est plus présent indiquant une trop forte perturbation entre les deux mesures trop proches.

1.2.3. La tension d'accélération des électrons

Analyser des matériaux contenant du lithium en TEM conventionnel est un réel défi de par la légèreté de cet élément. En majorité, les matériaux développés pour les électrodes de batteries Li-ion se dégradent rapidement via une réaction de radiolyse ou de pulvérisation, i.e. déplacement atomique. La radiolyse crée des radicaux libres qui réagissent très rapidement formant de nouveaux composés sous le faisceau d'électrons ionisant. Cette décomposition intervient surtout pour les matériaux se chargeant sous le flux d'électrons et notamment les matériaux organiques. Le déplacement atomique, quant à lui intervient plutôt dans les métaux ou dans les alliages.^{195,186} Ainsi l'effet de radiolyse peut être négligé dans nos alliages Li_xSi car les charges électroniques peuvent être rapidement évacuées. Ainsi, afin d'évaluer l'effet du déplacement atomique sous le faisceau nous avons calculé la section efficace de déplacement en fonction de l'énergie des électrons incidents E_0 en utilisant le modèle de Mott et Rutherford et les équations données les références [194] et [196]. L'énergie maximale qu'un électron avec une énergie cinétique donnée (dépendant de la tension d'accélération) peut transférer à un atome de la structure concernée est une composante de la section efficace. Les résultats sont montrés sur la Figure III-5. Pour l'aluminium pur, plus l'énergie des électrons incidents augmente, plus l'énergie transférée est importante, il n'y a pas de maximum local. Pour l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, en s'appuyant sur la structure proposée par Kubota,¹⁹⁷ la section efficace de déplacement atomique atteint un maximum de dégradation à 40 kV et diminue ensuite avec l'énergie des électrons incidents. Les valeurs du seuil de déplacement atomique minimale ont été choisies entre deux valeurs extrêmes par rapport aux références [194] et [196]. Ainsi pour le lithium métal et les alliages Li_xSi , contrairement aux idées préconçues l'interaction est moindre – et donc la dégradation – pour une tension d'accélération plus haute (de 80 kV à 300 kV, tension typiquement utilisée dans un TEM conventionnel). Wang et al.¹⁹⁴ ont montré que plus la haute tension était élevée moins il y avait de dégradation pour le graphite intercalé de lithium. Il apparaît donc qu'une augmentation de l'énergie des électrons est favorable à une diminution de l'interaction et donc de la dégradation. Notons que plusieurs études avancent le contraire et préconisent de travailler à basse tension.¹³⁰

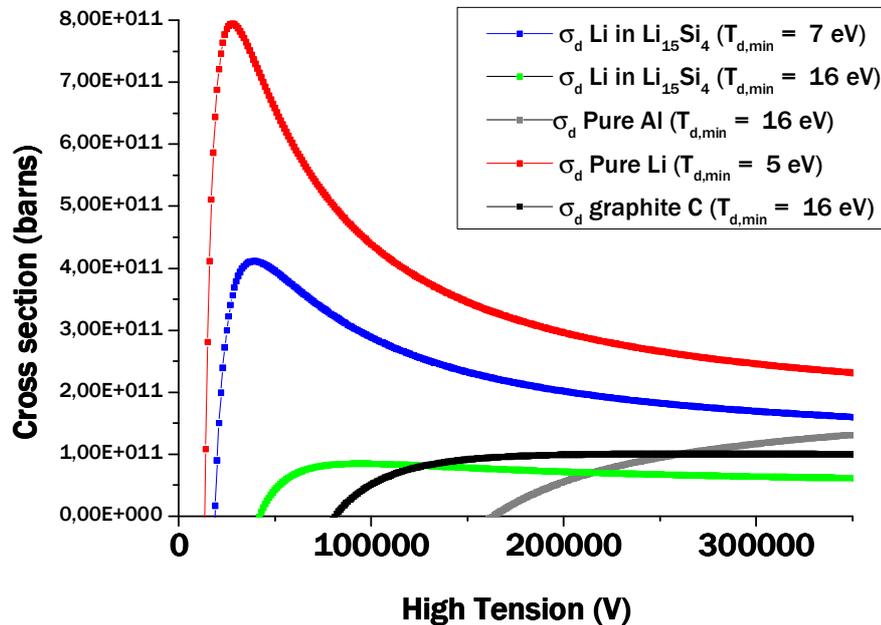


Figure III-5 : Section efficace de diffusion (σ_d) pour un déplacement des atomes de Li, Al, et C dans différentes phases : $Li_{15}Si_4$, Al_3Li , Li métal, et graphite en fonction de l'énergie des électrons incidents E_0 . Les valeurs du seuil de déplacement atomique minimale ($T_{d,min}$) pour aluminium, le lithium métal et le graphite sont tirées des références [194] et [196]. En général, travailler à basse tension dégrade le matériau mais pas avec les alliages Li_xSi .

Nous avons testé expérimentalement la dégradation d'alliage Li_xSi sous le faisceau en fonction du temps et de la tension d'accélération des électrons.

L'alliage Li_7Si_3 synthétisé par Etienne Radvanyi,¹²⁹ thésard du CEA-Liten, a servi de référence pour nos expériences menées sur le microscope FEI Osiris équipé d'un spectromètre Quantum Gatan. Trois particules ont été sélectionnées. Chacune d'elles a été analysée à deux tensions de 200 kV à 80 kV avec des conditions expérimentales similaires (densité de courant, taille de sonde, temps d'exposition) présentée dans le Tableau III-1. Ces trois particules ont une épaisseur relative t/λ différente, avec t et λ l'épaisseur et le libre parcours moyen inélastique d'un électron respectivement. La Figure 3-III-6 présente l'évolution de la position du pic plasmon en fonction du temps i.e. de la dose d'électrons, représentée par des points noirs ou rouges respectivement pour des tensions de 200 kV et 80 kV. Les trois courbes pour les trois particules présentent la même forme de profil : une augmentation de l'énergie plasmon en fonction du nombre de mesures indiquant une perte de lithium. Cependant pour une tension d'accélération plus faible (80 kV), la position du plasmon évolue plus rapidement vers les plus hautes énergies ce qui est en bon accord avec l'augmentation théorique de la section efficace avec la diminution de la tension d'accélération. Notons qu'aucune diminution significative de l'intensité du pic du plasmon n'a été décelée (rapport signal sur bruit) avec l'augmentation de la tension. La perte relative en lithium ne dépend pas

seulement de la dose en électrons mais aussi de l'épaisseur de la particule. Plus la particule serait épaisse moins elle serait sensible à la dégradation.

Tableau III-1

Accélération des électrons	200 kV	80 kV
Taille de la sonde	~0,8 nm (défocalisé)	~1 nm
Densité de courant	46 pA	45 pA
Longueur de caméra	34 mm	34mm
Energie de dispersion	0,1 eV/canal	0,1 eV/canal
Temps d'acquisition	3 ms	3 ms
Angle de convergence	7-9 mrad	4-6 mrad

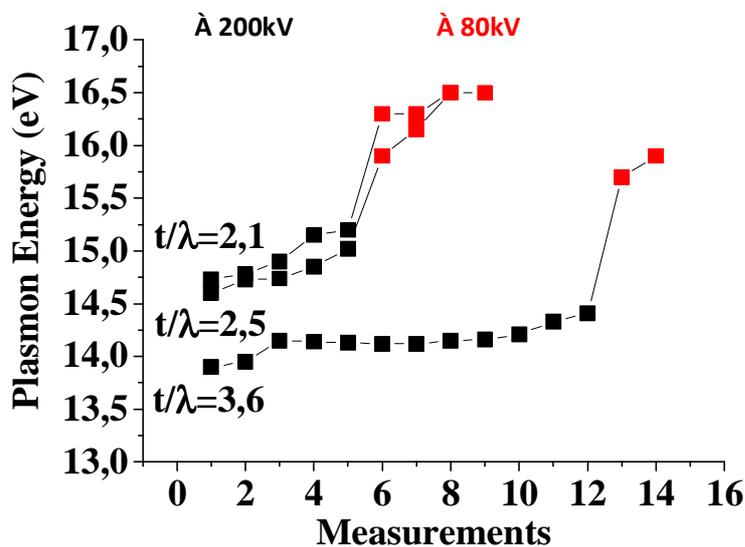


Figure III-7 : Evolution de la position du pic du plasmon mesuré sur des particules de Li_7Si_3 en fonction du nombre de mesures, ie de la dose d'électrons. La position du pic donne le ratio molaire du lithium vs. silicium présent dans le matériau. Les points rouges et noirs représentent les mesures à 200 et 80 kV respectivement, sur la même particule. Les différents t/λ représentent les différentes épaisseurs relatives de la particule étudiée avec t l'épaisseur et λ le libre parcours moyen inélastique d'un électron dans le matériau pour une tension d'accélération des électrons de 200 kV.

1.3. L'acquisition des spectres EELS de référence pour la cartographie de phases

Le but de cette partie est d'acquérir des spectres de référence acquis avec nos conditions expérimentales de STEM/EELS sur différents alliages Li_xSi . Ceci afin d'avoir une base de données des positions des pics plasmons en fonction de la quantité de Li dans l'alliage. J. Danet durant sa thèse a été le premier à créer une telle base de données de la position des plasmons de ces alliages et a montré l'évolution de la position en fonction de la quantité de Li.¹⁹⁸ Cette base est une donnée clef pour quantifier la composition des alliages Li_xSi amorphes formés lors de la réaction électrochimique entre le silicium et le lithium dans des systèmes réels.

1.3.1. La synthèse des alliages de référence

La synthèse des alliages de Li_xSi n'est pas une chose facile car tout comme le lithium, ils sont extrêmement sensibles à l'air. Pour acquérir des spectres EELS de référence l'alliage et sa surface doivent être préservés. Une grande pureté des alliages est nécessaire pour ces analyses locales. Comme montré dans la partie sur l'état de l'art du silicium, le diagramme de phase montre cinq phases cristallines : LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Seule la phase LiSi nécessite des conditions expérimentales très spécifiques (haute pression 1-2,5 GPa),¹⁹⁹ toutes les autres phases peuvent être obtenues par mélange du lithium et du silicium à haute température.

Il existe une autre phase inexistante dans le diagramme de phase : $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.^{106,103} Elle peut être obtenue électrochimiquement par une complète lithiation du silicium jusqu'à atteindre un potentiel de 50 mV vs. Li^+/Li .

- Méthode de synthèse des alliages cristallisés

La méthode de synthèse utilisée est inspirée du protocole expérimental décrit dans la thèse de J. Danet. Ils ont été synthétisés par Etienne Radvanyi.

La première étape s'effectue en boîte à gants. Un ruban de lithium (Aldrich, 99.9%) est tout d'abord coupé en petits morceaux, puis de la poudre nanométrique de silicium (200-300 nm) est ajoutée de façon stœchiométrique pour avoir le bon rapport Li/Si de l'alliage choisi. Le tout est introduit dans un réacteur inoxydable (tube). Ce dernier est fermé en boîte à gants en forçant son extrémité avec un couvercle en inox. Ce couvercle est ensuite soudé à l'extérieur de la boîte à gants. Tous les alliages sont cuits à une température de 550°C pendant 200 h.

- Analyse des alliages par diffraction des rayons X

Après synthèse, le tube en inox est réouvert en boîte à gants et les alliages sous forme de grosses particules sont broyés dans un mortier en agate. Les échantillons sont ensuite mis sur une coupelle recouverte d'un film de Kapton® pour éviter toute contamination par l'air et l'humidité avant d'être transférés directement pour une analyse au diffractomètre de Rayons X. Les analyses ont été faites sur un équipement Brüker D8 70 dans une configuration $\theta - \theta$ et une anticathode de cuivre. Le pas du diagramme est de $0,01^\circ$ avec un temps de comptage de 1,5 s par pas.

Les diagrammes de la Figure III-8 présentent les mesures obtenues sur les trois alliages cristallins purs synthétisés. Les alliages Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ne présentent pas d'impuretés tandis que malgré plusieurs essais les autres alliages $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ qui ont aussi été synthétisés n'ont pu être obtenus purs. Nous avons uniquement utilisé les alliages purs pour acquérir nos spectres de référence.

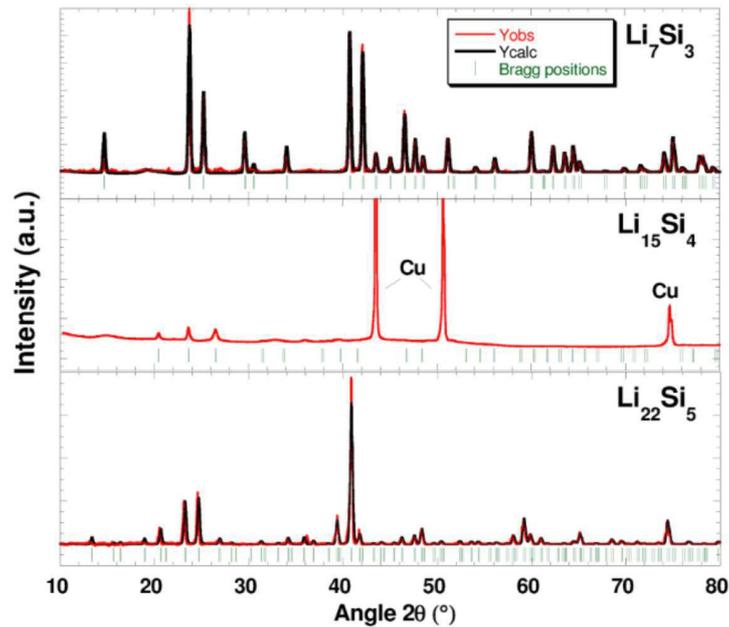


Figure III-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur les alliages synthétisés Li_7Si_3 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.¹²⁹

1.3.2. Les spectres de référence de Li_xSi

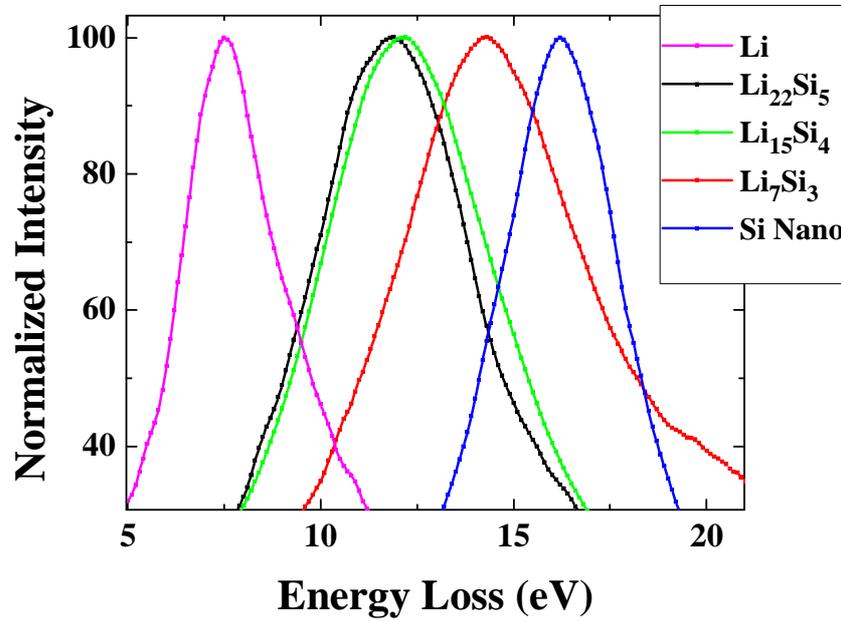


Figure III-9 : Spectres EELS, sur la zone de faibles pertes d'énergie localisée ici sur la zone plasmon, acquis sur du lithium métal, le silicium nanométrique et les alliages $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 . Les spectres ont été normalisés et déconvolués des pertes multiples par le logiciel Digital Micrograph®.

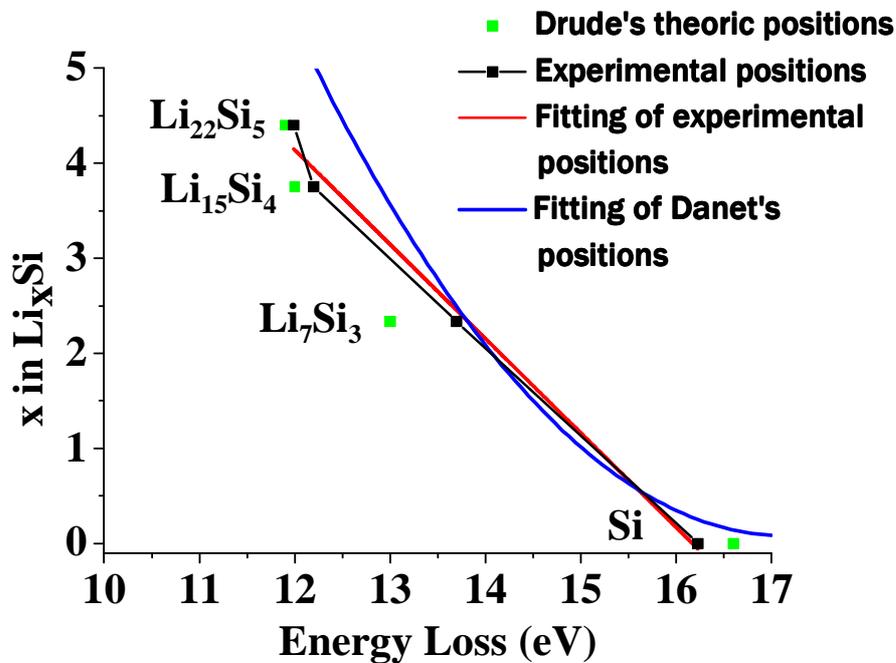


Figure III-10 : Position des pics des plasmons en fonction du rapport molaire Li/Si .

Des mesures EELS sur la zone de faibles pertes plasmon ont été acquises sur les alliages synthétisés cristallins purs. La Figure III-9 montre l'évolution de la position du pic plasmon en fonction de la composition des alliages Li_xSi_y . Ces spectres ont été normalisés et déconvolués des pertes multiples à l'aide du logiciel DigitalMicrograph®. Ainsi le déplacement vers les basses énergies pour les alliages plus riches en Li est confirmé et est en accord avec les mesures de J. Danet.

La Figure III-10 présente la relation entre la position de ces pics et le rapport molaire Li/Si. Julien Danet trouve une position à 13,8 eV pour l'alliage Li_7Si_3 similaire à la valeur que nous trouvons à 13,7 eV. Cependant un léger décalage a été remarqué pour les alliages riches en lithium tel que $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ où ce dernier trouve 12,7 eV alors que nous trouvons 12,0 eV (Figure III-10). Nous trouvons un écart de 0,1 eV avec la valeur indiquée par Liu et al. pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ qui mesurèrent la position du plasmon dans un nanofils de silicium.¹¹⁴ Nos mesures de la position du pic des plasmons sont plus proches de celles déduites par la théorie de Drude :

$$E_p = \sqrt{\frac{\hbar^2 n e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (\text{équation 3-1}),$$

où n est la densité des électrons par unité de volume, e et m sont la charge et la masse d'un électron respectivement, ϵ_0 la permittivité du vide et \hbar la constante de Planck.

La dépendance entre la composition de l'alliage et la position du plasmon peut être en première approximation, décrite sur nos données expérimentales par une fonction linéaire :

$$x(E_p) = 16,042 - 0,9919 E_p \quad (\text{équation 3-2})$$

A noter que J. Danet décrit cette dépendance par une fonction polynomiale du second ordre illustrée par la courbe bleue sur la Figure III-10. La différence entre nos deux mesures expérimentales peut être due à l'extrême sensibilité des mesures sur des alliages riches en lithium. En effet, une exposition légèrement plus longue et/ou plus intense sous le faisceau d'électrons (pas de système permettant de dévier le faisceau d'électrons) ou les conséquences d'une analyse à 100 kV peuvent fausser la mesure.

Dans notre cas, certaines mesures ont été faites en mode « aveugle », i.e. sans observation préalable des particules afin de limiter au maximum la dose d'électrons sur la particule. Les résultats trouvés sont les mêmes.

2. Etude du Silicium nanométrique

Lors du cyclage électrochimique d'une électrode à base de silicium, ce dernier subi de profonds changements structuraux et morphologiques. Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de lithiation du silicium nanométrique et de quantifier l'alliage Li_xSi amorphe qui se forme lors de la réaction électrochimique, en utilisant notre base de données nous donnant la relation entre position du pic plasmon et la composition de l'alliage Li-Si. Différents états de lithiation ont été étudiés lors de la première lithiation. Une étude en vieillissement a également été réalisée mesurant l'impact de la dégradation par cyclage électrochimique à l'échelle de l'électrode et à l'échelle de la particule.

2.1. Le matériau initial

Le matériau initial étudié s'est voulu modèle c'est pourquoi nous avons choisi une poudre nanométrique monocristalline, sphérique de taille moyenne 50 nm (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.).

La Figure III-11 présente des clichés de haute résolution des particules. La couche de silice native est environ de 2 nm.

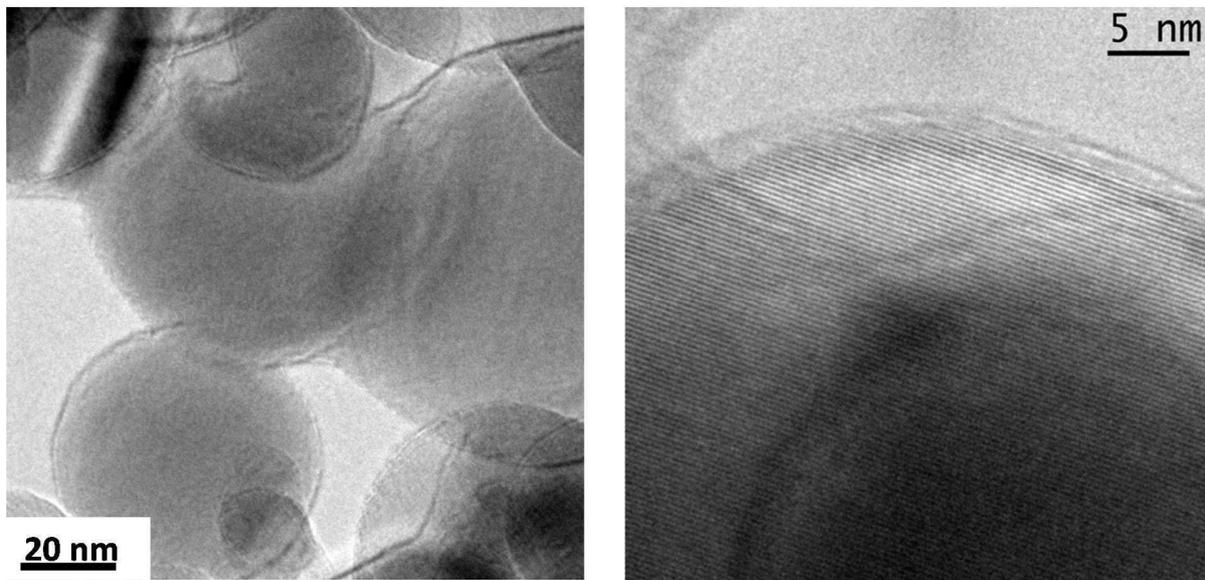


Figure III-11 : Cliché TEM de particules de silicium. Les particules sont monocristallines, sphériques et de taille 50 nm en moyenne.

La Figure III-12 montre une analyse par EFTEM des particules de silicium nanométriques. L'image est filtrée à 16 eV correspondant au pic plasmon caractéristique du silicium.

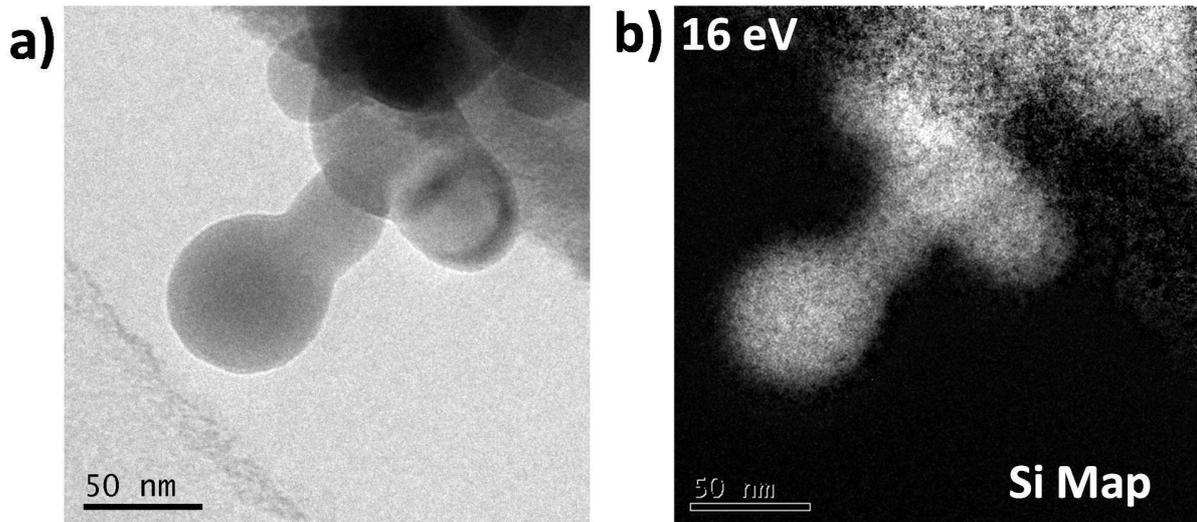


Figure III-12 : a) Image EFTEM sur le zero-loss. b) L'image filtrée à 16 eV sur le pic du plasmon du silicium.

2.2. La formulation

Notre choix s'est porté sur un type de formulation classique, le but n'étant pas d'étudier l'influence de la formulation de l'électrode à base de silicium sur les performances électrochimiques mais d'étudier les mécanismes de lithiation du matériau dans les conditions usuelles d'utilisation de l'accumulateur : un environnement standard. Ces électrodes sont composées en pourcentage massique de 80 % de silicium (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.), 10 % de carbone (super P) et 10 % de carboxyméthylcellulose (DS = 0,7, $M_w = 90000$, Aldrich). La masse typique formulée est de l'ordre de 200 mg. Les poudres de silicium et de carbone sont d'abord mélangées intimement dans un mortier en agate avec quelques millilitres d'hexane puis la CMC est ajoutée avec 2 ml d'eau. Afin d'avoir une encre homogène le tout est passé dans un tricylindre afin d'éliminer les agglomérats dans l'encre. Le mélange est déposé sur une feuille de cuivre, enduit avec une racle de hauteur 100 μm et séché une nuit à 55 $^{\circ}\text{C}$ dans une étuve. Après découpe, à l'aide d'un emporte-pièce, les électrodes sont séchées à 80 $^{\circ}\text{C}$ sous vide pendant 48 h. La masse typique de matière active nanométrique par électrode varie de 0,8 à 1 mg.

Le montage de l'accumulateur est décrit suivant le protocole expérimental détaillé dans le chapitre 2.

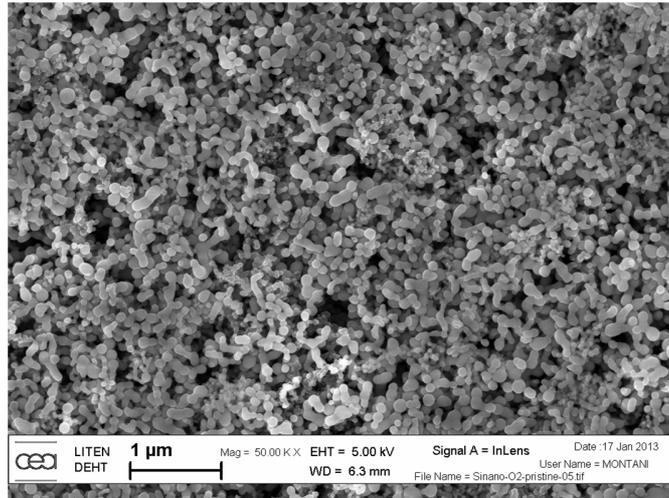


Figure III-13 : Image SEM de la surface d'une électrode à base de silicium nanométrique de formulation 80 % de silicium, 10 % de carbone, additif conducteur électronique de taille moyenne 20 nm et 10 % de carboxyméthylcellulose.

2.3. Etude par STEM-EELS de la première lithiation

Dans le paragraphe précédent nous avons décrit la mise en place du protocole expérimental pour l'analyse STEM/EELS. Ceci nous a permis de limiter au maximum la dégradation sous le faisceau d'électrons des particules lithiées. Les électrodes sont préalablement démontées en boîte à gants, rincées à l'aide de 3 bains successifs de diméthyle carbonate (DMC) puis séchées. L'échantillonnage s'avère être une étape cruciale pour des analyses par microscopie électronique. En effet, nos premiers essais constituaient seulement à gratter la matière de l'électrode cyclée, à broyer dans un mortier en agate les gros amas et à les déposer ensuite quelques gouttes sur une grille TEM. Le résultat de cette préparation s'est avéré être difficile à analyser car de gros amas de plusieurs dizaines de micromètres non transparents aux électrons se trouvaient sur la grille TEM. Un nouveau protocole d'échantillonnage a donc été mis en place pour pallier ce problème. Les premières étapes ont été conservées mais une série de centrifugations et bains à ultrasons a été ajoutée. L'étape de bains à ultrasons sert à dissocier les amas de particules agglomérées et à disperser ces dernières en quelques dizaines de particules souvent sous forme de chapelet. L'étape de centrifugation permet quant à elle de retirer le surnageant polymérique (liant) dégradé lors de l'étape des ultrasons.

Nous nous attachons dans cette partie à étudier l'évolution de la composition d'une électrode de silicium lors de la première décharge. La composition est déterminée de façon post mortem, plusieurs accumulateurs ont donc été arrêtés à différents états de décharge – nous parlerons de façon générale de lithiation théorique – comme le présente la courbe de décharge typique Figure III-14. Un mode potentiostatique a été imposé en fin de lithiation (à 5 mV vs. Li^+/Li , avec un courant de coupure à C/500)

afin d'atteindre une complète lithiation de l'électrode. Le système est forcé d'atteindre l'équilibre thermodynamique (à 5 mV vs. Li^+/Li) par ce moyen.

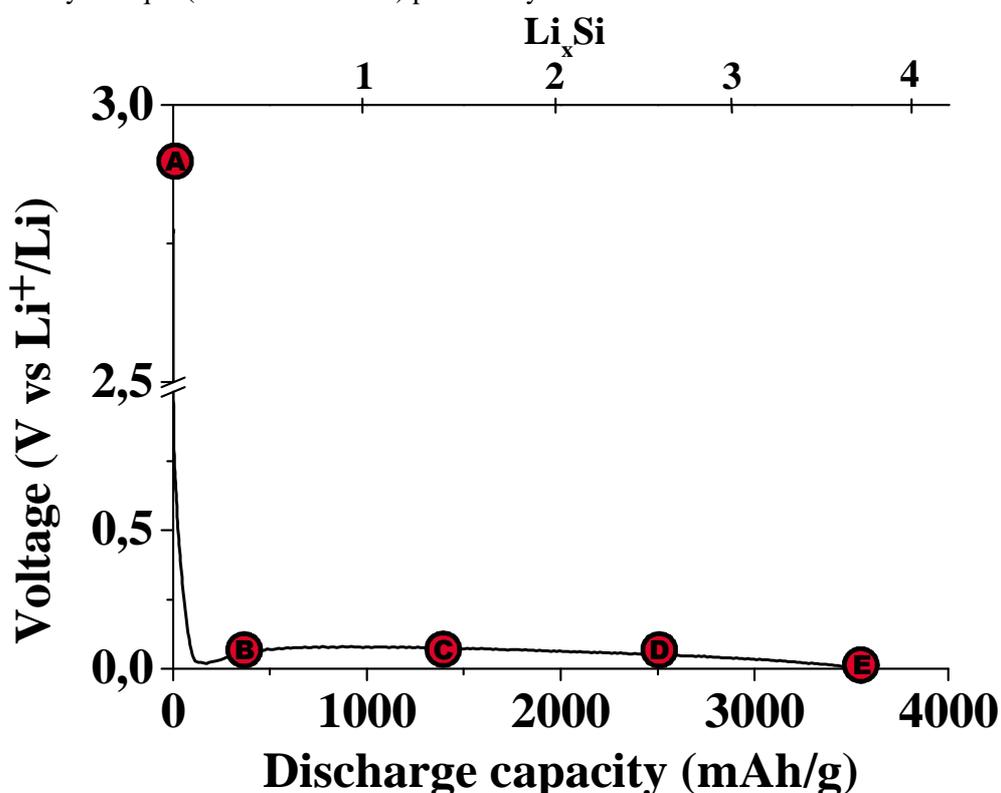


Figure III-14 : Courbe galvanostatique de décharge d'une électrode composite de silicium (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF_6 dans EC/DEC (1/1 en volume)). Les différents points de A à E représentent les différents états de décharge de l'accumulateur qui ont été étudiés, A étant le matériau initial. B, C, D, E sont les points étudiés correspondant respectivement aux différents états de lithiation théorique 10, 40, 70 et 100 %. A noter que pour le point E, correspondant à un état complètement lithié, un mode potentiostatique a été appliqué lorsque le potentiel a atteint 5 mV vs. Li^+/Li jusqu'à un courant de coupure de C/500.

2.3.1. Etude de l'électrode à 10 % de lithiation théorique

La Figure III-15 présente des particules de silicium nanométriques typiques en début de lithiation. On peut voir une couche continue mais hétérogène de SEI (indiquée par les flèches rouges) à la surface des particules. Une analyse à plus fort grandissement (Figure III-16) dévoile en fait la présence de deux couches autour du cœur Si de la particule. Nous les interprétons par une couche de SEI et une couche de silice ou un mélange de silice/silicium lithié. Les flèches rouges montrent le cœur de silicium facetté dû à la lithiation préférentielle de certains plans cristallographiques, probablement suivant la direction $\langle 110 \rangle$.¹¹² Les particules nanométriques de silicium se lithient suivant un modèle cœur-coquille en accord avec la littérature.^{112,200,116} La flèche verte (Figure III-16) montre une dégradation à l'interface des couches de SEI (couche moins poreuse) et de l'alliage Li_xSi .

Plusieurs essais ont été entrepris afin de déterminer la composition de l'alliage Li_xSi formé lors du début de la lithiation. Cependant l'analyse s'est avérée difficile car seulement quelques nanomètres des particules de silicium avaient réagi. Suivant notre protocole expérimental nous utilisons une sonde de taille inférieure au nanomètre; ceci ne donne accès qu'à seulement un ou deux points EELS sur la coquille d'alliages avant d'atteindre le cœur de silicium non touché par la réaction électrochimique. Deux explications sont possibles afin d'interpréter l'échec de cette mesure : (1) la première liée aux mécanismes propres de lithiation, plus précisément au fait qu'une très fine couche seulement d'alliage Li_xSi est présente ($< \text{nm}$), le reste étant de la silice lithiée et de la SEI ; (2) la deuxième est liée intrinsèquement à la difficulté de ce type de mesure : pour une épaisseur d'alliage trop faible l'analyse est impossible car le ratio matériau détruit durant la mesure sur celui resté intact et permettant une mesure d'un signal EELS est trop élevée. Il est d'ailleurs fort probable que ces deux effets se superposent rendant la quantification difficile pour cet état de décharge. Cependant l'imagerie apporte déjà des informations intéressantes sur la morphologie des particules et des couches en présence.

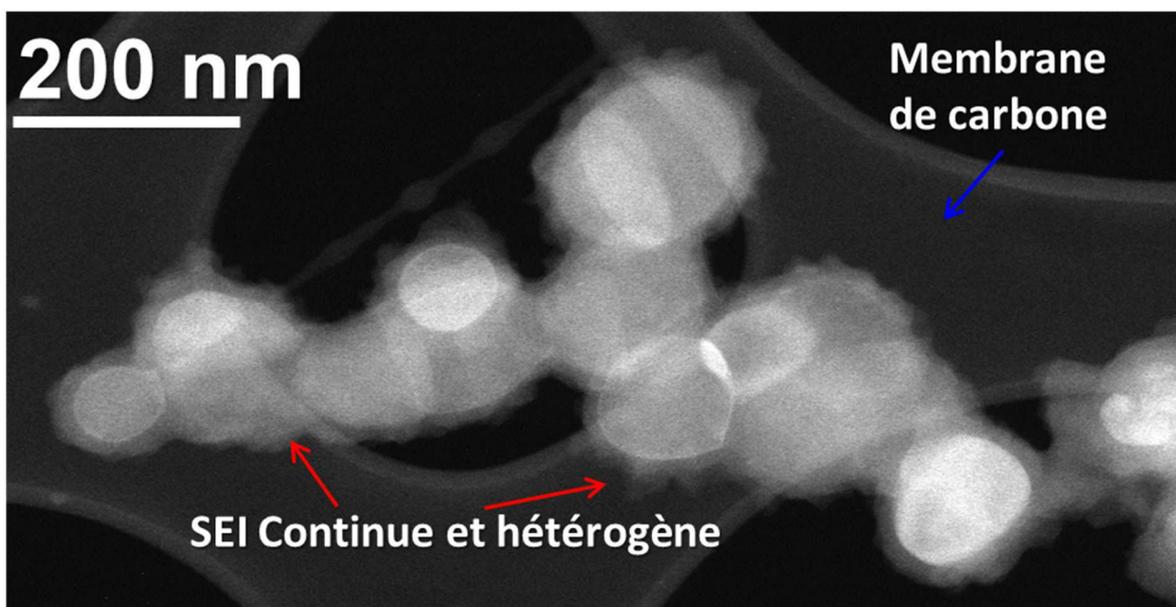


Figure III-15 : Image STEM des particules de silicium extraites d'une électrode arrêtée à 10 % de lithiation théorique. Une couche continue mais hétérogène de SEI, indiquée par les flèches rouges, est clairement visible autour des particules. Les particules tiennent sur une membrane de carbone, flèche bleue.

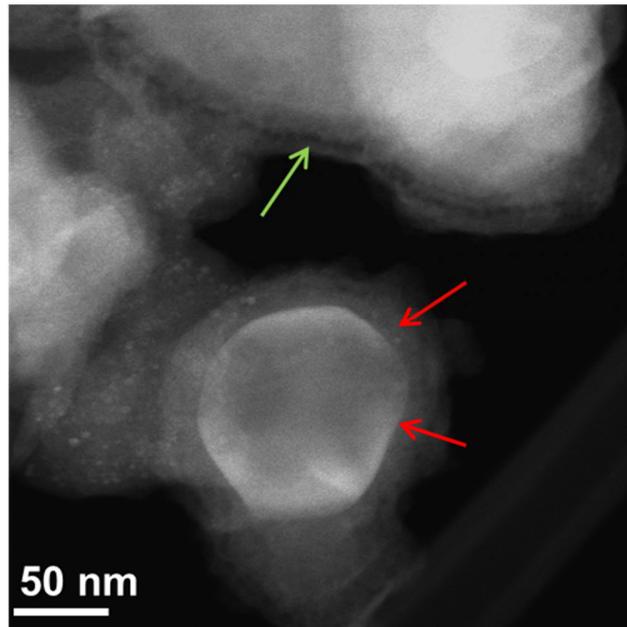


Figure III-16 : Image STEM des particules de silicium extraite d'une électrode arrêtée à 10 % de lithiation théorique. La particule dévoile un cœur de silicium facetté dû à la lithiation préférentielle des plans $\langle 110 \rangle$,¹¹⁷ indiquée par les flèches rouges. La flèche verte met en valeur la dégradation de la couche de SEI par le simple fait d'imager la particule, visible par la présence de pores.

2.3.2. Etude de l'électrode à 40 % de lithiation théorique

Nous nous intéressons maintenant à l'état de décharge de 40 % correspondant au point C de la Figure III-14. La Figure III-17 montre un agglomérat de particules de Si partiellement lithiées. Nous observons clairement que la coquille amorphe a une épaisseur bien supérieure à celle de l'état de 10% de lithiation et qu'il semble subsister un cœur cristallin de Si quel que soit la taille de la particule. La Figure III-18 montre une cartographie de phases de particules de silicium lithiées extraites d'une électrode arrêtée à 40 % de lithiation théorique. Notre méthode d'analyse qui a été décrite dans le chapitre méthodes expérimentales permet de mettre en évidence trois zones: le silicium, l'alliage Li_xSi et une troisième contenant du carbone mises en évidence par le code couleur : en rouge, vert et bleu respectivement. Il apparaît clairement que la particule indiquée par des flèches sur la Figure III-17 a un cœur Si cristallin entouré d'une couche de phase Li_xSi et d'une coquille contenant du carbone. Ces résultats sont en accord avec le modèle biphasique de lithiation proposé par Li et al.¹⁰³ en DRX *in situ*. Le spectre rouge extrait du cœur de la particule est légèrement asymétrique du fait du faisceau d'électrons qui traverse à la fois la coquille et le cœur. Le spectre a une contribution majeure du signal venant du plasmon du silicium à 16,5 eV et une contribution mineur de l'alliage Li_xSi . Les spectres de trois différentes zones, symbolisées par des carrés noirs sur la cartographie de phases, ont été extraits de la coquille Li_xSi (en vert) afin de quantifier sa composition. Ces trois spectres sont présentés en vert sur la Figure III-18 b) et se superposent, confirmant la composition homogène de la coquille. La valeur de l'énergie de plasmon de ces trois spectres est 13,8 eV, et selon l'équation 3-2, ceci correspond à la composition de la l'alliage Li_xSi

avec $x = 2,4$. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Danet et al.¹³⁰ qui a quantifié un alliage de composition $\text{Li}_{2,9\pm 0,3}\text{Si}$ pour du silicium micrométrique. Autour de la coquille Li_xSi , une couche supplémentaire continue de 10 nm d'épaisseur représentée en bleu est observée. Les spectres EELS de pertes de cœur présentés Figure III-19 montrent qu'elle contient à la fois du carbone et de l'oxygène. Cette couche de SEI a une épaisseur variable suivant les particules analysées sur la cartographie mais elle est présente de façon continue, créant une sorte de « gangue » autour des particules lithiées. La présence de lithium dans cette couche de surface a été également mise en évidence par la présence d'un signal à l'énergie du seuil K du lithium (Figure III-18 b). Les deux autres spectres acquis sur le silicium et l'alliage ne montrent pas de présence de carbone et d'oxygène (Figure III-19).

Notons que la cartographie de phases révèle aussi des hétérogénéités sur la présence de phases Li_xSi autour des particules révélant une lithiation hétérogène des différentes particules. En effet, des particules – à droite de la cartographie de phases – ne présentent pas de phase Li_xSi révélant que la lithiation n'a pas pu se faire. On peut penser que ceci est dû au fait : 1) qu'elles soient déconnectées du réseau électronique par la présence d'une couche de SEI visible ou 2) que cette même couche crée une résistance supplémentaire à l'interface entre l'électrolyte et la particule, engendrant un « retard » sur son mécanisme de lithiation par un effet de polarisation.

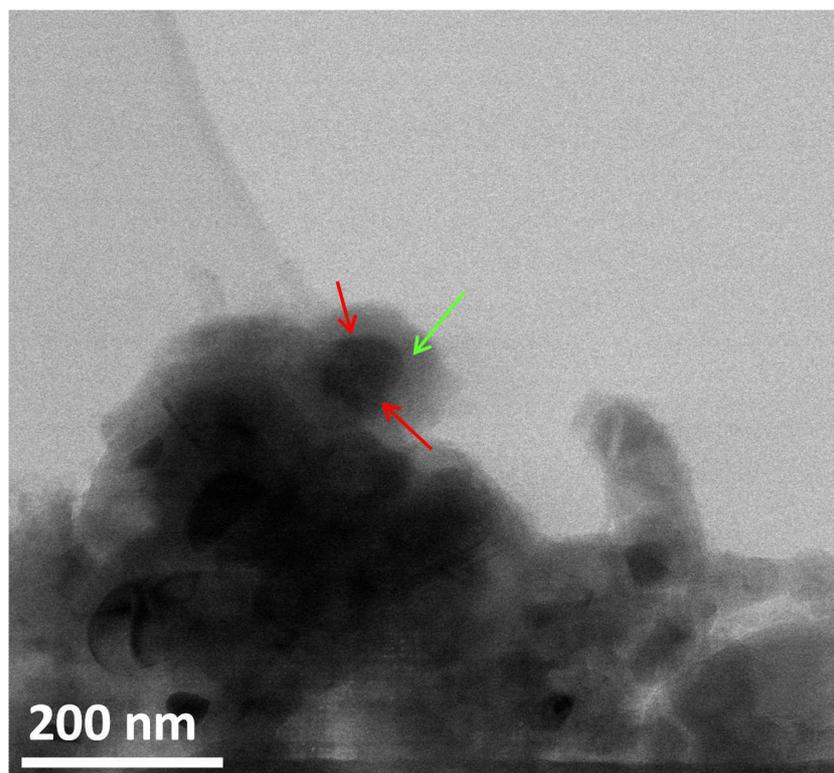


Figure III-17 : Image STEM-EELS de particules de silicium lithiées extraites d'une électrode arrêtée à 40 % de lithiation théorique. La cartographie de phases associée est présentée Figure III-18. Les flèches rouges mettent en valeur un cœur cristallin en silicium et la flèche verte une coquille amorphe d'alliage Li_xSi .

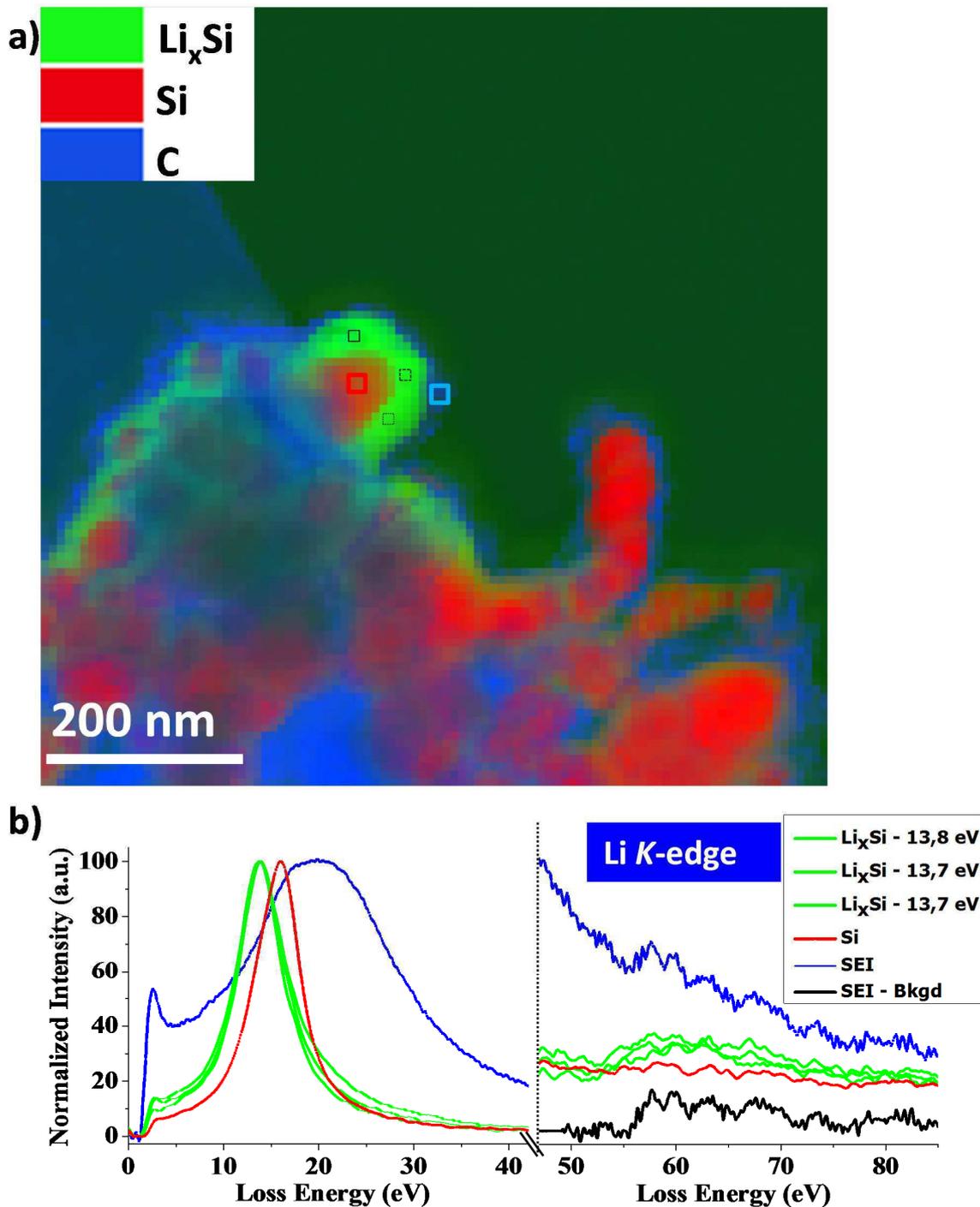


Figure III-18 : a) Cartographie de phases de particules de silicium extraites d'une électrode arrêtée à 40 % de lithiation théorique. b) Spectres EELS des plasmons extraits des carrés de couleur sur la cartographie de phases. La position des trois différents plasmons de l'alliage Li_xSi , extraits à différents endroits de la coquille de la particule, à 13,7 eV correspond à un ratio Li/Si de 2,4. Les couleurs (et les spectres) bleus et rouges correspondent respectivement aux phases contenant du carbone et du silicium. Les pertes de cœur du lithium sont aussi représentées. Le signal en noir correspond au signal bleu ôté du fond continu.

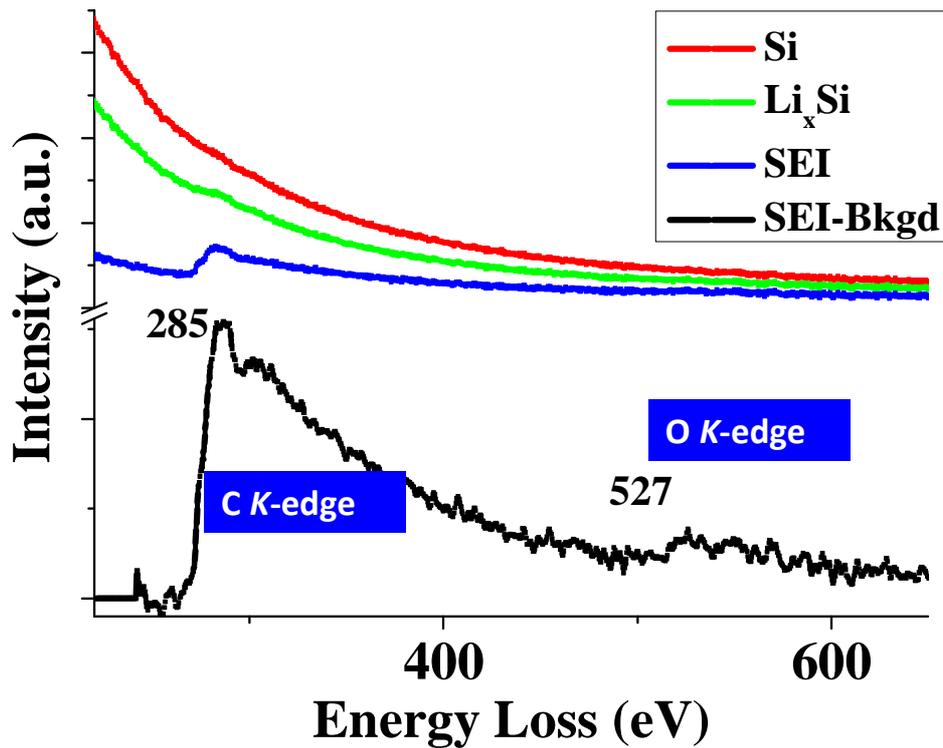


Figure III-19 : Spectres EELS des pertes de cœur sur le domaine énergétique du seuil du carbone et de l'oxygène. Le signal en noir correspond au signal bleu ôté du fond continu. La SEI contient ici du carbone et de l'oxygène.

2.3.3. Etude de l'électrode à 100 % de lithiation théorique

Pour confirmer l'hypothèse d'une hétérogénéité de la lithiation, une électrode complètement lithiée a été étudiée. Un mode potentiostatique a été imposé après que le potentiel ait atteint 5 mV vs. Li^+/Li , à un régime de C/20, jusqu'à un courant de coupure de C/500. Dans ces conditions le matériau pourrait être considéré comme être le plus lithié possible et avoir atteint l'équilibre thermodynamique de la phase la plus lithiée, i.e. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. La Figure III-20 montre des particules extraites de cette électrode.

Nous avons testé et comparé deux méthodes de fit des données expérimentales (présentées dans le chapitre 2) pour obtenir les cartographies de distributions de phases. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Julien Danet post doc sur la PFNC. La Figure III-20 montre les cartographies obtenues avec les deux modèles. La Figure b montre que le modèle de Drude appliqué à tous les points du data cube, permet de bien fitter la position du pic du plasmon et fournit une cartographie robuste de la distribution de la phase LiSi. Le modèle de MLLS fitting s'appuie sur la combinaison linéaire de deux plasmons (composantes) extrêmes en position de pertes d'énergie, pour déterminer les positions des autres pics positionné entre ces deux derniers. Ce traitement mathématique de combinaison linéaire permet étonnamment d'obtenir une cartographie très similaire à celle du modèle de Drude (Figure III-20). Nous l'interprétons par le fait que dans notre système il existe comme nous l'avons montré d'après

l'équation 3.1, une relation linéaire entre la position du plasmon et la composition de l'alliage Li_xSi . Différents points de la cartographie (notamment aux interfaces) ont été analysés pour vérifier la robustesse des modèles (Annexe). Il en ressort que les deux modèles sont très proches des spectres originaux.

Des particules avec différentes compositions d'alliages Li_xSi sont clairement identifiées sur la cartographie de phases allant de composition très lithiées (vertes) à des compositions non lithiées (rouges) (Figure III-21). Les particules les plus lithiées sont au centre de la cartographie avec un pic caractéristique du plasmon à 12,6 eV correspondant à la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Le gradient de couleur a été réalisé linéairement à partir de deux spectres de référence extraits de la cartographie : le plasmon de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (couleur vert de référence) et le plasmon du silicium pur (couleur rouge de référence). Le cliché de diffraction indexé par cette phase métastable confirme sa présence même pour de très petites particules. La cartographie montre une homogénéité de composition au sein d'une même particule mais des compositions différentes entre les différentes particules. Nous retrouvons ici les mêmes effets d'hétérogénéités issus du mécanisme de lithiation déjà observées à 40% de lithiation (Figure III-18). Nous pensons que la variation de la résistance électronique due à la présence d'une couche hétérogène de SEI joue un rôle sur l'inhomogénéité de la lithiation en fonction des particules. La partie 4.1 reviendra sur ces points.

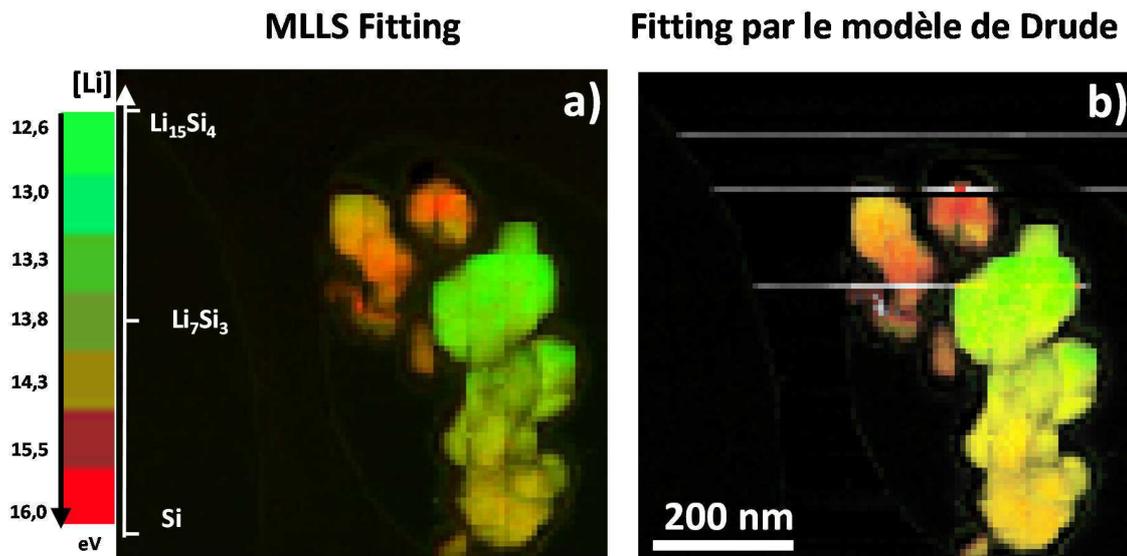


Figure III-20 : Comparaison de différentes méthodes pour réaliser des cartographies de phases. Les lignes blanches sur la cartographie b) sont dues à un mauvais fit.

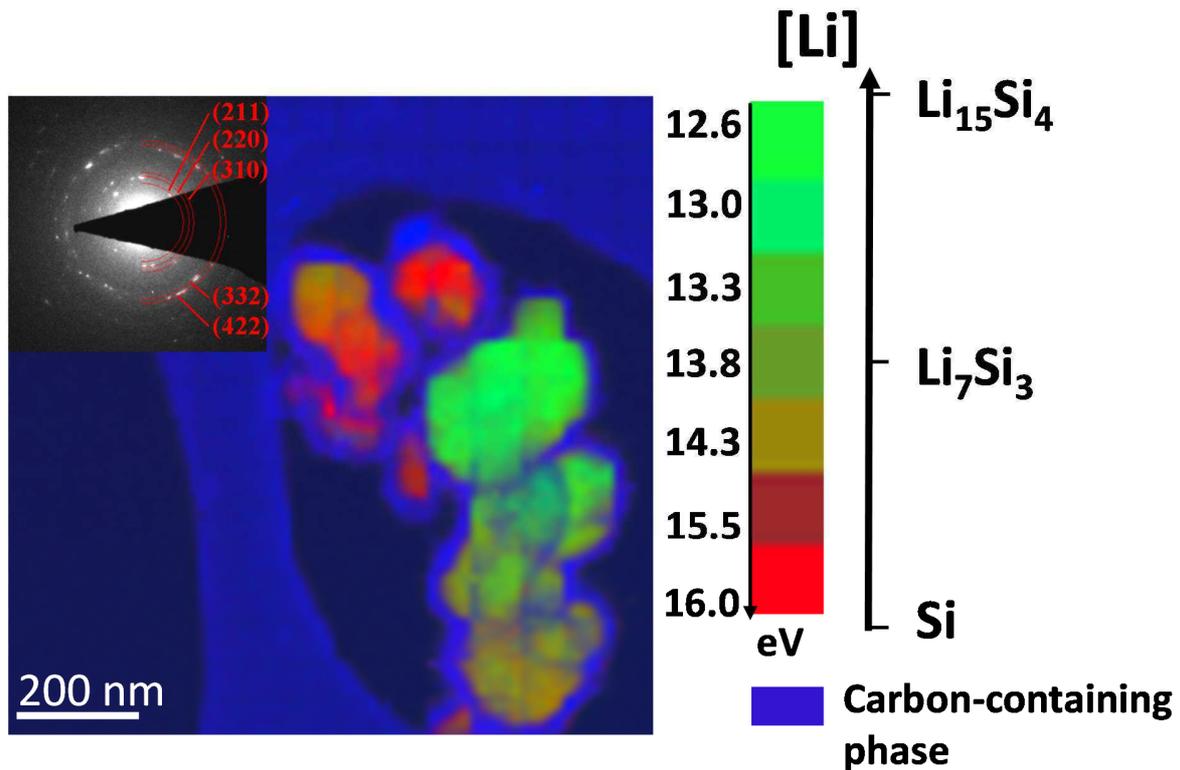


Figure III-21 : Cartographie de phases de particules extraites d'une électrode complètement lithiée. En encart un cliché de diffraction des électrons indexé comme la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ montrant d'abord que la phase la plus lithiée a été atteinte au centre de la cartographie (d'après le code couleur).

2.4. Etude par Faisceaux d'Ions Focalisés (FIB)

2.4.1. Analyse de surface

Nous avons complété cette étude par des analyses à des échelles plus importantes pour obtenir une vue plus globale de l'évolution de la morphologie des électrodes durant cyclage. Nous avons utilisé la méthode de « découpe et vue » (slice and view) dans un FIB. Cette méthode permet d'analyser de larges volumes (plusieurs μm^3) avec une bonne résolution spatiale.

La Figure III-22 présente des images obtenues en imagerie électronique (SEM) de la surface d'une électrode à base de silicium nanométrique, à différents stades :

a) état initial de la surface

b) totale lithiation (état le plus réactif). Cette image révèle que le transfert sous atmosphère contrôlée avec la capsule de transfert décrite dans le chapitre 2, a été réussi. Cette capsule garantit donc un transfert sans aucune exposition à l'air comme nous avons pu le voir aussi dans le chapitre 2.

c) Le troisième cliché correspond à cette même électrode exposée à l'air pendant 20 min. Cette image SEM montre à quel point l'électrode peut subir de profonds changements structuraux irréversibles lors d'une exposition à l'air, notamment avec la création d'oxyde de lithium.

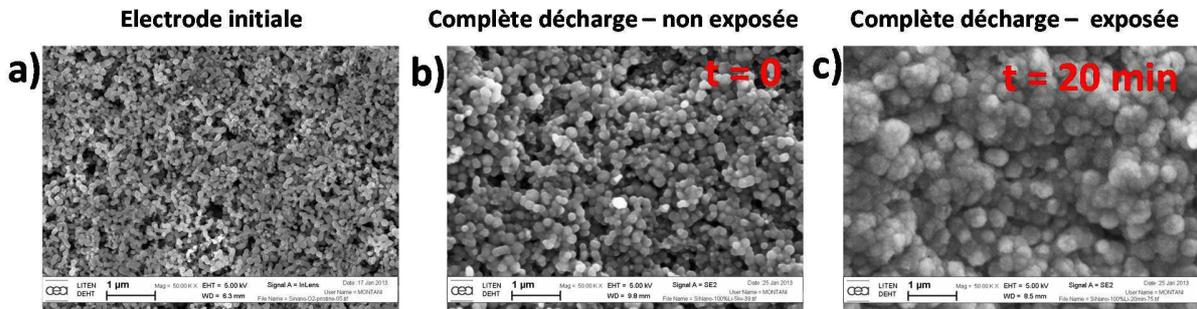


Figure III-22 : Images SEM de la surface a) d'une électrode initiale à base de silicium nanométrique, b) d'une électrode après complète décharge (l'accumulateur a été stoppé à 5 mV vs. Li^+/Li) à l'aide d'un transfert sous atmosphère contrôlée grâce à la capsule de transfert ; c) de la même électrode après 20 min d'exposition sous air. Sa structure a complètement changé de façon irréversible

La surface de l'électrode complètement lithiée montre comme attendu un gonflement des particules nanométriques de silicium. Une certaine réactivité sous le faisceau électronique a été remarquée malgré la relative basse tension (5 kV) utilisée pour l'observation. Elle est certainement causée par la présence de la SEI en surface des particules. Des essais à plus faible tension (entre 5 et 1,5 kV) ont montré une meilleure stabilité du matériau d'électrode sous le faisceau. Ces conditions de basses tensions ont donc été utilisées pour la suite.

2.4.2. Analyse suivant l'épaisseur de l'électrode initiale

Une reconstruction tomographique par FIB d'une électrode initiale à base de silicium nanométrique a été réalisée afin de connaître précisément la porosité de l'électrode. La Figure III-23 a) montre la première étape de découpe d'un volume initial sur la surface de l'électrode en vue d'effectuer l'analyse 3D FIB dite « slice and view ». Un dépôt de tungstène a été réalisé sur la surface de l'électrode pour éviter les effets d'abrasion préférentielle (différence de vitesse d'abrasion) et protéger le volume d'électrode. L'électrode initiale a une épaisseur homogène de 16 μm (Figure III-23b). La variation d'épaisseur, mesurée sur 5 électrodes, est de 1 μm . Cette image SEM nous montre que l'électrode est homogène sur cette coupe. Aucun agglomérat de carbone, additif conducteur électronique, n'est visible.

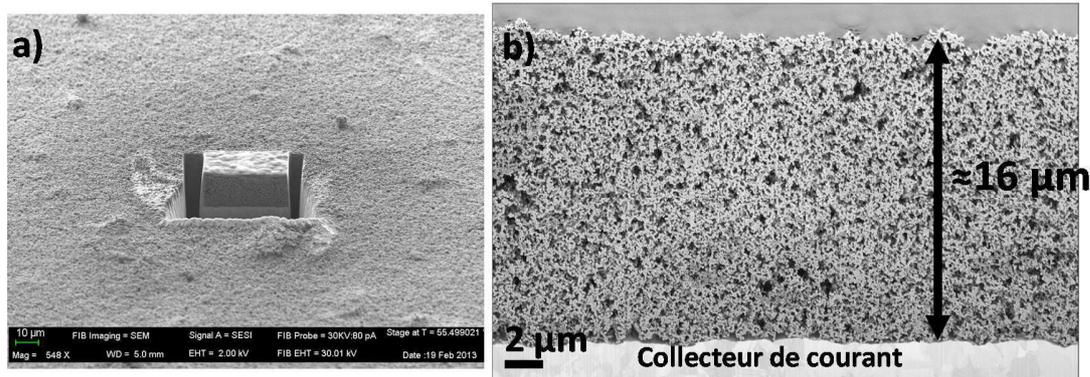


Figure III-23 : Images SEM a) de la découpe du volume initial de l'électrode silicium pour la tomographie 3D par FIB. b) Coupe transversale de l'électrode initiale à base de silicium nanométrique.

La Figure III-24 montre le résultat de l'analyse 3D du volume présenté dans la Figure III-23. L'analyse de ce volume permet de mesurer la porosité de l'électrode initiale après segmentation des données. Les points colorés sur la Figure III-24b) montrent la segmentation des particules. La segmentation consiste à séparer sur les images les différents niveaux de gris caractéristiques des matériaux analysés. La mesure donne 66 % de porosité. Cette méthode d'analyse de slice and view, n'est encore que très peu répandue car encore très récente et nécessitant un FIB, appareil couteux. Cependant pour beaucoup d'applications elle apparait comme devenant incontournable pour analyser de gros volumes avec des résolutions de quelques nanomètres.^{170,201} Ce travail a été réalisé Alexandre Montani au sein de notre équipe.

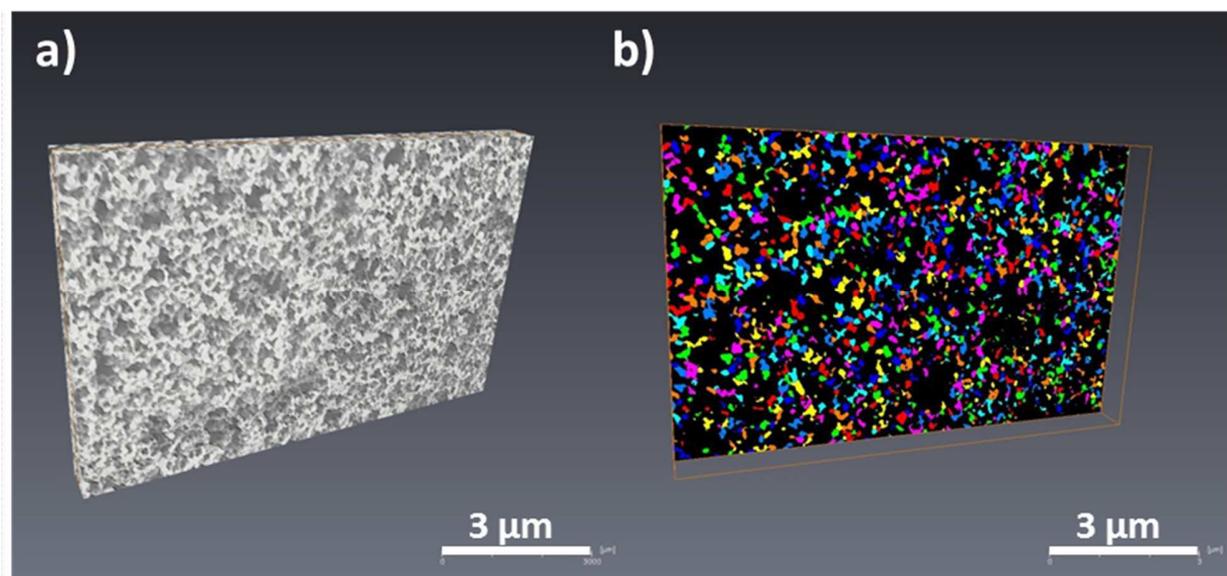


Figure III-24 : a) Volume reconstruit à partir de la série d'images SEM, b) une coupe du volume montrant la porosité. Les particules segmentées du reste du volume sont comptabilisées et correspondent aux points colorés.

2.4.3. Analyse suivant l'épaisseur de l'électrode complètement lithiée

Une électrode complètement lithiée (arrêtée à 5 mV vs. Li^+/Li) a été étudiée par la même méthode. L'accumulateur a été préalablement désassemblé sous atmosphère inerte et l'électrode a été rincée 3 fois dans de la DMC suivant notre protocole expérimental. La Figure III-25 montre une coupe transversale de l'électrode transférée à l'aide de la capsule. L'épaisseur de l'électrode est maintenant de 22,5 μm ; elle a donc subi une augmentation de $\sim 1,4$ fois l'épaisseur de l'électrode initiale. Ceci est en accord avec l'expansion théorique attendue ($\times 1,6$ pour 300% d'expansion volumique pour atteindre la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Un amas de carbone nanométrique (additif conducteur électronique) est visible sur cette coupe (amas foncé) et révèle des hétérogénéités malgré un passage de l'encre dans un tricylindre. Une observation de l'interface entre le collecteur de courant et l'électrode montre une faible décohésion par rapport à l'affinité observée sur l'électrode initiale (Figure III-23). Une analyse 3D a aussi été réalisée. La Figure III-26 montre le volume reconstruit. Par contraste de niveaux de gris les particules lithiées peuvent être segmentées du reste du volume et plus particulièrement l'alliage Li_xSi peut être séparé de la SEI en théorie. Cependant, cette opération s'avère délicate. L'image de la Figure III-26b) montre uniquement les particules Li_xSi correspondant aux points colorés. L'analyse de ce volume a montré une diminution de la porosité qui passe de 66 % à 17 %.

Une diminution significative de la porosité est ainsi mise en évidence entre l'état initial et l'état de charge totale, associée à l'expansion volumique et à la création d'une couche issue de la dégradation de l'électrolyte.

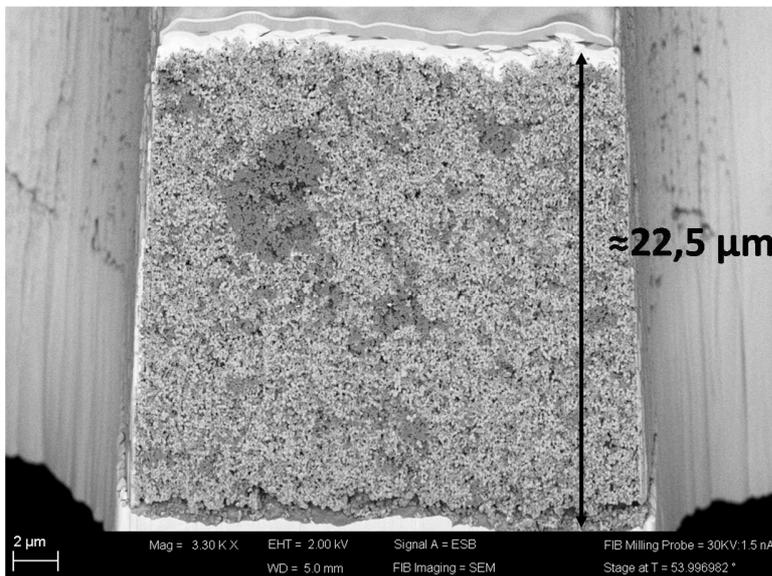


Figure III-25 : Image SEM d'une coupe transversale de l'électrode complètement lithiée. Une décohésion entre l'électrode et le collecteur de courant commence à être visible.

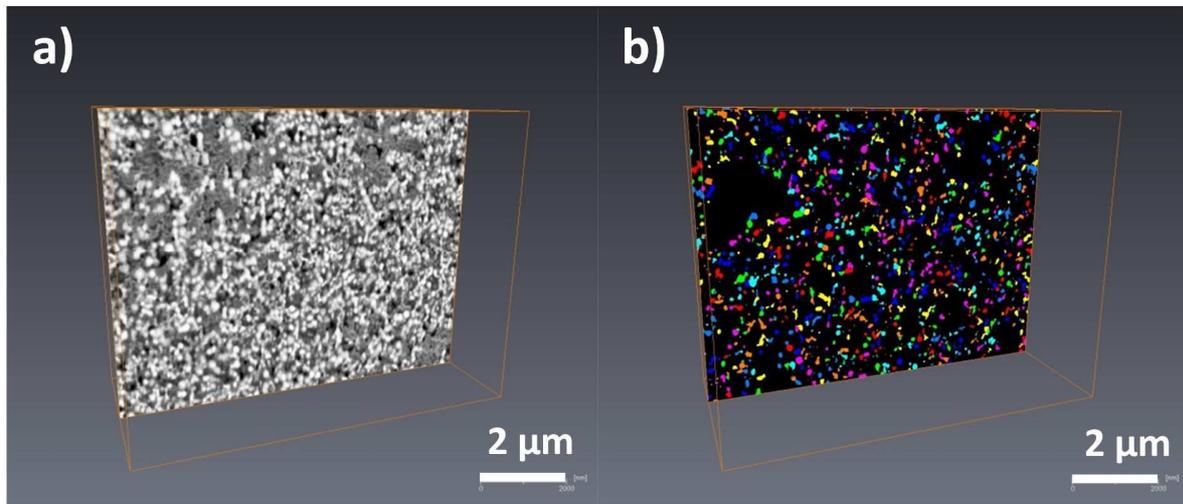


Figure III-26 : a) Volume reconstruit à partir de la série d'images SEM, b) une coupe du volume montrant la porosité. Par contraste de niveaux de gris seules les particules ont été segmentées du reste du volume et correspondent aux points colorés.

2.5. Etude en vieillissement

Une étude en vieillissement a été réalisée sur deux types d'électrodes complètement délithiées. La première a été cyclée 50 fois et la deuxième 500 fois. Cette dernière n'offre plus qu'une très faible capacité comme nous le verrons sur les courbes de rétention de capacité. Nous étudierons tout d'abord l'effet du vieillissement à l'échelle de l'électrode puis à l'échelle de la particule.

2.5.1. Etude à l'échelle de l'électrode

2.5.1.1. Profils électrochimiques des électrodes vieilles

Les Figure III-27 et Figure III-28 présentent les courbes de rétention de capacité de charge/décharge pour les électrodes après complète délithiation respectivement stoppée après 50 cycles et 500 cycles. Le 38^{ième} et 126^{ième} cycle, respectivement pour les électrodes 50 cycles et 500 cycles, ont été retirés suite à une panne du banc d'essai électrochimique. Les électrodes ont été arrêtées à mi-charge ou mi-décharge lors de cette panne et le potentiel d'arrêt était de 220-230 mV pour les deux électrodes. L'influence de cet arrêt est négligeable sur l'électrode ayant réalisée 50 cycles. Cependant sur l'électrode ayant réalisé 500 cycles l'effet est important. On peut voir un décalage du profil de rétention assimilable à un vieillissement de plusieurs cycles d'après les courbes électrochimiques.

Les deux courbes ont le même profil sur les 50 premiers cycles avec une perte de rétention de 38 % par rapport à la première décharge (3050 mAh/g). Le rendement coulombique du premier cycle est très faible avec une valeur entre 88 % et 90 % pour les deux électrodes. La capacité de l'électrode après 500 cycles est sous la valeur de 5 mAh/g.

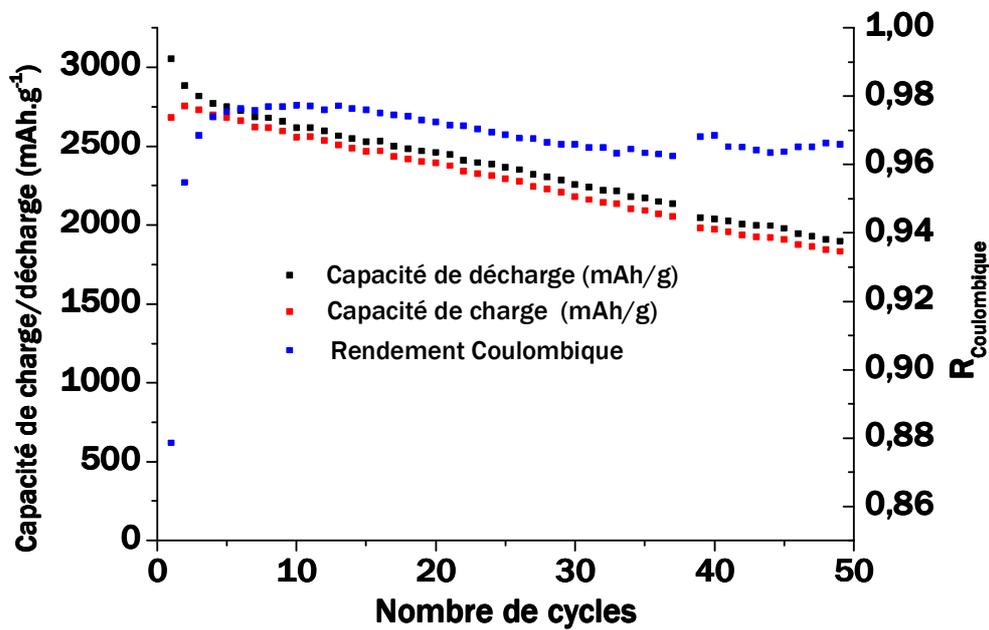


Figure III-27 : Courbe de rétention de capacité de charge/décharge d'une électrode composite de silicium (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans EC/DEC (1/1 en volume)) (en rouge et noir). Le rendement coulombique est présenté sur la courbe en bleue. Le cycle 38 a été retiré suite à une panne du banc de test électrochimique.

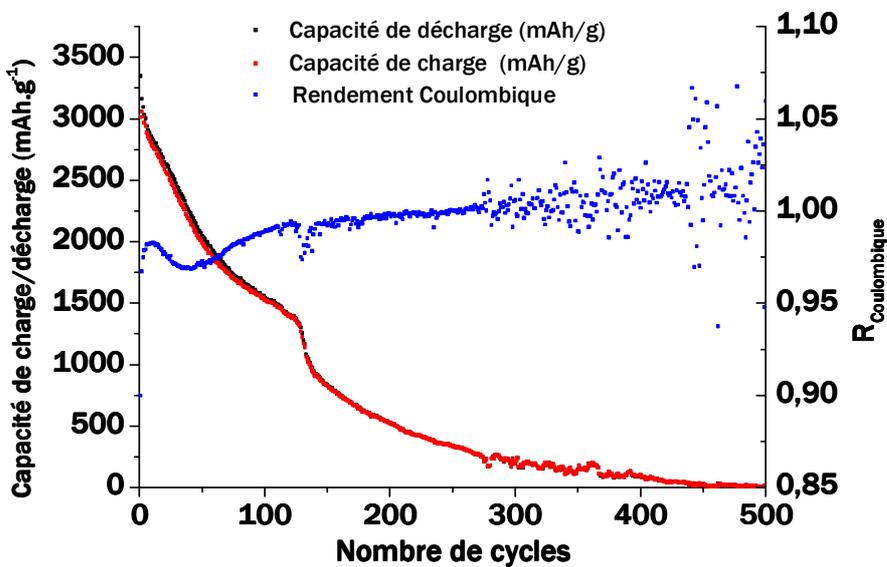


Figure III-28 : Courbe de rétention de capacité de charge/décharge d'une électrode composite de silicium (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans EC/DEC (1/1 en volume)) (en rouge et noir). Le rendement coulombique est présenté sur la courbe en bleue. Le cycle 126 a été retiré suite à une panne du banc de test électrochimique.

2.5.1.2. Analyse gravimétrique des électrodes vieilles

Après être rincée dans du DMC les électrodes ont été séchées pendant plusieurs jours sous atmosphère inerte. Le rinçage s'est avéré être une étape délicate pour l'électrode ayant fait 500 cycles. En effet une partie de l'électrode s'est décollée du collecteur de courant du fait du vieillissement. Néanmoins la matière a pu être récupérée afin d'être pesée sur une balance de précision (± 0.01 mg). Le Tableau III-2 compare les masses initiales des 2 électrodes avant et après cyclage. Un gain de masse très important a été mesuré. Même s'il est remarquable, nous retrouvons la même tendance que Mazouzi et al.¹⁶⁴ qui ont rapporté un gain de masse de 300 % après 70 cycles pour des particules de tailles similaires. Ce gain de masse peut ainsi se justifier par une forte dégradation d'électrolyte, notamment d'espèces carbonatées et de carbonate de lithium.¹⁶⁴

Tableau III-2 : Comparaison massique d'électrodes composites à base de silicium (Si nanométrique/Carbone SP/CMC : 80/10/10 % massique) avant et après cyclage. Les électrodes ont été rincées et séchées sous atmosphère inerte.

	50 cycles	500 cycles
Masse électrode initiale	1,57 mg	1,30 mg
Masse après cyclage	8,03 mg	14,73 mg
Variation massique	x 5,1	x 13,6

2.5.1.3. Analyse de surface et suivant l'épaisseur de l'électrode : impact du vieillissement sur la porosité des électrodes

Les changements morphologiques de la surface ont été observés au FIB grâce à des images SEM. La Figure III-29 montre des aspects similaires de surface entre les deux électrodes vieilles. Les deux électrodes présentent un grand nombre de fissures sur l'ensemble de leurs surfaces qui semblent se propager jusqu'au collecteur de courant. Néanmoins, une surface légèrement plus lisse est observée pour l'électrode 500 cycles comme le montre l'image à plus fort grandissement (Figure III-29b). Philippe et al.¹²⁷ et Mazouzi et al.¹⁶⁴ ont également rapporté un état de surface lisse. Comme l'a observé Ulldemolins et al.,¹⁷⁰ nous voyons également l'empreinte du séparateur sur la surface des électrodes (indiquée par les flèches rouges sur la Figure III-29).

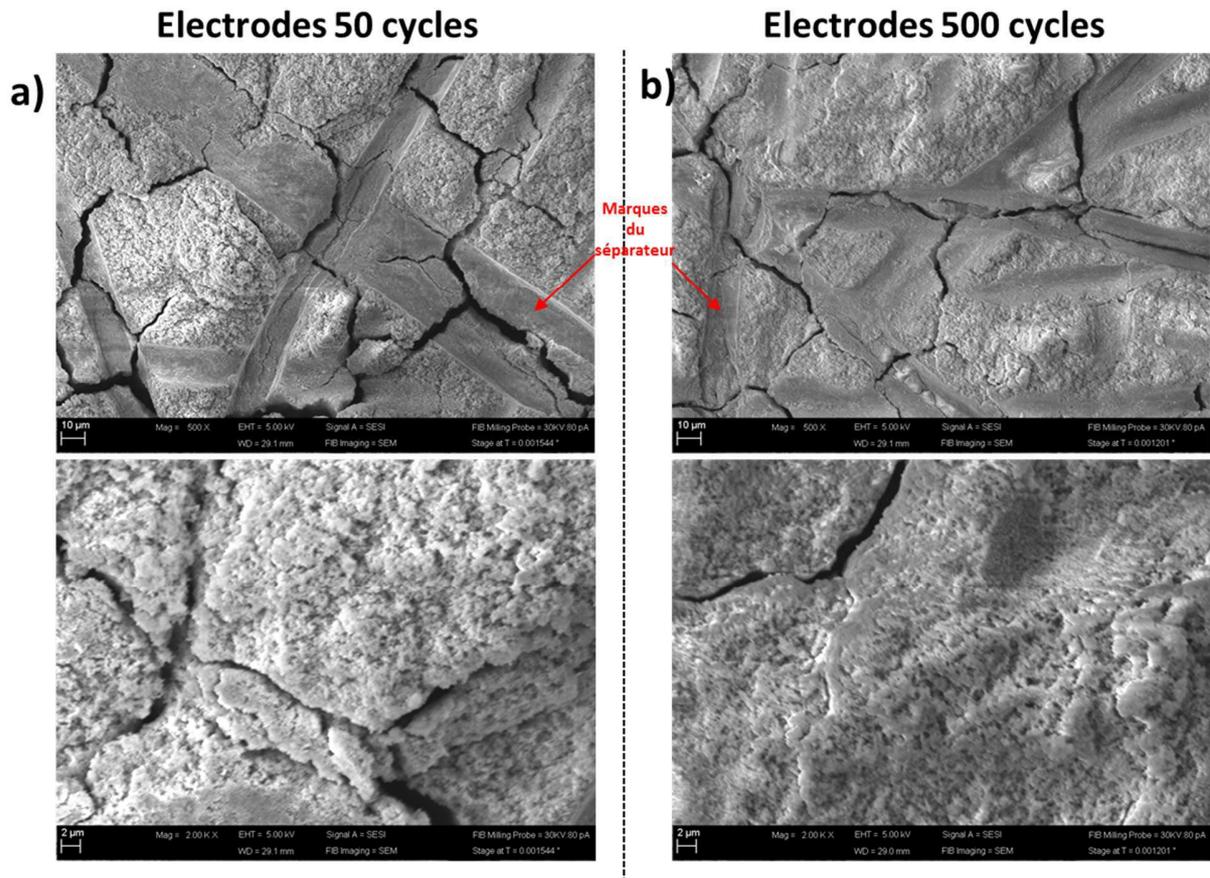


Figure III-29 a) et b) Images SEM à deux grandissements de la surface des électrodes respectivement stoppées après 50 cycles et 500 cycles. Les images de l'électrode cyclée 500 fois présentent un aspect surfacique avec un dépôt de SEI très important. Les traces plus lisses correspondent aux empreintes du séparateur (Viledon).

Une observation transversale des électrodes a été réalisée à la suite de ces analyses de surface en deux temps. En premier lieu (i), une observation sur toute l'épaisseur de l'électrode des parties qui se sont désagrégées lors son rinçage (sans coupe FIB) et dans un second temps (ii), une analyse du cœur des électrodes par découpe FIB ont été réalisées

- i) L'épaisseur des deux électrodes est de 75 μm et 83 μm ce qui correspond à une augmentation de 4,7 et 5,2 fois suivant l'épaisseur initiale respectivement pour l'électrode 50 cycles et l'électrode 500 cycles. Nous pouvons voir sur la Figure III-30 que les fissures se propagent effectivement jusqu'au collecteur. Une décohésion à l'interface collecteur de courant / électrode est clairement visible participant ainsi à la perte de capacité. Une observation le long de l'épaisseur des électrodes montre cette fois-ci des aspects complètement différents entre les deux électrodes. En effet, l'électrode 50 cycles présente un aspect semblable à celui de sa surface avec une propagation verticale des fissures mais l'électrode 500 cycles révèle dans son épaisseur une texture « plastifiée » (hormis la zone proche de la surface) très craquelée (Figure III-30 b).

- ii) Après ablation par faisceau ionique des surfaces précédemment observées, nous constatons que les électrodes possèdent une porosité bien inférieure à celle de l'électrode initiale. La segmentation de 5 images SEM en différents niveaux de gris a permis de déduire une porosité moyenne des 2 électrodes : 19 ± 1 % pour la 50 cycles et 8 ± 2 % pour la 500 cycles. En outre, une couche dense d'une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ est visible sur l'électrode 500 cycles (Figure III-31b). Cette couche et la faible porosité de l'électrode 500 cycles expliquent la perte totale de capacité des courbes de rétention de capacités de la Figure III-28.

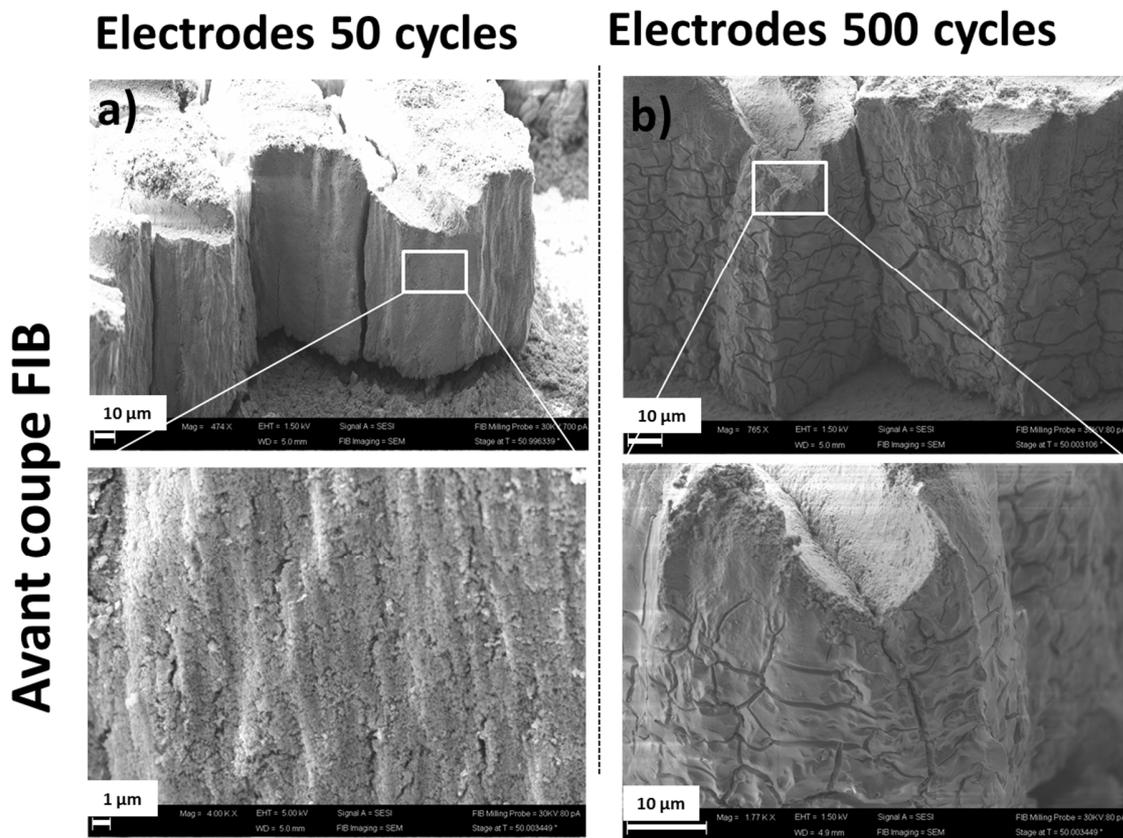


Figure III-30 : Images d'une zone transversale pour a) l'électrode 50 cycles et b) l'électrode 500 cycles.

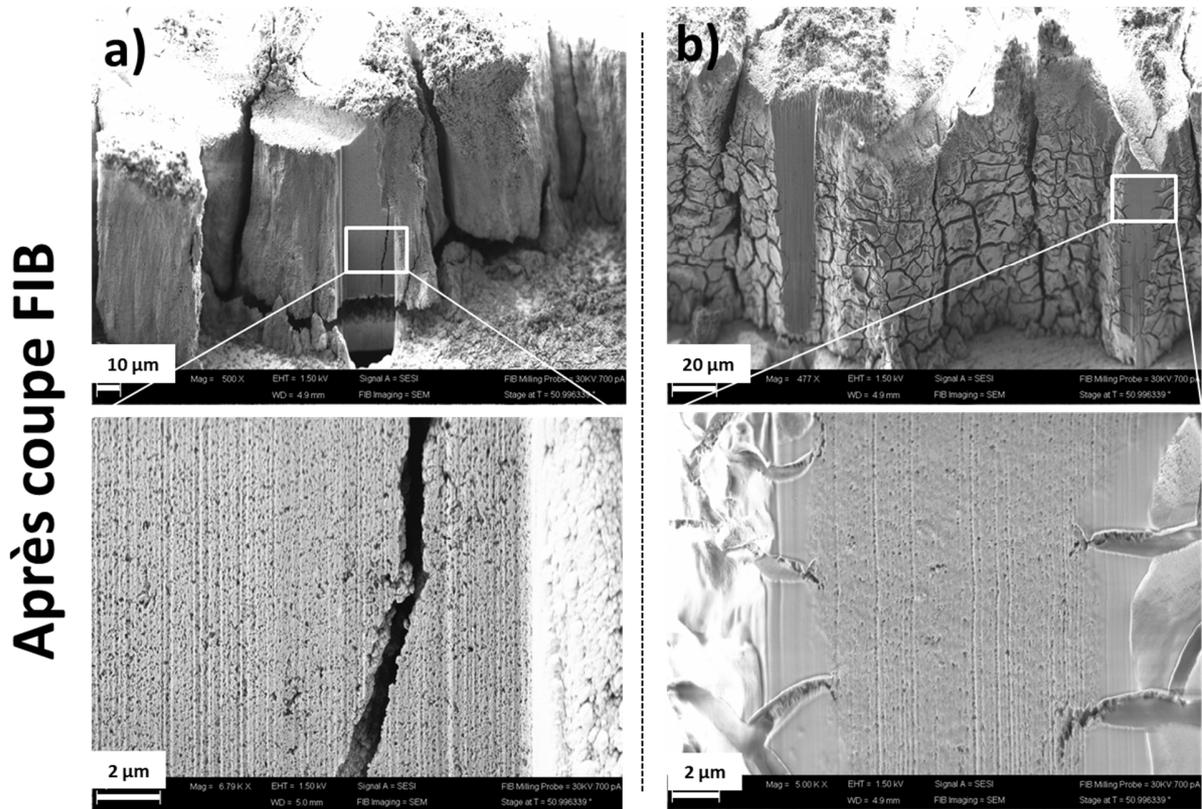


Figure III-31 Images de coupes transversales à deux grossissements pour a) l'électrode 50 cycles et b) l'électrode 500 cycles. A fort grossissement on peut observer la différence de porosité entre les deux électrodes.

Conclusion partielle :

Le Tableau III-3 résume les observations faites précédemment. Les deux électrodes 50 cycles et 500 cycles en fin de délitage possèdent une épaisseur similaire (75-83 μm). Pourtant une différence de masse significative a été mesurée entre ces deux électrodes. Grâce aux observations faites au FIB nous comprenons maintenant que cette différence de masse résulte : i) de la présence d'une couche très dense, localisée sur l'ensemble des surfaces apparentes dans les fissures (il semble que le séparateur protège la surface car cette couche dense n'est pas présente) et ii) d'une plus faible porosité au cœur de l'électrode (Figure III-31 b).

Une densification de l'électrode a donc été mise en évidence à la fois par la mesure de la masse/épaisseur et de la porosité. Nous pensons également comme Philippe et al.¹²⁷ et Mazouzi et al.¹⁶⁴ que la couche de la Figure III-30 et Figure III-31 provient de la dégradation de l'électrolyte et contient une grande quantité de lithium. Pour le vérifier nous avons réalisé une analyse plus locale, à l'échelle de la particule, en TEM.

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des mesures faites sur les électrodes à base de silicium nanométrique initiale, 50 cycles, 500 cycles

	Épaisseur	Masse	Porosité
Électrode initiale	16 μm	1,30-1,57	66 %
Electrode 50 cycles	75 μm	8,03 mg (x5,1)	19 \pm 1%
Electrode 500 cycles	83 μm	14,73 mg (x13,6)	8 \pm 2%

2.5.2. Etude à l'échelle de la particule

Des analyses en TEM ont été réalisées sur l'électrode 50 cycles afin de connaître les changements structuraux à l'échelle de la particule lors du vieillissement.

Une grille TEM a été préparée avec des particules extraites de la même électrode analysée par FIB. Les particules ont un aspect totalement différent des nanoparticules initiales. Une vue d'ensemble des agglomérats est présentée sur la Figure III-32. Très peu de particules présentent une géométrie bien sphérique ; elles se regroupent en fait ensemble sous forme de réseau dense (Figure III-32b).

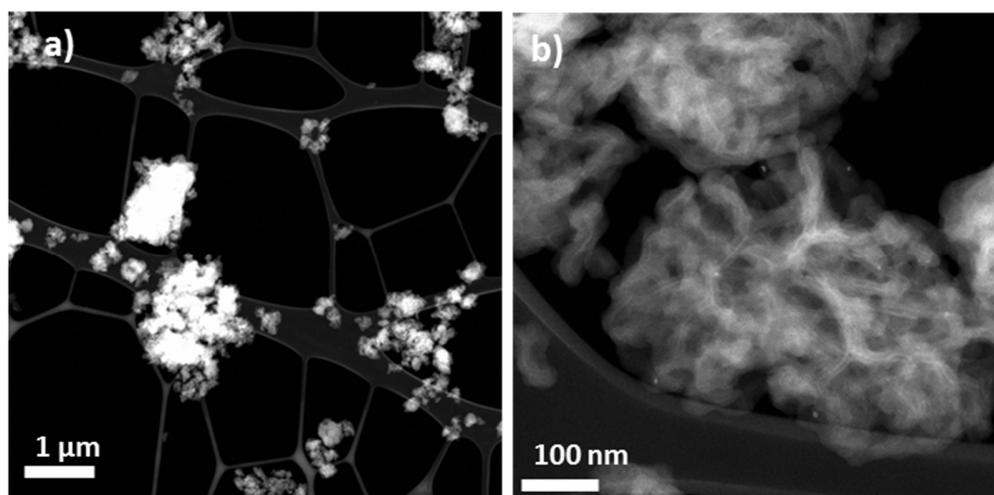


Figure III-32 : a) Image STEM montrant des agglomérats de particules extraites de l'électrode 50 cycles. b) Image STEM HAADF montrant les particules se regroupant sous forme d'un réseau dense.

Une analyse de phases a été réalisée afin de connaître la composition de ces agglomérats. La Figure III-33 présente la cartographie de phases construite suivant le modèle MLLS fitting avec comme composantes de fit extraites de la cartographie, le plasmon du silicium et du carbone de la membrane. Un traitement PCA a été réalisé au préalable pour diminuer le bruit de fond des données. La cartographie révèle une présence de silicium sous forme d'un réseau. La présence de lithium a été détectée autour de ces amas comme le montrent les spectres violet et vert extraits du bord des amas (Figure III-33b). Elle a également été

observée pour toutes les zones violettes sur la cartographie. Des cartographies élémentaires sur le seuil K du lithium et $L_{2,3}$ du silicium ont été réalisées (Figure III-33c et d) pour compléter l'analyse. Ces deux cartographies sont complémentaires. En effet, elles mettent en valeur une matrice composée du lithium, que nous interprétons comme de la SEI, contenant un réseau de filaments de silicium appelé « squelette ». Nous pouvons voir une très bonne corrélation entre la cartographie élémentaire sur le seuil $L_{2,3}$ du silicium et celle réalisée sur le plasmon du silicium (Figure III-33 a et c).

Des analyses chimiques par EDX (Figure III-34) confirment que ce squelette est composé de silicium contenu dans une matrice d'oxyde et de carbone en accord avec la cartographie de la Figure III-33. La présence de fluor et des traces de phosphore ont été également mises en évidence avec ces analyses EDX. Ces éléments proviennent de la dégradation de l'électrolyte^{127,202,162,203} formant ainsi une matrice tout autour du réseau de filament de silicium. La cartographie présentée Figure III-35 sur une partie agrandie de la Figure III-34 (indiquée par une flèche) permet de mieux voir le squelette de silicium après un vieillissement de 50 cycles.

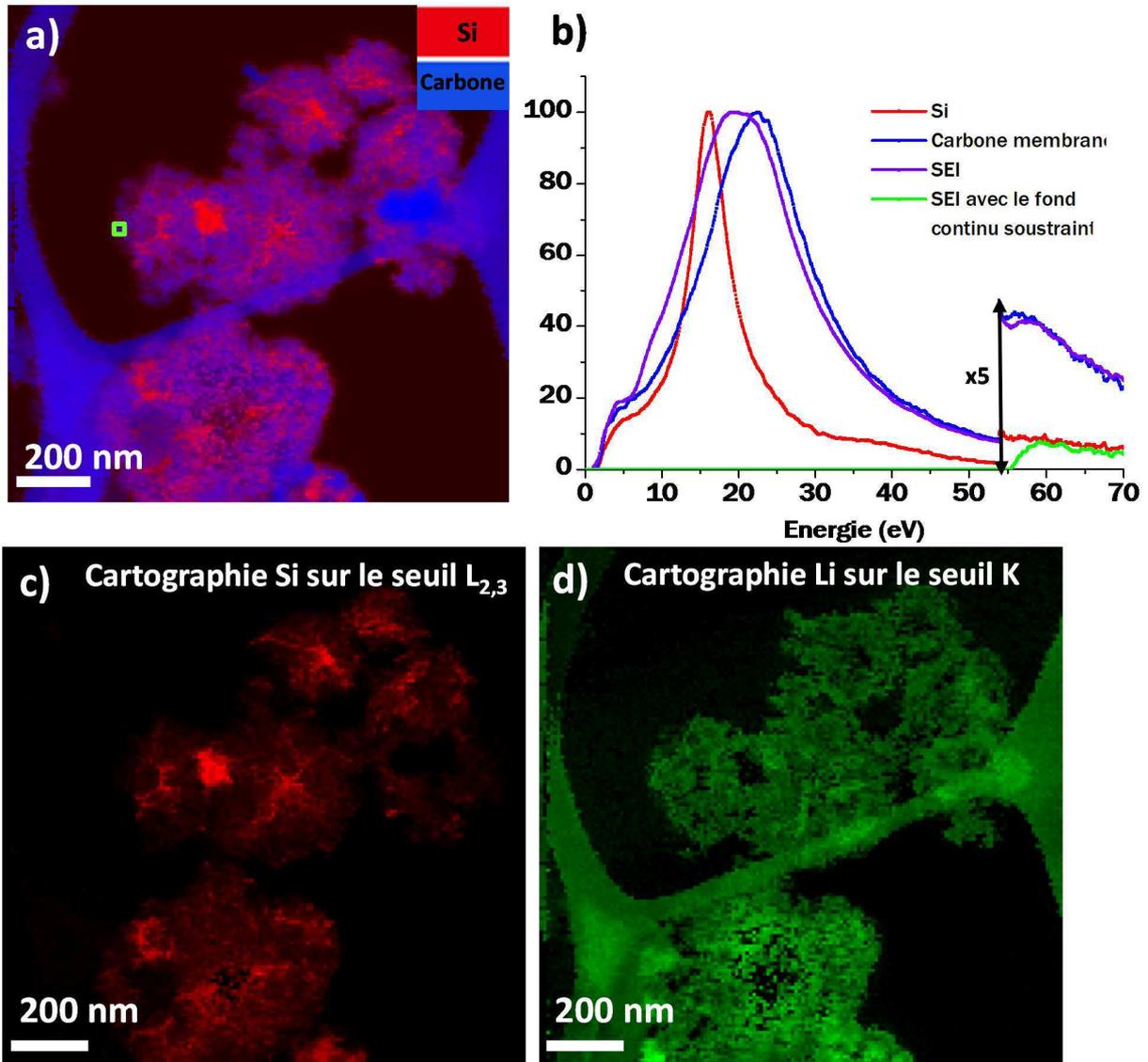


Figure III-33 : a) Cartographie de phases de particules de silicium extraites de l'électrode 50 cycles. b) Spectres EELS des plasmons extraits la cartographie de phases. La phase silicium, le carbone pur et les phases carbonées contenant du lithium sont représentées respectivement en rouge, bleu et violet sur la cartographie. Le fond continu a été retiré du spectre vert mettant en valeur la présence de lithium (seuil K de Li) extrait du carré vert sur la cartographie. c) et d) Cartographies chimiques respectivement du silicium sur le seuil $L_{2,3}$ et du lithium sur le seuil K. Les fenêtres d'énergie prises pour ces cartographies sont 55,3-60,3 eV et 96,3-120,4 eV respectivement pour le seuil K du lithium et le seuil $L_{2,3}$ du silicium. Le silicium se présente sous forme d'un réseau de filaments (squelette) contenu dans une matrice composée de lithium (SEI). A noter que des traces de lithium sont présentes sur la majorité de la membrane de carbone due à l'exposition du faisceau électronique.

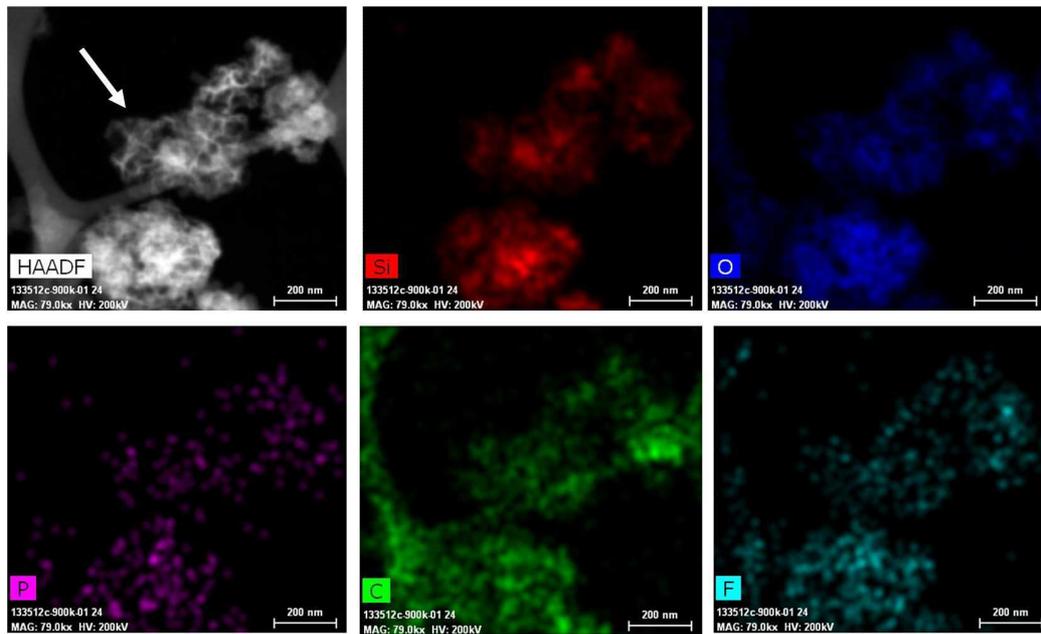


Figure III-34 : Analyse EDX sur l'amas observé sur la Figure III-33. La présence de silicium, de carbone, d'oxygène, de fluor et des traces de phosphore ont été mises en valeur.

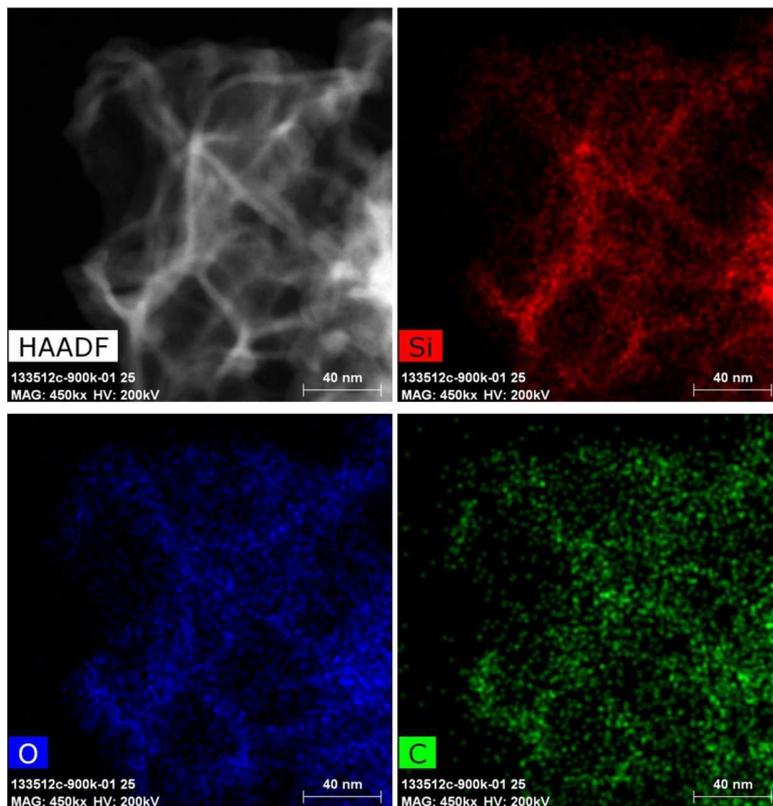


Figure III-35 : Cartographie chimique EDX sur la zone agrandie indiquée par une flèche sur la Figure III-34.

2.5.3. Conclusion sur les observations de dégradation des particules de silicium nanométrique après vieillissement électrochimique

La Figure III-36 résume le scénario construit à partir des observations faites sur l'électrode délithiée après 50 cycles à l'échelle de la particule.

- Les particules de silicium initiales ont été représentées par un amas rouge. Après une première délithiation, elles se frittent entre elles, comme il a été observé en TEM *in situ*.^{204,139} Elles ont été représentées par la même couleur pour plus de simplicité.
- Après 50 cycles, l'électrode possède une épaisse couche issue de la dégradation de l'électrolyte. En effet les mesures de masse, d'épaisseur et de porosité couplées aux observations FIB ont pu confirmer une densification de l'électrode (partie 2.5.1). Les différentes cartographies de phases (plasmons et élémentaires) ont également montré, à l'échelle des amas de particules, la présence d'une épaisse couche de SEI.
- Enfin, à l'échelle de la particule les changements morphologiques sont aussi très importants comme en témoignent les deux images HAADF sur la Figure III-36. D'une morphologie sphérique, les particules de silicium évoluent sous forme de filaments d'épaisseur entre 5 et 10 nm. Notons que cette évolution a été observée très récemment sur des particules d'étain.²⁰⁵ Cette transformation morphologique a certainement amené des changements volumiques conséquents alimentant la croissance de la SEI.

Nous observons ainsi une matrice contenant du lithium, du carbone, de l'oxygène, du fluor et des traces de phosphore autour de filaments de silicium les isolant donc électriquement du réseau percolant de l'électrode, phénomènes à l'origine des pertes de capacités de l'électrode.

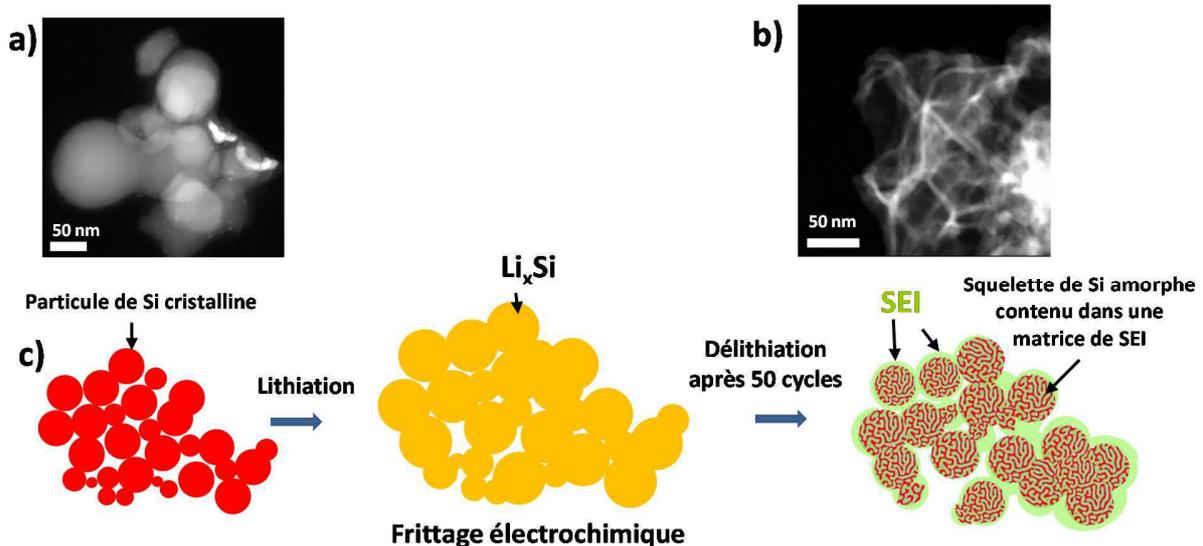


Figure III-36 : Effet du vieillissement par cyclage électrochimique sur la structure du matériau silicium cristallin. *a) et b) Images STEM HAADF respectivement de particules de silicium initiales (non touchées par la lithiation) et après 50 cycles délithiées. c) Schéma simplifié illustrant l'évolution d'un groupe de particules de silicium initiales, après une première lithiation et délithiation après 50 cycles. Les particules après la première lithiation se frittent*

entre elles.^{204,139} Elles ont été représentées de la même couleur pour plus de simplicité. Après 50 cycles les particules complètement délithiées présentent un réseau dense de filaments de silicium contenu dans une matrice de SEI.

3. Etude du Silicium micrométrique

Nous avons pu dans le paragraphe précédent étudier les mécanismes de lithiation et de vieillissement des électrodes à base de Si nanométrique. Dans ce nouveau paragraphe nous nous attachons à étudier les électrodes à base de Si micrométrique afin d'établir une comparaison des mécanismes de lithiation entre les deux types de silicium.

3.1. Le matériau initial

Nous ne connaissons pas le procédé de fabrication de la poudre mais plusieurs indices nous laissent penser qu'elle est issue de wafers de Si broyés car elle présente une proportion de particules monocristallines et polycristallines, le plus souvent sous forme « d'éclats » clivés par le broyage. Les particules polycristallines présentent un grand nombre de défauts, résidus de contraintes internes lors du broyage (fautes d'empilement, dislocations). La Figure III-37 met en évidence ces défauts. D'après la littérature les défauts d'empilement et de dislocations sont contenus dans les plans $\{111\}$.²⁰⁶

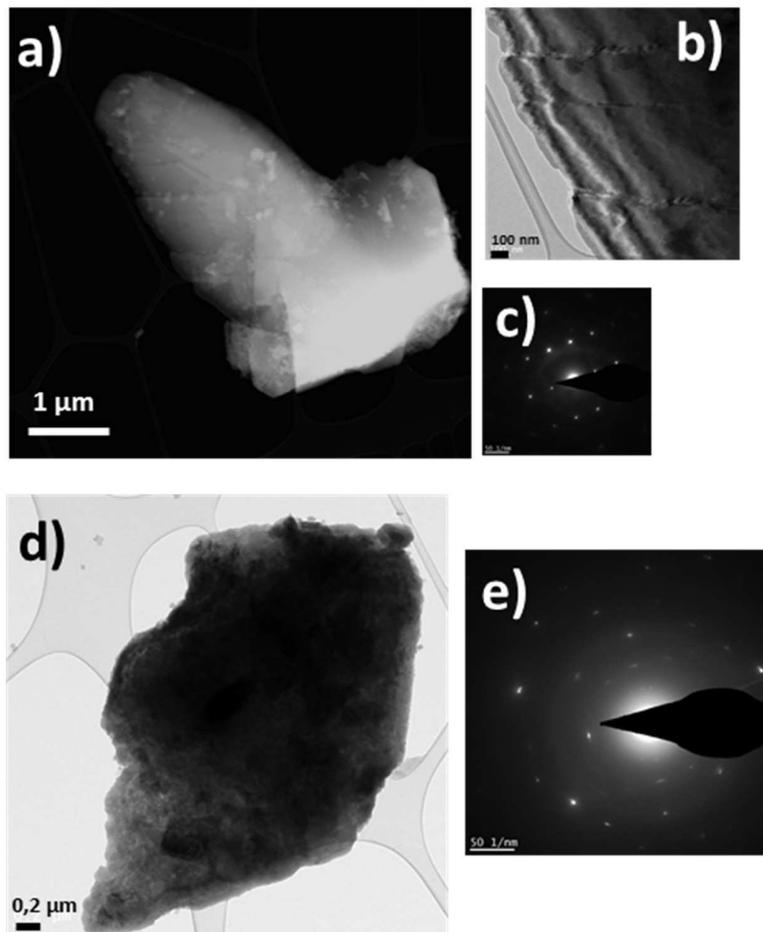


Figure III-37 : a) Image STEM HAADF d'une particule micrométrique de silicium monocristalline présentant des défauts. b) Image TEM en axe de zone, des franges de Fresnel sont visibles. c) Cliché de diffraction de la particule monocristalline. d) et e) Particule polycristalline et son cliché de diffraction associé.

3.2. La formulation

Nous avons souhaité conserver le plus fidèlement possible les mêmes caractéristiques entre les formulations des électrodes à base de silicium nanométrique et micrométrique. Un seul paramètre a été modifié : deux types de carbone ont été utilisés tout en gardant la proportion massique d'additif conducteur électronique globale. Un carbone nanométrique et des fibres de carbone micrométriques de type VGCF.

Ces électrodes sont donc composées en pourcentage massique de 80 % de silicium, 5 % de carbone (super P), 5 % de fibres de carbone : Vapor Growth Carbone Fiber (VGCF) et 10 % de carboxyméthylcellulose (DS = 0,7, $M_w = 90000$, Aldrich). Les fibres de carbone amélioreraient la tenue en cyclage et/ou les performances électrochimiques en augmentant la cohésion des particules entre elles.¹⁴² De plus, lors de nos analyses post-mortem nous avons pu constater que les fibres de carbone apportaient une meilleure

tenue de l'électrode notamment lors du lavage de celle-ci dans la DMC. La procédure de formulation reste la même que pour des électrodes à base de silicium nanométrique. La Figure III-38 présente l'état de surface d'une électrode typique. La masse typique de matière active nanométrique par électrode est entre 3-4 mg.

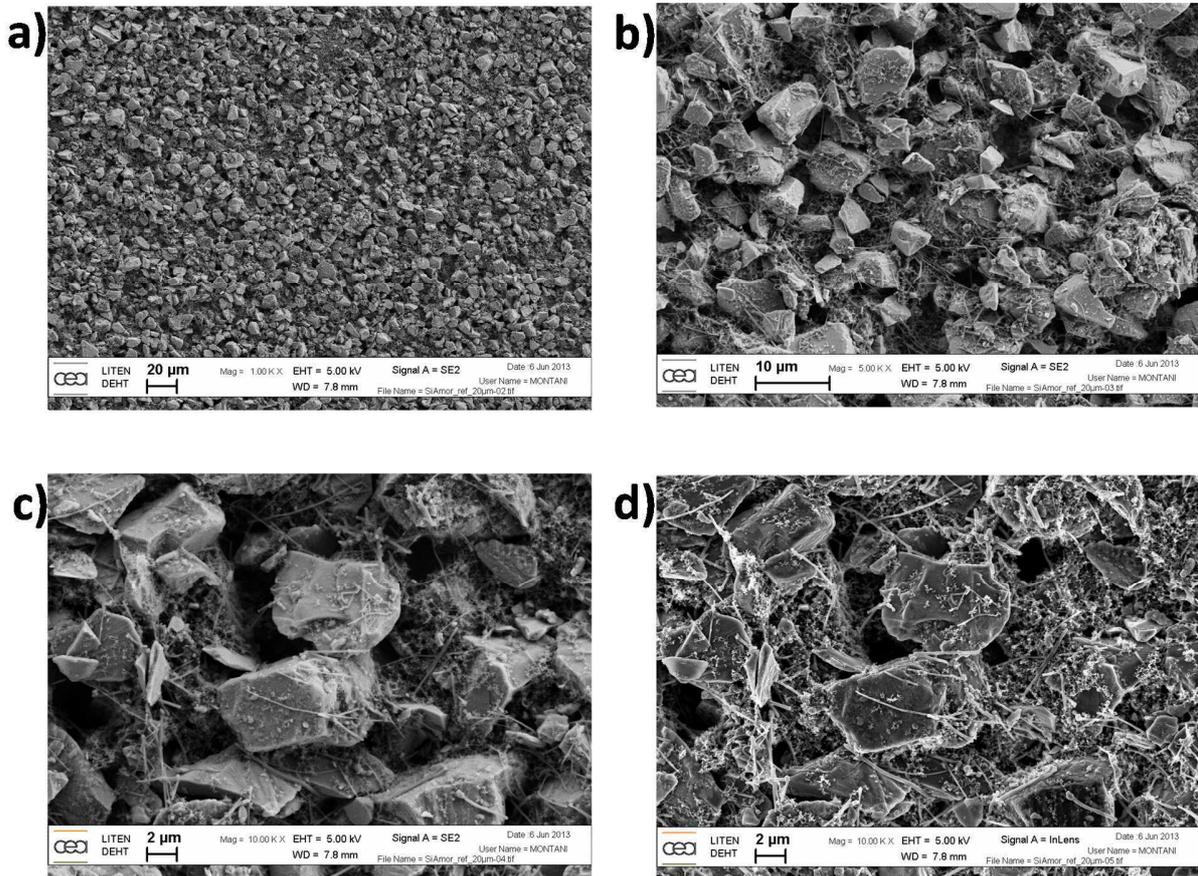


Figure III-38 : Images SEM à différents grossissements de la surface d'une électrode à base de silicium micrométrique de formulation : 80 % de silicium, 5 % de carbone, 5 % de fibres de carbone et 10 % de carboxyméthylcellulose (en pourcentage massique.). Les images c) et d) observent la même zone mais respectivement avec un détecteur d'électrons secondaires et un détecteur dans la pièce polaire.

3.3. Etude par STEM-EELS de la première lithiation

3.3.1. Etude de l'électrode à 10 % de lithiation théorique

La Figure III-39 présente une particule de silicium micrométrique extraite d'une électrode arrêtée à un état de lithiation de 10 %. Les « cheveux » collés à ces particules sont les fibres de carbone. L'image b) est un agrandissement de l'encadré jaune qui révèle un début de fracture de la particule dès 10 % de lithiation. La coquille amorphe riche en lithium fait environ 50 nm d'épaisseur. Le cœur de la particule est monocristallin comme le montre le cliché de diffraction en encart de la figure b). La Figure III-39 c)

montre les spectres EELS des carrés de couleur extraits de la figure b). La composition de l'alliage Li_xSi d'après la relation établie précédemment est de 3,4 et a la même composition dans la fracture. En effet, la lithiation de la particule amène des contraintes, des fractures se forment et le lithium s'insère dans ces espaces moins contraints. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la partie 3.4. Néanmoins, cette valeur très riche en lithium de l'alliage créé en début de lithiation est étonnante par rapport à celui trouvé pour le silicium nanométrique.

La position des plasmons extraits du cœur de la particule montre bien une présence de silicium pur, cependant un épaulement est visible à 12,7 eV. Cet épaulement proviendrait de la composante de l'alliage Li_xSi de la coquille en superposition. A noter que les spectres extraits du cœur de la particule sont plus bruités car ils proviennent de zones plus épaisses.

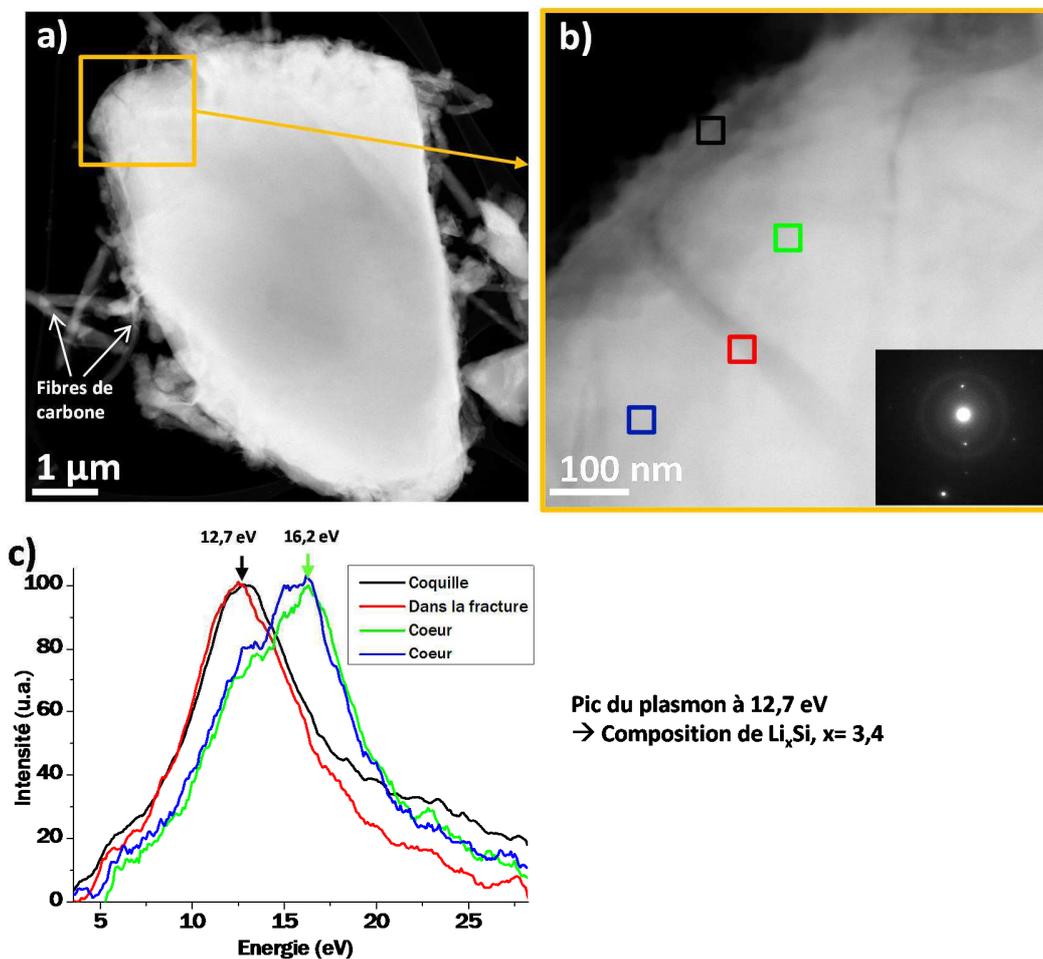


Figure III-39 : a) et b) Images STEM HAADF d'une particule extraite d'une électrode de silicium micrométrique arrêtée après 10 % de lithiation théorique. Un début de fracture est visible sur la particule monocristalline. En encart, un cliché de diffraction du cœur cristallin de la particule. c) Spectres EELS des pertes faibles correspondants aux carrés de couleur sur l'image b). La composition de l'alliage Li_xSi formé en coquille (carré noir) et dans la fracture (carré rouge) à 10% sur cette particule vaut $x=3,4$.

3.3.2. Etude de l'électrode à 40 % de lithiation théorique

Deux types de particules ont été observés suivant leur taille : i) les particules $>5 \mu\text{m}$, ii) les particules inférieure à $1 \mu\text{m}$ provenant certainement d'éclats de particules lithiées plus gros.

i) La Figure III-40 montre une particule d'une taille importante ($>5 \mu\text{m}$) extraite d'une électrode stoppée à 40 % d'état de décharge. L'image HAADF montre clairement que la particule est composée de zones denses à structure géométrique (plutôt parallélépipédique) entourées de zones moins denses apparaissant avec un contraste plus foncé. Une analyse par diffraction montre que les zones denses correspondent effectivement à un cœur de silicium cristallin (Figure III-40b). Le cœur en silicium s'est séparé en de multiples cœurs cristallins suivant certaines directions cristallographiques se répétant dans la particule. Ce cas n'est pas unique, d'autres particules toujours de taille supérieure à $5 \mu\text{m}$ présentent les mêmes caractéristiques. L'analyse EELS de la coquille de cette particule montre une composition d'alliage Li_xSi riche en lithium : Li_xSi , $x = 3,8$ suivant l'équation 3.1, avec un plasmon centré à $12,3 \text{ eV}$. La valeur $3,8$ est due à l'approximation linéaire de notre équation. Cependant cette valeur correspond à la valeur mesurée expérimentalement sur l'alliage $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$. L'ensemble des parties lithiées de la particule possède une composition riche en lithium entre $3,7$ et $3,8$ suivant notre base donnée. Le cliché de la Figure III-40b) nous montre que le cœur est bien du silicium cristallin.

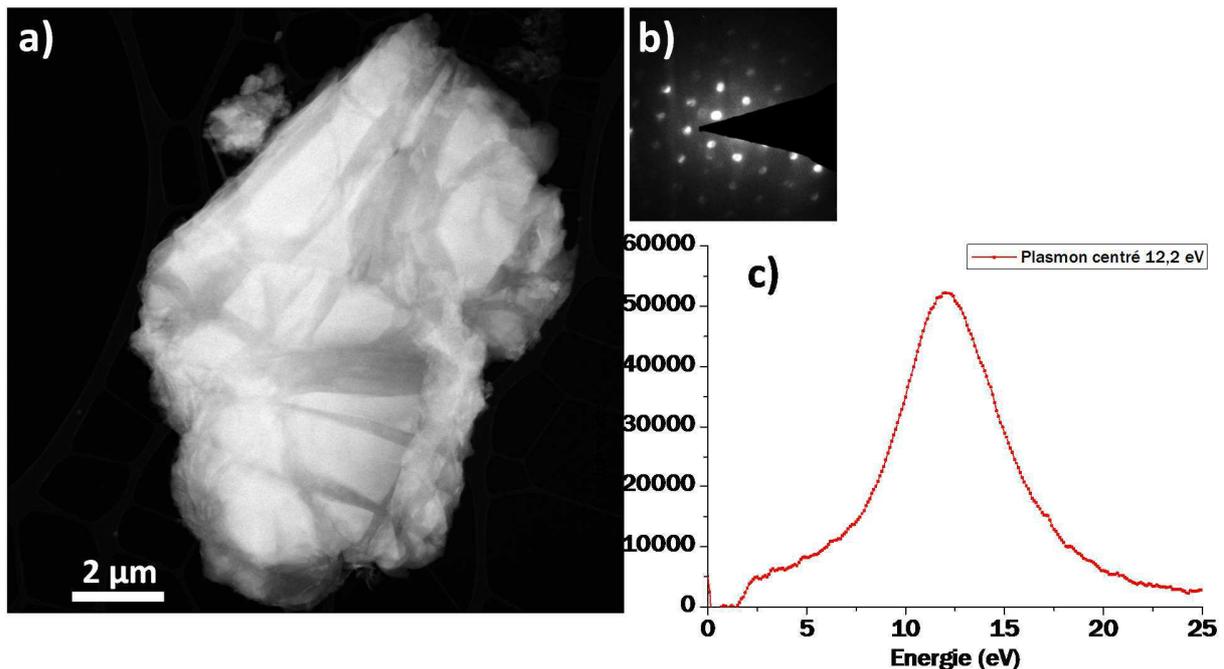


Figure III-40 : Image STEM HAADF d'une particule extraite d'une électrode de silicium micrométrique arrêlée après 40 % de lithiation théorique. De multiples cœurs de silicium facettés sont visibles sur la particule. b) Cliché de diffraction d'un cœur cristallin de la particule. c) Spectres EELS des pertes faibles.

ii) La Figure III-41 montre un exemple de plus petites particules (présentes en quantité représentative sur les échantillons analysés). D'après l'image HAADF de la Figure III-41a), la particule ne possède pas de phase plus dense en son cœur. L'épaisseur de cette particule est suffisamment faible pour qu'elle soit transparente aux électrons et une cartographie de phases a pu être ainsi réalisée. La particule possède une phase homogène d'alliage Li_xSi ce qui laisse supposer que la particule est en fait un éclat d'une plus grosse particule lithiée. La cartographie de phases utilisant la méthode du MLLS fitting (pas de composition hétérogène d'alliage sur cette particule) met en valeur un alliage Li_xSi , $x = 3,3$ comme le présente la Figure III-41 c). Une « gangue » à la surface (en violet) semble être due à des résidus carbonés d'après la position du plasmon par rapport à la position de celui de la membrane de carbone (en bleu). Ces résidus peuvent-être issus du liant polymérique et de la dégradation de l'électrolyte. Une faible présence de lithium ou d'oxyde de lithium peut être possible par réaction avec le faisceau comme expliqué précédemment. Nous n'avons pas les pertes de cœur du carbone pour le confirmer.

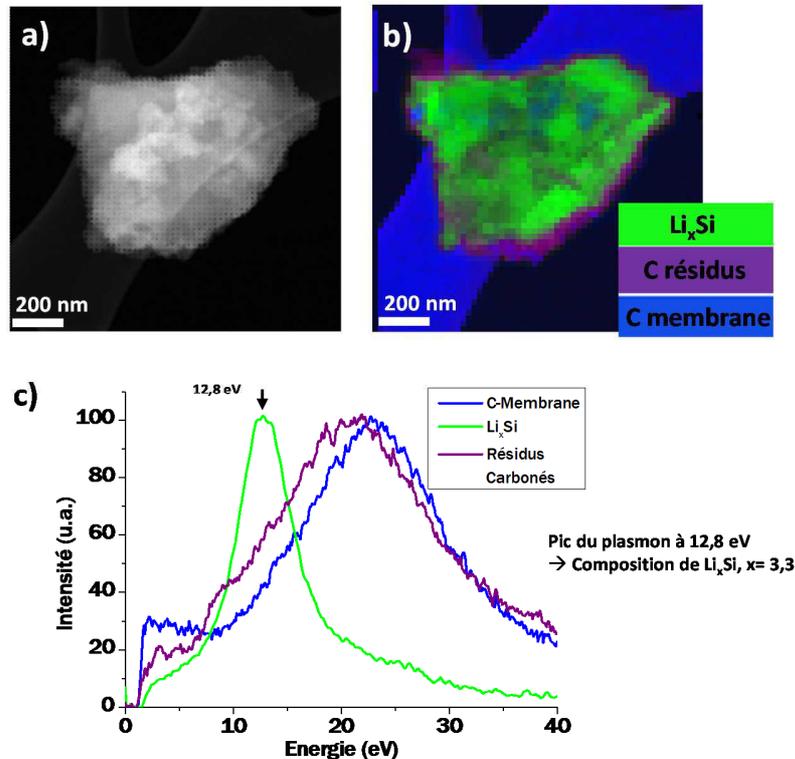


Figure III-41 : a) Image STEM HAADF d'une particule extraite d'une électrode de silicium micrométrique arrêtée après 40 % de lithiation théorique. b) Cartographie de phases associée, les couleurs vert, bleu et violet correspondent respectivement à l'alliage Li_xSi , au carbone de la membrane et aux résidus carbonés issus du liant et de la dégradation de l'électrolyte. Le spectre de l'alliage Li_xSi est centré à 12,8 eV et correspond à une composition de $x = 3,3$.

Sur une particule présentée sur la Figure III-42 les positions des pics des plasmons ont été relevées sur trois zones allant de la surface au cœur de la particule (localisées sur l'image HAADF). A notre surprise la

position des plasmons n'est pas homogène au sein de cette particule révélant que la teneur en lithium est plus importante dans la zone bleue que sur les zones verte ou rouge. Plusieurs explications sont possibles :

- 1) La particule est polycristalline et le taux de lithium est différent suivant les cristallites analysées,
- 2) il existe dans la particule des défauts cristallographiques qui limitent le mécanisme de lithiation.

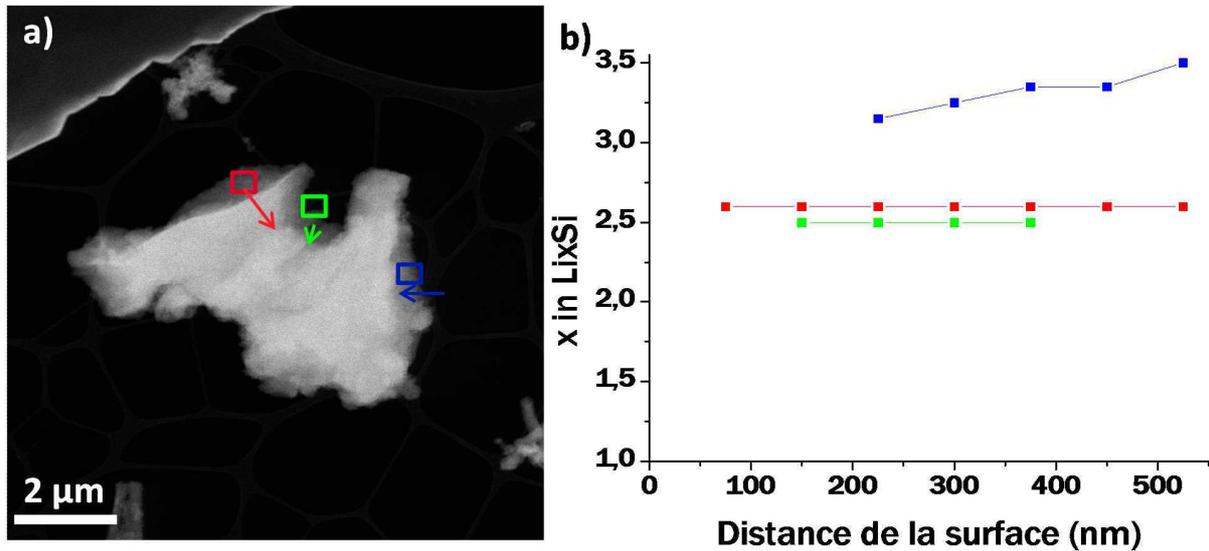


Figure III-42 : a) Image STEM HAADF d'une particule extraite d'une électrode de silicium micrométrique arrêtée après 70 % de lithiation théorique. b) Position des pics des plasmons extraits des zones indiquées par les carrés de couleur en fonction de la distance de la surface de la particule. Les flèches indiquent le sens de la mesure.

Conclusion sur la première lithiation partielle du silicium micrométrique

Les observations que nous venons de voir dans cette partie nous permettent de conclure sur la forte hétérogénéité due au mécanisme de lithiation.

- Deux groupes de particules sont formés lors de la lithiation (hétérogénéités interparticulaires)
 - o a) des petites particules provenant certainement d'éclats de plus grosses particules sont entièrement lithiées avec une composition d'alliage riche en lithium Li_xSi x = 3,3.
 - o b) les grosses particules (>5 μm) ne présentent plus un mécanisme cœur-coquille classique mais une déclinaison du modèle : un modèle de multiples cœur-coquille a été mis en valeur. Les particules possèdent des cœurs de silicium facettés suivant des plans cristallographiques difficiles à déterminer en TEM. Ce point sera abordé dans la partie 3.4. La composition d'alliage Li_xSi dans ces particules est également très riche en lithium x~ 3,7 et atteint sa valeur quasi-maximale d'un point de vue électrochimique.
- Des hétérogénéités de lithiation intraparticulaires ont été mises en évidence.

3.3.3. Etude de l'électrode à 100 % de lithiation théorique

Afin d'atteindre la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ qui est la phase la plus lithiée, un mode potentiostatique a été appliqué à l'accumulateur lorsqu'il a atteint 5 mV vs. Li^+/Li jusqu'à un courant de coupure de C/500 ; initialement le régime appliqué était C/20. Une majeure partie de l'électrode a été analysée par diffraction des rayons X (le restant a été utilisé pour les analyses TEM). Le diagramme des rayons X confirme la présence de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (Figure III-43) par profil matching. Des pics résiduels sont également visibles, ils sont peut-être dus au sel de lithium de l'électrolyte ou des produits issus de la dégradation de l'électrolyte.

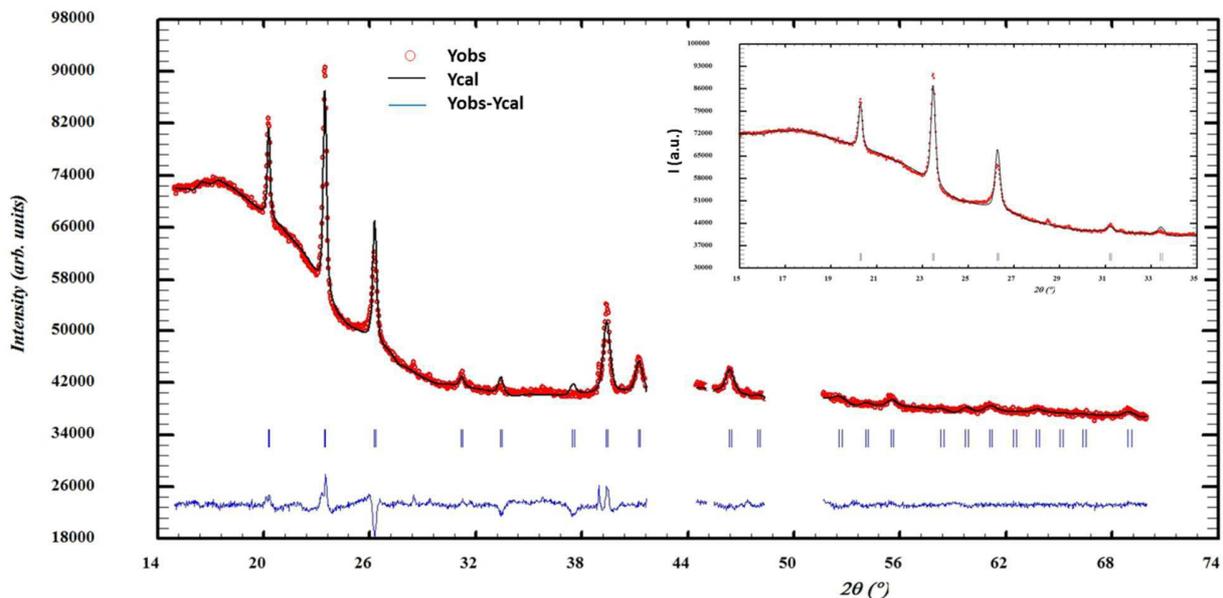


Figure III-43 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé (par Profil Matching) pour les matériaux de l'électrode à base de silicium micrométrique complètement lithiée ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Les réflexions correspondant au collecteur de courant (cuivre) ont été enlevées du diagramme.

Une grosse particule ($>5 \mu\text{m}$) a été étudiée en TEM : l'image en champ clair de la Figure III-44. Le cliché de diffraction correspondant a pu être indexé avec la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Pour connaître la taille des cristallites de la phase formée, la technique d'imagerie dite champ sombre a été utilisée (Figure III-44 d et e). Certaines taches de diffraction sont sélectionnées à l'aide du diaphragme objectif (cercles colorés de la Figure III-44c)) et seuls les plans à l'origine de ces taches de diffraction restent illuminés sur l'image. La taille des domaines de cohérence peut ainsi être mesurée. La taille des cristallites sur cette particule varie entre 10 et 200 nm (zones éclairées sur les Figure III-44 d et e).

Une image en haute résolution a pu être acquise pour la première fois à notre connaissance sur cette phase (Figure III-44 f). Nous avons vérifié que la structure de cette particule est bien la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et non une phase plus riche en lithium que $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ grâce à l'indexation du cliché de diffraction et à l'image haute résolution. Une acquisition EELS a été faite sur la cristallite présentée Figure III-45. La position du

plasmon est centrée à 12,2 eV. Cette particule est l'une des particules qui nous a permis d'établir la position du plasmon de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (spectre bleu sur la Figure III-44 d). Cette valeur a permis de compléter notre courbe de calibration.

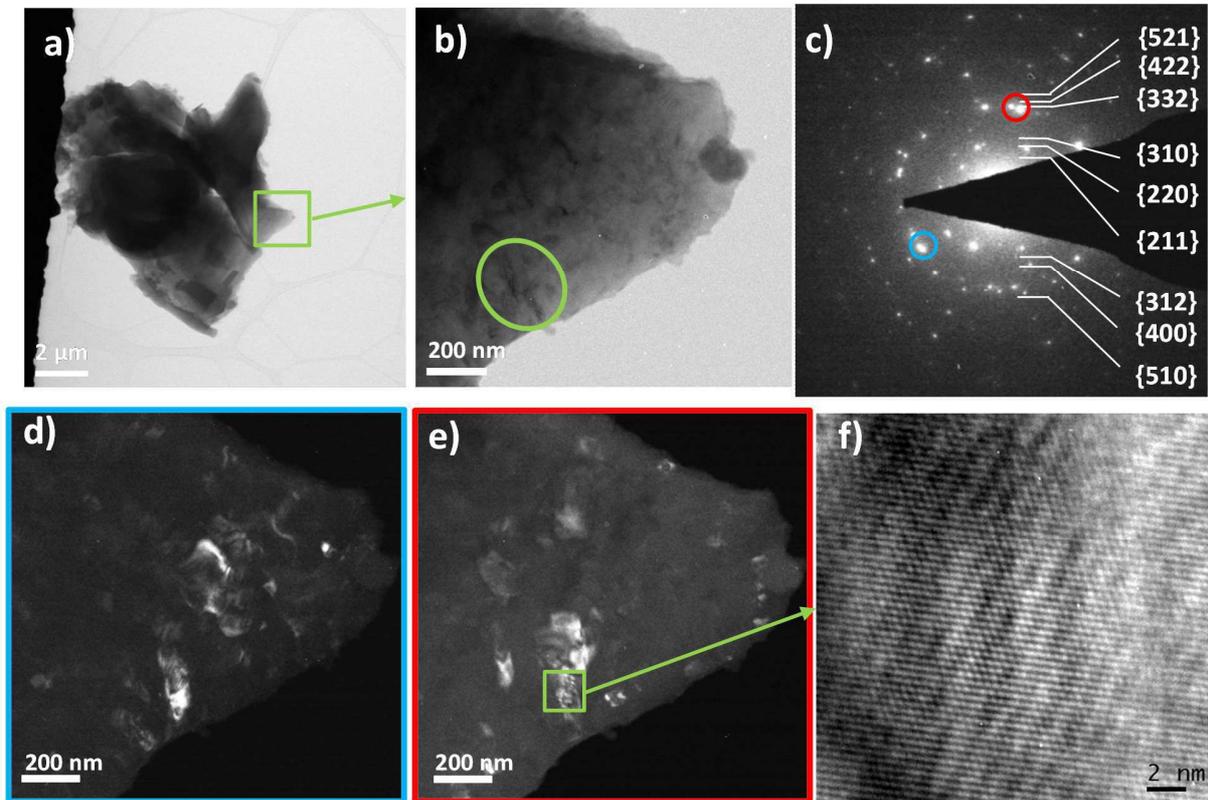


Figure III-44 : a) Image STEM d'une particule extraite d'une électrode arrêtée à 100% de la capacité théorique. b) Image TEM correspondant à l'encadré vert en a). c) Cliché de diffraction de la zone b. La phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a pu être indexée. d) et e) Images en champ sombre des taches de diffraction sélectionnées par les cercles bleu et rouge respectivement. Ces cercles représentent la position du diaphragme de sélection d'aire. f) Image haute résolution d'une cristallite de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Sur l'image TEM de la Figure III-45 c) la zone entourée par le carré rouge montre un contraste différent mettant en évidence une phase différente. Pour déterminer la composition chimique de cette phase nous avons procédé à des analyses EDX et EELS. Globalement l'acquisition de cartographies EDX, acquises en mode STEM à faible grandissement, montre une présence d'oxygène en surface de la particule due à l'oxyde natif SiO_2 , à la SEI et à la dégradation sous le faisceau (Figure III-45 a)). A plus fort grandissement, l'analyse EDX montre que notre cristallite présente une composition de silicium oxydée (Figure III-45 b)). L'analyse EELS des pertes faibles, réalisée avant l'analyse EDX, met en évidence un plasmon non connu. Néanmoins, les pertes de cœur montrent une présence de lithium et de silicium mais avec un déplacement du seuil de la $L_{2,3}$ du silicium vers les plus hautes énergies, caractéristique de la

présence d'un oxyde. Nous supposons par la combinaison de ces techniques qu'il s'agit d'une phase de silice lithiée (Li_xSiO_y) décrite dans la littérature comme étant Li_4SiO_4 ^{126,207} par les réactions :

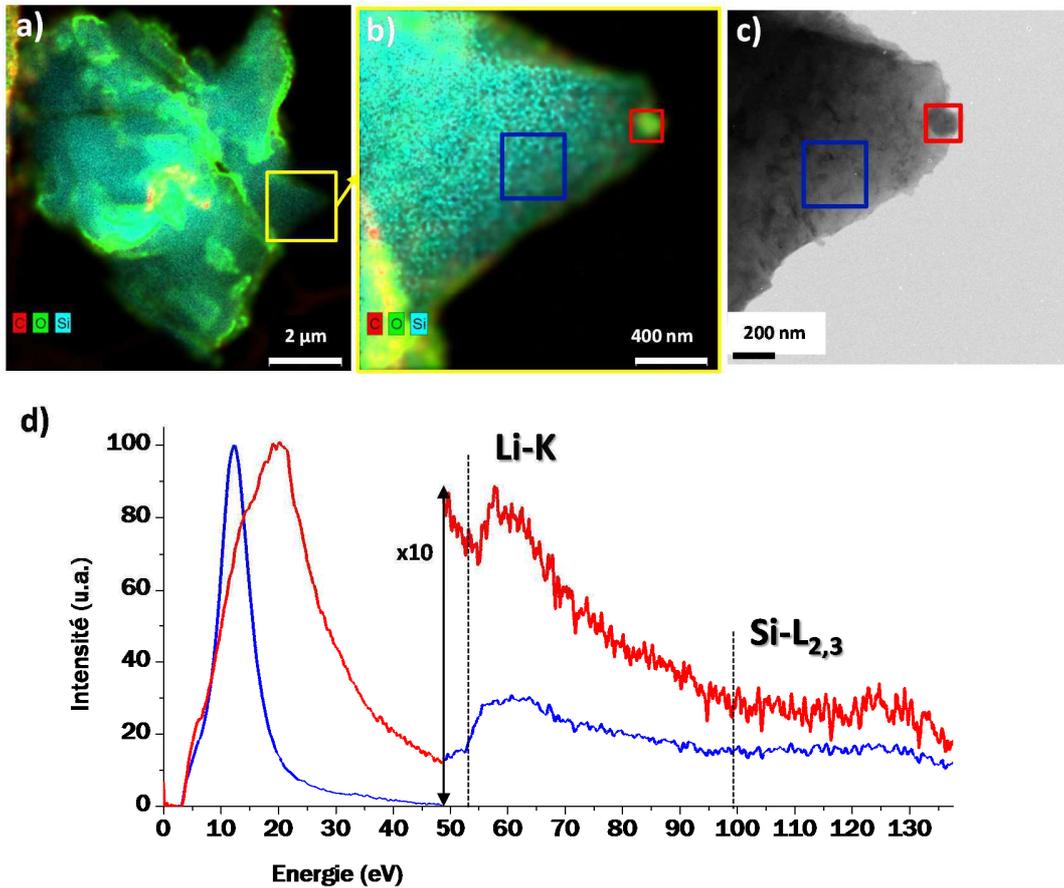
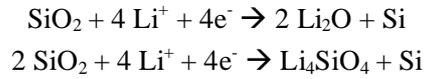


Figure III-45 : a) et b) Cartographies EDX de la même particule que la Figure III-44. c) Image TEM montrant les zones extraites des spectres EELS de pertes faibles en d). La zone bleue correspond à notre alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et constitue l'une de notre référence et la zone rouge est un oxyde de silicium lithié.

3.4. Etude à l'échelle de l'électrode par SEM & FIB

Le SEM et le FIB s'avèrent être des outils de choix afin d'analyser respectivement l'état de surface et l'épaisseur de l'électrode comme nous avons pu le voir précédemment avec les électrodes à base de particules nanométriques. Dans cette partie nous analysons les mécanismes de lithiation à l'échelle de l'électrode et plus particulièrement suivant une coupe transversale réalisée au FIB. Nous commençons l'étude par une analyse surfacique par SEM des électrodes. Les électrodes lithiées ont été transférées sous atmosphère inerte. Puis nous proposerons des mécanismes mis en jeu dans les grosses particules et la

détermination des plans dans les multiples « cœur-coquille » que nous avons révélé dans la partie précédente.

3.4.1. Etude par SEM

La Figure III-46 compare la surface d'une électrode initiale et d'une électrode complètement lithiée. Sur l'électrode initiale, on peut voir une répartition homogène des particules à la surface de l'électrode. Après lithiation complète très peu de matière est restée sur l'électrode. Une décohésion presque totale a été remarquée lors du démontage de l'accumulateur. Malgré cela des particules restées sur le collecteur ont pu être analysées sous atmosphère contrôlée grâce à la capsule de transfert. Très peu de fibres de carbone sont visibles : nous pouvons l'expliquer par une explosion de ses fibres sous les contraintes car leurs tailles ont fortement diminué (rupture cassante). La taille des particules a augmenté mais surtout leurs morphologies ont évoluées : passant de particules types « clivées » à « chou romanesco ». L'état de surface des particules lithiées est remarquable car on voit clairement une couche recouvrant l'ensemble de la particule se craqueler (indiquée par une flèche rouge). Une analogie avec la SEI peut être le cas.

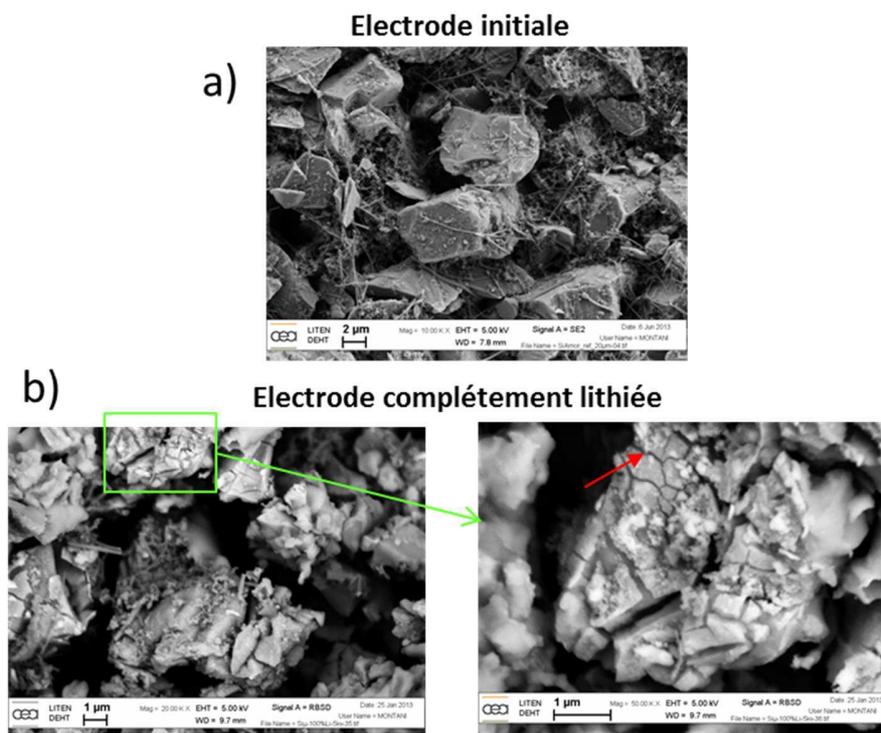


Figure III-46 : Comparaison des clichés SEM entre a) une électrode initiale et b) une électrode à base de silicium micrométrique complètement lithiée. Une pulvérisation des particules est clairement visible.

3.4.2. Etude par FIB

Le FIB a été encore une fois utilisé pour voir l'évolution des électrodes dans leur épaisseur. L'élément nouveau par rapport aux autres études existantes est que nous utilisons un transfert des électrodes vers le FIB sous atmosphère contrôlée. A notre connaissance aucun travail étudiant l'épaisseur d'une électrode de silicium cyclée sous atmosphère contrôlée n'a été réalisé jusqu'alors. La Figure III-47 montre une électrode stoppée à 50 % de lithiation théorique. Cette électrode n'a pas été calandree afin de laisser « respirer le matériau ». En effet, lors du démontage d'accumulateurs il a été remarqué que même à 50 % de lithiation théorique d'électrodes calandree à 1 T, très peu de matière sur l'ensemble de l'électrode était restée accrochée sur le collecteur de courant. L'analyse est dans ce cas-là biaisée. Les images présentées sur la Figure III-47 ont été acquises à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, sensible à la masse molaire des éléments. Plus l'atome a une masse molaire élevée plus il apparaît avec un contraste clair sur l'image. Sur l'ensemble de l'image en a) les particules révèlent une coquille d'alliage (gris foncé) et un cœur de silicium. Trois particules ont été sélectionnées montrant à première vue différents processus de lithiation. On assiste toujours à un modèle « cœur-coquille » mais avec quelques nuances. La particule de la figure b) montre une forte présence de fissures dans lesquelles le lithium a réagi (contraste gris), une fracture sur le côté droit a même détaché un bout de la particule. Les fractures suivent certaines directions cristallographiques car certaines sont parallèles entre elles. La figure d) est encore plus marquée par ce phénomène. Il est difficile d'affirmer quels sont les plans concernés par le mécanisme de fissuration et de lithiation. Une étude complémentaire sera faite dans la section suivante en extrayant une « tranche » de l'une des particules lithiées. En observant plus attentivement la zone entre la coquille Li_xSi et le cœur de silicium, une interphase est visible avec un contraste gris plus clair que celui de la coquille (Figure III-47 c)), nous pouvons donc supposer que c'est un alliage contenant une teneur en lithium plus faible que celui de la coquille en bon accord avec l'étude de Radvanyi et al.¹²⁹ par spectroscopie Auger sur le même type de poudre.

La Figure III-47e) montre un mécanisme de lithiation suivant certaines directions préférentielles mises en valeur par des cœurs de silicium cristallin de formes triangulaires (contraste blanc). Les formes triangulaires, indiquées par des flèches, nous laisse penser que ces triangles sont contenus dans la famille des plans denses $\{111\}$ et que les directions des arêtes des triangles perpendiculaires appartiennent à la famille de directions $\langle 110 \rangle$ comme l'illustre le schéma de la Figure III-47. Ce schéma est en accord avec la littérature.^{112,200,138,117}

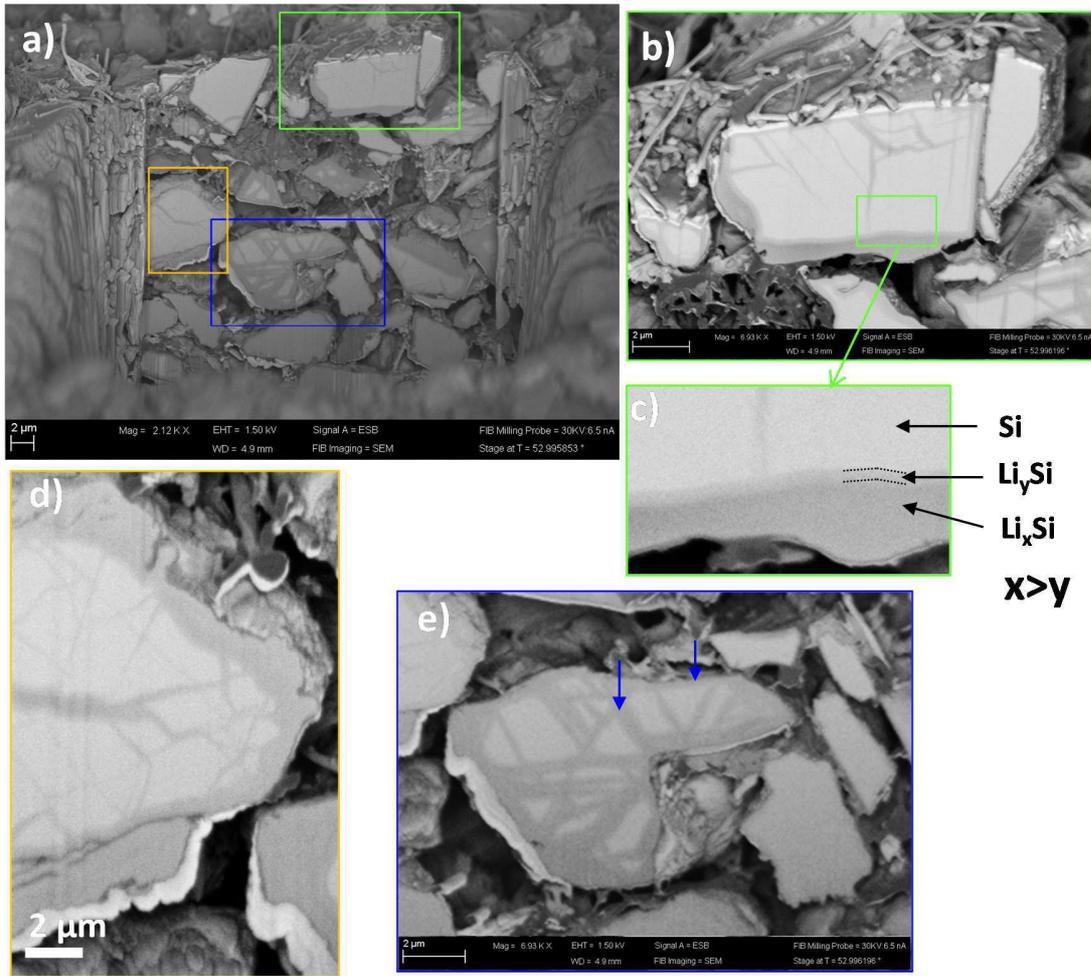


Figure III-47 : a) Image SEM d'une coupe FIB suivant l'épaisseur d'une électrode stoppée à mi-décharge transférée sous atmosphère contrôlée grâce à la capsule. Trois zones d'intérêts sont marquées par des cadres de couleur. b) Particule fracturée sur le côté droit, le cadre c) montre un gradient d'alliage entre l'interphase silicium et la coquille plus riche en lithium. d) Particule lithiée suivant ces fractures/défauts. e) Particule lithiée suivant ces joints de grains.

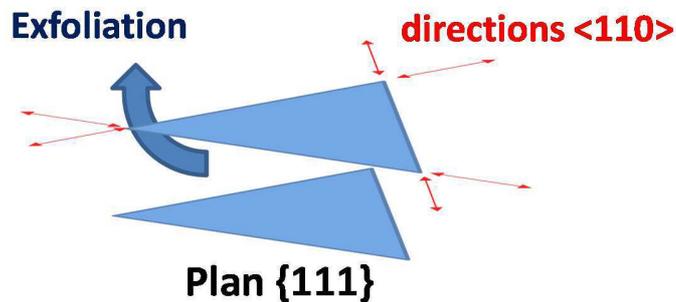
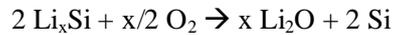


Figure III-48 : Schéma d'une représentation potentielle des plans cristallins mis en évidence dans la Figure III-47e).

3.4.3. Oxydation à l'air de l'électrode

Nous avons ensuite sorti l'électrode du FIB après ces premières observations. Après exposition à l'air de l'électrode lithiée, l'état morphologique a complètement changé : le lithium de la coquille Li_xSi a migré à la surface des particules pour former des oxydes de lithium suivant la réaction :



Le grandissement de la Figure III-49 b) montre en contraste foncé et clair respectivement l'oxyde de lithium et du silicium. Des empreintes de l'ancienne lithiation sont encore visibles. Les fissures plus au centre de la particule apparaissent en blanc laissant penser à une ségrégation des phases Si et Li_2O .

Nous avons alors redécoupé au FIB la surface de la particule pour nettoyer la zone. Nous avons alors découvert avec surprise que les particules de silicium ne présentaient plus l'aspect initialement observées (état lithié). L'oxydation à l'air des particules a permis « une guérison » du silicium : les particules retournent leur aspect d'avant lithiation. Pour mieux comprendre ce phénomène, une lame TEM (tranche fine <200 nm) de la particule a été prélevée au FIB (figure c) La suite de cette partie présente une série de caractérisations sur cette lame.

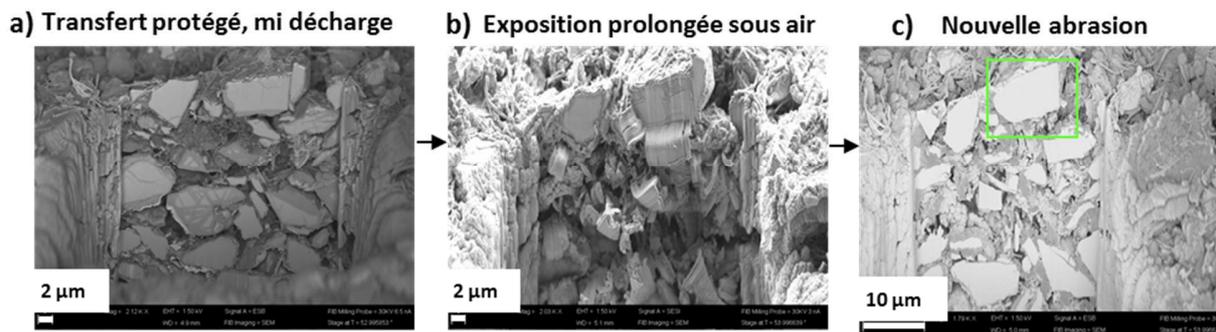


Figure III-49 : Images SEM d'une coupe FIB suivant l'épaisseur d'une a) électrode stoppée à mi-décharge transférée sous atmosphère contrôlée grâce à la capsule. b) Même zone observée après exposition prolongée à l'air de l'électrode. Il semble que de l'oxyde de lithium sorte des zones précédemment lithiées. c) Après une nouvelle abrasion sur la zone les particules ont retrouvés leur aspect « originel ». L'encadré vert montre la particule qui a été préparée pour en extraire une lame FIB : une fine coupe (< 200 nm).

- Analyse chimique de la « lame » FIB

La Figure III-50 présente la lame FIB extraite de la particule. L'analyse chimique par EDX (en mode STEM) nous montre une présence de silicium avec de l'oxygène et du carbone autour de l'ancienne particule dû à l'oxyde de lithium et la SEI/liant respectivement. Une analyse rapide d'une série de clichés de diffraction montre bien que la particule est monocristalline. Une analyse EELS nous a également permis de vérifier qu'il n'y avait plus de lithium dans la particule. Des dislocations au niveau des anciennes zones lithiées stigmatisent la particule et seront mises en évidence dans la section suivante. Il est possible qu'elles soient les marques des anciens défauts initiaux dus au broyage.

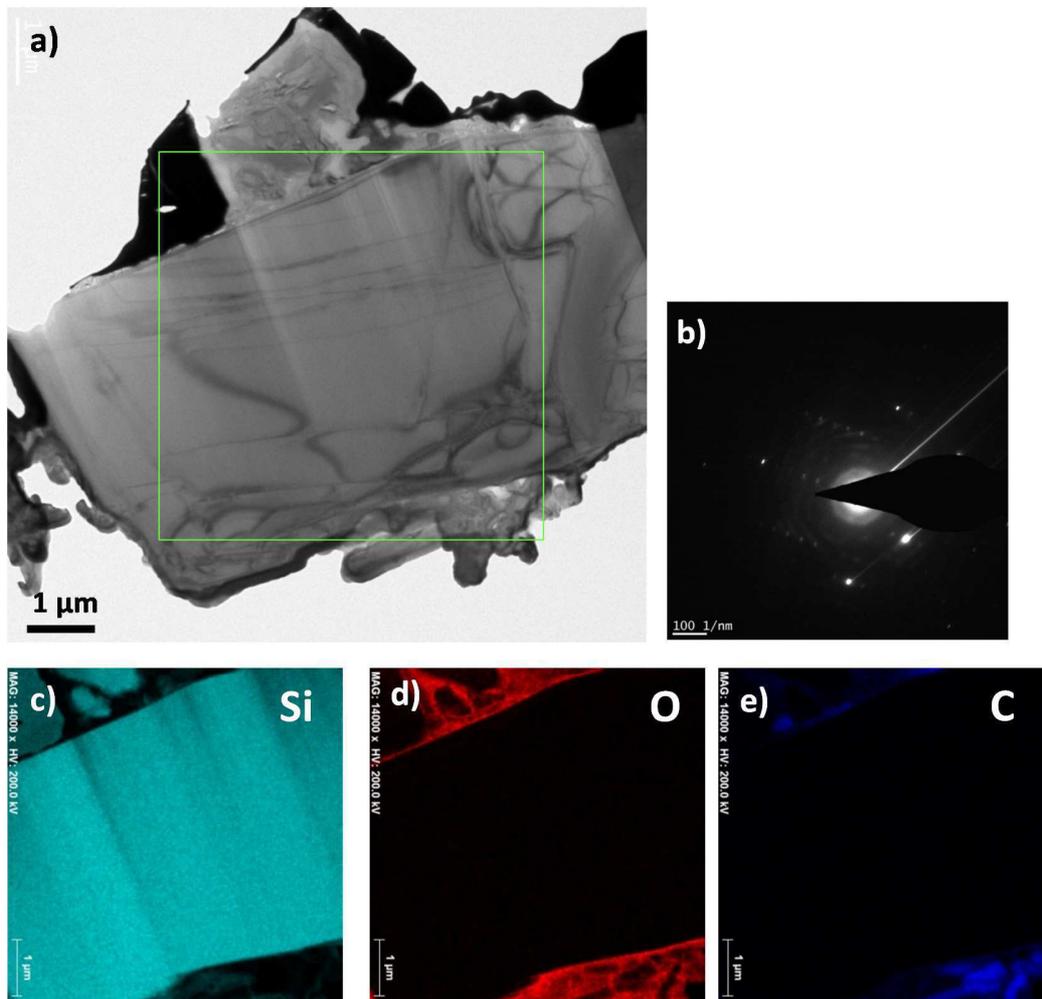


Figure III-50 : a) Image TEM de la lame FIB extraite de la particule de l'encadrée vert de la Figure III-49. b) Cliché de diffraction de la lame, l'ensemble constitue un bloc monocristallin. c), d) et e) Cartographies EDX faites sur la zone marquée par un cadre vert.

- Analyse cristallographique

La lame FIB a été orientée et indexée suivant l'axe $[110]$ (Figure III-51 b). Une rotation des images TEM a été faite afin de calquer avec l'image FIB de la particule lithiée (Figure III-51 a). Nous avons pu indexer les plans de dislocations et de fautes d'empilements.

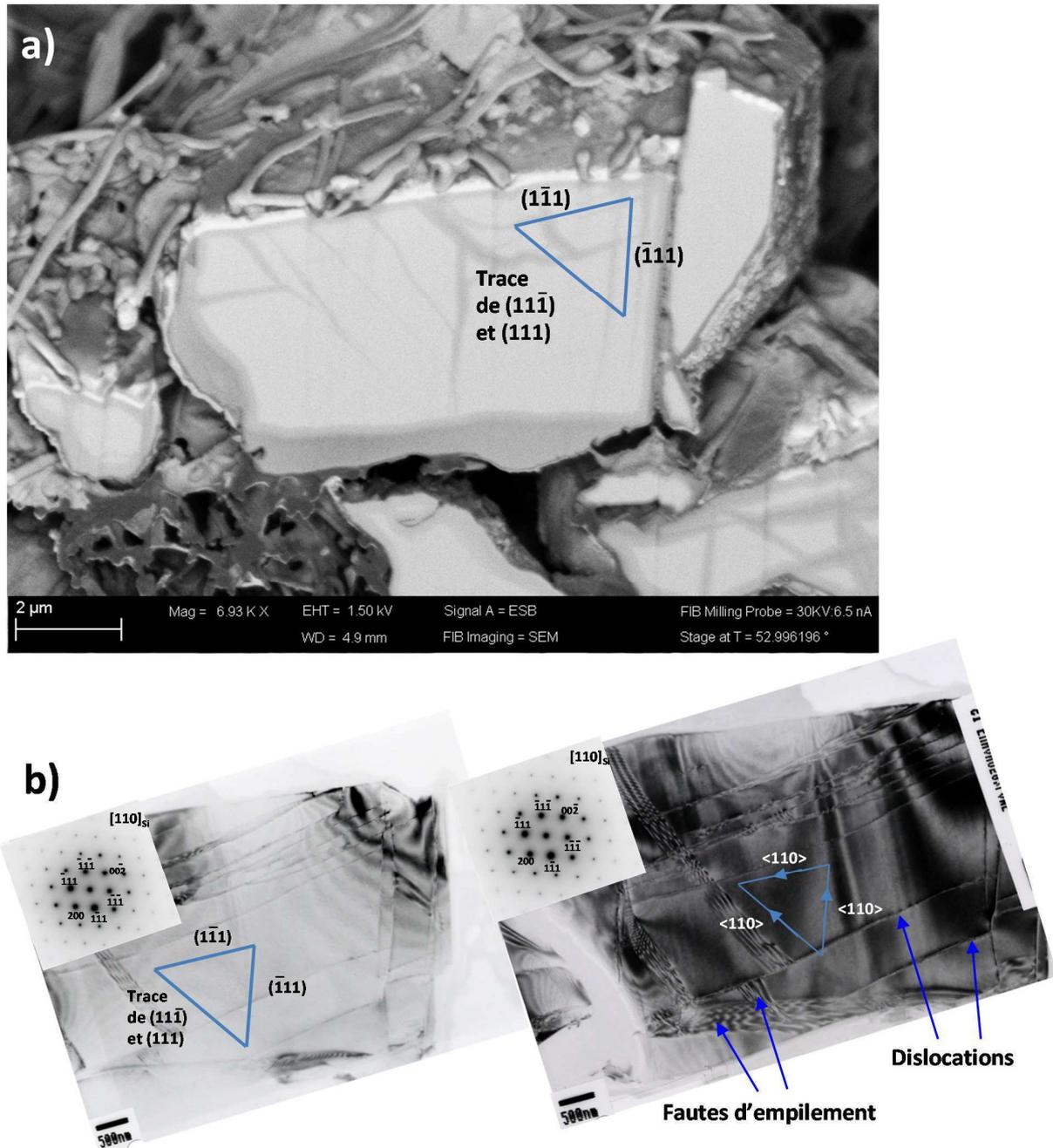


Figure III-51 : a) Image FIB de la particule lithiée. b) Images TEM de la lame FIB. Les différents plans de dislocations et de fautes d'empilements correspondent aux plans denses du silicium $\{111\}$. L'image de droite a été ajoutée pour mettre en évidence les défauts après délithiation.

A la suite de cette analyse, lors de la délithiation par oxydation de l'air, il semblerait que le silicium reprenne en épitaxie (recristallisation du silicium amorphe) et laisse des défauts cristallins de type dislocations ou fautes d'empilement. Ces défauts sont contenus dans les plans {111} de densité atomique la plus forte lorsque le lithium s'insèrent selon les directions $\langle 110 \rangle$, en bon accord avec la Figure III-48 représentant le mécanisme cristallographique de lithiation dans le silicium et avec la littérature.^{112,200,117,138}

La partie 4 (effet des défauts, ci-dessous) traite notamment de l'impact des défauts cristallographiques initiaux dus au broyage dans les mécanismes de lithiation.

4. Comparaison du mécanisme de la première lithiation pour des particules nanométriques et micrométriques

Dans cette partie nous verrons que les différences de taille des particules et la présence de défauts cristallins amènent à des spécificités sur le mécanisme de la première lithiation.

4.1. Effet de taille

La partie suivante évalue l'effet de taille des particules sur la composition de l'alliage Li_xSi pour les électrodes à base de silicium nanométrique et micrométrique traitées précédemment (régime C/20) stoppées à différents états de lithiation.

Le diagramme de la Figure III-52 recense la composition d'alliages de la coquille lithiée pour des particules extraites d'électrodes à base de silicium nanométrique et micrométrique stoppées à 40 % de lithiation. Ces diagrammes montrent une composition d'alliage Li_xSi plus enrichie en lithium pour les particules micrométriques que pour les particules nanométriques.

Le diagramme de la Figure III-53 montre la composition d'alliages des particules extraites d'électrodes complètement lithiées (un mode potentiostatique a été imposé lorsque le potentiel a atteint une valeur de 5 mV vs. Li^+/Li et le courant de coupure a été fixé à C/500). La composition d'alliages est également plus faible pour les particules nanométriques que pour les particules micrométriques. Ainsi, la valeur de la composition d'alliage est en accord avec la capacité attendue pour les particules micrométriques mais pas pour les particules nanométriques.

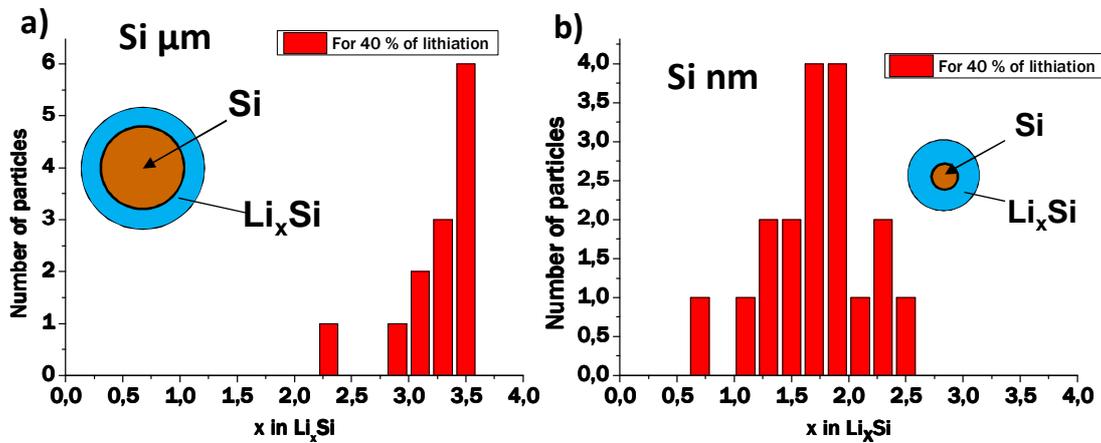


Figure III-52 : Diagrammes de composition d'alliages Li_xSi de la coquille lithiée pour a) les particules micrométriques et b) les particules nanométriques, pour des électrodes stoppées à 40 % de lithiation théorique.

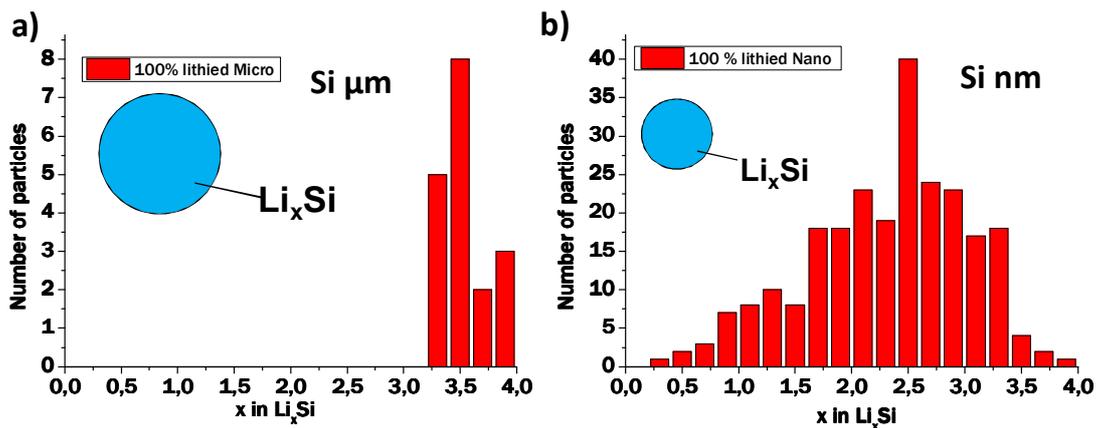


Figure III-53 : Diagrammes de composition d'alliages Li_xSi pour a) les particules micrométriques et b) les particules nanométriques complètement lithiées extraites d'accumulateurs stoppés après une décharge complète.

Deux questions sont ainsi soulevées avec ces mesures statistiques :

- 1) Pourquoi la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) est difficilement observable même après une lithiation complète pour les nanoparticules en comparaison des particules micrométriques?
- 2) Comment explique-t-on l'hétérogénéité significative de composition d'alliages pour les nanoparticules sur le pseudo plateau et en fin de lithiation comparée à la tendance biphasique observée par les microparticules (Li_xSi , $x \rightarrow 3,5$ et Si) ?

Nous faisons donc une analyse de la littérature en 3 points pour répondre à ces questions.

- **L'irréversible dans les électrodes à base de silicium nanométrique**

De façon générale, nos observations révèlent que les particules nanométriques atteignent un alliage de composition moins riche en lithium que les particules micrométriques. Où est alors l'excédent de lithium afin d'atteindre la capacité théorique ?

La Figure III-55 montre le premier cycle d'une électrode à base de silicium nanométrique ayant subi un mode potentiostatique à 5 mV vs. Li^+/Li . La charge révèle une capacité irréversible de 17 %. Cette capacité irréversible peut être due à la création de la SEI¹⁴⁸ et à la réduction de la silice (formant irréversiblement Li_2O et Li_4SiO_4).^{126,207} Oumellal et al¹⁴⁸ ont observé cette tendance et ont montré par RMN que les ions lithium perdus lors de la délithiation n'étaient pas « piégés » dans l'alliage Li_xSi mais à la surface des particules nanométriques de silicium.

- **La composition de l'alliage sur le pseudo-plateau de la première lithiation**

Macroscopiquement, les études en DRX *in situ* ont montré un mécanisme différent de lithiation entre les particules micrométriques et nanométriques. Li & Dahn¹⁰³ et Key et al,¹¹⁰ ont rapporté une diminution linéaire des intensités des pics de diffraction du silicium micrométrique lors de la décharge (courbe en pointillées sur la Figure III-54) suggérant un mécanisme biphasique entre le silicium et l'alliage amorphe Li_ySi avec $y=3,5\pm 0,2$ ¹⁰³ en très bon accord avec nos observations. En revanche, très récemment, une étude sur les nanoparticules a montré un procédé en deux étapes : 1) une légère diminution de l'intensité des pics de diffraction sur la première partie de la lithiation et 2) une rapide diminution sur l'autre moitié (courbe rouge sur la Figure III-54). Localement, Gauthier et al,¹³¹ lors de leur étude en EELS sur la première délithiation de particules nanométriques n'ont jamais relevé une composition d'alliage Li_xSi supérieure à 2,2 pour des électrodes d'une composition électrochimique entre 3,7 et 3,3 (il s'agit des premiers instants de la délithiation). Une étude récente par DFT montre qu'une importante surface spécifique serait nuisible à une rapide lithiation, ce qui suggère une plus grande énergie d'activation pour le transfert de lithium de la surface au cœur des particules nanométriques comparée aux particules micrométriques (en raison d'un plus grand nombre de sites de faible énergie disponible pour le Li sur la surface du silicium nanométrique).²⁰⁸

- **La phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ pour les nanoparticules ?**

La littérature montre une absence de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ sur des films minces de silicium amorphe pour une épaisseur inférieure à $2,5 \mu\text{m}$.²⁰⁹ Cette absence a parfois été constatée sur des nanofils¹⁰⁴ et très récemment sur des nanoparticules de silicium en DRX *in situ* malgré un potentiel de coupure à 1 mV vs. Li^+/Li .²¹⁰ Il apparaît donc plus difficile pour le silicium nanométrique de créer la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ comparé au silicium micrométrique.

Le profil électrochimique confirme également cette tendance car les électrodes de silicium micrométrique montrent un plateau à $\sim 0,4 \text{ V}$ vs. Li^+/Li bien plus distinct lors de la première charge^{103,131,210} comparé aux électrodes à base de silicium nanométrique (Figure III-55).

- **Le rôle contraignant de SiO₂**

McDowell et al.²¹¹ ont étudié l'impact de la couche de silice sur des nanofils de silicium et ont calculé l'effet compressif pour différents diamètres de nanofils. Ils ont conclu que l'effet des contraintes compressives servirait à limiter l'étendue de la lithiation dans les nanofils les plus petits. Ainsi, la composition d'alliage et la complète lithiation (Li_{3,75}Si) peut être limitée par des contraintes mécaniques. En intégrant ces contraintes dans le calcul du potentiel chimique, les simulations par élément fini indiquent que les contraintes issues de la couche de silice pourraient être suffisantes pour diminuer l'équilibre de la concentration en lithium dans la phase Li_xSi. Expérimentalement, différentes épaisseurs d'oxyde ont été contrôlées sur des nanofils de diamètres compris entre 20-200 nm et il a été montré que 1) l'expansion volumique est moindre pour les nanofils les plus oxydés et 2) la capacité spécifique des nanofils les plus oxydés est plus faible en cyclage. La silice (réduite ou non) pourrait donc compresser la particule et déplacer l'équilibre de la concentration en Li dans la phase Li_xSi vers une plus basse teneur en lithium.

En outre, la silice a été utilisée par Wu et al. pour contraindre des nanotubes de silicium afin que l'expansion volumique se fasse vers l'intérieur.¹⁶⁸

Conclusion:

Notre étude montre ainsi une teneur supérieure en Li pour la composition d'alliage Li_xSi micrométrique comparée à celle de l'alliage formé pour le nanométrique lors de la première lithiation.

De plus, la réaction de formation de l'alliage peut être plus faible pour les nanoparticules comparée à celle des particules micrométriques en raison de la présence d'une couche de silice et de SEI plus importante.

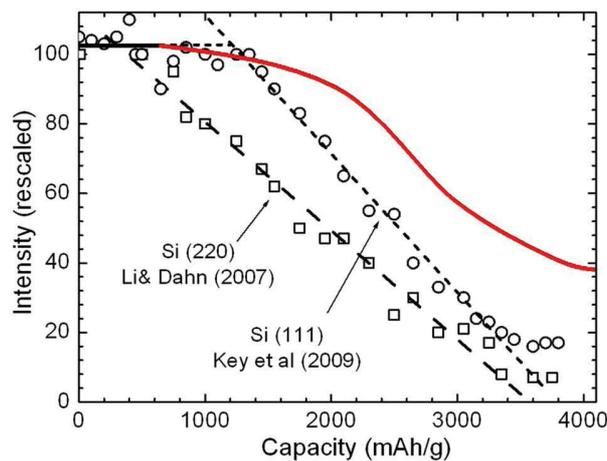


Figure III-54 : Comparaison de la diminution des intensités des pics de diffraction pour 1) le silicium micrométrique (courbes linéaires en pointillées)^{103,110} et 2) pour le silicium nanométrique montrant une diminution en deux étapes (en rouge).²¹⁰

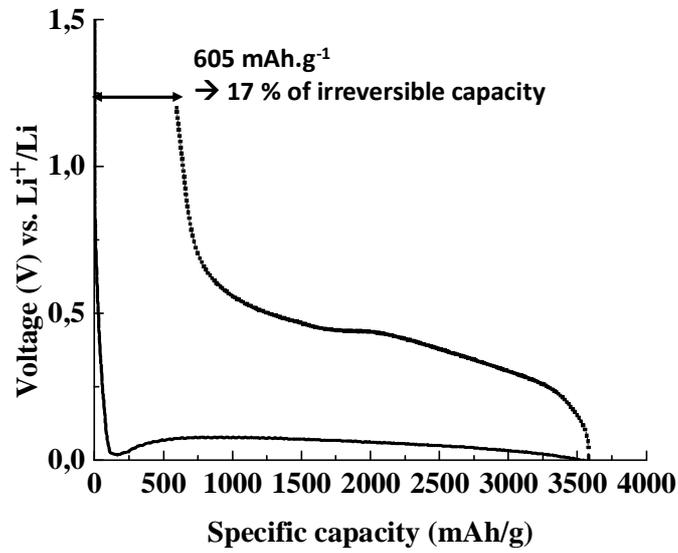


Figure III-55 : Courbe galvanostatique typique d'une électrode à base de silicium nanométrique (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF_6 dans EC/DEC (1/1 en volume)) puis un mode potentiostatique a été imposé à la fin de la décharge à 5 mV vs. Li^+/Li avec un courant de coupure de C/500.

4.2. Effets des défauts

Si nous reprenons l'image de la Figure III-47e) montrant une particule de silicium micrométrique lithiée (électrode stoppée à mi-décharge) des directions de lithiation préférentielles caractérisées par des figures géométriques triangulaires avaient été identifiées. Nous pouvons désormais expliquer ces formes et les « indexer » à l'aide de la Figure III-56. La particule est probablement observée suivant la direction [111]. La Figure III-56a) montre un monocristal de silicium avec des défauts contenus dans les plans {111} dus au broyage. Cette dernière figure a été construite suite à l'observation en SEM de la particule lithiée à 50 % de lithiation théorique (Figure III-56b) après découpe par le faisceau d'ions par FIB. Les Figure III-56c) et Figure III-56d) illustrent respectivement le début de lithiation de la particule monocristalline et son état après 50 % de lithiation théorique. Lors du début de la lithiation les ions lithium s'insèrent en surface de la particule de silicium et diffusent dans les défauts sur les plans {111} (suivant les lignes grises sur la Figure III-56 b). Afin d'expliquer la formation géométrique des cœurs de silicium cristallins restants, une vue en perspective a été réalisée. Cette vue permet une représentation dans l'espace du mécanisme de lithiation car ces formes géométriques sont issues d'un mécanisme en trois dimensions (Figure III-56e et f). Elles sont dues à la diffusion du lithium suivant les directions [101] (en rouge), [110] (en bleu), [011] (en vert) en partant du sommet du tétraèdre ainsi que les directions [101], [1-10] et [0-11] appartenant au plan {111} de coupe (en gris), comme représenté sur la particule en début de lithiation.

Conclusion :

Les résultats observés en TEM ont été confirmés ensuite par FIB. Les grosses particules contenant des défauts dus au broyage montrent une « déclination » du mécanisme cœur-coquille classique. Les ions lithium s'insèrent entre les plans {111} comme l'a montré la littérature et nos observations et plus particulièrement sur les plans {111} contenant les défauts. De plus, très récemment Wang et al., suggèrent une diffusion du lithium dans les plans présentant des défauts (désordre ou liaisons incomplètes).²¹⁰ Gauthier et al., pensent que la lithiation s'effectue entre les joints de grains pour des particules micrométriques polycristallines.²¹² Ainsi la combinaison du mécanisme de lithiation et des défauts (intrinsèques) engendrent un mécanisme de type multiple cœur-coquille où les coquilles seraient les marqueurs de la présence initiale des défauts des particules.

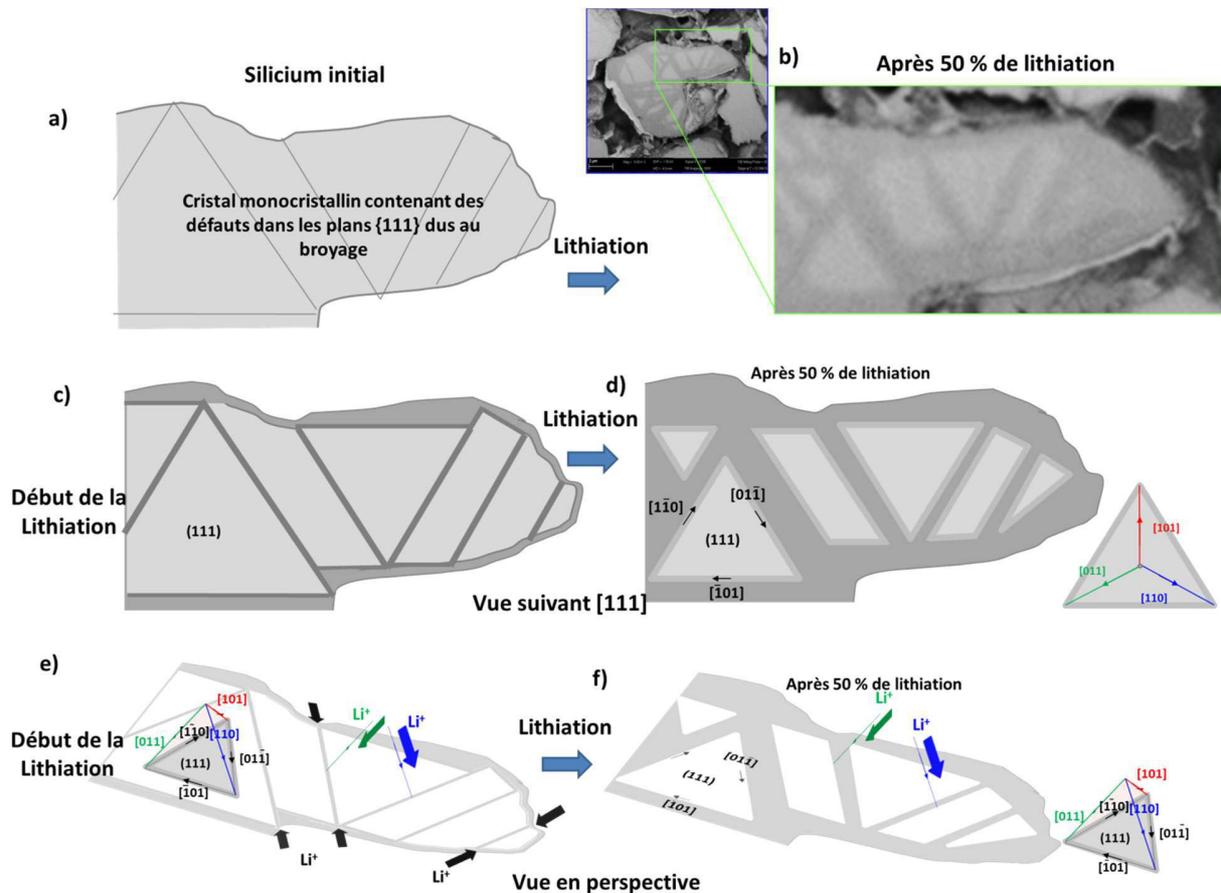


Figure III-56 : Schématisation de la lithiation d'une particule de silicium visualisée suivant un axe $\langle 111 \rangle$. a) représentation d'un monocristal de silicium contenant des défauts dans les plans $\{111\}$ dus au broyage indiqués par des lignes. b) images SEM de ce même bloc après 50 % de lithiation. c) début de lithiation du bloc monocristallin (avec défauts) le lithium s'insère dans les plans $\{111\}$ et d) après 50% de lithiation théorique. e) et f) sont les schémas c) et d) mais en perspective afin de mettre en évidence le lithium arrivant par les directions $[101]$ (flèche rouge), $[110]$ (flèche bleue), $[011]$ (flèche verte). Les différents schémas contenus dans le plan $\{111\}$ sont cohérents avec les directions préférentielles de lithiation identifiées par Lee et al.¹¹²

Chapitre IV : Etude des mécanismes de lithiation/délithiation dans des électrodes à base de LiFePO₄

Dans ce chapitre nous utilisons une combinaison de techniques de microscopie électronique pour confirmer dans un premier temps le modèle selon lequel l'intercalation/désintercalation se produit à **l'échelle de la particule** de manière complète (sans ou avec très peu de solution solide) à l'équilibre thermodynamique. Ces techniques sont validées en les comparant sur une série de matériaux de référence lithiés et délithiés (électrochimiquement et chimiquement).

Une fois le modèle établi, nous nous intéressons au mécanisme de lithiation/délithiation à l'échelle de l'électrode. Plus précisément, nous nous intéressons à mettre en évidence la distribution des phases LiFePO₄/FePO₄ dans l'électrode et à l'évolution de cette répartition au cours des cyclages.

Deux types d'électrodes sont étudiés : les électrodes « fines » (~15 μm) préparées classiquement au laboratoire à l'aide du doctor blade et les électrodes « épaisses » (60-130 μm) enduites sur une machine semi-industrielle Coatema®. Nous distinguerons deux types d'électrodes épaisses : celles utilisées en pile face à du Li métal (130 μm) et celles destinées à une application commerciale (60 μm) sur des accumulateurs de type 50125 fabriqués par le CEA (notamment par le Laboratoire de Conception et Prototypage Batteries : le LPCB) et cyclées face à du graphite.

PARTIE A : Mécanismes de lithiation/délithiation se produisant à l'échelle de la particule

Cette première partie est dédiée à l'étude des mécanismes de lithiation/délithiation se produisant à l'échelle de la particule. Malgré un nombre d'études conséquent, les mécanismes mis en jeu restent encore controversés, notamment parce qu'ils diffèrent en fonction de la taille des particules. Comme nous l'avons vu dans le chapitre abordant l'état de l'art, plusieurs mécanismes sont proposés et nous nous attacherons à confirmer l'un d'eux en fonction des caractéristiques de notre matériau.

1. Matériaux de référence

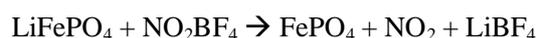
Dans cette première partie une étude relative aux matériaux de référence LiFePO₄ et FePO₄, appelés également LFP et FP respectivement tout au long de ce manuscrit, a été réalisée. Dans un premier temps, le matériau de référence FP a été synthétisé à l'aide de LFP commercial (Prayon, décrit ci-dessous). Ces matériaux ont été utilisés pour calibrer les méthodes d'analyse EFTEM (Energy Filtered TEM), PED (Precession Electron Diffraction), et EFSD (Electron Forward Scattering Diffraction). Nous nous attachons donc tout d'abord à décrire ces synthèses et ensuite ces méthodes expérimentales qui ont pour but de différencier les deux phases en utilisant soit des mesures chimiques basées sur la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS/EFTEM), soit des mesures structurales basées sur la diffraction des électrons (PED et EFSD).

1.1. Synthèse

Le matériau étudié, fourni par l'industriel Prayon, est synthétisé selon le brevet initialement déposé par le CEA en 2002 (brevet n° FR 0215343) puis transféré fin 2008. La synthèse se fait par activation mécanique suivie d'un traitement thermique. Les précurseurs sont Fe₃(PO₄)₂, 8H₂O et Li₃PO₄. De la cellulose est ajoutée avant le traitement thermique final afin d'assurer un coating de carbone en surface du matériau. Les travaux de Ravet et al.³⁵ montrent en effet qu'en comparaison avec les autres sources de carbone, la cellulose engendre une plus large capacité réversible et permet des cinétiques plus élevées pour le LiFePO₄. De meilleures performances sont obtenues avec le précurseur de lithium, Li₃PO₄, en comparaison avec Li₂CO₃ ou LiH₂PO₄. Ceci peut s'expliquer par le fait que, comme le montre l'étude de Maccario,⁶⁹ les précurseurs de lithium à base de carbonates ou d'hydrogéo-phosphates peuvent favoriser la croissance des particules malgré la présence du carbone, où ce dernier joue le rôle d'inhibiteur de croissance lors de la synthèse. L'activation mécanique à l'échelle du laboratoire s'effectue par l'intermédiaire d'un broyeur planétaire sous argon à 500 tr/min pendant 4 h. Un traitement thermique visant à former l'olivine et à décomposer la cellulose est ensuite réalisé sous argon pendant 15 minutes à

600°C. Une étape d'affinage granulométrique ($D_{50} = 2,5 \mu\text{m}$, $D_{\text{max}} < 25 \mu\text{m}$) réalisable sous gaz inerte sur un classifieur ou un broyeur à jet d'air peut être ajoutée au procédé ce qui permet d'améliorer les performances électrochimiques à régimes élevés et de faciliter la mise en encre dans le cadre d'un procédé industriel de fabrication d'électrodes.

La phase délithiée de LiFePO₄ a été préparée par délithiation chimique avec du NO₂BF₄ suivant le protocole indiqué par Yamada et al.²²:



Ce composé a été produit afin d'acquies nos spectres chimiques référence (EELS) et diffractions (PED) ainsi que pour s'assurer que quelles que soient les techniques utilisées les résultats obtenus sont identiques, validant ainsi notre démarche expérimentale.

1.2. Caractérisations structurales et morphologiques

1.2.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X du matériau LiFePO₄ est présenté Figure IV-1. La phase analysée est pure et bien cristallisée. Tous les pics sont indexés dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pnma). Les paramètres de maille sont conformes à ce qui est attendu (Tableau IV-1).

L'affinement du diffractogramme expérimental par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof permet d'accéder aux paramètres structuraux présentés dans le Tableau IV-1. Ces derniers sont en bon accord avec la littérature.^{19,213} Cette analyse permet de contrôler la qualité des poudres de LiFePO₄, que l'on peut considérer comme pures, mais n'a pas la prétention de voir les défauts cristallographiques comme l'échange atomique lithium fer et réciproquement. La fonction pseudo-Voigt a été utilisée pour décrire la forme des pics de diffraction. Les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}) ont été fixés. La différence entre le profil expérimental et celui calculé est très satisfaisante : $R_{\text{wp}} = 7.12 \%$; $R_{\text{B}} = 4.28 \%$ comme le présente le Tableau IV-1. Nous pouvons supposer que la présence de défauts, s'il y en a, est très faible.

L'analyse de certaines raies de diffraction, c'est-à-dire le calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies, permet, en utilisant la formule de Scherrer, d'estimer la taille des domaines de cohérence selon différentes directions cristallographiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV-2. La taille moyenne des domaines de cohérence est de 125 nm et est comparable suivant les directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$.

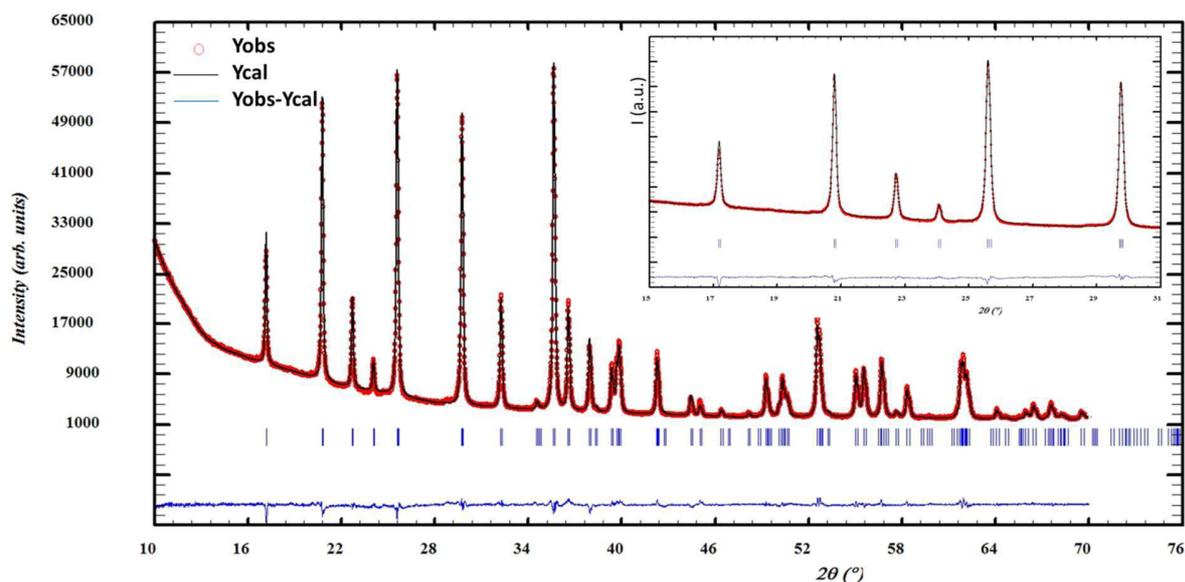


Figure IV-1 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour le matériau initial LiFePO₄.

Tableau IV-1 : Paramètres structuraux et profil des réflexions obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour LiFePO₄ matériau initial.

LiFePO₄ matériau initial

Space group : Pnma

a = 10.3182(3) Å

b = 6.0017(5) Å

c = 4.6922(6) Å

V = 290.58(1) Å³

	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²) _{fixed}
		0	¼	0		
Li	4a	0	0	0	1	1
Fe	4c	0.28213(5)	¼	0.9728(2)	1	0.8
P	4c	0.0950(1)	¼	0.4218(2)	1	0.8
O ₁	4c	0.0927(3)	¼	0.7453(5)	1	0.8
O ₂	4c	0.4536(3)	¼	0.2109(4)	1	0.8
O ₃	8d	0.1615(2)	0.0474(3)	0.2828(3)	1	0.8

Conditions of the run:

Temperature	300 K
Angular Range	10° < 2θ < 80°
Step	0.010526
Displacement sample holder (2θ)	-0.0114
Number of fitted parameters	14

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

R_{wp} = 7.12 % ; R_B = 4.28 %

Tableau IV-2 : La taille des domaines de cohérence (*L*) est estimée à partir de la formule de Scherrer $FWHM(2\theta) = 0.9 \lambda / (L \cdot \cos\theta)$ avec $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (radiation *Ka* du cuivre).

(hkl)	(200)	(020)	(002)	(101)	(111)	(311)
2 θ (°)	17,173	29,746	38,332	20,778	25,575	35,624
FWHM (°)	0,107435	0,117454	0,128764	0,109475	0,113238	0,124825
L (nm)	130	122	114	129	126	125

Le diffractogramme présenté sur la Figure IV-2 montre le résultat de la délithiation chimique du matériau LiFePO₄ initial suivant le protocole de Yamada²². L'affinement suivant la méthode de Rietveld nous montre que la charpente anionique est bien conservée avec une réduction du volume de la maille de 6 % environ en bon accord avec la littérature.^{214,17}

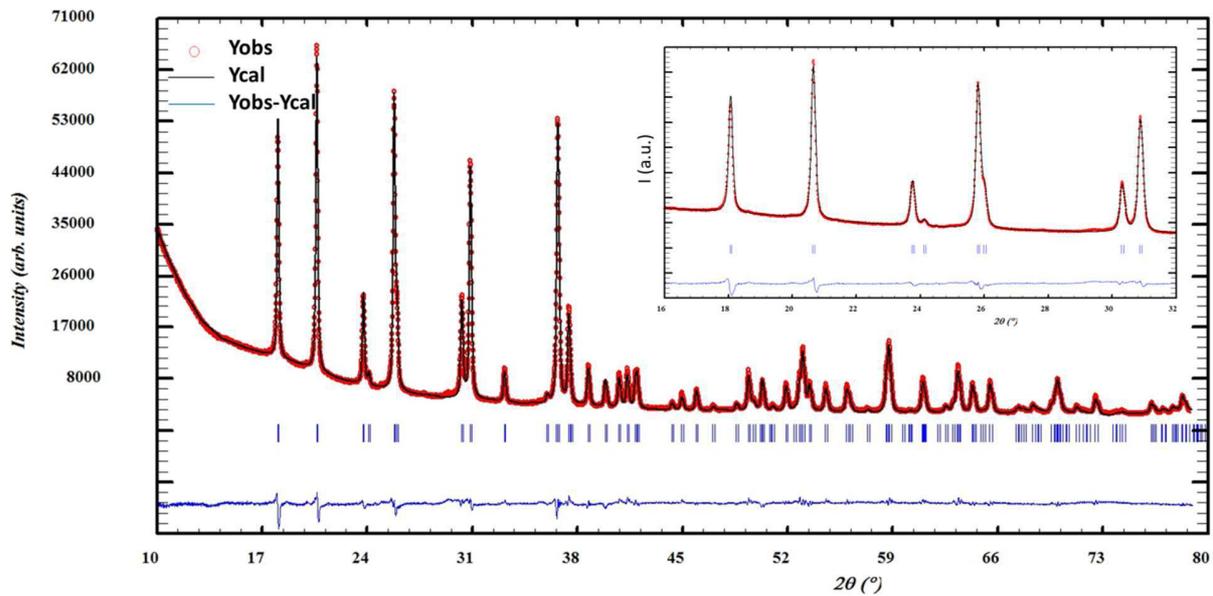


Figure IV-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour FePO₄ préparé par délithiation chimique.

Tableau IV-3 : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour le matériau FePO₄ obtenu par délithiation chimique.

FePO₄ délithié chimiquement

Space group : Pnma

a = 9.8177(3) Å

b = 5.78993(3) Å

c = 4.78288(4) Å

V = 271.88(1) Å³

	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²) _{fixed}
Fe	4c	0.27460(7)	¼	0.9499(1)	1	0.8
P	4c	0.0935(1)	¼	0.3980(1)	1	0.8
O ₁	4c	0.1166(3)	¼	0.7123(6)	1	0.8
O ₂	4c	0.4432(3)	¼	0.1676(5)	1	0.8
O ₃	8d	0.1642 (2)	0.0428(3)	0.2476(3)	1	0.8

Conditions of the run:

Temperature	300 K
Angular Range	10° < 2θ < 80°
Step	0.010526
Displacement sample holder (2θ)	-0.01177
Number of fitted parameters	12

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

R_{wp} = 9.68 % ; R_B = 5.77 %

1.2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM)

Plusieurs particules ont été étudiées par HRTEM mettant en évidence des particules monocristallines de taille variant entre 50-300 nm et présentant une épaisseur de coating de carbone de 2-3 nm relativement homogène (Figure IV-3). L'indexation de la transformation de Fourier confirme localement les valeurs des paramètres de maille mises en évidence par la diffraction des rayons X. La morphologie et la taille des particules monocristallines valident la taille des domaines de cohérence déterminée par DRX.

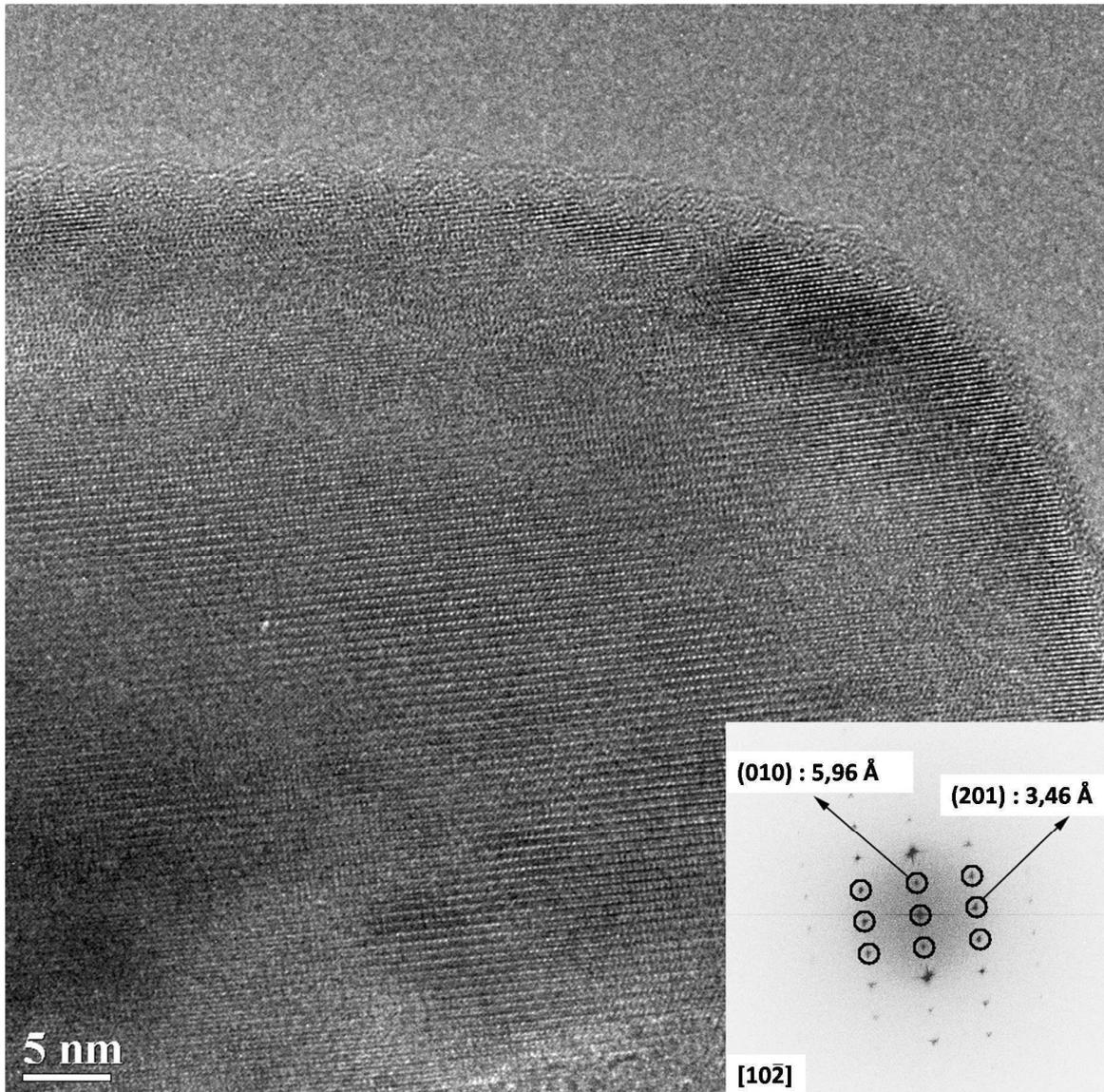


Figure IV-3 : Image HRTEM d'une particule de LiFePO₄.

1.2.3. EFTEM

Deux séries d'images filtrées en énergie (EFTEM) ont été acquises sur les deux phases FePO₄ et LiFePO₄, à une tension d'accélération des électrons de 200 kV, avec un diaphragme objectif de 70 μm ($\beta \approx 20$ mrad), un temps d'exposition de 2 s pour chaque image filtrée, une fente de 3 eV et un pas de 1 eV entre chaque image. Ces deux séries permettent d'obtenir pour chacune un data cube des données (X,Y, ΔE). Les Figure IV-4 a) et b) sont extraites de la série acquise sur des particules de LiFePO₄ et correspondent à l'imagerie filtrée élastique (Figure IV-4 a), c'est-à-dire acquises en positionnant la fente de 3 eV centrée ici sur le pic de zéro perte d'énergie (zero-loss) et l'autre centrée à l'énergie 5 eV (Figure IV-4 b). Cette position permet de discriminer les deux phases FePO₄ et LiFePO₄ du fait de la présence ou l'absence d'un pré-pic plasmon pour l'une ou l'autre.^{215,216,217} A la différence de LiFePO₄, la phase FePO₄ présente un pic de plasmon localisé à 5eV lié à une transition interbande à partir des états d'énergie les plus élevés de la bande de valence (principalement causée par le caractère 2p de l'oxygène).²¹⁶

La Figure IV-4 b) met en évidence le coating de carbone des particules par la présence d'un halo blanc entourant les particules tandis que les particules apparaissent avec un contraste noir. En effet il existe aussi un pré-pic du plasmon pour le carbone centré à 5 eV.²¹⁸ La membrane de la grille MET en carbone est elle aussi mise en évidence par cette imagerie.

Dans ces mêmes conditions d'imagerie, les particules de FePO₄ préparées par délithiation chimique apparaissent avec un contraste plus clair (Figure IV-5b) du fait de la présence du pic à 5 eV. La Figure IV-6 présente les spectres EELS localisés dans les carrés rouge et vert des Figure IV-4b et Figure IV-5b respectivement, et obtenus par reconstruction à partir des deux data cubes. En bon accord avec la littérature, le spectre reconstruit sur les particules de LiFePO₄ ne révèle pas de pic caractéristique alors que celui reconstruit sur le FePO₄ révèle un pré-pic plasmon caractéristique, localisé à 5 eV.²¹⁵ Certaines particules de FePO₄ de la Figure IV-5b s'affichent avec un contraste plus sombre : ceci est dû à un effet de diffraction sur ces particules. Cette imagerie, en utilisant la caractéristique de ce pré-pic (centré à 5eV) de la phase FePO₄, sera utilisée par la suite pour cartographier et distinguer les deux matériaux.

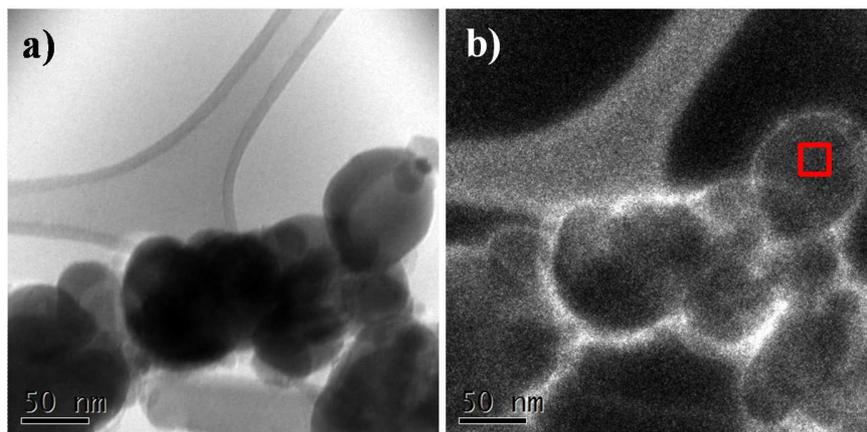


Figure IV-4 : a) Image MET de particules de LiFePO₄ initiales. b) Image filtrée avec une fente de 3 eV centrée à 5 eV à 200 kV.

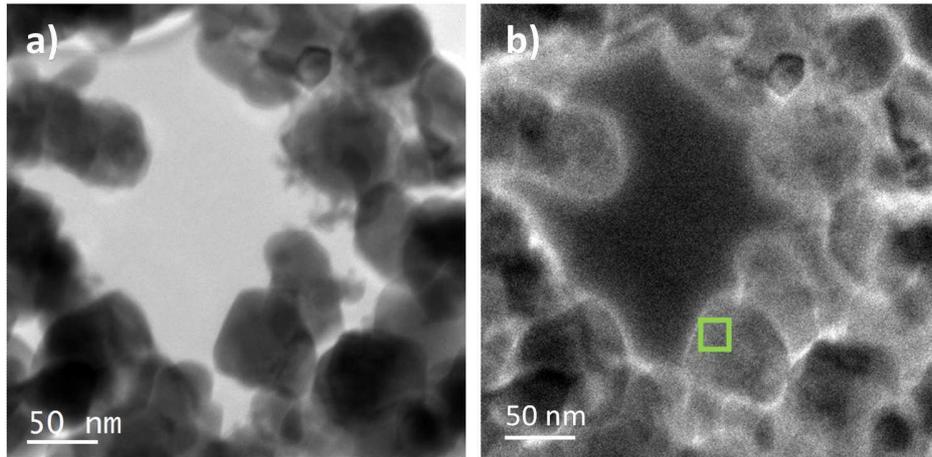


Figure IV-5 : a) Image MET de particules de FePO₄ délithiées chimiquement. b) Image filtrée avec une fente de 3 eV centrée à 5 eV à 200 kV.

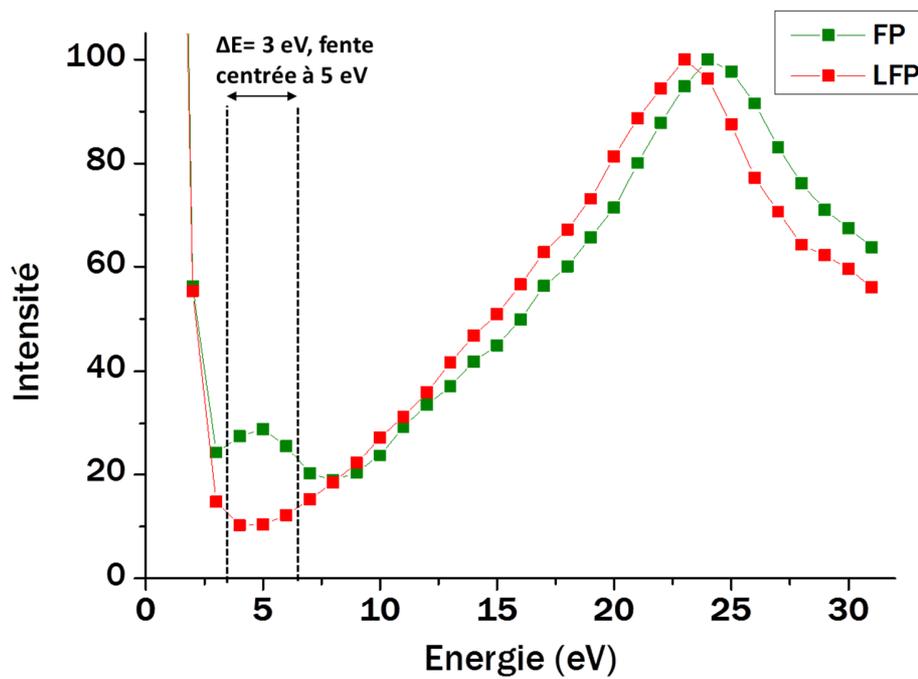


Figure IV-6 : Spectres EELS reconstruits à partir du data cube acquis en EFTEM d'une particule de LiFePO₄ (rouge) et FePO₄ (vert) délithiée chimiquement. Les zones analysées correspondent aux carrés rouge et vert sur la Figure IV-4 et la Figure IV-5.

1.2.4. Diffraction des électrons en Précession : PED, Precession Electron Diffraction

Tout comme pour la technique EFTEM, la méthode de diffraction des électrons en mode précession (PED) a été validée pour l'identification des deux phases LiFePO₄ et FePO₄ par test sur des poudres monophasiques et obtention de cartographies d'orientations et de phases. Deux échantillons ont été étudiés lors de différentes sessions en utilisant les mêmes conditions expérimentales définies dans la partie méthodes expérimentales. Quatre cartographies ont été acquises : deux sur LiFePO₄ et deux sur FePO₄. Chaque cliché de diffraction acquis en chaque point de la cartographie a été indexé en considérant uniquement les « templates » des phases LiFePO₄ et FePO₄ sans donner de préférences d'indexation au logiciel. Ceci permet de valider la robustesse de la méthode et de déterminer la barre d'erreur associée à la détermination de phase.

Un exemple d'identification de la phase FePO₄ est donné sur la Figure IV-7. Le cliché expérimental de diffraction de l'une des particules analysées est montré sur la Figure IV-7a). Les clichés simulés dans la même orientation cristallographique pour les deux phases sont présentés sur les Figure IV-7b) et c). Ainsi la meilleure correspondance donne pour le FePO₄ un indice de corrélation de $Q = 658$ et $Q = 554$ pour le LiFePO₄. Ceci permet de discriminer les deux phases et de conclure que la particule analysée est bien du FePO₄ comme attendu, avec indice de confiance confortable ($R \sim 15$). Rappelons que les cartographies de phases tout au long de ce manuscrit sont filtrées en utilisant un indice de corrélation $Q > 200$ et un indice de confiance $R > 5$ (cf Chapitre 2). Bien que les paramètres de maille des phases LiFePO₄ et FePO₄ soient très proches, la méthode est robuste car les positions et les intensités des pics de diffraction sont toutes deux prises en compte pour identifier, parmi les clichés simulés dans les bases de données, le cliché de diffraction le plus proche du cliché expérimental. L'indice de confiance R et l'indice de corrélation Q sont des valeurs importantes pour une bonne définition de l'orientation et de la phase. Pour chaque pixel de la cartographie, le logiciel analyse ces valeurs: les pixels avec $R < 5$ et $Q < 200$ apparaissent alors en noir car cela correspond à un cliché de diffraction ne contenant pas assez de taches de diffraction ou dont la corrélation est mauvaise ou encore sur lequel il est difficile de discriminer les deux phases. Tous les autres pixels se colorent en rouge si $Q(\text{LiFePO}_4) > Q(\text{FePO}_4)$ ou en vert si $Q(\text{FePO}_4) > Q(\text{LiFePO}_4)$. Ainsi, pixel par pixel il est possible de cartographier la distribution des deux phases LiFePO₄ et FePO₄.

Les Figure IV-8a) et b) montrent un exemple de l'indexation automatique par PED sur les poudres pures respectivement de LFP et FP. Plus de 93 % des pixels de chaque cartographie, au-dessus des seuils fixés R et Q , identifient la phase attendue. Les valeurs exactes de proportion de chaque phase extraite des quatre cartographies sont reportées dans le Tableau IV-4. La technique de la PED permet donc d'indexer la phase FePO₄ avec une barre d'erreur moyenne de $\approx 6\%$.

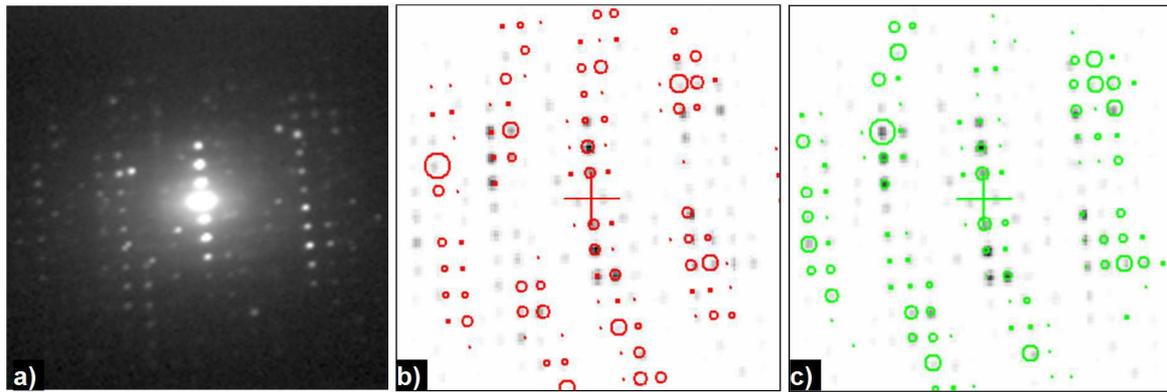


Figure IV-7 : a) Cliché expérimental de diffraction d'une particule monophasique FePO_4 de référence pour un angle de précession de $0,96^\circ$ et son indexation selon b) un cliché simulé pour LiFePO_4 , l'indice de corrélation $R = 554$ et selon c) un cliché simulé de FePO_4 , l'indice de corrélation $R = 658$.

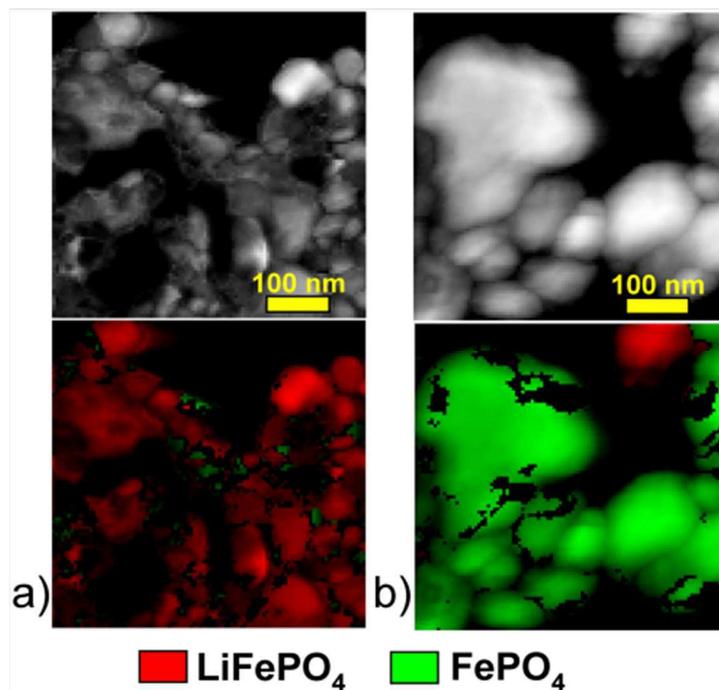


Figure IV-8 : Exemples d'identification de phases pour de la poudre de a) LiFePO_4 et b) FePO_4 . Au-dessus, les cartographies d'indice de corrélation et au-dessous les cartographies de phases correspondantes.

Tableau IV-4 : Quantification des identifications de phase par diffraction des électrons en précession par cartographie de phases pour des poudres de LiFePO₄ et FePO₄ de référence.

Echantillons		Indexation de LiFePO ₄ [%]	Indexation de FePO ₄ [%]
Pure LiFePO ₄	Map 1	94.3	5.6
	Map 2	95.6	4.3
Pure FePO ₄	Map 3	6.7	93.2
	Map 4	5.9	94.0

1.2.5. Diffraction des électrons de diffusion transmis : EFSD Electron Forward Scattering Diffraction

1.2.5.1. Validation sur des échantillons de référence

Des premières mesures préliminaires par EFSD sur des poudres de référence dispersées sur une membrane de carbone, il est apparu clairement que l'indexation de ces poudres par la technique de EFSD est difficile. Nous pouvons donner plusieurs raisons à cela :

- les poudres sont le plus souvent agglomérées, rendant le cliché de diffraction transmis peu intense et l'indexation aléatoire entre les deux phases.
- la technique a besoin d'un échantillon ayant une épaisseur constante et faible (entre 50 et 200 nm) car même pour des poudres bien dispersées l'indexation est mauvaise.
- l'écart entre les intensités des clichés de diffraction issus de particules de tailles différentes sur la caméra peut être trop important, passant d'aucun signal (particules épaisses) à la saturation de la caméra (particules fines).

Une préparation d'un échantillon par ultramicrotomie permet de résoudre en grande partie ces problèmes en fournissant des zones beaucoup plus homogènes. La comparaison entre les cartographies de phases des Figure IV-9b) et Figure IV-10b) illustrent cela. La première cartographie a été acquise sur une section transversale d'électrode de LiFePO₄ découpée par ultramicrotomie et la deuxième est faite sur une poudre de FP dispersée sur une membrane de carbone. Le taux de bonne indexation est bien meilleur pour la coupe ultramicrotome (90%) à comparer aux 84% obtenus sur la poudre dispersée. De plus, notons que la technique permet de mieux déterminer la morphologie des particules sur les coupes faites par ultramicrotomie.

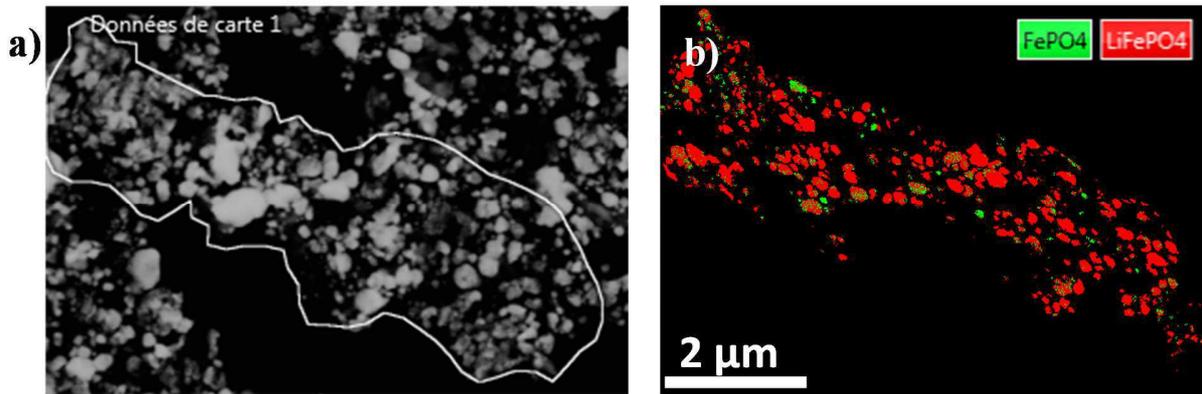


Figure IV-9 : a) Image SEM en mode transmission d'une section transversale découpée par ultramicrotomie d'une électrode de LiFePO₄ initiale. b) Cartographie de phase sur la zone blanche entourée. Les phases LiFePO₄ et FePO₄ sont représentées par des pixels rouges et verts respectivement. Le pourcentage de phases est de 90% de LiFePO₄ et 10% de FePO₄.

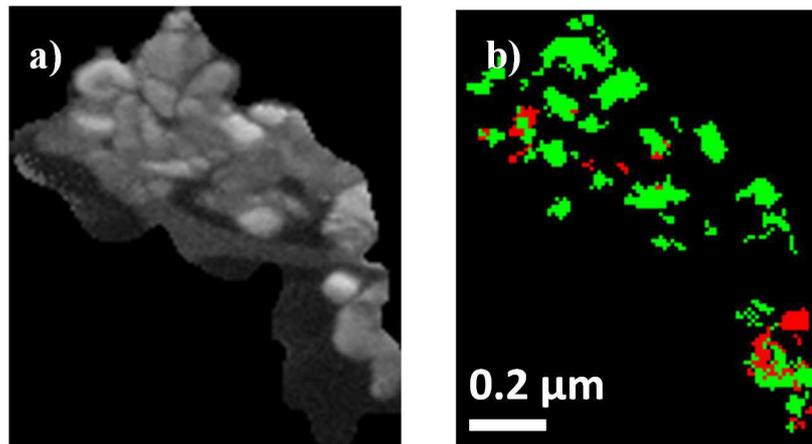


Figure IV-10 : a) Image SEM en mode transmission de particules FePO₄ dispersées sur une membrane de carbone. b) Cartographie de phase correspondante : les phases LiFePO₄ et FePO₄ sont représentées par des pixels rouges et verts respectivement. Le pourcentage de phases est de 16% de LiFePO₄ et 84% de FePO₄.

La technique a été aussi testée sur des coupes transversales d'électrode de LiFePO₄ complètement délithiée électrochimiquement comme le montre la Figure IV-11. Une électrode composite de formulation LFP/C_{sp}/VGCF/PVdF : 90,5/2,5/2,5/4,5 (en % massique) a été cyclée à un régime lent (C/100) suivie de l'application d'un mode potentiostatique à 3,9 V vs. Li⁺/Li jusqu'à un courant de coupure de C/500. Les différents matériaux dans la formulation sont C_{sp} : carbone sphérique de taille 50 nm, VGCF : Vapor Growth Carbon Fiber de diamètre 100-200 nm avec une longueur >1 μm et PVdF : Polyfluorure de vinylidène, polymère offrant une tenue mécanique à l'ensemble de l'électrode.

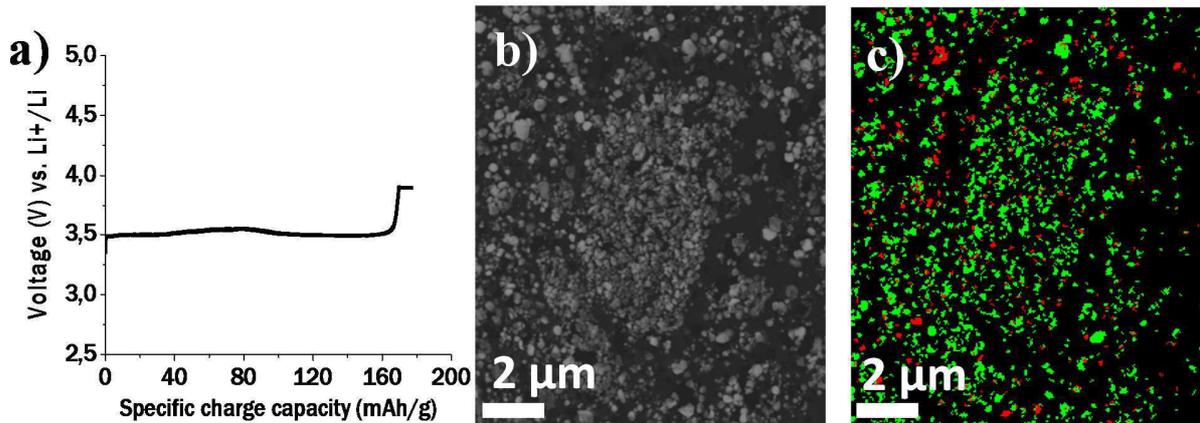


Figure IV-11 : a) Courbe galvanostatique d'une cellule composite de LiFePO₄//Li. (Régime C/20 : 1 lithium en 20 heures, à 25 °C 1 M LiPF₆ dans PC:EC:DMC (1:1:3) (v/v)). b) Image SEM en mode transmission d'une section transversale découpée par ultramicrotomie de l'électrode de LiFePO₄ complètement délithiée électrochimiquement. c) Cartographie de phases correspondant à la même zone d'analyse. Les phases LiFePO₄ et FePO₄ sont représentées respectivement par des pixels rouges et verts. Le pourcentage de phases est de 15% de LiFePO₄ et 85% de FePO₄. Le taux d'indexation est de 85 %

1.1. Conclusion partielle

Les différentes techniques de caractérisation EFTEM, PED et EFSD présentées ci-dessus ont été testées pour évaluer l'indexation des phases LFP et FP sur des échantillons de référence. Il a été montré que ces techniques permettent d'obtenir une bonne indexation de ces deux phases avec néanmoins un taux un peu plus faible pour la technique EFSD. L'EFSD offre des champs de vue beaucoup plus grands et vient donc compléter l'EFTEM et la PED. Ces études sur références permettent de déterminer la robustesse et les barres d'erreur des mesures de détermination de phase. Nous sommes amenés à penser que la combinaison de plusieurs techniques rend l'analyse d'autant plus robuste et augmente la fiabilité de la discrimination des phases LiFePO₄ et FePO₄.

Ces différentes techniques nous permettront dans la suite de ce chapitre d'éclaircir le mécanisme intervenant lors de l'intercalation/désintercalation du lithium dans des particules de LiFePO₄ de tailles comprises entre 50-300 nm. Nous parlerons d'intercalation/désintercalation à l'échelle de la particule et de lithiation/délithiation à l'échelle de l'électrode.

2. Matériaux cyclés

2.1. Lors de la désintercalation

2.1.1. Caractéristiques électrochimiques et structurales de l'électrode

- Formulation d'une électrode de type « laboratoire »

Une électrode composite de LiFePO₄/Csp/PVdF a été préparée au laboratoire pour une analyse de la désintercalation électrochimique du lithium. La formulation classiquement employée est composée du matériau d'intercalation, d'un conducteur électronique et d'un liant fluoré, le PVdF dissous dans un solvant organique : la N-méthyle-2-pyrrolidone. L'électrode a été ainsi préparée à partir de 500 mg d'une encre composée en masse de 80 % de LiFePO₄, 10 % de noir de carbone Super P et 10 % de polyfluorure de vinylidène dans de la N-méthyle-2-pyrrolidone. L'encre est ensuite enduite sur une feuille d'aluminium avec une racle (doctor blade) puis séchée pendant une nuit à 55°C. Des disques de 14 mm de diamètre sont finalement prélevés à l'aide d'un emporte-pièce puis pressés à 6.5 T cm⁻², et enfin séchés pendant 48 h à 80°C sous vide. Ces électrodes sont chargées de 5 mg de matière active.

- Conditions électrochimiques

Cette électrode a été arrêtée à demi-charge après un cycle complet en mode galvanostatique comme le présente la Figure IV-12. Une légère différence de capacité est observée entre la charge et la décharge de la cellule et peut être expliquée par une mauvaise imprégnation de l'électrolyte au départ. La capacité totale est complètement atteinte après avoir déchargé la cellule (fin du premier cycle). Un léger épaulement est visible lors de la décharge (pour $x \approx 0,3$) expliqué par un changement de température dans la pièce où l'accumulateur a cyclé. Il a été laissé en circuit ouvert pendant une nuit après avoir atteint 50% de la charge théorique puis a été démonté en boîte à gants et préparé pour une analyse de phase sur une grille TEM.

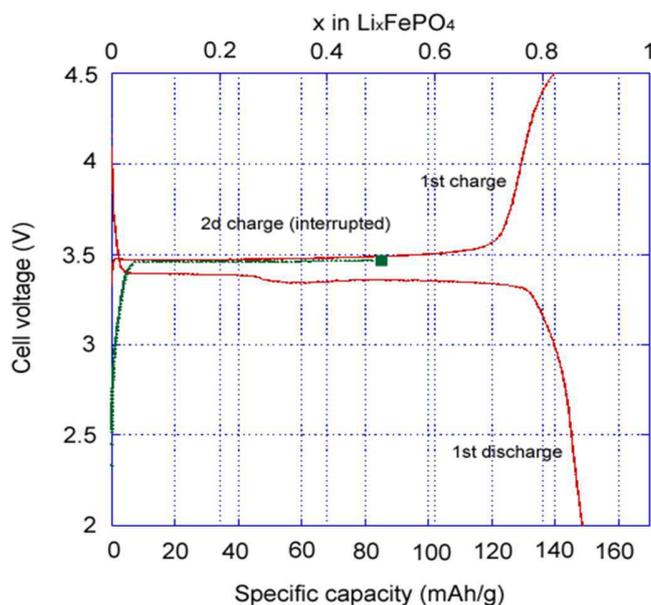


Figure IV-12 : Courbe galvanostatique de charge/décharge d'une électrode composite de LiFePO₄ (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume). La courbe en rouge montre le 1^{er} cycle et la courbe en vert la demi-charge interrompue à 50% de désintercalation théorique ($x=0.5$). A noter une légère différence de capacité entre la charge et la décharge certainement due à une mauvaise imprégnation de l'électrolyte. La capacité maximale est atteinte à la fin de la 1^{ière} décharge.

- Confrontation entre quantification électrochimique et diffraction des rayons X

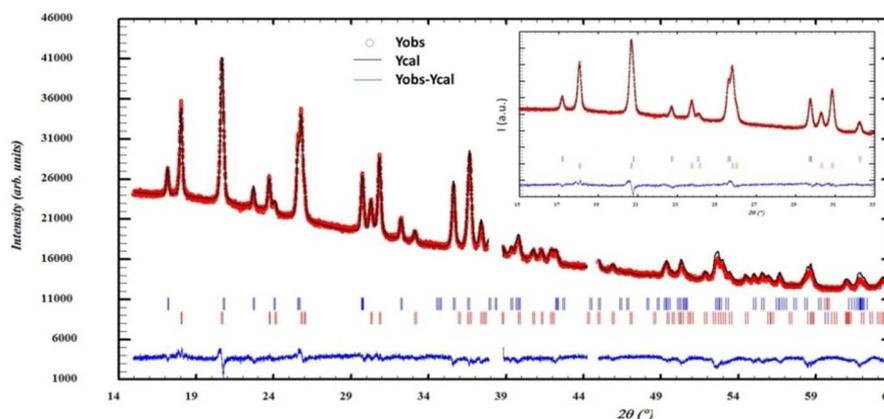


Figure IV-13 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux de l'électrode partiellement chargée. Les réflexions de l'aluminium ont été retirées.

La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne un pourcentage de phase pour FePO₄ de 61% et de 39 % pour LiFePO₄. Une différence de plus de 10 % est donc constatée entre les données électrochimiques et celles obtenues par diffraction des rayons X. Une explication possible est que la source de rayons X ne sonde qu'une partie de l'électrode (pas de rotation de l'échantillon sur lui-même)

et la présence d'hétérogénéités à l'échelle de l'électrode pourraient donc être la cause de cette différence.

Le Tableau IV-5 résume les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld. Ces affinements montrent de bons facteurs de confiance et une bonne minimisation de la différence entre les intensités observées et calculées.

Tableau IV-5 : Paramètres structuraux par affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour les matériaux de l'électrode cyclée arrêtée à mi-charge après un cycle complet.

Electrode stopped during half charge after 1 fully						
LiFePO₄			FePO₄			
Space group : Pnma			Space group : Pnma			
a = 10.3240(4) Å			a = 9.8312(2) Å			
b = 6.0043(7) Å			b = 5.7966(9) Å			
c = 4.6968(8) Å			c = 4.7796(8) Å			
V = 291.157(0) Å ³			V = 272.387(0) Å ³			
LiFePO ₄						
	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²) _{fixed}
Li	4a	0	0	0	1	1
Fe	4c	0.28220(0)	¼	0.97380(0)	1	0.8
P	4c	0.09500(0)	¼	0.41800 (0)	1	0.8
O ₁	4c	0.09713(0)	¼	0.74280(0)	1	0.8
O ₂	4c	0.45735(0)	¼	0.20670(0)	1	0.8
O ₃	8d	0.16600(0)	0.04640(0)	0.28510(0)	1	0.8
FePO ₄						
	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²) _{fixed}
Fe	4c	0.27599(0)	¼	0.94948(0)	1	0.8
P	4c	0.09390(0)	¼	0.3950(0)	1	0.8
O ₁	4c	0.12150(0)	¼	0.70890(0)	1	0.8
O ₂	4c	0.43910(0)	¼	0.15950(0)	1	0.8
O ₃	8d	0.16600(0)	0.04626(0)	0.24980(0)	1	0.8
Conditions of the run:						
Temperature					300 K	
Angular Range					5° < 2θ < 100°	
Number of points					18072	
Displacement sample holder (2θ)					0.0549	
Number of fitted parameters					24	
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution						
R _{wp} = 12.9 %						
LiFePO₄			FePO₄			
R _B = 13.6 %			R _B = 8.79%			

2.1.2. Cartographie de phase locale par DEP (après un cycle et une demi-charge)

L'identification de phase à l'aide de la diffraction des électrons en précessions (PED) a été faite sur des particules extraites de l'électrode cyclée et déposées sur une grille de MET avec une membrane de carbone à trous. L'indexation de phase va permettre d'apporter des éléments quant à la répartition des deux phases. Dans un premier temps, nous regardons si les particules individuelles sont constituées d'un mélange des deux phases ou si elles sont monophasées, soit complètement lithiées ou délithiées.

Six régions d'intérêt ont été cartographiées (500x500 nm², pas de 5 nm) lors de la même session de travail et pour les conditions expérimentales suivantes : taille de sonde de 2,7 nm et un angle de précession de 0,96°. Les mêmes longueurs de caméra, traitements d'image, de distorsions et de filtre ($Q > 200$, $R > 5$) ont été appliquées sur l'ensemble des clichés de diffraction acquis. Les six cartographies sont présentées sur la Figure IV-14. Chaque cartographie contient plus de 30 particules. Elles montrent clairement pour la plupart d'entre elles des particules monophasiques, i.e. LiFePO₄ ou FePO₄ avec un bon indice de confiance. Le peu de particules apparaissant comme biphasiques (deux dans la Figure IV-14d) et une dans la Figure IV-14e) sont constituées de deux parties LiFePO₄ / FePO₄ bien distinctes séparées par une frontière droite de pixels noirs (non indexés) et ne montrent pas de structure de type « cœur-coquille ». Deux catégories de particules biphasiques sont distinctes : 1) celles qui présentent deux orientations différentes au sein de la même particule et 2) celles qui ne montrent qu'une seule orientation. Une observation particulière de la cartographie d'orientations relatives des cristaux, Figure IV-15b), montre que les particules mises en évidence par des cercles orange ont deux orientations différentes. Ceci met en évidence la superposition de particules ou la présence de macles au sein des particules qui provoquent un défaut d'indexation (pixels noirs) et des possibles erreurs d'interprétation si on ne regarde que les cartographies de phases. Par contre nous reprendrons plus en détails dans la section 2.3 de ce chapitre le cas de l'analyse des particules apparemment biphasiques et ne présentant qu'une seule orientation. Finalement, la proportion des deux phases varie selon les zones analysées et la quantification globale sur les 6 cartographies donne un ratio FP/LFP : 71/29 (%) contrairement au 50/50% attendu.

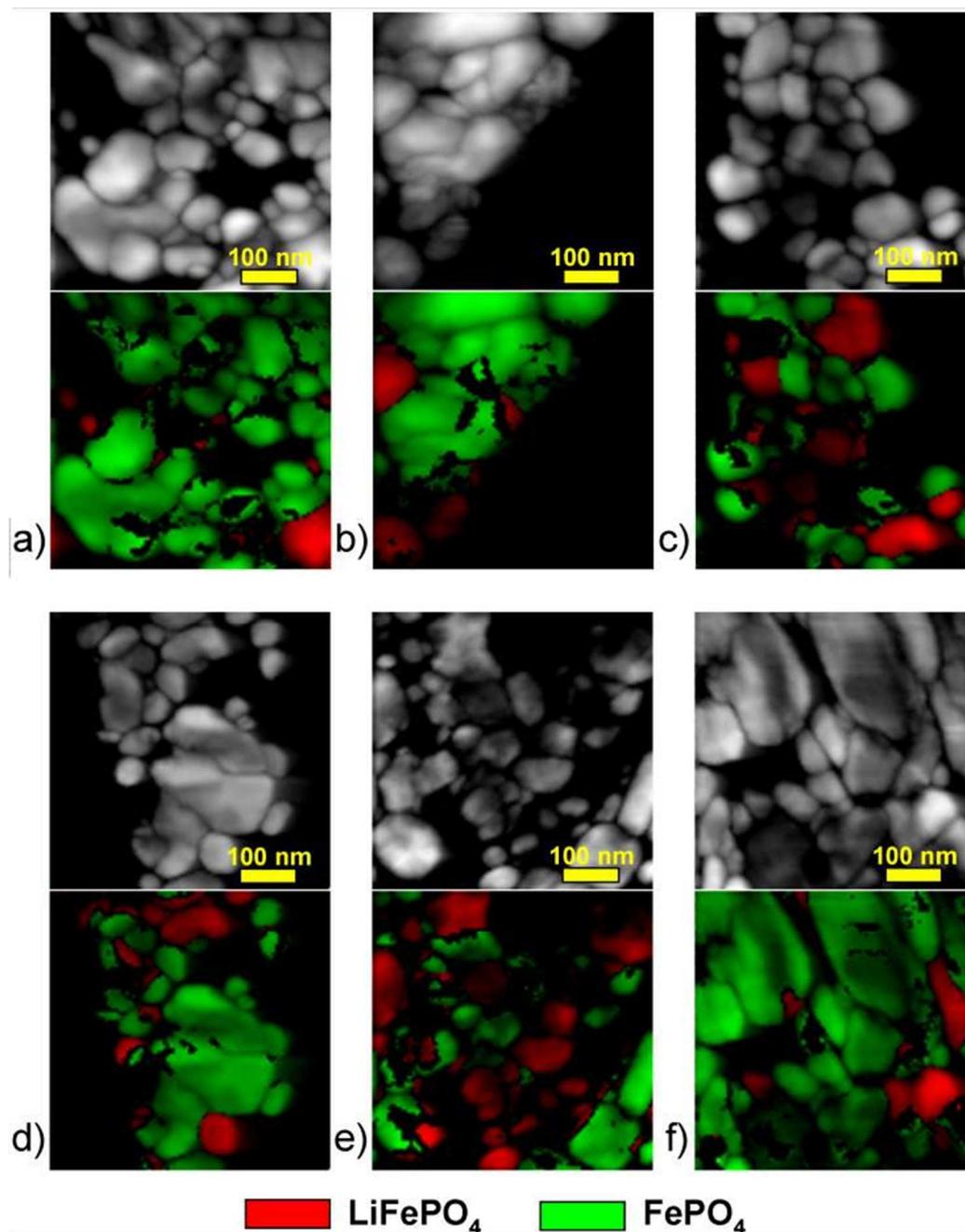


Figure IV-14 : Six cartographies de phases obtenues par diffraction des électrons en précession acquises sur des particules extraites d'une électrode arrêtée en demi-charge après un cycle complet en mode galvanostatique à un régime de C/20 (cf. Figure IV-12). Au-dessus, les cartographies d'indices de corrélation et en dessous les cartographies de phases correspondantes avec le filtre suivant : $R > 200$, $Q > 5$. La proportion de phase FePO₄ est a) 89%, b) 80%, c) 56%, d) 75%, e) 44% and f) 87%. Les particules sont soit complètement intercalées ou soit complètement désintercalées. Très peu de particules apparaissent avec un mélange de phases d).

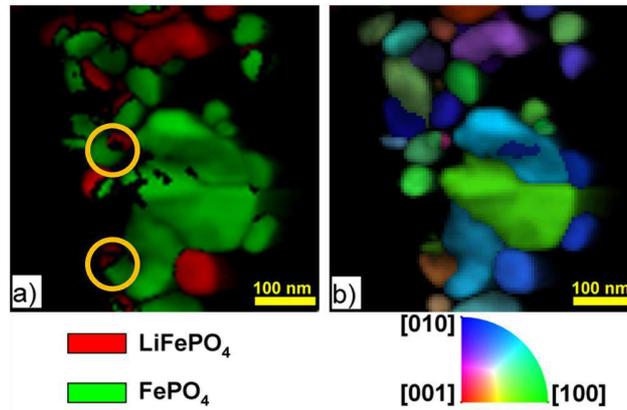
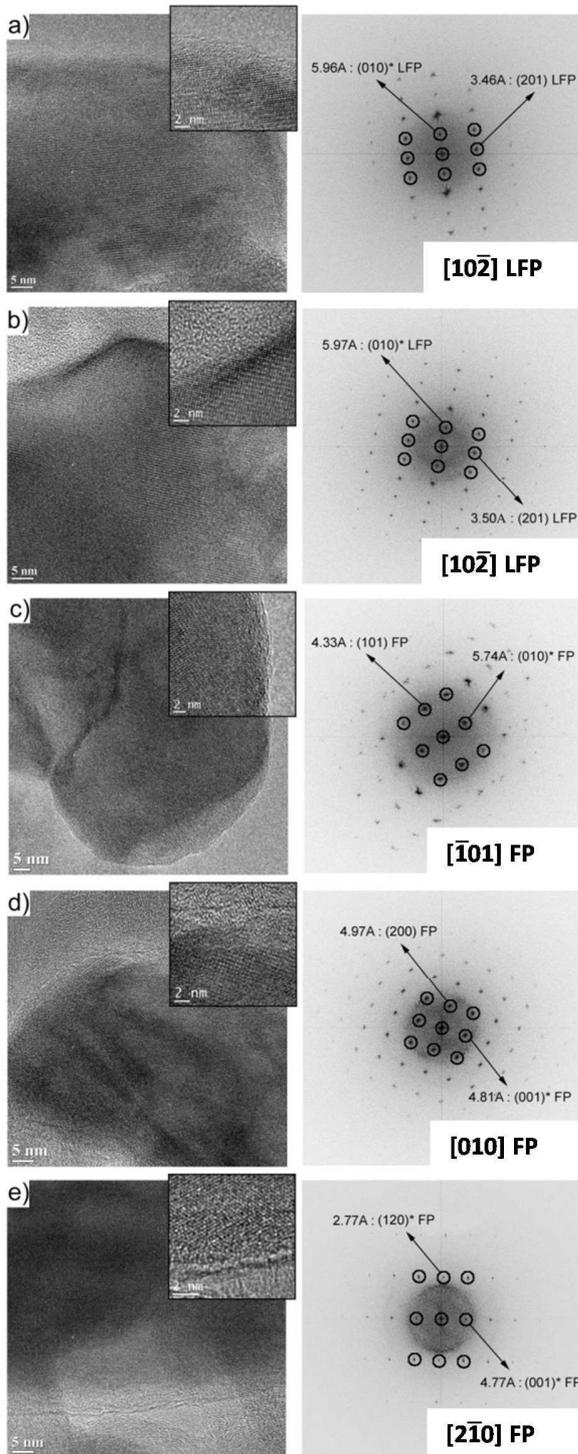


Figure IV-15 : a) Cartographie de phases par DEP (cf. Figure IV-14) et b) la cartographie d'orientations relatives correspondante. Le code couleur est donné sous chaque image.

La robustesse de la méthode a été évaluée en additionnant une hypothétique phase intermédiaire dans le traitement des 6 cartographies de phase. Les mêmes seuils d'indexation de Q et R ont été appliqués. La phase hypothétique considérée est $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ correspondant à une solution solide dont les paramètres de maille sont déduits selon une loi de Végard entre LiFePO_4 et FePO_4 . Les taux d'occupation du Li sont de 0,5 pour chaque site cristallographique dans la maille. Le résultat final est similaire à celui obtenu sans tenir compte de cette hypothétique phase. Notons que le taux d'indexation (pixels noirs) a augmenté de 20 % et que seulement quelques clichés de diffraction ont été indexés avec la phase $\text{Li}_{0,5}\text{FePO}_4$ (<3%). Ce test montre l'efficacité de la méthode de cartographie par PED. En effet des phases, bien que très similaires puisque ne présentant qu'une différence de paramètres de maille inférieure à 5 %, peuvent quand même être discriminées.

2.1.3. Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution : HRTEM

La Figure IV-16 montre la surface de 5 particules extraites de cette même électrode et orientées selon un



axe de zone de faible indice pour permettre de discriminer les phases LiFePO₄ et FePO₄. Ces images ont été acquises sur le Titan1 à 200 kV en mode TEM. Toutes les images révèlent une structure homogène monocristalline ; aucune structure de type « cœur-coquille », ou interface amorphe⁶⁷ entre les domaines LiFePO₄ et FePO₄, ou région spinodale²¹⁹ n'a été observée. Seule une variation continue de contraste liée à un gradient en épaisseur apparaît. Pour chaque particule, des images haute résolution du centre et de la surface ont été acquises. L'analyse de ces images par Transformée de Fourier (FFT) permet de remonter pour chaque orientation à la position des taches de diffraction et de les comparer à celles des phases pures LFP et FP. Une légère rotation sans distorsion peut être observée si un sous-joint de grain existe dans la particule. Cependant, très peu de dislocations ou de sous-joints de grains ont été observés, l'un est montré dans la Figure IV-16c). L'indexation a été tout d'abord faite manuellement en minimisant l'erreur de paramètre de maille <1% (en moyenne). Le choix de la « mauvaise phase » entraîne une erreur supérieure à 3 %. Le détail des erreurs est reporté dans le Tableau IV-6.

Figure IV-16 : Images en MET-HR de particules extraites de l'électrode partiellement chargée acquises sur MET Titan avec un correcteur d'aberration Cs à 200 kV et les Transformées de Fourier associées. a)- b) Particules de LiFePO₄ pur identifiées. c)-e) Particules de FePO₄ pur identifiées. Le symbole (*) montre que les taches de diffraction devraient être éteintes dues au facteur de structure mais sont en fait visibles par effet dynamique. Les distances interréticulaires sont données en Angstroms. Les divergences entre les distances mesurées et théoriques

sont de a) 0.5%, b) 0.8% avec la phase LFP, and c) 0.9%, d) 1.0%, e) 0.1% avec la phase FP.

Les 5 transformées de Fourier ont aussi été indexées automatiquement par le logiciel ASTAR menant alors aux mêmes identifications de phase avec une qualité d'indexation $Q > 450$ pour toutes les FFT (sauf celle de la Figure IV-16c), $Q=117$, qui présente un sous-joint de grain) et un indice de fiabilité $R > 8$. Ces résultats confirment ceux obtenus par la diffraction des électrons en précession : les particules sont soit entièrement lithiées soit entièrement délithiées.

Un autre détail peut être noté. Comme le montre les Figure IV-16a)-c) la couche amorphe en surface est très fine (<2 nm). Des couches plus épaisses, entre 5-10 nm, sont visibles sur les Figure IV-16d) et e). Cependant nous les attribuons systématiquement à du carbone, ce qui suggère une couche légèrement inhomogène de revêtement carbone lors de la synthèse et des résidus du liant polymérique (PVdF) et non une couche amorphe de LiFePO₄ ou FePO₄. Toutes les particules sont monocristallines mêmes les plus petites de taille <50 nm.

Tableau IV-6 : Comparaison des divergences issues de l'indexation manuelle des clichés de diffraction de la Figure IV-16 entre les distances mesurées et les distances théoriques.

	Différence entre les distances mesurées et théoriques (valeur absolue)	Différence entre les distances mesurées et théoriques (valeur absolue) en changeant de phase	Phase indexée manuellement et confirmée avec le logiciel Astar
Particule 1	0,5 %	2,2 %	LiFePO ₄
Particule 2	0,8 %	2,7 %	LiFePO ₄
Particule 3	0,9 %	3,5 %	LiFePO ₄
Particule 4	1,0 %	3,1 %	FePO ₄
Particule 5	0,1 %	2,9 %	FePO ₄

2.1.4. Etude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Le même échantillon a été observé par EFTEM et EELS. Différentes zones ont été choisies où les particules n'étaient pas agglomérées afin d'éviter toute superposition et artéfact. Ces acquisitions ont été réalisées sur le Titan cube à 200 kV. Des séries de 45 images filtrées en énergies avec une fente et un pas de 1 eV (GIF Quantum), de -5 à 40 eV afin de sonder la zone des plasmons, ont été acquises et assemblées en un « stack » que nous appellerons par la suite data cube (X, Y, ΔE). Les spectres EELS sont reconstruits à partir de ce data cube en intégrant l'intensité moyenne sur une zone d'intérêt, typiquement de surface 30 nm x 30 nm. La partie centrale et la surface de plusieurs particules ont été ainsi étudiées, la Figure IV-17 présente un exemple. A l'image des matériaux de référence dans la partie 1.2.3 certaines particules présentent un pré-pic centré à 5 eV détectable sur l'ensemble de la particule. L'image filtrée sur le pré-pic à 5 eV (fente 1 eV) (Figure IV-17d) montre clairement sur les deux particules de droite un contraste homogène aussi bien au centre qu'à la surface. En bon accord avec Moreau et al.,²¹⁵ la présence/absence de ce pic révèle la présence/absence de la phase FePO₄/LiFePO₄ respectivement. Des cartographies des éléments fer et oxygène ont été réalisées en utilisant la technique des 3 fenêtres sur les

pertes de cœurs et confirment la présence de fer et d'oxygène dans les particules. Nos observations confirment les résultats précédents quant à l'homogénéité des particules qui sont soit totalement lithiées, soit totalement délithiées.

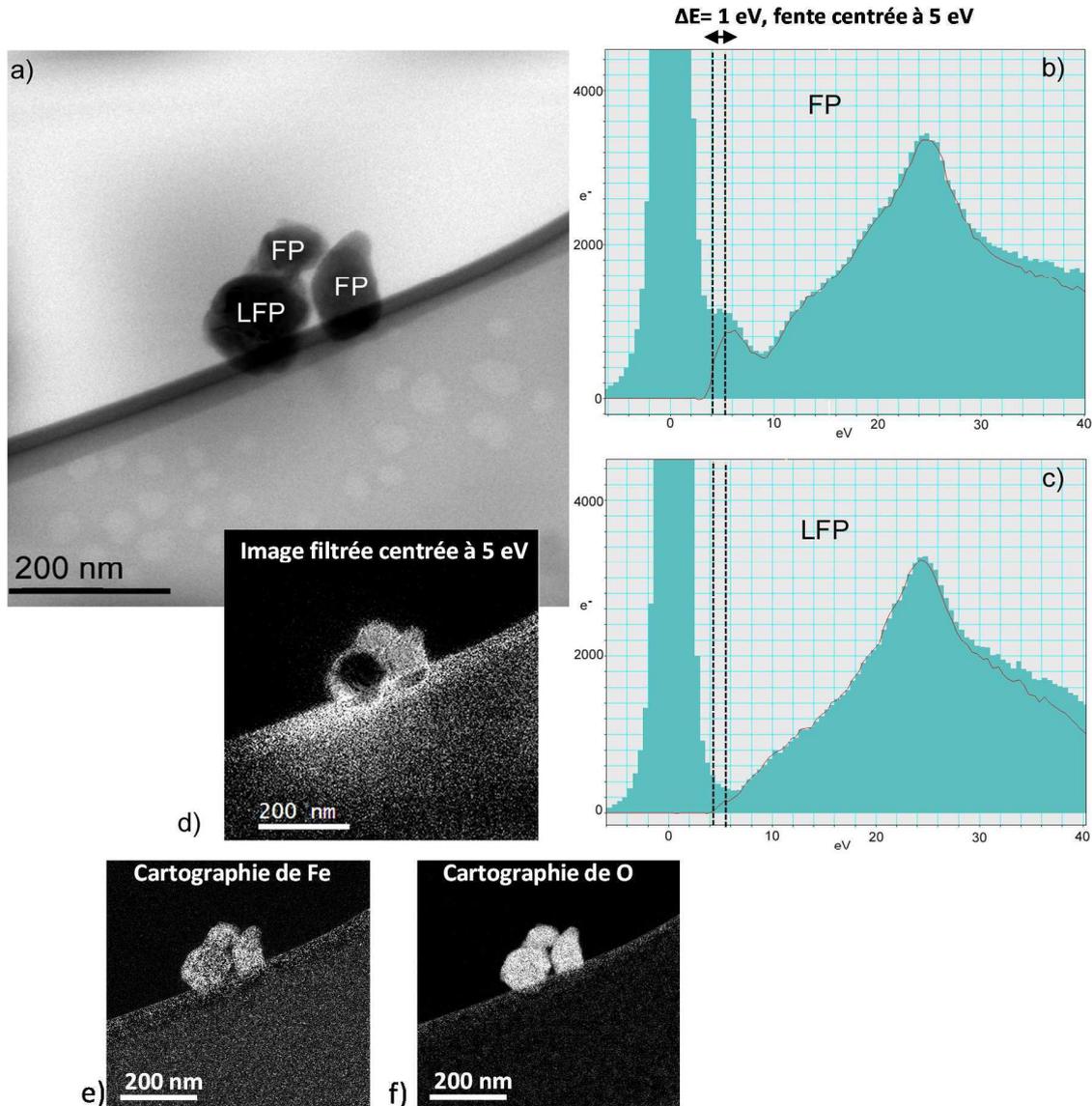


Figure IV-17 : Résultats EFTEM et EELS sur trois particules agglomérées dans le vide au bord du support de film de carbone d'une grille TEM extraite de l'électrode partiellement chargée. a) Image élastique (filtrée sur le pic du ZL), b) et c) spectres EELS reconstruits d'une particule de FePO₄ et LiFePO₄ respectivement. La très fine courbe rouge continue correspond au spectre après avoir enlevé le fond continu du pic du zero-loss. L'encart d) montre une image EFTEM obtenue avec une fente centrée à 5 eV. Les particules blanches et noires correspondent respectivement aux phases FePO₄ et LiFePO₄. Le film de carbone et le revêtement carboné autour des particules (coating) apparaissent en blanc à cause de la présence également d'un pré-pic à 5 eV caractéristique du carbone. e) et f) Cartographies des pertes de cœur respectivement sur le seuil du fer et de l'oxygène.

2.2. Lors de l'intercalation

Dans cette partie nous nous attachons à vérifier le mécanisme mis en jeu lors de l'intercalation du lithium. Pour cela des échantillons d'électrodes cyclées et stoppées lors de la décharge ont été découpés par ultramicrotomie pour obtenir des tranches d'électrodes d'épaisseur contrôlée.

- Préparation d'une « lame-mince »

Une fois l'accumulateur relaxé pendant 12 h, l'électrode est extraite et lavée dans de la DMC puis séchée. Elle est ensuite enrobée dans une résine de polyacrylate sous vide nécessaire pour la coupe par ultramicrotomie comme illustré dans la partie méthode expérimentale.

2.2.1. Caractéristiques électrochimiques et structurales de l'électrode

L'électrode étudiée a été stoppée en décharge (à 60% de lithiation théorique) après 4 cycles complets comme montre la Figure IV-18. La capacité de charge/décharge est stabilisée après le premier cycle.

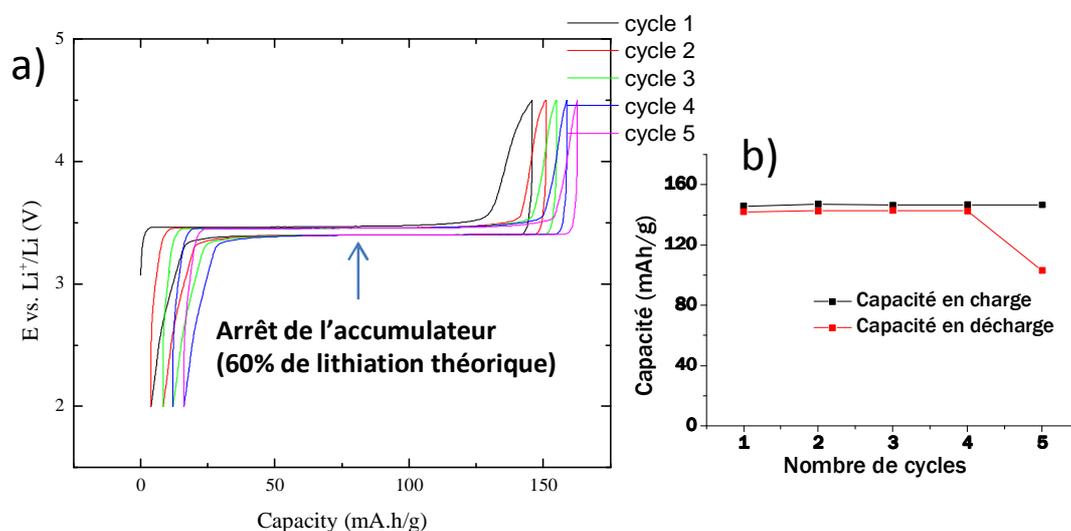


Figure IV-18 : a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge d'une électrode composite de LiFePO₄ (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume). L'accumulateur a été arrêté proche de la mi-décharge (60% de lithiation théorique $x=0,6$). b) Capacité de charge/décharge en noir et en rouge respectivement en fonction du nombre de cycles.

2.2.2. Etude par diffraction des électrons en précession

Les lames préparées par ultramicrotomie sont déposées sur une grille TEM (Figure IV-19). Sur cette zone, la partie « active » de l'électrode s'est repliée sur elle-même du fait de sa faible épaisseur.

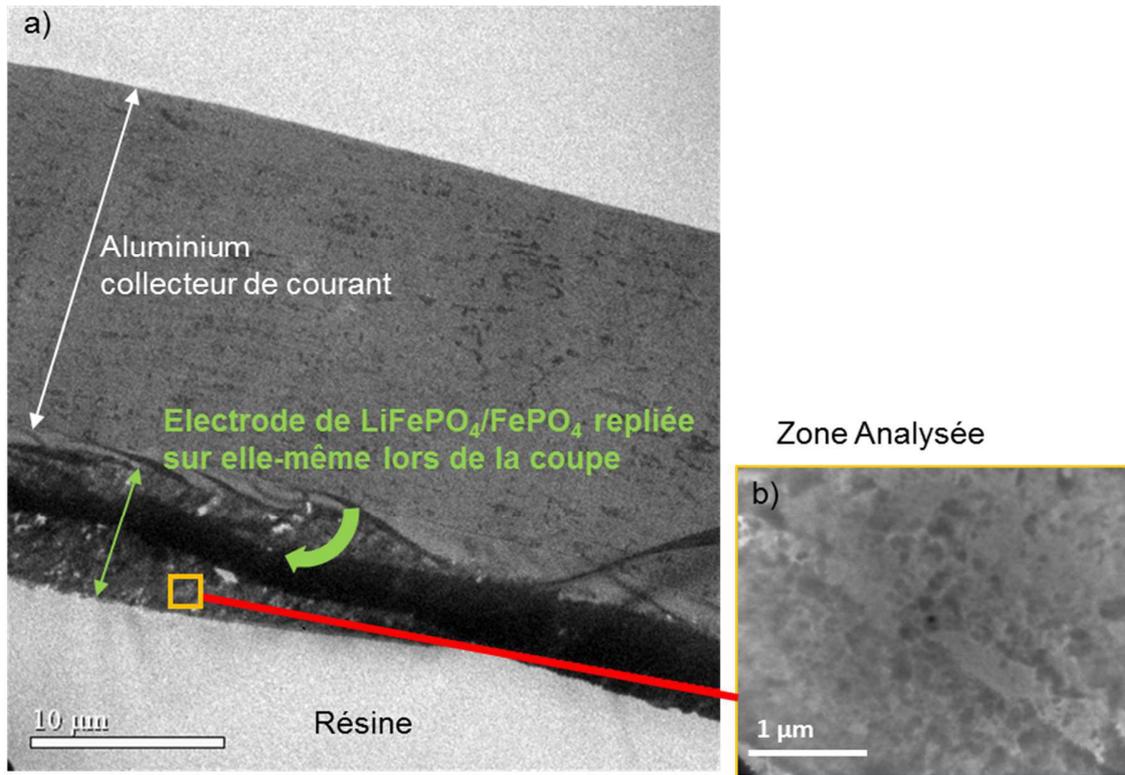


Figure IV-19 : a) Image MET d'une coupe par ultramicrotomie d'une électrode composite à base de LiFePO₄. L'électrode s'est repliée sur elle-même. b) Image MET de la zone analysée.

La Figure IV-20 montre la cartographie de phases et la cartographie d'orientations associée obtenues sur une partie de la région d'intérêt de la Figure IV-19b). Elles ont une taille de 500 nm x 500 nm, le pas de balayage est de 5 nm et l'angle de précession 0,96°. Il apparaît que les particules sont clairement soit entièrement lithiées soit entièrement délithiées comme observé lors de la désintercalation. Cependant certaines particules se superposent expliquant les pixels noirs sur les cartographies comme le montre par exemple la flèche orange avec les particules d'orientation codée en bleu ciel et mauve (Figure IV-20b).

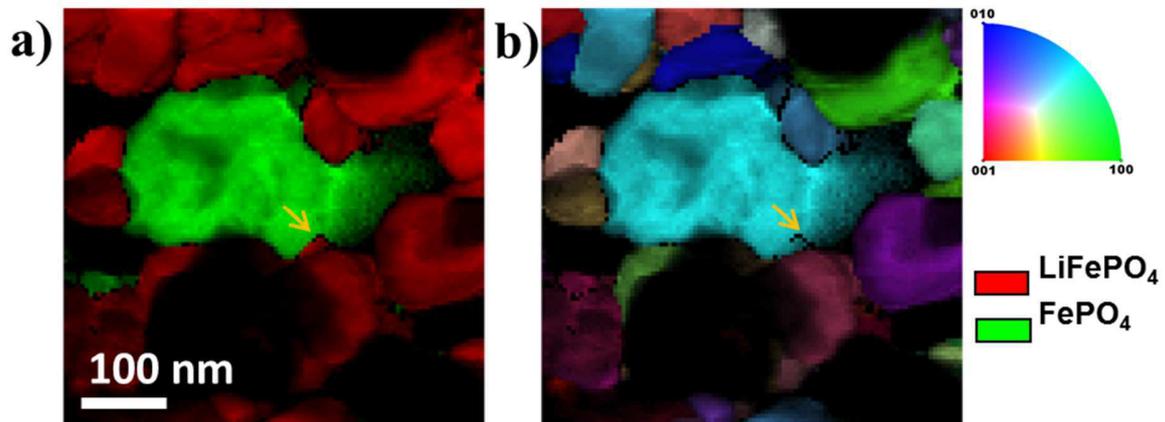


Figure IV-20 : a) Cartographie de phases obtenue par diffraction des électrons en précession sur une coupe faite par ultramicrotomie, extraite de l'électrode ayant cyclée 4 fois et arrêtée en lithiation et sa cartographie d'orientations associée.

2.2.3. Etude par EFTEM sur des coupes

D'autres lames ont été extraites de la même électrode et des analyses par EFTEM sont présentées dans la Figure IV-21.

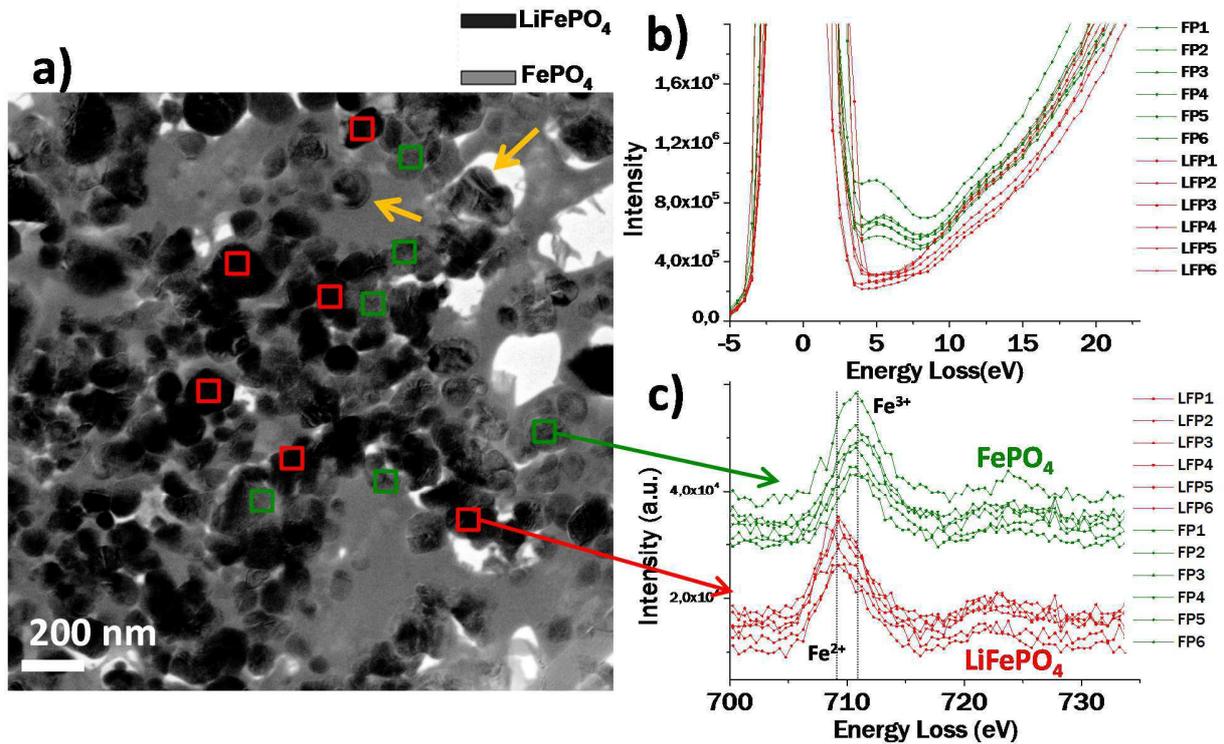


Figure IV-21 : a) Résultats EFTEM obtenus sur une lame extraite de l'électrode partiellement déchargée. L'image présentée est le résultat du ratio des images filtrées centrées à 5 eV et à 25 eV avec une fente de 3 eV, i.e. celles du prépic et du pic du plasmon des phases respectivement. Les particules de phase LiFePO₄ et FePO₄ apparaissent respectivement en noir et en gris clair. b) et c) Reconstruction des spectres EELS montrant les pertes faibles et les pertes de cœur du seuil L_{2,3} du fer. Les spectres sont extraits de douze particules de FePO₄ et LiFePO₄ (respectivement carrés verts et rouges). Le film uniforme correspond à de la résine utilisée lors de la préparation de la coupe. Des effets de diffractions sont visibles et pointés par des flèches orange.

La cartographie de phases EFTEM, Figure IV-21a) est obtenue par le ratio de deux images filtrées en utilisant une fente de 3 eV, l'une centrée à 5 eV (position du pré pic caractéristique de la phase FP) et l'autre à 25 eV (position du pic plasmon). Ce ratio permet de réduire les effets liés à la variation d'épaisseur de l'échantillon et d'améliorer le contraste de dissociation des phases lié à l'intensité du pré-pic plasmonique à 5 eV. Cependant des effets dynamiques de diffraction sont pointés par des flèches orange sur la Figure IV-21a). Le champ de vue de l'image filtrée a été augmenté par rapport aux Figure IV-4 du paragraphe précédent par l'utilisation du mode EFTEM sur le microscope FEI OSIRIS qui permet de travailler avec de faibles grossissements. Les particules noires et grises claires correspondent respectivement aux particules de LiFePO₄ et FePO₄. Cette cartographie est en accord avec les précédents résultats PED et confirme que les particules sont soit complètement lithiées soit complètement délithiées également lors de l'intercalation. Certains artefacts liés à la superposition des particules ou aux effets de diffraction expliquent la difficulté de dissocier parfois les particules grises des noires. Les Figure IV-21b) et c) montrent les reconstructions de spectres obtenues à partir de deux séries acquises sur la même zone et

correspondant aux énergies de pertes faibles et de pertes de cœurs centrées sur le seuil L_{2,3} du fer. Les spectres ont été extraits à partir de douze particules de LiFePO₄ et FePO₄ (six de chaque) localisées respectivement par des carrés rouges et verts sur la cartographie de phase. Le changement d'état d'oxydation du Fe³⁺ vers Fe²⁺ ayant lieu lors de l'intercalation du lithium dans les particules engendre un déplacement du seuil L_{2,3} du fer (de 711eV à 708 eV) en accord avec la littérature.^{43,220} Une parfaite corrélation entre les pertes faibles et de cœur du fer est montrée en comparant les Figure IV-21b) et c). En effet, la présence/absence du pré-pic du plasmon de la phase FePO₄/LiFePO₄ coïncide avec la position à 711/708eV du seuil L_{2,3} du fer.

2.3. Influence des défauts sur le mécanisme de désintercalation / intercalation

La superposition de particules lors d'analyses effectuées par tout type de technique de microscopie en transmission peut amener à des artefacts ou des erreurs d'interprétation.²²¹ Nous aimerions dans cette partie déterminer l'origine des rares particules qui apparaissent biphasiques (hétérogénéité intraparticulaire) que nous avons pu observer. Un exemple est traité dans la Figure IV-22 qui correspond à une électrode composite de LiFePO₄ arrêtée à demi-charge. Des cartographies ont été obtenues via la PED et l'EFTEM sur la même région d'intérêt. Ces mesures corrélées sont difficiles à obtenir car faites sur deux microscopes différents : JEOL 2010FEF pour la PED et FEI Osiris pour l'EFTEM. Il est alors important de pouvoir localiser la même zone d'intérêt. Les deux cartographies confirment tout d'abord une excellente corrélation des techniques (Figure IV-22a) et b)). En effet, les particules imagées en rouge sur la cartographie PED sont les mêmes que les particules foncées de la cartographie EFTEM et correspondent à la phase LFP et inversement pour les vertes et claires correspondant à la phase FP. La particule encadrée en orange se révèle contenir les phases LiFePO₄ et FePO₄ par les deux méthodes. Pour comprendre pourquoi cette particule est spécifiquement mixte, trois types d'information complémentaires ont été utilisées (1) la cartographie d'orientations résultant de l'analyse PED, (2) les clichés de diffraction sur la particule et (3) l'imagerie HR. La cartographie d'orientations (Figure IV-22c) montre que les deux phases correspondent bien à une seule particule puisqu'elles présentent la même orientation. Certains clichés de diffraction n'ont pas pu être indexés (pixels noirs dans la particule) en raison de la mauvaise corrélation entre le cliché expérimental et simulé (faible indice de confiance) ; il en résulte une zone noire entre les deux phases. Dans un deuxième temps, les clichés de diffractions expérimentaux et les clichés simulés pour la phase LiFePO₄ et FePO₄ sont présentés dans les Figure IV-22d) et e) (gauche et droite) respectivement. Les clichés encadrés de couleur rose et vert extraits de la figure a) correspondent aux phases LiFePO₄ et FePO₄ respectivement. Les clichés de diffraction des électrons en précession expérimentaux et simulés sont analogues pour ces deux cas. Les indices de corrélation et de confiance sont très bons : Q=341, R=56 pour l'encadré 1 (LiFePO₄), Q=289 et R=16 pour l'encadré 2 (FePO₄). Cependant le cliché de diffraction de l'encadré 3 (Figure IV-22f) n'est pas indexé : Q=289 et R=0. Le

dédoublé de certains spots est donc induit par la superposition des deux phases. L'image TEM présentée sur la Figure IV-22g) montre clairement la présence d'un défaut à l'interface entre les deux phases, que nous interprétons comme un sous-joint de grain dû à une faible désorientation des deux parties le long du joint de grain ($<1^\circ$). Ce sous-joint de grain certainement créé lors de la synthèse du matériau est devenu un joint de phase. Selon le modèle domino-cascade,⁶³ si l'onde élastique se propageant dans la direction a rencontre un défaut lors de l'intercalation/désintercalation, le front de réaction serait alors interrompu. Ceci permet donc d'expliquer l'origine de la présence des deux phases dans une même particule puisqu'elle possède un défaut planaire. Cette observation tend également à confirmer le moteur du mécanisme ; c'est la différence des paramètres de maille qui génère un champ de contrainte provoquant le déplacement du front de phase d'une extrémité à l'autre de la particule. En relaxant ces contraintes, le défaut plan a pour effet de stopper le front de propagation du Li.

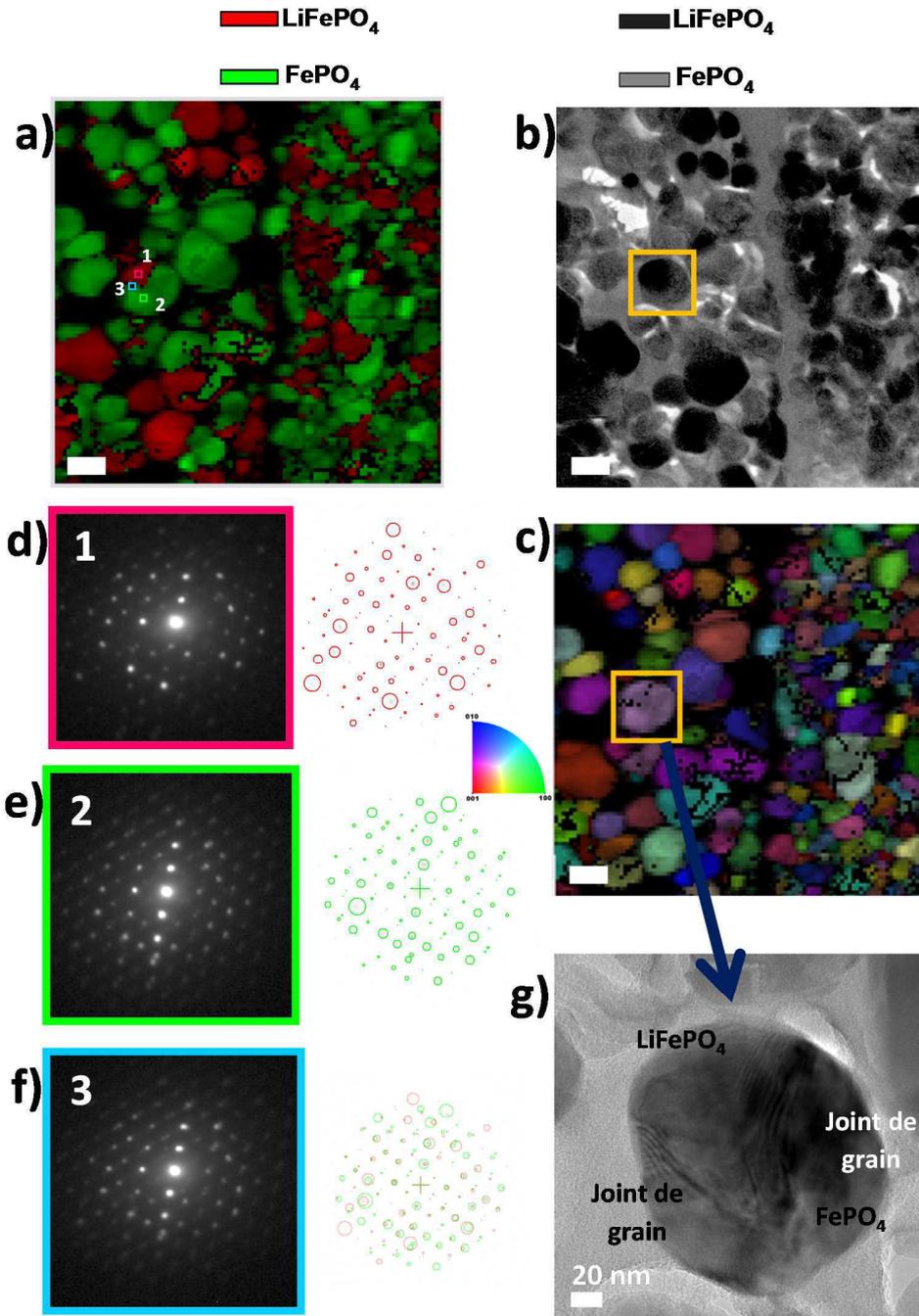


Figure IV-22 : Cartographies de phases d'une lame extraite d'une électrode stoppée à mi-charge. a) Cartographie de phases en PED. b) Cartographie de phases en EFTEM obtenue par le ratio de deux images filtrées centrées à 5 eV et à 25 eV (fente de 3 eV) sur la même région d'intérêt. c) Cartographie d'orientations correspondant à celle en a). Le code couleur des pôles inverses est donné à côté. d), e), f) (gauche) Clichés de diffraction extraits des zones carrées rose, verte, rouge sur la cartographie en a) et (droite) les clichés simulés des phases LiFePO₄, FePO₄ et la superposition des deux respectivement. Les cercles rouges et verts correspondent aux taches de diffraction simulées. g) Image TEM d'une particule (carré orange) présentant un défaut, probablement un sous-joint de grain stoppant le front de délithiation. La barre dans les figures a), b), c) est de 100 nm.

PARTIE B : Etude des mécanismes de lithiation et délithiation à l'échelle de l'électrode

L'objet de la partie précédente du manuscrit nous a permis de confirmer le modèle d'intercalation/désintercalation du lithium par voie électrochimique à l'échelle de la particule de LiFePO₄. La combinaison de ces différentes techniques de microscopie électronique a rendu ces analyses robustes, éliminant les éventuelles mauvaises interprétations. Le but de cette partie est maintenant d'étudier les mécanismes de lithiation/délithiation non plus à l'échelle de la particule mais de façon plus globale. Plus exactement, il s'agit d'étudier la répartition des phases LiFePO₄ et FePO₄ lors de la lithiation et délithiation en fonction de l'épaisseur de l'électrode.

Le début de l'étude a commencé en utilisant les techniques précédentes comme l'EFTEM et le PED qui ont fait leur preuve sur l'analyse des particules individuelles. Mais le problème du « champ de vue » limité de ces techniques s'est avéré un paramètre très important à résoudre. En effet, plus d'une quinzaine d'acquisitions sont nécessaires pour étudier une bande de 1 µm sur toute la longueur d'une électrode fine (1 x 15 µm²). De plus, les problèmes de variations de contraste entre deux acquisitions dues à l'évolution du polymère (résine entourant les particules) sous le faisceau sont aussi gênants.

Le développement d'une toute nouvelle technique a vu le jour en 2011 : l'EFSD, Electrons Forward Scattering Diffraction.^{175,174,184} Cette technique de diffraction analogue à l'EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) est mise en œuvre dans un microscope électronique à balayage et permet de faire des cartographies de phases par indexation des clichés de diffractions des bandes de Kikuchi à des échelles allant du nanomètre jusqu'à la centaine de micromètres avec une résolution nanométrique. Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographie, aucune technique ne permettait d'avoir une cartographie de phase à l'échelle mésoscopique tout en conservant une résolution nanométrique – c'est-à-dire à l'échelle de l'épaisseur de l'électrode – sur des matériaux pour batterie. Comme nous allons le voir dans la suite, cette technique ouvre une nouvelle voie d'analyse pour des matériaux cristallins en permettant de traiter des grands champs de vue avec une bonne résolution spatiale et une robuste détermination de phase.

Les analyses ont été faites en collaboration avec Thierry Douillard de l'INSA de Lyon au laboratoire MATEIS : Matériaux Ingénierie et Sciences regroupant plusieurs laboratoires.

Nous avons choisi d'étudier les électrodes après quelques cycles afin de stabiliser la capacité de charge/décharge et de palier à une possible mauvaise imprégnation de l'électrolyte et constituer ainsi un système significatif des mécanismes de lithiation/délithiation. Les accumulateurs ont été stoppés et démontés à mi-décharge et à mi-charge.

Nous commencerons l'étude par les électrodes dites « fines » : d'une épaisseur de ~15 µm préparées classiquement par doctor blade et les électrodes « épaisses » (60-130 µm) enduites sur une machine semi-industrielle Coatema[®]. Nous distinguerons deux types d'électrodes épaisses : celles utilisées en batterie face à du Li métal (130 µm) et celles destinées à une application commerciale (60 µm) sur des accumulateurs Li-ion de type 50125.

1. Les électrodes dites « fines »

1.1. Formulation des électrodes fines

Les électrodes ont été réalisées de façon “standard” en mélangeant 500 mg de 80 % of LiFePO₄ avec 10 % de carbone noir Super P (l’additif conducteur électronique) et 10 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF) (le liant polymérique) dans de la N-méthyl-pyrrolidone (NMP). L’encre est ensuite étalée sur une feuille d’aluminium (le collecteur de courant) puis séchée toute une nuit à 55 °C. Des disques de 14 mm sont ensuite prélevés et séchés à 80°C pendant 48h. Les électrodes préparées sont chargées de 5 mg de matière active. Les électrodes ont été cyclées face à du lithium métal.

1.2. Etude de l’électrode arrêtée à mi-charge

1.2.1. Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées

La dénomination électrode 6,25 cycles sera employée pour dénommer les électrodes ayant fait 6 cycles complets et une demi-charge ($x=0,5$). La Figure IV-23 présente la signature électrochimique en mode galvanostatique de l’accumulateur.

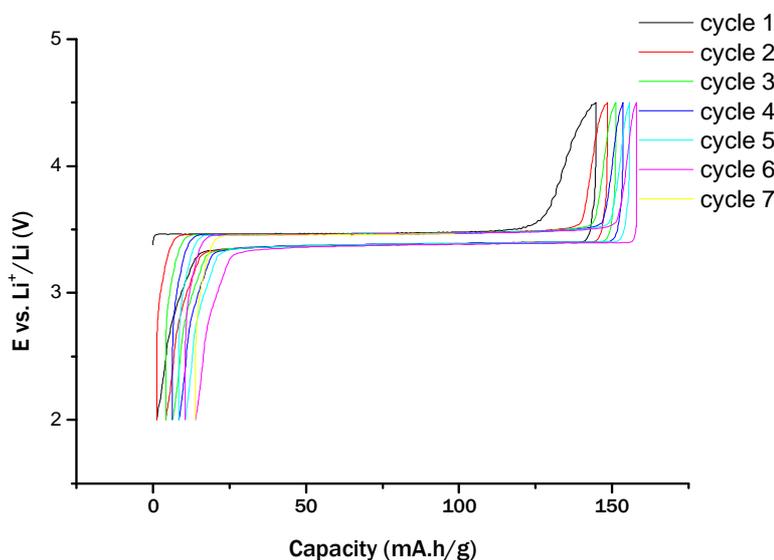


Figure IV-23 : Courbe galvanostatique de charge/décharge d’une électrode composite de LiFePO₄ (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume)). L’accumulateur a été arrêté après 6 cycles complets à mi-charge (50% de délithiation théorique $x=0,5$).

La Figure IV-24 présente le diagramme des rayons X de l'électrode arrêtée à mi-charge après 6 cycles complets. La quantification de phase à l'aide du logiciel Fullprof donne 34 % de phase LiFePO₄ et 66 % de phase FePO₄. L'accumulateur serait alors « en avance » par rapport à la composition déduite de l'électrochimie à la signature électrochimique.

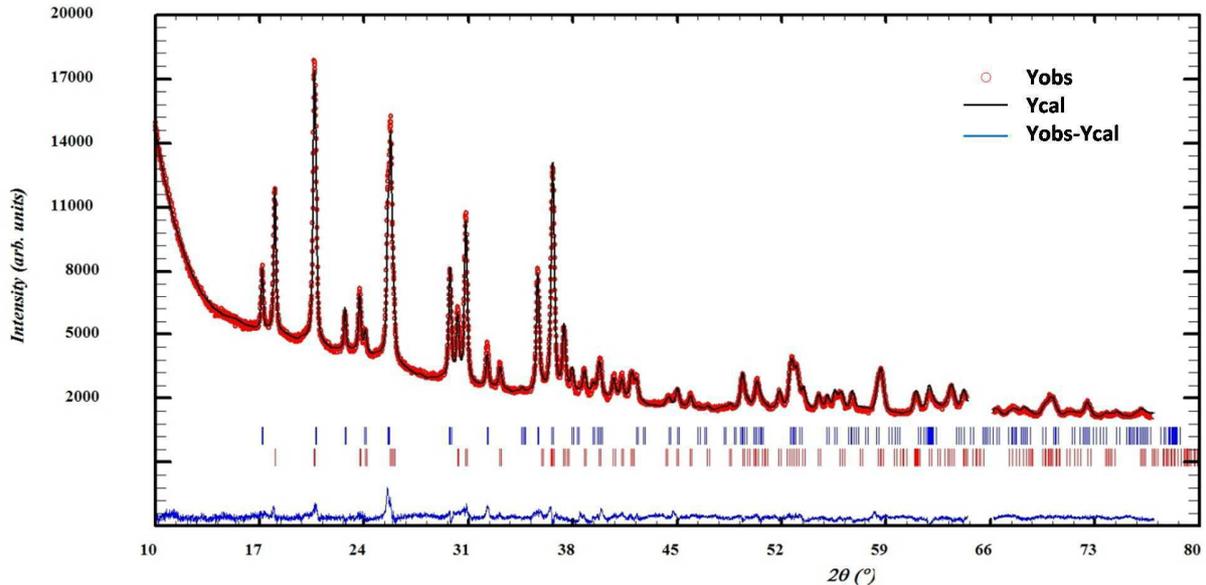


Figure IV-24 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux de l'électrode stoppée à mi-charge après 6 cycles complets. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 34 % de phase LiFePO₄ et 66 % de phase FePO₄. Les réflexions de l'aluminium ont été retirées.

1.2.2. Etude par EFTEM

Ces acquisitions ont été faites sur le microscope FEI Osiris équipé d'un GIF quantum. Les conditions d'utilisation sont : une énergie de 200 kV, un diaphragme condenseur de 50 μm et un diaphragme objectif de 100 μm. Pour l'acquisition des séries filtrées, une fente de 3 eV, un pas de 1 eV et un temps d'exposition de 3 s ont été utilisés. La taille d'un pixel est de 2,8 nm ; notre résolution spatiale dans ces conditions est donc de l'ordre de ~3 nm.

La lame étudiée est extraite de la partie centrale de l'électrode. La Figure IV-25 présente un assemblage de treize cartographies (2 x 2 μm²) de phases EFTEM, acquises proche de la surface de la lame (coté surface/séparateur). Ce montage permet d'avoir une information rapide sur une large zone de l'électrode et nous a permis de détecter une répartition hétérogène des phases LiFePO₄. Des zones ayant une densité plus importante de particules de phases LiFePO₄ ou FePO₄ sont mises en valeur à l'aide d'ellipses respectivement rouges ou vertes. Ces agglomérats de particules monophasiques s'étendent sur quelques micromètres et parfois plus. Cependant la technique limite le champ de vue et il est difficile de toujours délimiter ces agglomérats.

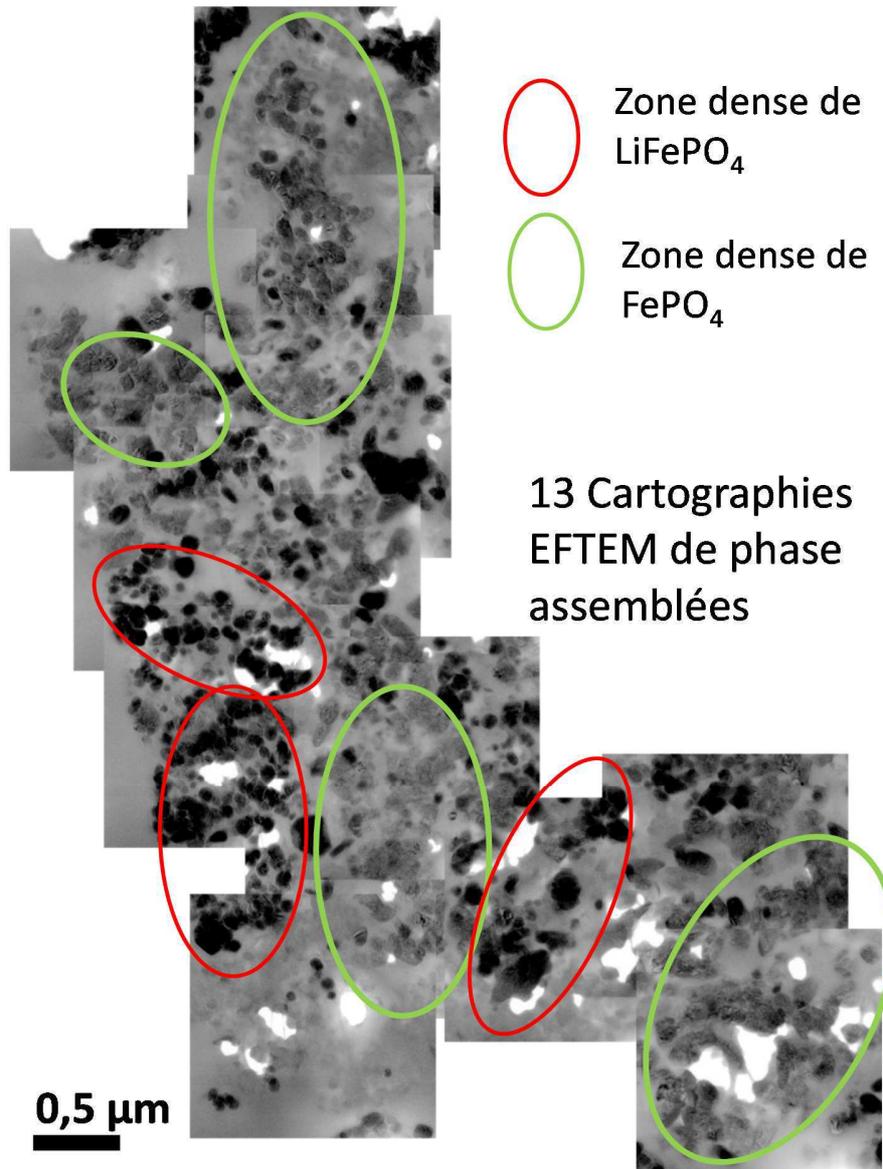


Figure IV-25 : Assemblage de treize cartographies de phases obtenues à partir d'images filtrées EFTEM (ratio de deux images filtrées centrées en 5 eV et 25 eV) d'une « lame » extraite de l'électrode arrêtée à mi-charge après 6 cycles complets. Les cercles rouges et en verts mettent en évidence les zones denses respectivement de phases LiFePO₄ et FePO₄.

1.2.3. Analyse par diffraction des électrons en précession

Trois cartographies de phases réalisées par PED ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) sont présentées sur la Figure IV-26 b), c), d) correspondant à une distance de 2, 7, 12 μm de la surface de l'électrode respectivement. La lame a été extraite de la partie centrale de l'électrode (cf. schéma de la Figure IV-26 f). La résolution spatiale est de 10 nm (pas entre 2 clichés de diffraction). Les ratios des phases sont 26.7% FP / 73.2% LFP, 15.1 % FP / 84.9 % LFP et 23.6 % FP / 76.3 % LFP pour respectivement les cartographies 1, 2, 3. Le ratio moyen est

de 21.8%/78.2% : il présente un « retard » par rapport à la composition à laquelle l'accumulateur a été arrêté. Aucun gradient n'a pu être mis en évidence le long de l'épaisseur indiquant que la diffusion de l'électrolyte et le transport électronique au travers de l'électrode ne sont pas des facteurs limitants, ici, au processus électrochimique. Cependant le faible champ de vue de cette analyse pourrait cacher des phénomènes à plus larges échelles.

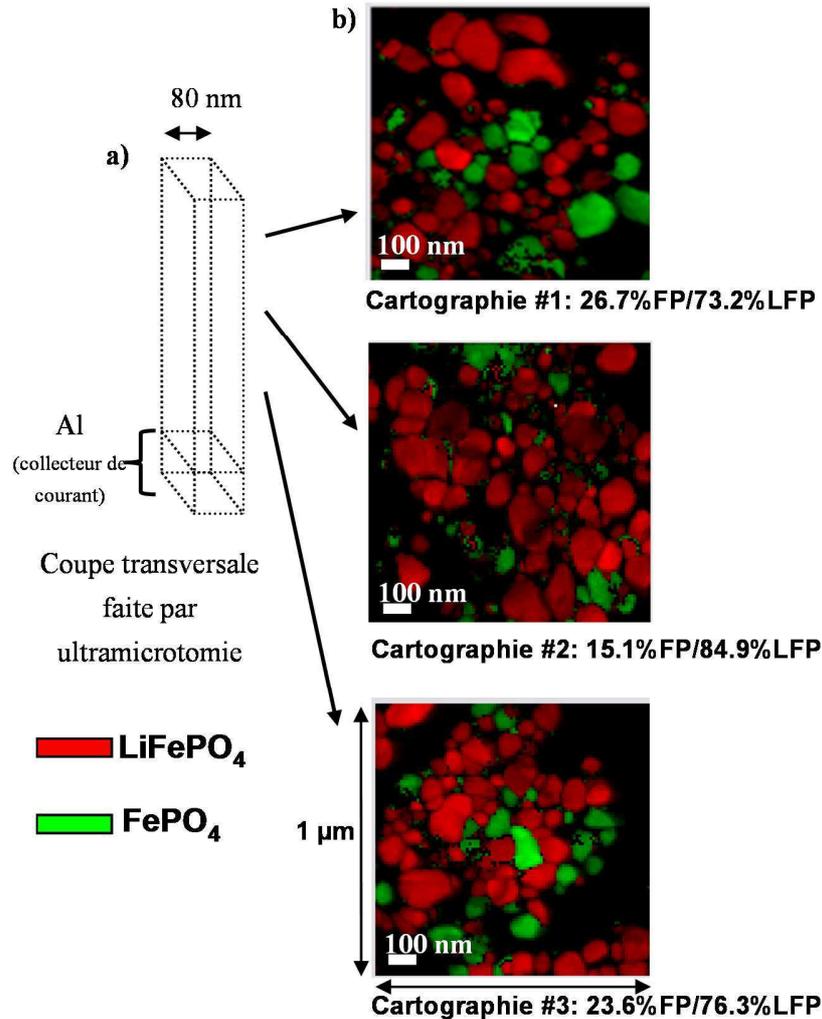


Figure IV-26 : a) Vue schématique d'une coupe réalisée par ultramicrotomie : « lame » de 80 nm d'épaisseur. b) Cartographies de phases acquises le long de l'épaisseur d'une électrode composite de LiFePO₄ arrêtée à mi-charge après 6 cycles complets à 2, 7, 12 µm de la surface.

1.2.4. Etude par EFSD

Une cartographie par EFSD sur un large champ de vue a été acquise sur la même zone que les précédentes obtenues par PED. Bien que les dimensions de la cartographie soient importantes (~12 x 12 μm²), la résolution spatiale reste élevée (ici la résolution choisie est de 30 nm afin d'acquérir la cartographie dans un temps raisonnable : inférieur à 4h). L'image SEM en mode transmission et la cartographie de phases EFSD associée sur l'intégralité de l'épaisseur de l'électrode sont montrées respectivement Figure IV-27 a) et b). La cartographie de phases a été obtenue avec un pas de 30 nm entre deux clichés de diffraction. Une brève observation révèle que les deux phases LiFePO₄ et FePO₄ sont bien présentes comme attendues. Les particules sont monocristallines, et la cartographie d'orientations (non montrée ici) les indiquent monophasiques. Aucun gradient de phase apparent n'est observé le long de l'épaisseur de l'électrode. Cependant cette méthode met clairement en évidence des zones très denses lithiées ou délithiées. Ce résultat permet d'expliquer l'inhomogénéité des ratios mesurés par cartographies de phases PED sur des zones localisées de petit champ de vue. Les ellipses orange mettent en évidence ces zones. La quantification de ces agglomérats du numéro 2 à 5 sur la cartographie de phases Figure IV-27 b) donne un pourcentage de 70 % à 83 % de phase unique FePO₄ (de 86 % à 88 % pour LiFePO₄, cf. Figure IV-27 e). Ils s'étendent sur une surface allant de 2 à 10 μm². Ces résultats sont en bon accord avec les cartographies observées par EFTEM. La zone 1 montre cependant un mélange globalement homogène de phases – présence des deux phases sans agglomérats – avec une composition de 67 % à 33 % de LiFePO₄ et FePO₄ respectivement. Ces valeurs sont similaires à la quantification globale de l'ensemble de la cartographie Figure IV-27 b).

Comme annoncé dans le précédent paragraphe la lame est extraite du centre de l'électrode. D'autres zones très éloignées ont aussi été étudiées comme par exemple sur le bord de l'électrode. Les Figure IV-27 c) et d) affichent une zone d'intérêt. La cartographie de phases a été acquise avec un pas de 20 nm. Sa quantification globale montre une forte présence de phase délithiée : 84 % de FePO₄ et 16 % de LiFePO₄. La Figure IV-28 montre l'ensemble des cartographies acquises sur cette lame de bord d'électrode et la forte quantité de FePO₄ est clairement ici mise en évidence sur l'ensemble de la lame. Cette phase FP s'étend sur plusieurs centaines de micromètres et probablement sur quelques millimètres. Un problème de court-circuit est à écarter car la phase FePO₄ montre que la batterie est partiellement chargée. En effet un court-circuit déchargerait l'accumulateur et seule la phase LiFePO₄ aurait été observée.

Ces résultats expérimentaux qui mettent en évidence une forte concentration d'agglomérats de particules LFP au centre de l'électrode et plutôt de particules FP sur le bord, sont en cohérence avec les études faites par DRX *in-situ*^{83,82} et avec l'étude *in-operando* par spectroscopie d'absorption des rayons X récemment menée par Ouvrard et al.⁸¹ Ils observent un retard lors de la réaction de transformation de phase dans plusieurs zones de l'électrode par rapport à la composition nominale à laquelle l'accumulateur a été arrêté. Ils supposent que dans d'autres régions la réaction de transformation est en avance ce qui pourrait expliquer notre observation de FePO₄ au bord de l'électrode.

L'EFSD met en évidence que cette réaction se produit par zones successives dont la taille peut être très étendue (du micromètre à la centaine de micromètres).

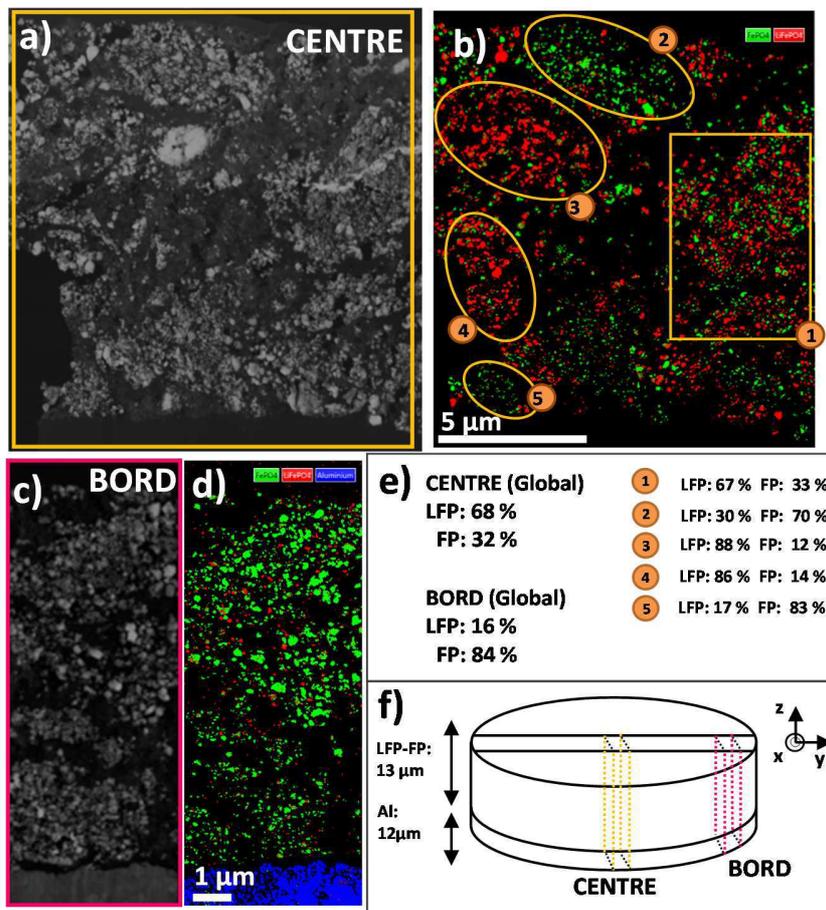


Figure IV-27 : a) Image SEM en mode transmission de l'électrode arrêtée à mi-charge et après 6 cycles complets sur l'ensemble de son épaisseur de la même zone étudiée dans la Figure IV-26. La lame a été extraite de la partie centrale de l'électrode. b) Cartographie de phases EFSD. Des zones denses contenant les phases LiFePO₄ ou FePO₄ sont clairement visibles et mises en évidence par des ellipses. c) Image SEM en mode transmission et d) cartographie de phases EFSD associée d'une autre lame extraite du bord de cette même électrode. e) Quantification globale des deux régions d'intérêt centre et bord de l'électrode, et quantification locale de la cartographie de phases b). f) Vue schématique de l'électrode précisant la localisation des deux régions analysées. Le diamètre de l'électrode est de 14 mm.

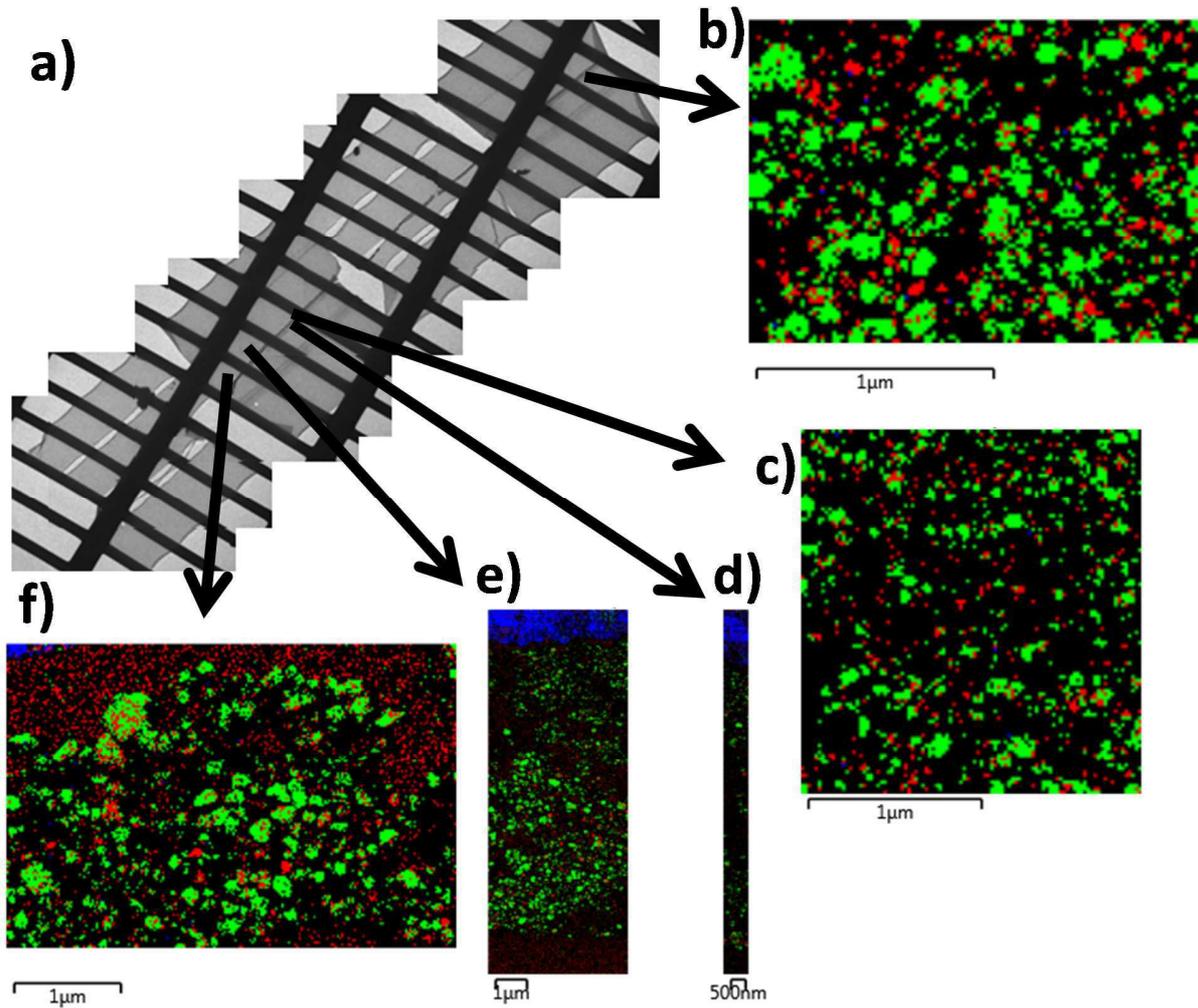


Figure IV-28 : a) Images TEM de la lame extraite du bord de l'électrode arrêtée à mi-charge après 6 cycles complets. b), c), d), e), f) Cartographies de phases EFSD sur plusieurs zones de la lame. Leur quantification montre un fort pourcentage de phase FePO₄ (en vert). La phase bleue correspond à l'aluminium (collecteur de courant). La cartographie e) est la même que la Figure IV-27d). L'espace entre les barreaux fins de la grille MET est de ~50 μm. Le pas pour les cartographies est de 20 nm.

1.3. Etude de l'électrode arrêtée à mi-déchargeⁱⁱⁱ

1.3.1. Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées

La Figure IV-29, extraite de la Figure IV-18, présente la courbe de cyclage électrochimique en mode galvanostatique de l'accumulateur, déjà présenté dans la partie 2.2.1.

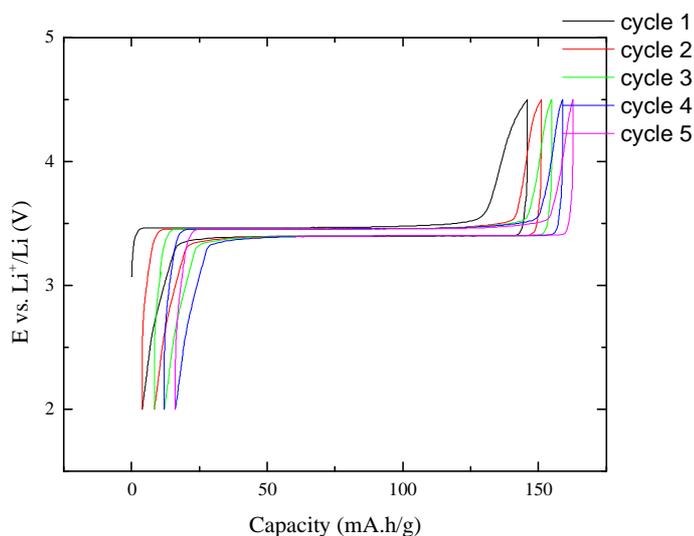


Figure IV-29 : Courbe galvanostatique de charge/décharge d'une électrode composite de LiFePO₄ (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume). L'accumulateur a été arrêté à mi-décharge (60% de lithiation théorique $x=0.6$).

La Figure IV-30 présente le diagramme des rayons X de l'électrode arrêtée à mi-décharge. La quantification de phase à l'aide du logiciel Fullprof donne 59 % de phase LiFePO₄ et 41 % de phase FePO₄. L'arrêt de l'accumulateur correspond à une composition chimique en excellent accord avec les données macroscopiques obtenues par de la diffraction des rayons.

ⁱⁱⁱ Pour des facilités de lecture, le terme mi-décharge a été conservé mais rigoureusement l'électrode a été arrêtée à 60 % de décharge théorique.

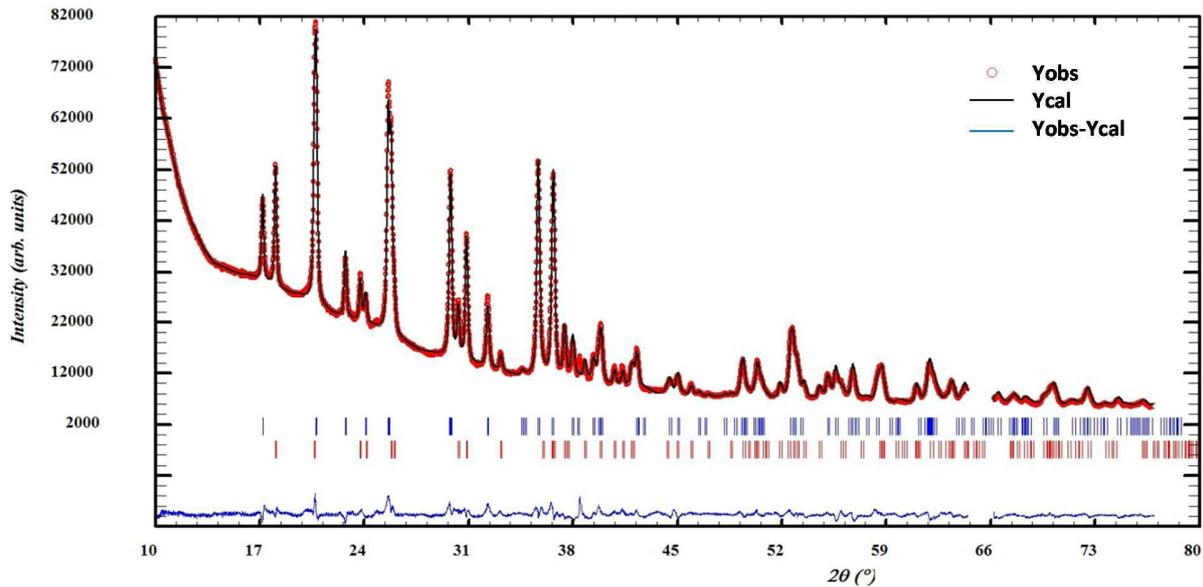


Figure IV-30 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux de l'électrode stoppée à mi-décharge après 4 cycles complets. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 59 % de phase LiFePO₄ et 41 % de phase FePO₄. Les réflexions de l'aluminium ont été retirées.

1.3.2. Couplage des analyses EFTEM et PED sur une même zone

Une lame extraite du centre de l'électrode arrêtée à 60 % de décharge théorique (lors de la lithiation) après 4 cycles complets, a été étudiée par EFTEM et PED. Sur une zone d'intérêt aussi large (>100 μm, >10⁴ particules) une prévisualisation « directe » (observation en direct dans le TEM) à l'aide de l'imagerie EFTEM à 5 eV (sur le pré-pic) a rapidement révélé qu'une quasi-totalité des particules est constituée de la phase LiFePO₄. Pour plus de précision sur cette distribution, une même zone a été cartographiée par PED et EFTEM. La Figure IV-31 montre cette zone près de la surface/séparateur. Les treize cartographies PED et les dix-neuf cartographies EFTEM sont cohérentes entre elles et mettent bien en lumière une forte présence de phase LiFePO₄ à la surface de l'électrode lors de la décharge. Les trois flèches vertes indiquent des particules FePO₄ qui servent de repères en indiquant que la même zone est bien traitée. Seules quelques zones sporadiques présentent des particules délithiées. Un court-circuit est à écarter car l'analyse par diffraction des rayons X sur la même électrode montre bel et bien la présence de phase FePO₄. Un doute pourrait subsister sur la préparation de coupe par ultramicrotomie, cependant les préparations ont été les mêmes en tout point et les lames de l'électrode étudiée à mi-charge montrent de façon significative des particules de FePO₄.

Ces analyses confirment les observations en charge en mettant en évidence le caractère inhomogène de la distribution des phases avec de larges zones de phases LiFePO₄ ou FePO₄ et peu de zones présentant une distribution des deux phases localement homogène.

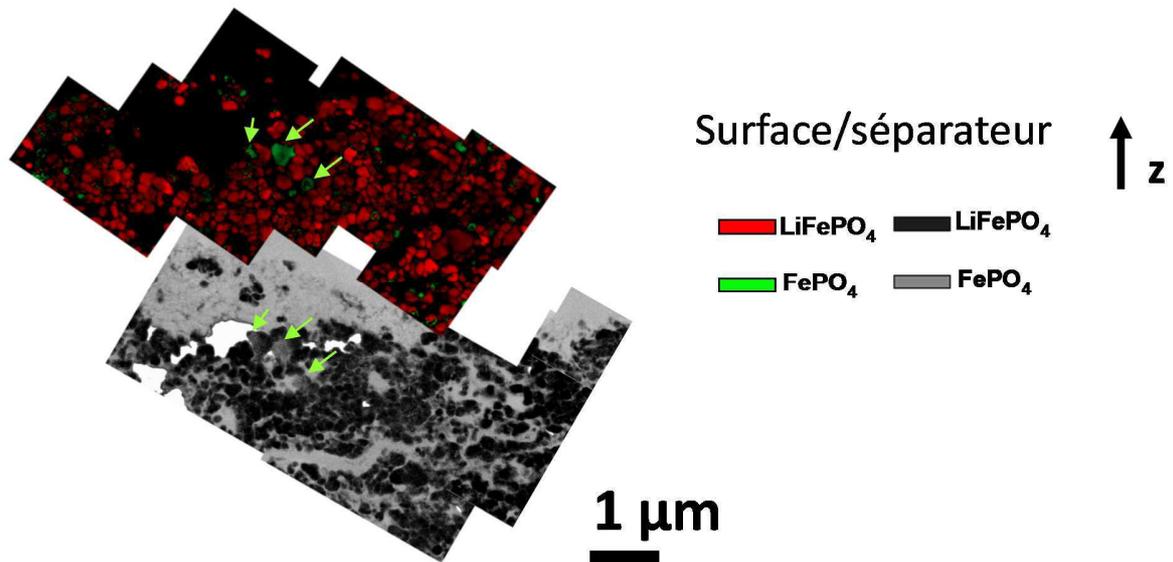


Figure IV-31 : Cartographies de phases obtenues par diffraction des électrons en précession (haut) et EFTEM (bas). Les deux cartographies ont été acquises sur la même zone se situant au niveau de la surface/collecteur de la lame extraite du centre de l'électrode arrêtée à mi-décharge après 4 cycles complets. Les trois flèches vertes mettent en évidence les particules de FePO₄ présentes sur les deux cartographies.

1.3.3. Etude par EFSD

La Figure 4-31 montre une analyse par EFSD sur une autre lame extraite du centre de l'électrode arrêtée à 60 % de décharge théorique après 4 cycles complets. Là encore la distribution de phase est à majorité LiFePO₄.

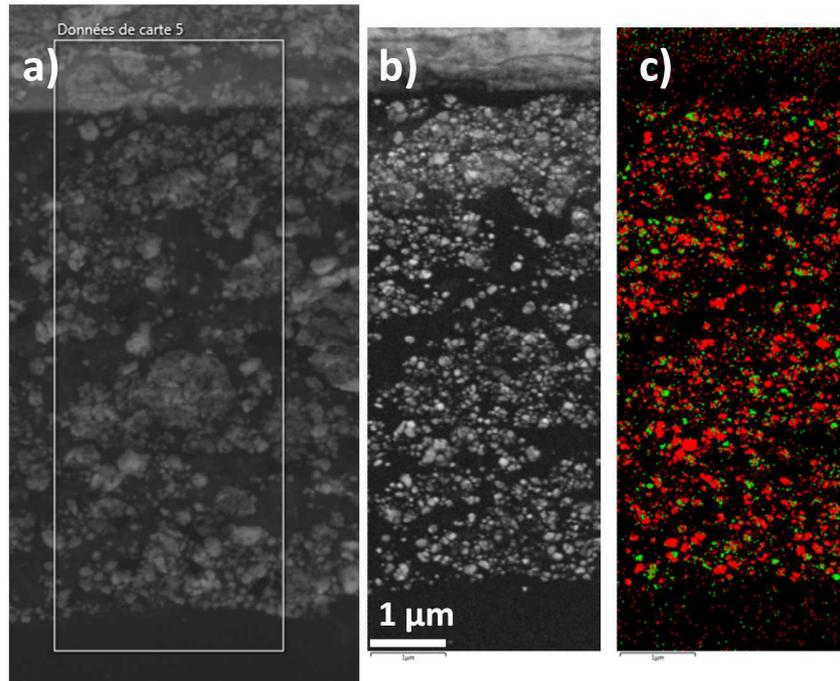


Figure IV-32 : a) Image SEM en mode transmission d'une lame extraite du centre de l'électrode arrêtée à mi-décharge après 4 cycles complets. Afin d'avoir plus de statistique cette lame est différente de celle analysée par EFTEM et précession. Elle a été extraite également du centre de l'électrode. b) Image de contraste de bande correspondant à l'intensité des bandes de Kikuchi collectées sur la caméra. c) Cartographie de phases de la même zone. Une majorité de phase LiFePO₄ est clairement visible.

1.3.4. Conclusion partielle

Les analyses macroscopiques, telles que la diffraction des rayons X et les signatures électrochimiques croisées à des méthodes de caractérisations locales de phases, donnant une information à différentes échelles allant de la particule jusqu'à l'épaisseur de l'électrode, nous ont permis de mettre en évidence que les électrodes même fines (<15 μm) ne se comportent pas comme un cas idéal. De fortes hétérogénéités dans la distribution de phases ont peut être observées : le mécanisme de lithiation/délithiation à l'échelle de l'électrode se produit zones par zones. Le modèle de Dreyer⁷⁶ primant une lithiation/délithiation particule par particule pourrait être précisé en agglomérat par agglomérat.

Pour compléter cette première étude, des mesures complémentaires mettant en exergue ce mécanisme présumé ont été faites sur des électrodes dites « épaisses ».

2. Les électrodes dites « épaisses »

Le besoin actuel d'une densité d'énergie toujours plus grande et à bas coût, pousse à gramer de plus en plus les électrodes en matière active, permettant de réduire les masses liées aux collecteurs de courant et autres composants par rapport à la masse active engagée. Dans cette optique, nous avons étudié des électrodes dites « épaisses » (60 et 130 μm) afin de voir quels sont les effets de cette augmentation d'épaisseur sur les mécanismes de lithiation/délithiation. De plus, certaines géométries d'électrodes utilisent des électrodes « double faces », plus précisément en réalisant une enduction des deux faces du courant de collecteur. Au vu des résultats précédents, il semble prévisible d'avoir une plus grande hétérogénéité de distribution de phases lors du cyclage des accumulateurs contenant des électrodes plus épaisses ou avec un design particulier. En effet, en considérant que plus les électrodes sont épaisses moins le système est idéal, les phénomènes liés aux paramètres limitants, comme la diffusion ionique et/ou électronique, pourraient être accentués.

Deux types d'électrodes ont été étudiées : l'une associée à une électrode négative de Li métal (130 μm d'épaisseur) et la deuxième extraite d'une cellule 50125 Li-ion de type « commerciale » du CEA (17 Ah, 60 μm d'épaisseur) associée à une électrode négative de graphite. La première électrode nous servira de référence pour l'étude du mécanisme dans ces prémices, i.e. lors de la première délithiation arrêtée à 20%. Dans un premier temps, le but est clairement d'observer comment se comporte l'électrode dans son ensemble lors de son activation. Dans un second temps, la deuxième électrode permet d'étudier l'impact du vieillissement. C'est pourquoi la cellule a été stoppée après 50 cycles complètement déchargée. Le but est de relier localement la perte de capacité issue du cyclage à une éventuelle hétérogénéité de distribution de phase dans l'électrode.

2.1. Formulation des électrodes épaisses

Les électrodes ont été réalisées sur une ligne pilote par une machine à enduction nommée Coatema[®]. La formulation choisie est composée de 90,5 % de LiFePO₄, 2,5 % de carbone noir, 2,5 % de fibres de carbone (VGCF : Vapor Grown Carbon Fiber) constituant les différents additifs conducteurs électroniques et 4,5 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF), le liant polymérique, dans de la N-méthyl-pyrrolidone (NMP). Toutes les électrodes ont été cyclées à C/20 hormis celles de la cellule 50125 qui ont effectué un cycle de formation à C/20 puis un cyclage à C/3 pour les cycles suivants.

2.2. Caractéristiques électrochimiques et structurales des électrodes étudiées

- Problèmes liés à l'imprégnation en pile bouton

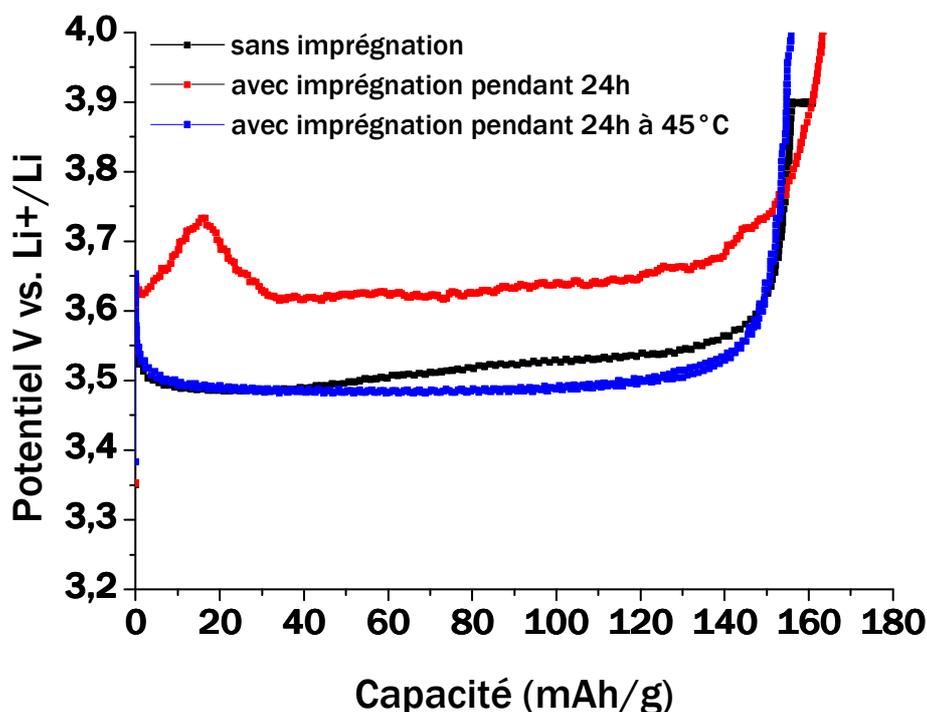


Figure IV-33 : Courbes de charge d'électrodes composites « épaisses » de LiFePO₄ en mode galvanostatique (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume)). Les accumulateurs ont été imprégnés par l'électrolyte dans différentes conditions : sans imprégnation (courbe noire), avec imprégnation pendant 24 h à température ambiante (courbe rouge) et imprégnation pendant 24 h à 45°C (courbe bleue).

La Figure IV-33 présente le profil électrochimique de première charge d'un accumulateur à électrode composite « épaisse » de LiFePO₄ // Li métal. La courbe noire montre un accumulateur qui a été cyclé directement après assemblage en boîte à gants. Une surtension est visible en premier lieu, caractéristique d'une électrode épaisse puis le potentiel revient à son équilibre 3,48 V vs. Li⁺/Li. Cependant à 30 mAh/g la courbe se polarise et une surtension continue apparaît, liée très certainement à une mauvaise imprégnation de l'électrolyte dans les pores de l'électrode. Des essais d'imprégnation sous différentes conditions ont été réalisés afin de pallier à ce problème de polarisation. Les courbes rouge et bleue montrent des accumulateurs respectivement imprégnés pendant 24 h à température ambiante et à 45°C. Il apparaît alors qu'en température la polarisation disparaît (hormis celle dans les premiers mAh/g). Nous pensons qu'en température l'électrolyte est moins visqueux et s'imprègne mieux dans les pores. Pour la suite des essais, les accumulateurs sont imprégnés en température à 45°C pendant 24h.

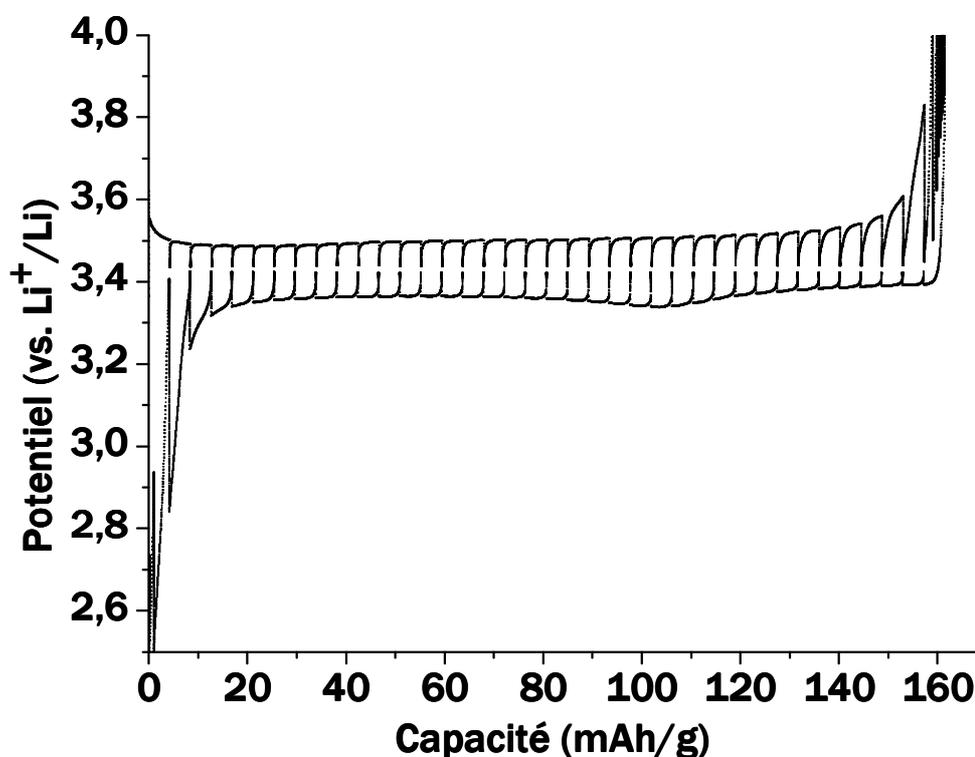


Figure IV-34 : Courbe Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) d'une électrode composite « épaisse » de LiFePO₄ (à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume). Le courant est imposé pendant 30 min puis la condition de relaxation a été fixée à t = 4 h.

La Figure IV-34 correspond à une courbe obtenue en mode GITT (Titration Intermittente en mode Galvanostatique) d'une électrode composite épaisse de LiFePO₄. La courbe montre effectivement un plateau à 3,43 V vs Li⁺/Li à l'équilibre thermodynamique indiquant bien une réaction biphasique. Compte tenu de cette signature électrochimique différente de celle obtenue avec les électrodes fines notamment à cause de phénomènes d'imprégnation et de polarisation, des différences à l'échelle mésoscopique sont attendues selon l'épaisseur de l'électrode.

2.3. La première délithiation

- Etude à 20 % de délithiation théorique

Avant la première délithiation l'accumulateur est resté plusieurs jours en circuit ouvert afin que l'électrolyte imprègne bien l'ensemble de l'électrode (épaisseur de 130 μm). Une forte polarisation caractéristique des électrodes épaisses se produit lors des premiers instants du cyclage électrochimique puis le potentiel revient à 3,50 V vs. Li⁺/Li comme le présente la Figure IV-35. Une fois les 20% de délithiation atteint l'accumulateur est placé à l'état de repos pendant 24 h et est démonté en boîte à gants.

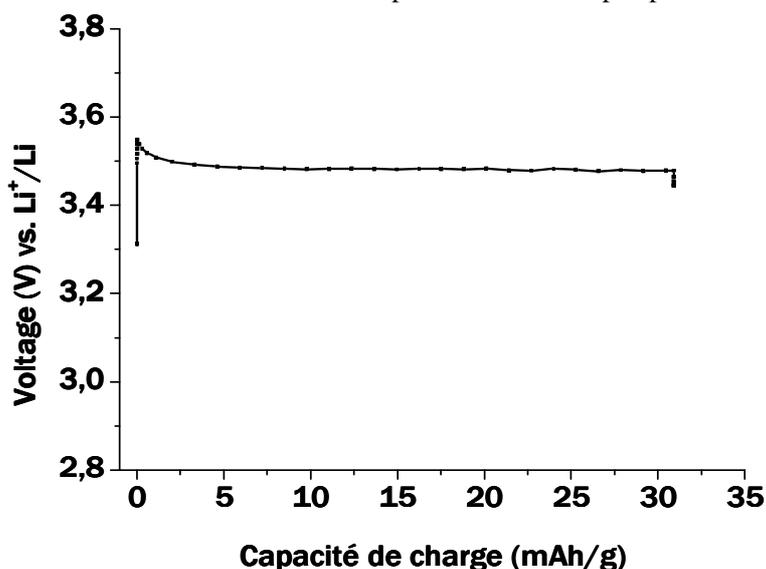


Figure IV-35 : Courbe galvanostatique de charge d'une électrode composite « épaisse » de LiFePO₄ (régime C/20, à 25°C, 1M LiPF₆ dans PC/EC/DMC (1/1/3 en volume)). L'accumulateur a été arrêté à 20% de délithiation théorique.

La Figure IV-36 présente le diagramme des rayons X côté surface/séparateur de l'électrode dite épaisse arrêtée à 20% de délithiation. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 70 % de phase LiFePO₄ et 30 % de phase FePO₄. Le pic à 38,5° et celui retiré entre 64,5 et 66° correspondent au signal de l'aluminium mis à nu lors de la préparation de l'échantillon, une partie de l'électrode s'est décrépité. Une avance de 10 % de phase FePO₄ est donc présente en surface de l'électrode entre 4 μm et 26 μm pour une variation angulaire entre $2\theta=10^\circ$ et 80° d'après le logiciel Absorb DR[®] suivant la densité du matériau et la porosité mesurée.

La même expérience a été faite côté collecteur de courant. La partie surface/séparateur a été collée sur un scotch double face et le collecteur a ensuite été retiré délicatement. L'intégrité de l'électrode de ce côté a été conservée, garantissant une surface plane pour l'analyse de la diffraction des rayons X. La Figure IV-37 présente le diagramme des rayons X côté collecteur. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 81 % de phase LiFePO₄ et 19% de phase FePO₄. Une hétérogénéité de délithiation peut donc être supposée entre la surface et le collecteur de courant.

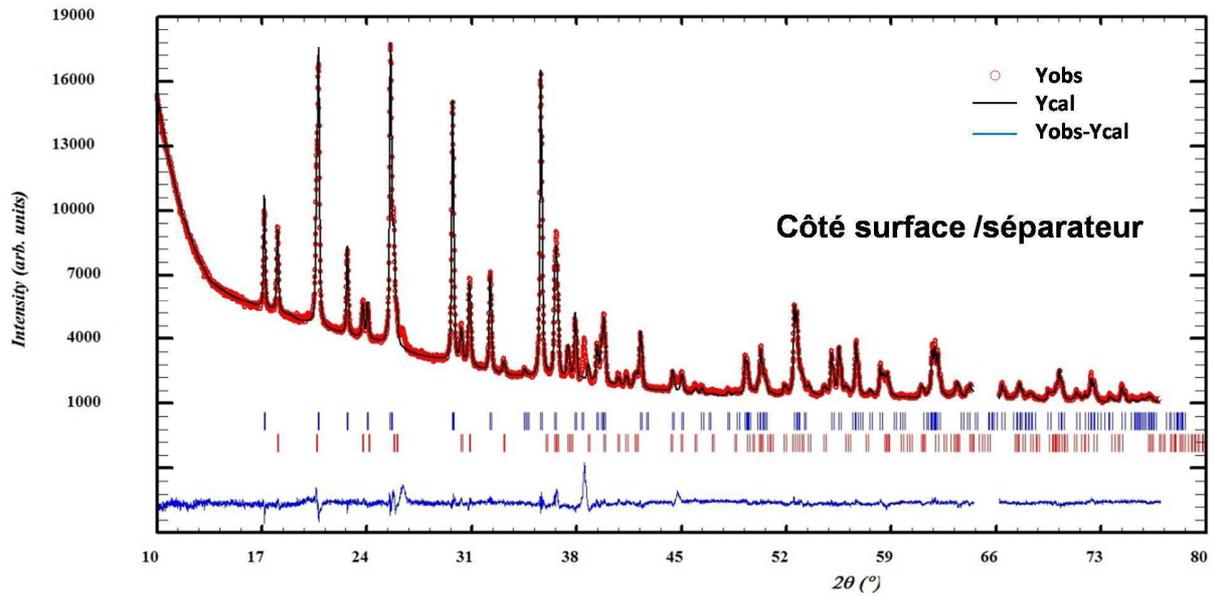


Figure IV-36 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux côté surface/séparateur d'une électrode « épaisse » arrêtée à 20% de délithiation lors de la première charge. L'analyse a été faite côté surface/séparateur. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 70 % de phase LiFePO₄ et 30 % de phase FePO₄. Le pic à 38,5° et celui ôté entre 64,5 et 66° correspondent aux pics de diffraction de l'aluminium mis à nu lors de la préparation de l'échantillon.

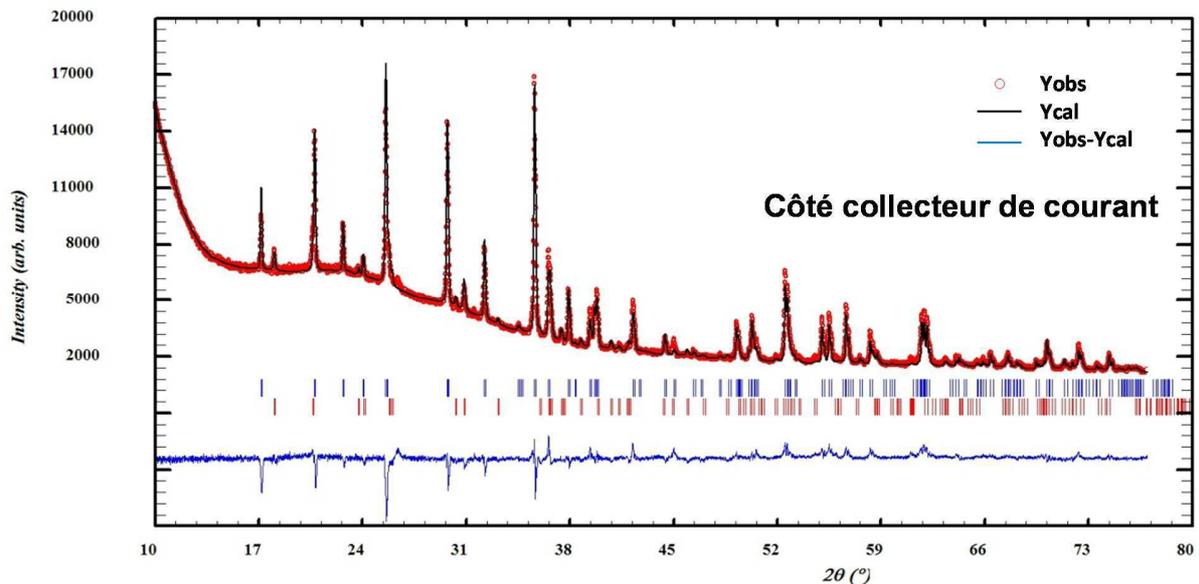


Figure IV-37 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux côté surface/séparateur d'une électrode « épaisse » arrêtée à 20% de délithiation lors de la première charge. L'analyse a été faite côté collecteur de courant. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 81 % de phase LiFePO₄ et 19 % de phase FePO₄.

La Figure IV-38a) présente une image SEM en mode transmission d'une coupe de l'électrode « épaisse » arrêtée à 20 % de délithiation théorique lors de la première charge et vue suivant toute son épaisseur. Elle a été extraite du centre de l'électrode. La bande blanche à droite de l'image est le collecteur de courant en aluminium. Les Figure IV-38b) et c) présentent les cartographies de phases EFSD relatives acquises aux extrémités de l'électrode : côté surface et côté collecteur de courant respectivement (rectangles bleus sur l'image SEM). Une plus forte proportion de phase verte (FePO₄) est visible sur la cartographie b) proche de la surface, par rapport à celle près du collecteur de courant.

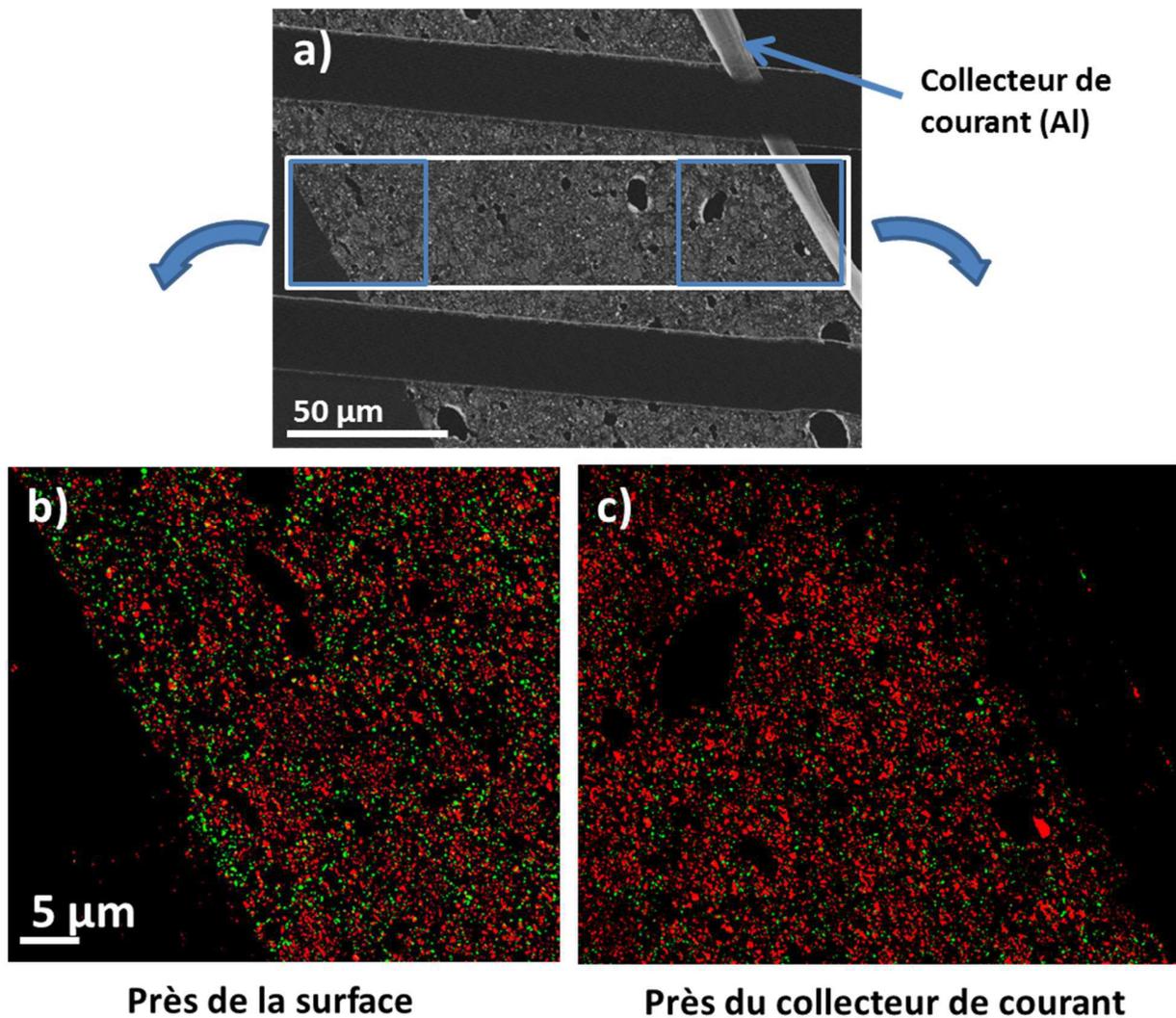


Figure IV-38 : a) Image MEB en mode transmission d'une lame extraite du cœur de l'électrode stoppée à 20 % de délithiation théorique lors de la première charge. L'image montre l'épaisseur de l'électrode de 130 µm. b) et c) Cartographies de phases EFSD respectivement près de la surface et du collecteur de courant en aluminium.

La Figure IV-39 présente la cartographie de phases de l'électrode au complet (rectangle blanc sur la Figure IV-38a). Le pas entre les différents clichés de diffraction est de 40 nm et est le même que sur les cartographies de la Figure IV-38b) et c). Nous pouvons admettre que seules les particules >40 nm sont analysées. La cartographie a été segmentée en 10 parties qui ont chacune été quantifiées sur la Figure IV-39 b). Un gradient de phase de FePO₄ est clairement mis en évidence confirmant les observations faites sur la Figure IV-38b) et c). La partie gauche proche de la surface, et donc le plus en contact avec l'électrolyte, présente une avance dans la délithiation de 8 % par rapport à la composition nominale à laquelle a été arrêté l'accumulateur. La partie en contact avec le collecteur de courant a un retard de 4 % en bon accord avec les quantifications par diffraction des rayons X des Figure IV-36 et Figure IV-37. Les cercles orange présents sur la cartographie ne montrent pas des pores de taille de plusieurs micromètres mais des trous faits lors de la découpe de l'échantillon par ultramicrotomie. Le polymère enrobant l'électrode pour la coupe s'est déchiré et s'est enroulé sur lui-même expliquant la surépaisseur aux bords de trous (cf. Figure IV-40a)).

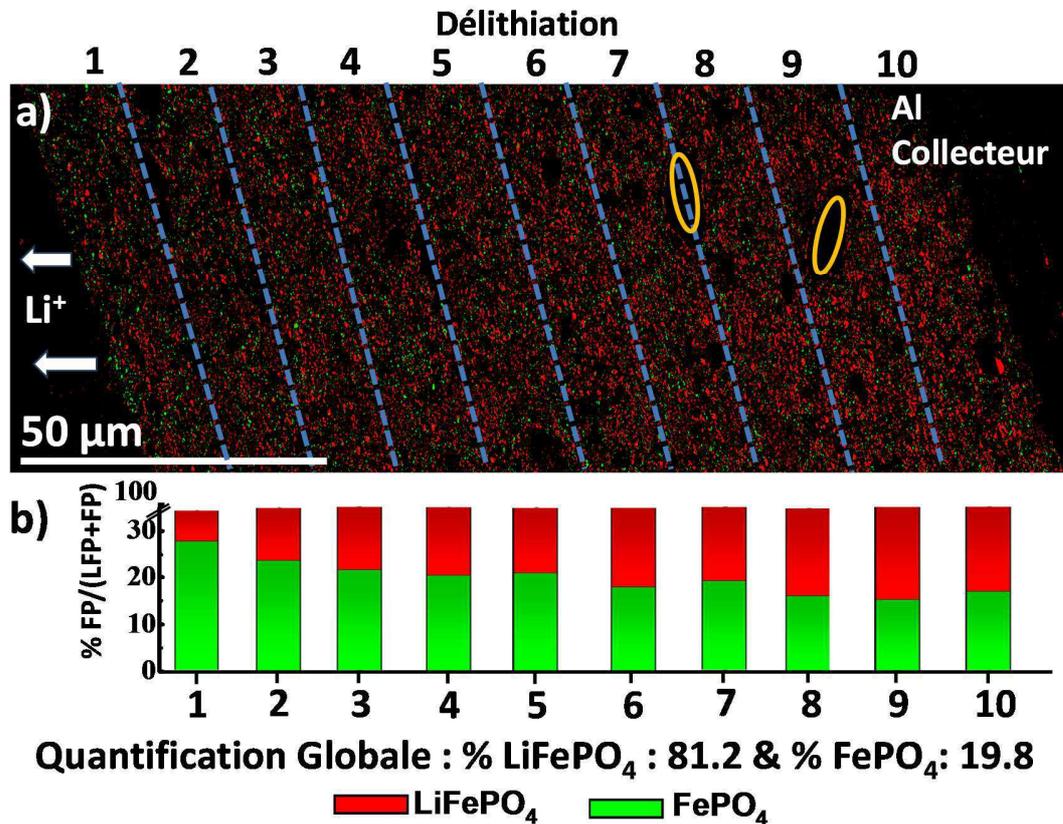


Figure IV-39 : Cartographie de phases EFSD le long de l'épaisseur de l'électrode. A gauche et à droite de la cartographie se situent respectivement la surface/séparateur et le collecteur de courant en aluminium. L'électrode a été segmentée en 10 parties et chacune a été quantifiée. b) Quantification de phases des différentes parties de la surface (partie 1, le plus en contact avec l'électrolyte) au collecteur de courant (partie 10). Un gradient de phase FePO₄ est visible. Les cercles orange montrent des défauts dus à la préparation de l'échantillon lors de la coupe par ultramicrotomie (ce ne sont pas des porosités liées au séchage de l'électrode).

Pour mieux comprendre comment s'effectue cette première délithiation dans une électrode épaisse, une cartographie avec un champ de vue plus réduit est présentée sur la Figure IV-40. L'image SEM en mode transmission, Figure IV-40a), côté surface de cette électrode met en évidence des zones où les particules sont concentrées, plus précisément où la densité surfacique des particules est importante. Ces régions dites d'agglomérats de particules sont montrées par des contours bleus sur la cartographie de phases, Figure IV-40b). Elles correspondent pour la quasi-totalité à des agglomérats constitués de particules de LiFePO₄ entourés de particules de FePO₄ bien dispersées.

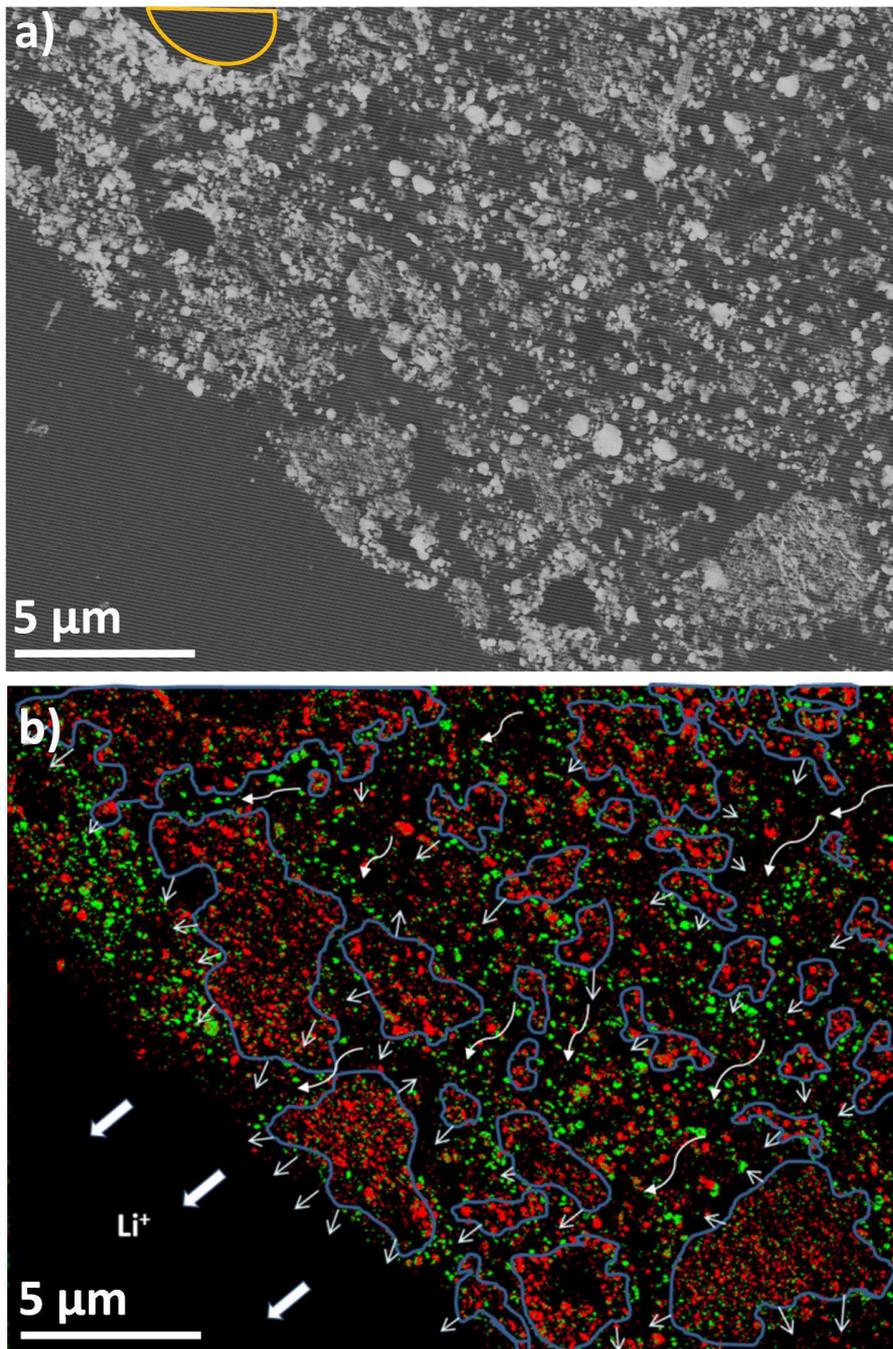


Figure IV-40 : a) Image SEM en mode transmission de la surface de l'électrode sur une zone juste à côté de celle analysée Figure IV-39. b) Cartographie de phases EFSD correspondante. Les zones en contours bleus montrent les agglomérats denses de particules de LiFePO₄ entourés de particules de FePO₄ diffuses. Les flèches blanches mettent en évidence les chemins de percolation possibles du lithium. La quantification globale de phase de cette cartographie correspond à 33% de FePO₄ et 64% de LiFePO₄.

Ces données nous permettent de proposer un mécanisme de type « cœur-coquille » se produisant à l'échelle des agglomérats : 1) la délithiation commence de la surface vers le collecteur de courant formant un gradient macroscopique de proportion de phases le long de l'épaisseur de l'électrode et 2) suivant des chemins de percolation préférentiels de plus forte porosité laissant des agglomérats denses de particules lithiées entourées de particules délithiées comme des îlots contournés par des rivières. La quantification de cette cartographie (côté surface) donne un pourcentage de phase de 33% de FePO₄ et 64% de LiFePO₄ en excellent accord avec la partie la plus proche de la surface de la cartographie en Figure IV-39 et avec les données issues du diagramme des rayons X coté surface. Ces hétérogénéités peuvent probablement être expliquées par un équilibre local de la concentration en lithium dans l'électrolyte. Proche de la surface, il y aurait peu de saturation en lithium dans l'électrolyte et l'échange de lithium entre la particule et l'électrolyte ne serait pas limité. Les particules qui se délithieraient en premier seraient celles proches de la surface « directement en contact » avec l'électrolyte, alors que loin de la surface – et proche du collecteur – la concentration en lithium serait rapidement saturée. Le lithium diffuserait au travers de l'électrode jusqu'à sa surface comme le symbolise les flèches blanches sur la Figure IV-40 b). La diffusion ionique serait le facteur limitant dans ce type d'électrode. De plus l'hypothèse d'un mécanisme « cœur-coquille à l'échelle de l'agglomérat » semble être en accord avec les simulations de Srinivisan et al.⁶⁵ et les attentes de Delmas et al.⁶³

Nous reviendrons plus en détail sur ces observations dans la dernière partie de ce chapitre.

- Etude à 100 % de délithiation théorique

Dans l'optique d'étayer l'hypothèse de ce mécanisme « cœur-coquille à l'échelle de l'agglomérat » une analyse sur une électrode en fin de première charge a été faite. Afin de garantir la délithiation complète des particules de LiFePO₄, un mode potentiostatique a été fixé lorsque le potentiel a atteint la valeur de 3,9 V vs. Li⁺/Li, et ce, jusqu'à un courant de coupure de C/500. La capacité théorique a été ainsi atteinte suivant la masse pesée de LFP, sous réserve que l'ensemble des particules soient connectées. Une polarisation de 0,04 V a pu être constatée. Nous l'attribuons à l'imprégnation de l'électrolyte dans l'électrode malgré un temps de repos de 72 heures avant le début du cyclage et un régime lent C/100. La Figure IV-41 présente ainsi un exemple d'une cartographie sur un agglomérat dense de particules issu d'une lame extraite du centre de l'électrode complètement délithiée. Il se situe environ au milieu de l'épaisseur de l'électrode (environ 50 μm du collecteur de courant). La phase présente est en grande majorité du LiFePO₄, ces particules restées lithiées sont entourées de particules de FePO₄. Ce cas n'est pas unique d'autres agglomérats ont pu être identifiés. Cette cartographie confirme que le mécanisme de délithiation s'effectue de la surface de ces agglomérats vers leur centre. Cependant des questions restent en suspens : est-ce que cet agglomérat sera activé par la suite par une imprégnation d'électrolyte ou restera-t-il de la « matière morte », déconnectée du réseau électronique ?

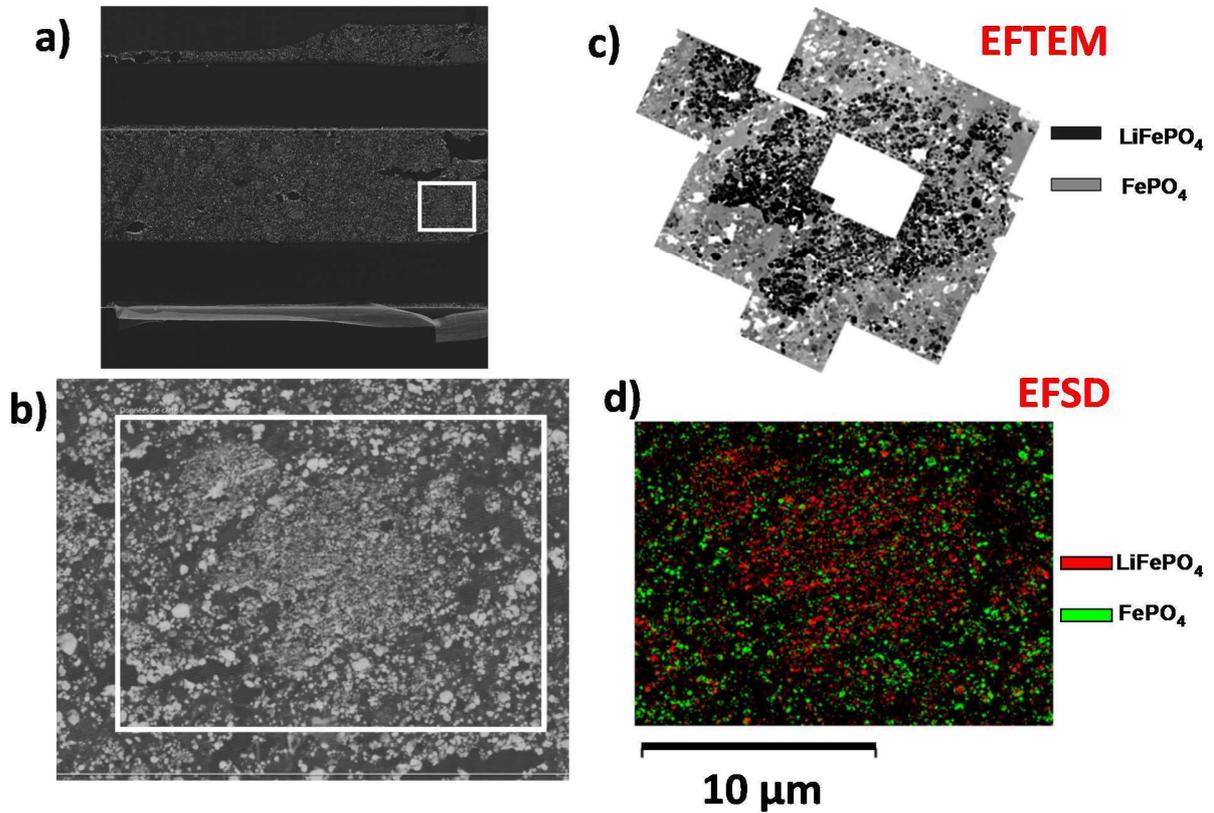


Figure IV-41 : a) et b) Images SEM en mode transmission d'une lame extraite du centre d'une électrode épaisse en fin de première charge. Les carrés blancs montrent le lieu de la région d'intérêt. c) et d) Cartographies de phase sur la même zone d'un agglomérat dense de particules obtenues respectivement par EFSD et EFTEM. Cet agglomérat dense de particules LiFePO₄ est entouré uniquement de particules de FePO₄. L'espace blanc au milieu de la cartographie EFTEM est du à une absence d'acquisition de cette zone.

- Influence de la taille de particules sur le mécanisme de délithiation

Plus de 64000 particules ont été indexées sur la cartographie entière, Figure IV-39. L'aire de chacune d'elles a pu être extraite et leur diamètre calculé en supposant qu'elles étaient en majorité sphériques. Un histogramme montrant la distribution de taille en fonction de la phase des particules a été construit Figure IV-42a). Le rapport du nombre de particules pour les phases FePO₄ et LiFePO₄ est présenté Figure IV-42b) pour les populations supérieures à 100 afin d'être statistiquement significatif ; c'est pourquoi le rapport s'arrête une taille de particule <330 nm. L'histogramme montre clairement que les particules qui se délithient en premier sont les plus petites. La ligne horizontale met en lumière la valeur attendue si la délithiation entre les petites et les grosses particules étaient équiprobables.

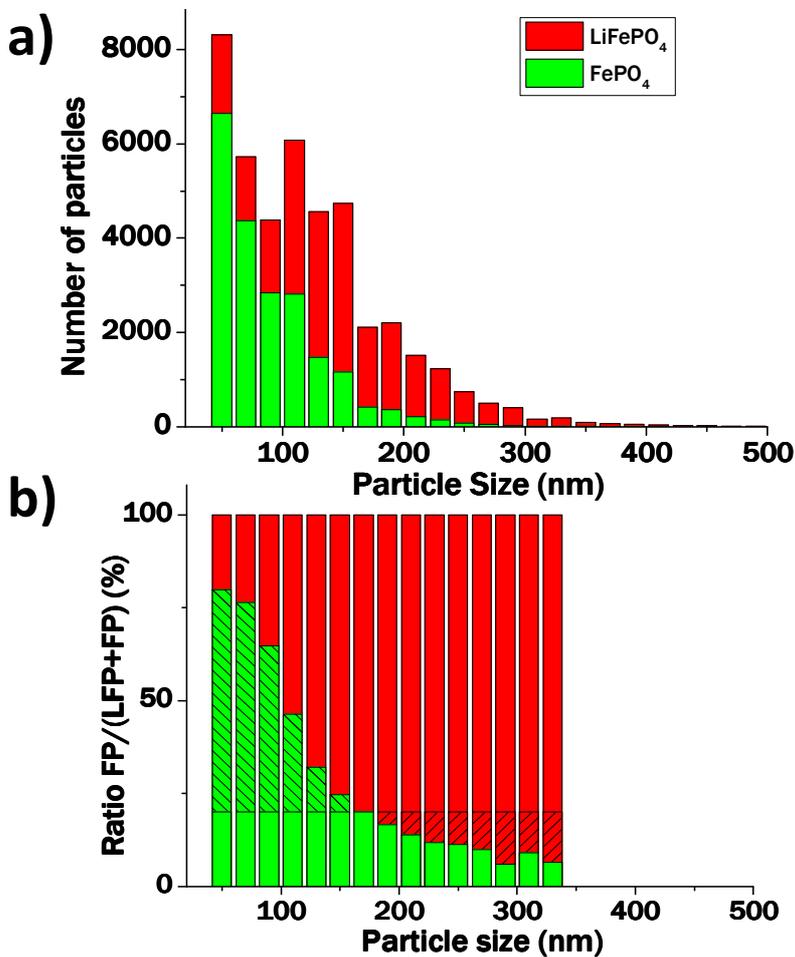


Figure IV-42 : a) Histogramme de distribution de la taille de particules en fonction des phases LiFePO₄ et FePO₄ extrait de la cartographie présentée Figure IV-39. b) Rapport du nombre de particules de FePO₄/LiFePO₄ en fonction de la taille des particules. Le ratio est calculé pour un nombre de particule supérieur à 100. La ligne horizontale représente le ratio moyen attendu entre les particules de FePO₄ et LiFePO₄ si la délithiation était équiprobable. La partie hachurée met en valeur l'excès/le manque par rapport à la valeur théorique.

2.4. La lithiation

Nous avons pu travailler sur un cas concret pour étudier les mécanismes de lithiation dans des électrodes épaisses, plus précisément nous avons fait cycliser une cellule Li-ion, de 17 Ah, de type « commerciale » (50125), fabriquée par le CEA. La conception des cellules 50125 consiste en un enroulement d'une électrode de LiFePO₄ et d'une électrode de graphite comme contre électrode. La particularité du système développé au CEA réside dans l'enduction des deux faces des collecteurs. Deux séparateurs en polypropylène sont imprégnés d'électrolyte composé d'un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (1:1 en volume), des additifs et LiPF₆ (1 mol/L) comme sel de lithium. La porosité par mesure d'épaisseur et de densité a été évaluée à 40 %. La capacité surfacique de l'électrode de LiFePO₄ est de 3 mAh/cm². La cellule a été formée à un régime de C/20 puis un cycle réalisé à C/5 dit de « caractérisation » a été imposée afin d'évaluer la perte de capacité liée à l'effet de plating. Elle a été ensuite cyclisée à un régime de C/3. La perte de capacité lors du premier cycle est de 15 %, la part attribuée au plating^{iv} de 1 %, nous pouvons donc supposer que la perte de capacité liée à la création de la SEI sur l'anode est de 14 %. La Figure IV-43 présente la rétention de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles.

Ces cellules sont toujours désassemblées en boîte à gants et à l'état déchargé pour des raisons de sécurité après un temps de relaxation de 12 h.

Un bout d'électrode extrait du début de l'enroulement du bobineau, au milieu de l'enduction a été d'abord analysé par rayons X afin de vérifier la présence de LiFePO₄ et l'absence de FePO₄. Le diagramme de diffraction des rayons X affiné par la méthode de Rietveld, Figure IV-44, donne une proportion de 99 % de phase LiFePO₄ et 1 % de phase FePO₄ conforme à ce qui est attendu.

^{iv} Le plating est un dépôt de lithium métal sur l'électrode négative

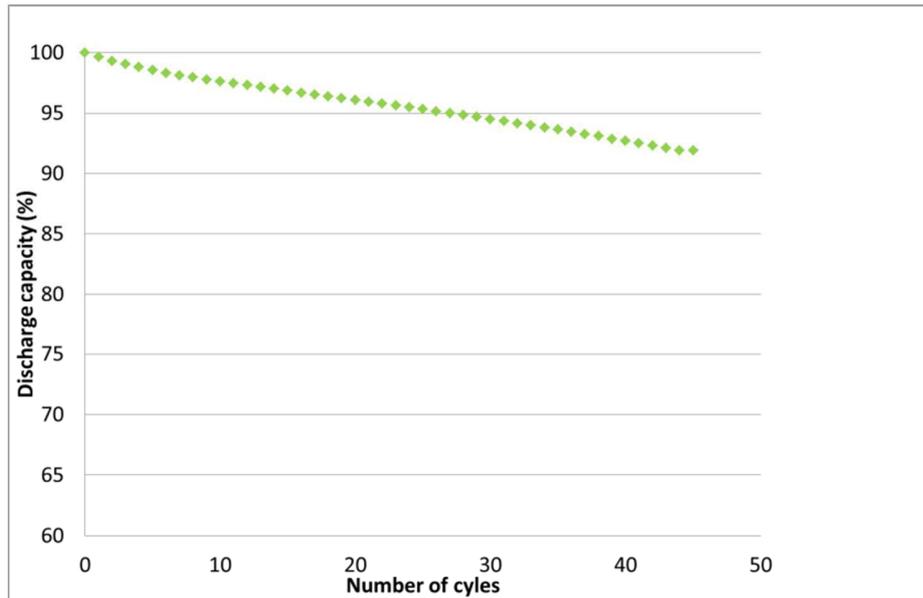


Figure IV-43 : Rétention de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles de la cellule 50125 analysée à un régime de cyclage de C/3. La cellule a été formée à un régime de C/20 (non montré ici). La perte de capacité liée au premier cycle, par la création de la SEI sur le graphite est évaluée à 14 % (non montré ici). Après 45 cycles et après la formation de la cellule électrochimique la rétention de la capacité de décharge est de 92 %.

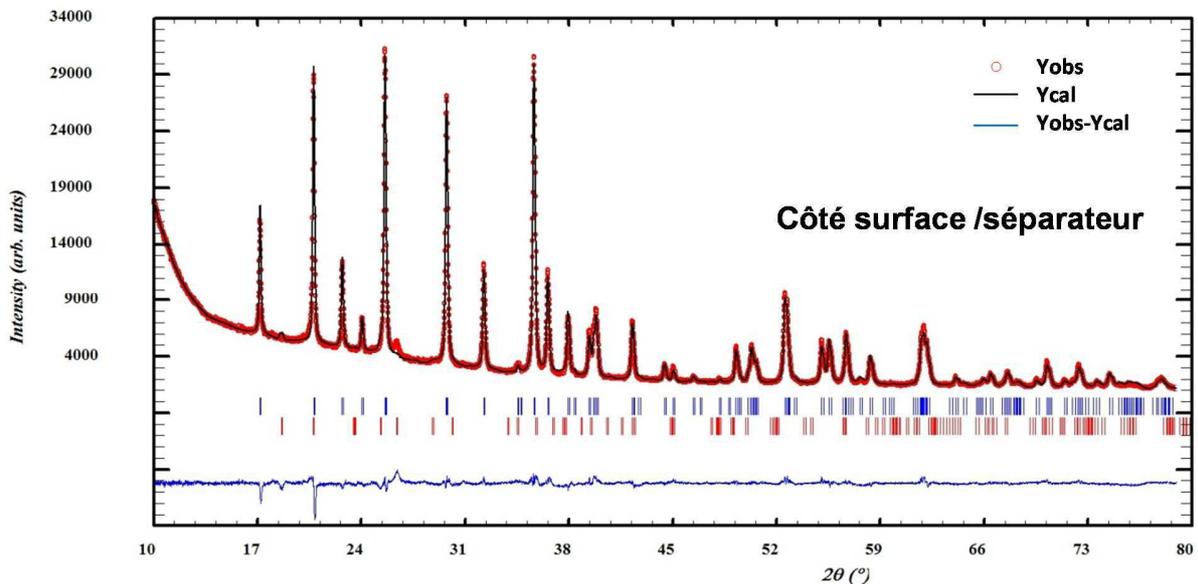


Figure IV-44 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux côté surface/séparateur d'une électrode extraite d'une cellule 50125 complètement déchargée après 45 cycles. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 99 % de phase LiFePO₄ et 1 % de phase FePO₄.

Une cartographie de phases par EFSD d'une lame extraite de l'électrode de la cellule 50125 arrêtée après 45 cycles et réalisée sur l'ensemble de l'épaisseur est présentée sur la Figure IV-45. Le pas entre chaque diffraction est de 40 nm. La cellule étant arrêtée complètement déchargée, la cartographie aurait dû être totalement rouge (que des particules LiFePO₄) cependant une présence importante de FePO₄ est clairement visible proche du collecteur de courant. La quantification locale des 3 parties proches du collecteur de courant en aluminium (les parties 8-9-10) – la cartographie est séparée en 10 sous-parties par des lignes bleues en pointillées – montre plus de 40 % de phase FePO₄ alors que les 3 parties proches de la surface ne contiennent seulement que 8 % de phase FePO₄. Cette hétérogénéité à l'échelle de l'électrode a été confirmée par diffraction des rayons X : côté surface/séparateur (cf. Figure IV-44) avec 1 % seulement de FePO₄ et ensuite côté collecteur de courant comme le montre la Figure IV-46. En effet, ce diagramme des rayons X révèle une forte présence de FePO₄ : 48%. Si nous reprenons la profondeur d'analyse des rayons X dans cette électrode en fonction de la densité du matériau et de la porosité de l'électrode, nous trouvons comme stipulé précédemment une profondeur allant de 4 μm à 26 μm analysée pour 2θ=10° et 80° respectivement. La quantification par diffraction des rayons X et par cartographie de phases EFSD sont en très bon accord et mettent en lumière l'hétérogénéité importante s'établissant lors de la réaction de lithiation.

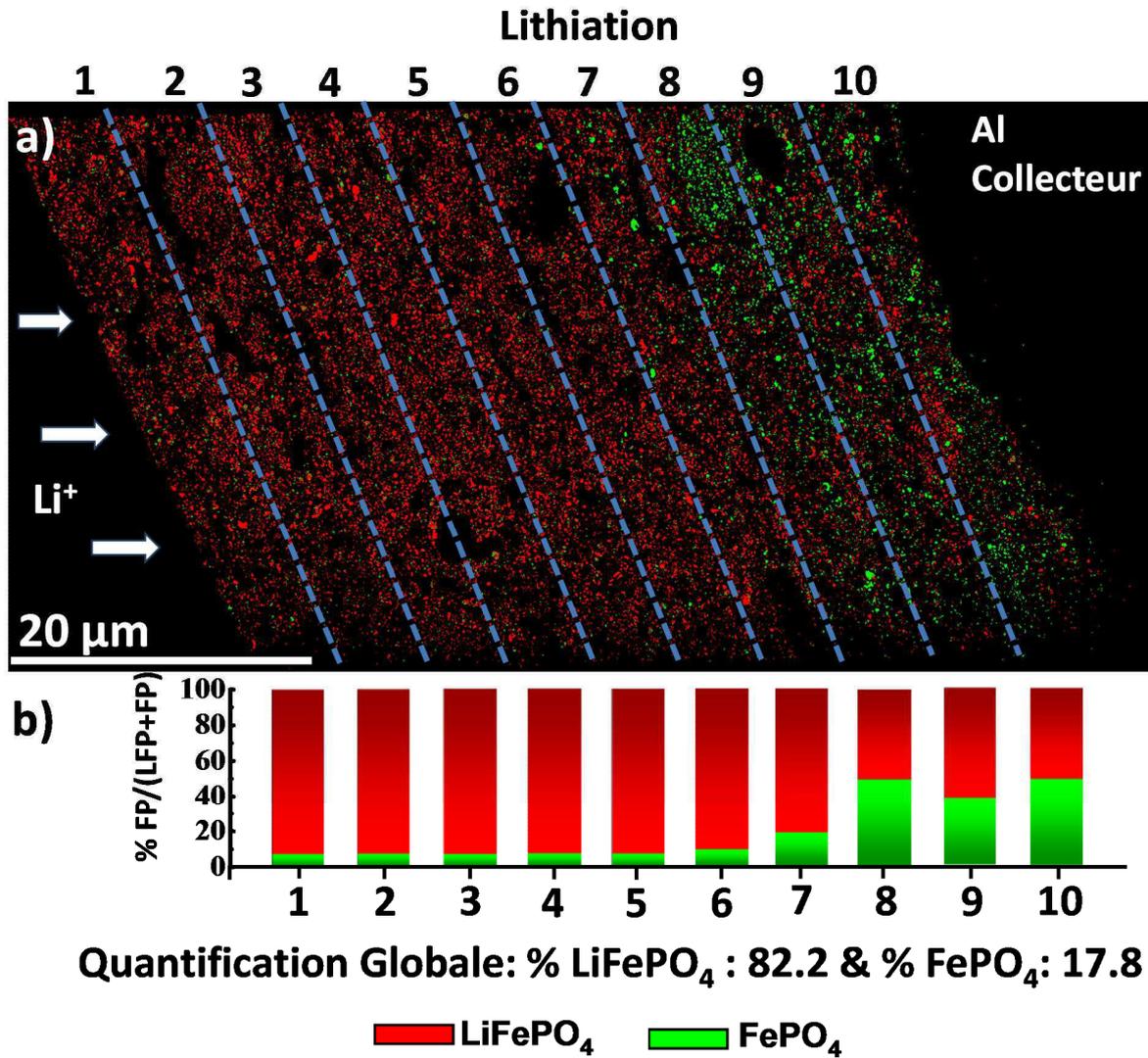


Figure IV-45 : a) Cartographie de phases obtenue par EFSD d'une lame extraite de l'électrode de la cellule 50125 arrêtée après 45 cycles complètement déchargée. L'électrode est sensée ne contenir que des particules de LiFePO₄ mais la quantification des 10 parties séparées par des lignes en pointillés bleus montrent clairement une présence importante de FePO₄ côté collecteur.

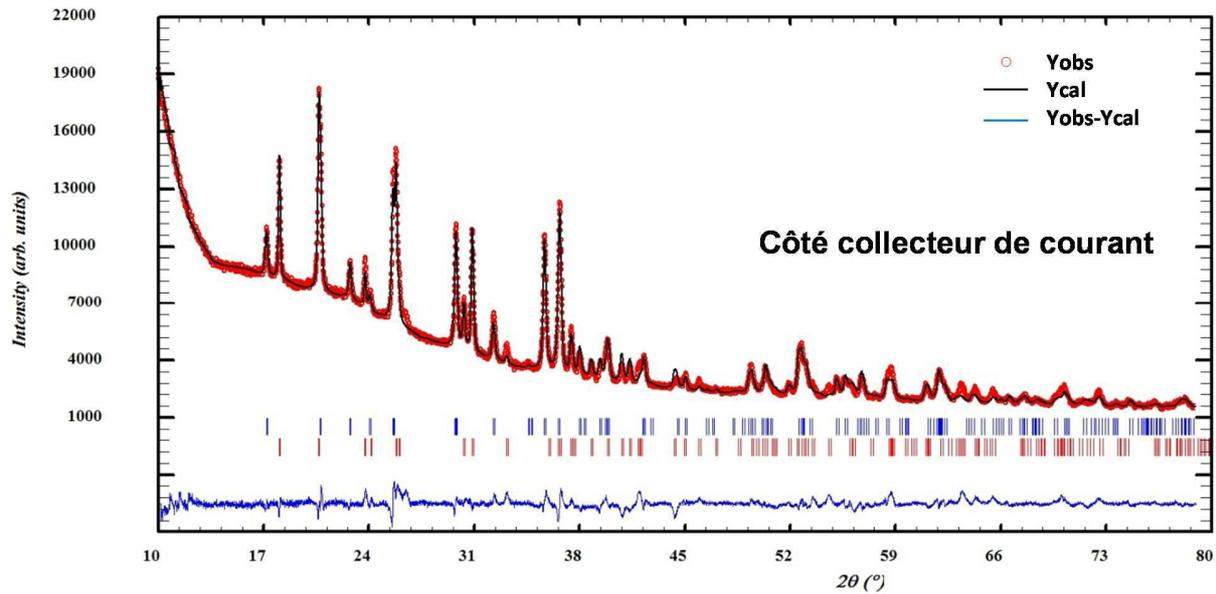


Figure IV-46 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux côté collecteur de courant d'une électrode extraite d'une cellule 50125 complètement déchargée. La quantification par affinement de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof donne 52 % de phase LiFePO₄ et 48 % de phase FePO₄.

La présence de la phase FePO₄ proche du collecteur de courant peut être expliquée par la perte en lithium et par le mécanisme de lithiation dans l'électrode. D'après la capacité irréversible du premier cycle : 14 % du lithium présent initialement dans l'électrode de LiFePO₄ est consommé lors de la création de la SEI¹⁵⁷ sur le graphite¹⁶¹ puis 8 % de perte de lithium sur les 45 autres cycles cumulés après la formation, soit 22 % de perte de capacité au totale. Cette perte calculée d'après les valeurs électrochimiques est en accord avec la quantification globale de la cartographie de la Figure IV-45 qui évalue à environ 18 % de phase FePO₄.

Lors de la première charge (lors de la formation de l'accumulateur) l'électrode de LiFePO₄ est d'abord complètement délithiée. Côté électrode négative, la surface du graphite réagit et consomme du lithium de façon irréversible en créant la SEI, puis le graphite se lithie.²²² Ensuite lors de la première décharge (lithiation), les particules de FePO₄ qui vont réagir en premier sont celles qui ont le plus accès au Li⁺, i.e. celles proches de la surface « directement en contact avec l'électrolyte » en supposant que la conductivité électronique n'est pas limitante dans le processus électrochimique. Lors de la lithiation, les ions sont extraits de l'anode et diffusent au travers de la cathode produisant un gradient de concentration dans l'électrolyte. Les électrolytes organiques ont une conductivité ionique limitée et les chemins de diffusions dans une électrode poreuse sont étroits et tortueux.⁸⁴ En effet, dans notre cas si la conductivité électronique était le facteur limitant nous devrions observer que les particules non touchées par la lithiation sont proches de la surface. Le front de réaction se propage "strates par strates" de la surface de l'électrode vers le collecteur de courant suivant des « chemins préférentiels de lithiation » : combinaison

d'une bonne porosité et d'un bon réseau percolant. Une description plus détaillée est proposée dans la dernière partie de ce chapitre.

Une distribution non-uniforme a déjà été observée mais à haut régime (18C) par Liu et al.⁸⁴ en utilisant la microdiffraction dans un synchrotron sur une électrode à base de LiFePO₄ d'environ 50 μm d'épaisseur. Cependant, ces auteurs trouvèrent une distribution uniforme à un régime plus lent C/9 alors que dans notre cas un gradient de distribution des phases a été observé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par XPS publiés par Castro et al.²²³ révélant un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ plus important côté surface/collecteur que côté collecteur lors de la lithiation.

3. Proposition d'un mécanisme de lithiation/délithiation

Nous commençons cette partie par quelques calculs de concentration d'électrolyte dans les porosités des électrodes.

Le nombre de moles de Li⁺ contenues dans les pores d'une électrode fine et épaisse, de 40 % porosité et d'un diamètre 14 mm (cas d'une pile bouton) est :

1) Pour les électrodes fines d'épaisseur 13 μm et de porosité de 40% :

$$V_{(\text{Li}^+ \text{ accessible})} = V_{\text{électrode}} \times 40\% = e \times S = 0,4 \cdot (13 \mu\text{m} \times 1,54 \text{ cm}^2) = 8,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$c(\text{LiPF}_6) = 1 \text{ M}$$

$$n_{\text{Li}^+}^{\text{pore}} = 8,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Le nombre de moles LFP (du matériau) dans une électrode fine est de:

$$m_{\text{LFP}}^{\text{fine}} = 4,50 \text{ mg} \quad M_{\text{LFP}} = 157,8 \text{ g/mol} \rightarrow n_{\text{LFP}}^{\text{fine}} = 285 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Si tout se délithie dans le volume des pores de l'électrode, la concentration en Li⁺ devient :

$$c(\text{Li}^+_{\text{électrolyte}} + n_{\text{LFP}}) = 37 \text{ M}$$

- 2) Pour les électrodes épaisses, nous retrouvons le résultat précédent car la formulation et la porosité sont quasi les mêmes (l'épaisseur est 10 fois plus importante ainsi que la masse) :

Le nombre de moles de LFP dans une électrode épaisse est de :

$$m_{\text{LFP}}^{\text{épaisse}} = 45,5 \text{ mg} \quad M_{\text{LFP}} = 157,8 \text{ g/mol} \rightarrow n_{\text{LFP}}^{\text{épaisse}} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Si tout se délithie dans les pores de l'électrode la concentration en Li⁺ est de :

$$c(\text{Li}^+_{\text{électrolyte}} + n_{\text{LFP}}) = 37 \text{ M}$$

Cependant 150 μL d'électrolyte sont introduits dans la pile bouton, le nombre de mole de Li⁺ est donc :

$$n_{\text{totale}}^{\text{électrolyte}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

La conductivité de LiPF₆ est inférieure à 1 mS.cm⁻¹ dans un mélange PC/EC/DMC (10/27/63 en pourcentage volumique) pour une concentration de 4 M à température ambiante.²²⁴ Pour une concentration de 1 M, la conductivité est maximale et est dix fois supérieure.²²⁴ Nous pouvons supposer que la limite de solubilité pour notre électrolyte (PC/EC/DMC : 1/1/3 en volume) est de 5 M.

D'après nos calculs la concentration devrait donc être au moins 7 fois supérieure à la limite de mobilité de l'ion si tout se délithie en même temps. En régime rapide, si 10% à 20 % de l'électrode est délithiée, l'électrolyte peut être ainsi en sursaturation dans les pores. Les ions Li doivent alors être « évacués » de l'électrode, du collecteur de courant vers le séparateur. C'est pourquoi, nous supposons que l'équilibre local entre les particules (plus précisément les agglomérats) et l'électrolyte peut limiter la réaction électrochimique de transformation de phase.

- Ainsi nous pouvons proposer pendant la délithiation le mécanisme suivant dans les électrodes épaisses :

Tout d'abord la délithiation débute là où la résistance électronique est la plus faible. La concentration en lithium atteint rapidement la limite de solubilité dans l'électrolyte au sein des pores (à 5-10 % de délithiation théorique pour notre électrode). Ensuite, les ions Li⁺ migreront du collecteur vers la surface/séparateur suivant des chemins préférentiels de plus fortes porosités. La délithiation continue là où la porosité est la plus forte (où les Li⁺ diffuse le mieux) du haut de l'électrode côté surface/séparateur vers le collecteur de courant expliquant alors le gradient de phase observé Figure IV-39. A l'échelle de l'agglomérat, un mécanisme de délithiation « cœur-coquille à l'échelle de l'agglomérat » se met en place (de la surface des agglomérats vers le centre) possiblement suivant la Figure IV-47.

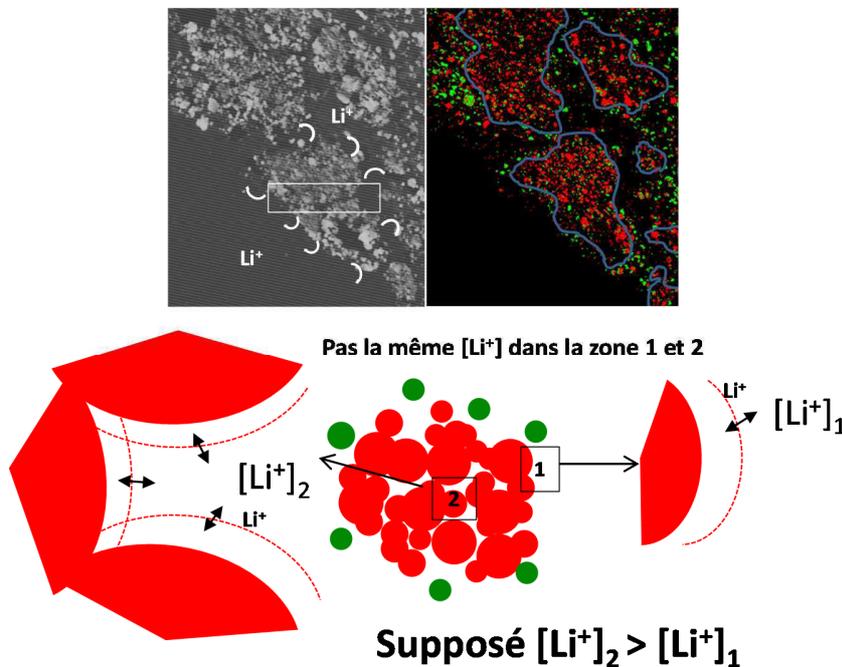


Figure IV-47 : Schéma proposant un mécanisme de délithiation locale dans un agglomérat de LiFePO₄. Zone 1 = contact avec l'électrolyte et zone 2 = porosité interne.

Nous pensons que l'inverse se produit en lithiation à l'échelle de l'agglomérat. Les premières particules qui vont être lithiées sont celles avec la plus faible résistance. L'ensemble des ions lithium contenus dans les pores est alors consommé. Puis, à l'échelle de l'électrode, les amas se trouvant sur la partie supérieure de l'électrode vont réagir en premier. Enfin la consommation totale des ions lithium (dans le cas d'accumulateur Li ion) amènera à une inactivité des amas se trouvant le plus près du collecteur de courant due à une diminution de la concentration en ions Li⁺ dans l'électrolyte (d'après John et al.⁸⁵). Nos observations nous ont amené à montrer que la conductivité ionique était le facteur limitant dans nos électrodes épaisses. Il ne faut pas oublier que la cinétique de la réaction joue un rôle très important sur ce mécanisme. Il est possible qu'à très faible régime l'électrode tende à s'homogénéiser lors de la (dé)lithiation.

La Figure IV-48 résume ainsi les mécanismes de délithiation/lithiation du premier cycle. Les particules rouges et vertes représentent respectivement les particules de LiFePO₄ et FePO₄. Les particules noires correspondent aux plaquettes de graphite. Une couche bleue revêt les particules de graphites lors du début de la première charge correspondant à la formation de la SEI. La (dé)lithiation de l'électrode à base de LiFePO₄ se réalise sous la forme du mécanisme de type « cœur-coquille à l'échelle de l'agglomérat » (Figure IV-47) amenant à un gradient de phase à l'échelle de l'épaisseur de l'électrode. Finalement, en fin de charge (délithiation) les particules n'ayant pas réagi se trouvent près du collecteur en raison d'une perte d'ions Li⁺ sur la négative lors de la création de la couche de SEI (particules noires entourées d'une couche bleue lors de l'étape H).

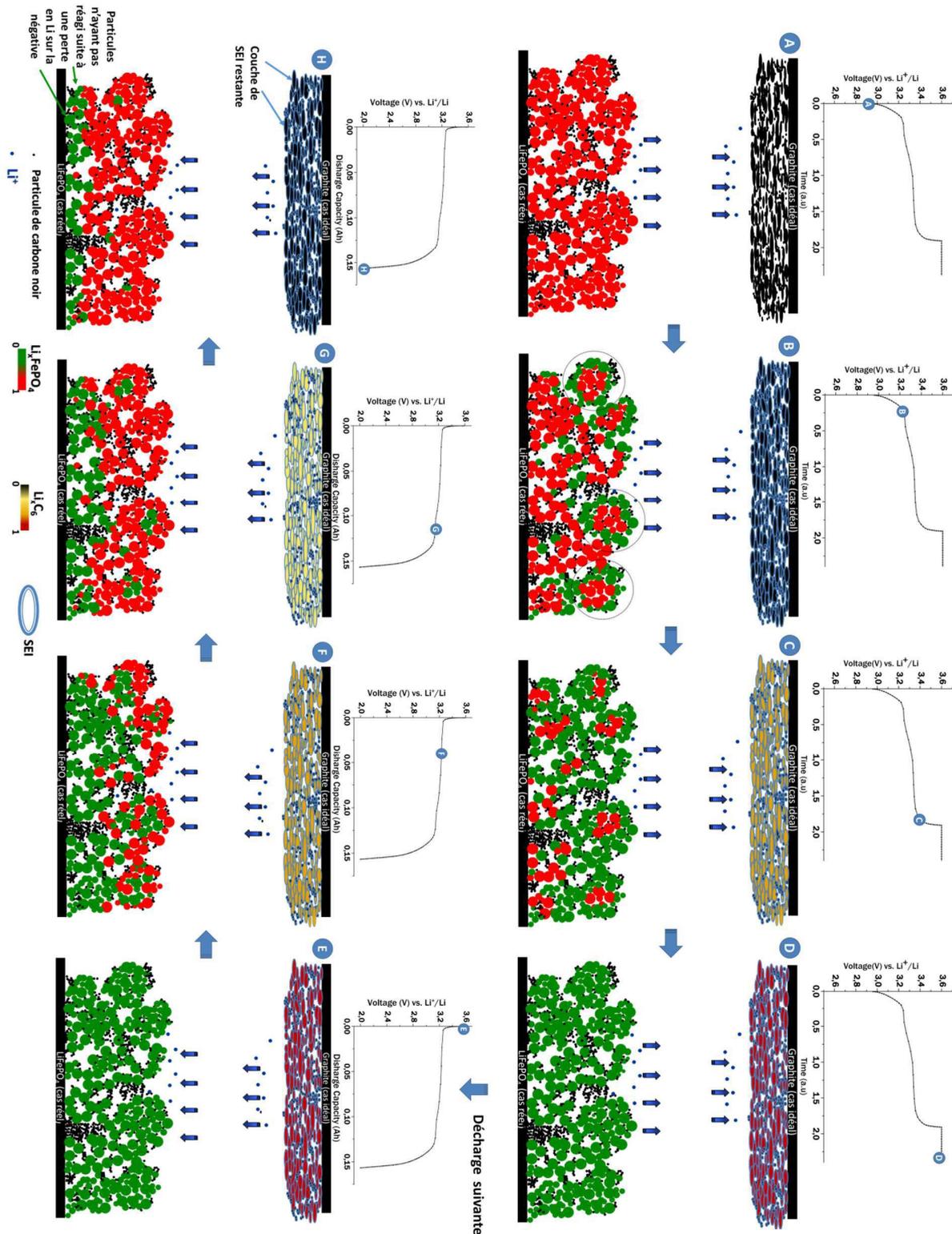


Figure IV-48 : Proposition d'un schéma représentant le mécanisme de (dé)lithiation du première cycle à l'échelle de l'électrode d'un accumulateur LiFePO₄/ Graphite.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis d'approfondir les mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation de deux matériaux de batteries Li-ion : le LiFePO_4 comme matériau de cathode et le silicium comme matériau d'anode, et ce sur des échelles allant du nanomètre jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Cette analyse multi-échelle a été menée par des combinaisons de techniques de microscopie électronique.

Dans le cas du silicium, une méthodologie unique de cartographie de phases a été mise en œuvre. A la fois robuste, sans dégradation pour le matériau et à l'échelle du nanomètre elle a permis d'observer et comprendre les mécanismes de lithiation pour les particules de silicium micrométrique et nanométrique. Cette méthode de cartographie a nécessité beaucoup d'étapes pour être opérationnelle du fait de la sensibilité du matériau sous air et sous le faisceau électronique. Ainsi en premier lieu, une étude portant sur la dégradation d'alliages de référence sous le faisceau électronique a été réalisée afin de trouver les paramètres d'analyse optimaux. Il s'est notamment révélé primordial de travailler avec des tensions d'accélération assez élevées (200 ou 300 kV) et d'acquérir des cartographies chimiques en mode STEM-EELS sur les pertes faibles (plasmons) plutôt qu'en mode EFTEM. Nous avons montré qu'il était possible de cartographier avec des résolutions de l'ordre du nanomètre les phases Li_xSi dans les nanoparticules de silicium et de quantifier la valeur x du taux de lithiation par comparaison avec des alliages modèles. Nos analyses nous permettent de confirmer un mécanisme de lithiation cœur-coquille à l'échelle des particules individuelles, même quand celles-ci sont nanométriques.

Une étude à une échelle plus large a pu être réalisée sur des découpes FIB. Ainsi par la combinaison du FIB et du STEM-EELS, deux aspects fondamentaux ont été dégagés sur les mécanismes de la première lithiation : les effets de taille des particules et les effets des défauts.

Un effet de taille de particules sur la composition des alliages Li_xSi a clairement été mis en évidence. Les particules de taille nanométrique ont une composition d'alliages plus faible que les particules micrométriques en cours et fin de première lithiation. La capacité maximale théorique pour les nanoparticules est atteinte par la formation de la SEI et la réduction de la silice.

Les études menées sur des électrodes à base de silicium nanométrique en cours de cyclage (50 et 500 cycles) ont montré de profonds changements structuraux, à la fois à l'échelle de la particule et à l'échelle de l'électrode. Nos observations par mesures de masse, d'épaisseur et de porosité *sous atmosphère contrôlée*, ont montré une densification isolante de l'électrode due à la dégradation de l'électrolyte justifiant l'exceptionnelle polarisation et la fermeture des pores aux ions lithium. Mais derrière ces observations « classiques », confirmant la littérature, se cachent l'envergure des transformations morphologiques des particules passant d'un état sphérique (50 nm) à un état de filament (réseau squelettique de 5-10 nm de diamètre). Ces changements engendrent le développement d'une nouvelle surface apparente, créant ainsi une nouvelle SEI, à l'origine des pertes des performances électrochimiques.

Conclusion générale

Nous avons aussi pu mettre en évidence, en bon accord avec la littérature, que la lithiation se faisait entre les plans {111} suivant des directions préférentielles $\langle 110 \rangle$. La présence de défauts (macles, dislocations, fautes d'empilement) sont d'autant de sites de lithiation préférentiels. Un mécanisme a pu ainsi être proposé pour les particules micrométriques en accord avec les observations *ex situ* de coupes par FIB de particules lithiées.

Dans le cas du LiFePO_4 , la combinaison des techniques de diffraction et de pertes d'énergie de microscopie électronique, respectivement PED, t-EBSD (EFSD) et EFTEM, a permis de confirmer que les particules étaient soit entièrement lithiées, soit entièrement délithiées lors de la (dé)lithiation à l'équilibre thermodynamique confirmant le modèle domino cascade.

L'impact des défauts au sein des particules a également été observé. Leurs présences engendrent un arrêt du front de réaction de transformation de phase. Ces défauts de type sous-joints de grain, se formant lors de la synthèse, peuvent relaxer les contraintes mises en jeu lors de la transformation de phase.

A l'échelle de l'électrode, des hétérogénéités de lithiation ont clairement été mises en évidence. Dans les électrodes fines, nous avons observé des agglomérats de particules soit entièrement lithiées soit entièrement délithiées. Dans les électrodes épaisses, les hétérogénéités sont plus importantes. Deux types de gradient de phase ont pu être observés : un gradient macroscopique de distribution de phase le long d'une coupe transversale (à l'échelle de l'électrode) et un gradient à l'échelle de l'agglomérat. Le gradient macroscopique traduit le fait que les particules proches de la surface de l'électrode réagissent en premier. Dans le gradient à l'échelle de l'agglomérat, la transformation débute de la surface pour aller vers le cœur de ces agglomérats denses en particules. Ce modèle est possiblement dicté par un équilibre entre l'électrolyte et la surface des particules. Nous pensons qu'au sein de ces agglomérats une sur/sous saturation en ions lithium régule respectivement le mécanisme de délithiation/lithiation. Outre cet effet de concentration en lithium dans les pores, il a été clairement montré que, pour les électrodes épaisses fonctionnant à régime rapide (C/5), la conductivité ionique dans les porosités de l'électrode est le facteur limitant dans le processus électrochimique. Ainsi pour la première fois une cartographie de phases (avec une résolution nanométrique) d'une coupe transversale d'électrode a montré que les particules inactives se trouvaient proches du collecteur de courant.

Nos travaux permettent d'envisager des nouvelles études ou développements.

Ainsi les hétérogénéités observées dans les électrodes de LiFePO_4 ont alors un impact direct sur leur fonctionnement notamment à haut régime. Cette étude pourrait donc ouvrir la voie vers de nouveaux designs d'électrodes qui minimiseraient les hétérogénéités et maximiseraient les chemins d'accès du lithium vers les particules de LiFePO_4 .

Pour le silicium, comme nous l'avons vu, l'impact de la couche de silice sur la composition de l'alliage et la stabilité de la couche de SEI restent à évaluer. Des analyses par FIB nous ont permis, en première approximation, de quantifier en volume la SEI. Cette méthode a encore besoin d'être améliorée notamment par un meilleur contrôle de l'interaction faisceau/matière mais les premiers résultats sont très encourageants. Le rôle de la silice pourrait être étudié car il est possible que la silice contraigne

Conclusion générale

l'expansion du matériau lors de l'insertion de lithium et déplace l'équilibre de la réaction d'alliage vers une plus basse teneur en lithium. Il serait alors intéressant de contrôler la composition d'alliage de nanoparticules dénudées ou composées d'une couche épaisse de silice afin de vérifier si elle est bien le facteur prépondérant du déplacement de l'équilibre de concentration du Li dans la phase Li_xSi . Egalement des études complémentaires sur les changements structuraux du silicium à l'échelle de la particule doivent être menées afin, en premier lieu, de comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu lors de ces changements structuraux, ceci en vue de les contrôler et de stabiliser la structure pour ainsi diminuer la création de la SEI. Dans une première approche, ces études peuvent être faites en TEM *ex situ* et dans un second temps étudier l'aspect dynamique de ces transformations par des études *in situ*. Cependant l'étude *in situ* peut être amenée à occulter, par l'application d'un potentiel fixe, certains mécanismes impliqués en dynamique comme cela peut-être le cas pour l'étain. Dans tous les cas ces analyses auront d'importantes répercussions sur la compréhension des phénomènes électrochimiques et sur le design des électrodes de silicium.

Références

- (1) http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#1.
- (2) Commission sous la Présidence d'Anne Lauvergeon. Rapport : Un principe et sept ambitions pour l'innovation, 2013.
- (3) Synthèse des travaux du débat national sur la transition énergétique <http://www.transition-energetique.gouv.fr/la-transition-energetique/synthese-des-travaux-du-debat-national-sur-la-transition-energetique> (accessed Oct 12, 2013).
- (4) McKinsey Global Institute. Disruptive Technologies: Advances that will transform life, business and the global economy, 2013.
- (5) <http://www.e-cancer.fr/prevention/environnement-et-cancers/particules-fines>.
- (6) Yoshino, A. ; Sanechika, K. ; Nakajima, T. Brevet Japonais 1989293, 1985.
- (7) Canis, B. Congressional Research Service Battery Manufacturing for Hybrid and Electric Vehicles: Policy Issues, 2013.
- (8) Energy Storage Research and Development, Annual Progress Report 2012, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, p. 5., 2013.
- (9) J. Barnes, « Vehicle technologies program », Batteries 2010, Cannes, France, 1 octobre 2010.
- (10) J. Pluchet, « Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules au Japon », Ambassade de France, 2010.
- (11) <http://enviasystems.com/innovation/>.
- (12) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003–1039.
- (13) <http://www.cnrs.fr/dire/actualites/2012/decembre/batteries-171212.htm>.
- (14) Darling, R.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4201–4208.
- (15) Fuller, T. F.; Doyle, M.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1–10.
- (16) Gaberscek, M.; Kuzma, M.; Jamnik, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1815–1820.
- (17) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- (18) Masquelier, C.; Croguennec, L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6552–6591.
- (19) Andersson, A. S.; Kalska, B.; Häggström, L.; Thomas, J. O. *Solid State Ion.* **2000**, *130*, 41–52.
- (20) Fisher, C. A. J.; Hart Prieto, V. M.; Islam, M. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5907–5915.
- (21) Yamada, A.; Hosoya, M.; Chung, S.-C.; Kudo, Y.; Hinokuma, K.; Liu, K.-Y.; Nishi, Y. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 232–238.
- (22) Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A409–A413.
- (23) Chung, S.-Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y.-M. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123–128.
- (24) Chung, S.-Y.; Chiang, Y.-M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A278–A281.
- (25) Delacourt, C.; Laffont, L.; Bouchet, R.; Wurm, C.; Leriche, J.-B.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A913–A921.
- (26) Maxisch, T.; Zhou, F.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 104301.
- (27) Ellis, B.; Perry, L. K.; Ryan, D. H.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11416–11422.
- (28) Zaghbi, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3740–3747.
- (29) Mauger, A.; Zaghbi, K.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Ionics* **2008**, *14*, 209–214.
- (30) Morgan, D.; Ven, A. V. der; Ceder, G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A30–A32.
- (31) Islam, M. S.; Driscoll, D. J.; Fisher, C. A. J.; Slater, P. R. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5085–5092.
- (32) Nishimura, S.; Kobayashi, G.; Ohoyama, K.; Kanno, R.; Yashima, M.; Yamada, A. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 707–711.
- (33) Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4123–4127.

- (34) Yang, J.; Tse, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13045–13049.
- (35) Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 503–507.
- (36) Huang, H.; Yin, S.-C.; Nazar, L. F. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A170–A172.
- (37) Yang, S.; Zavalij, P. Y.; Stanley Whittingham, M. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 505–508.
- (38) Chen, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1184–A1189.
- (39) Franger, S.; Le Cras, F.; Bourbon, C.; Rouault, H. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 252–257.
- (40) Franger, S.; Cras, F. L.; Bourbon, C.; Rouault, H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A231–A233.
- (41) Franger, S.; Bourbon, C.; Cras, F. L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1024–A1027.
- (42) Julien, C. M.; Zaghbi, K.; Mauger, A.; Massot, M.; Ait-Salah, A.; Selmane, M.; Gendron, F. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 063511–063511–7.
- (43) Laffont, L.; Delacourt, C.; Gibot, P.; Wu, M. Y.; Kooyman, P.; Masquelier, C.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5520–5529.
- (44) Zaghbi, K.; Charest, P.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Lagacé, M.; Mauger, A.; Kopec, M.; Julien, C. M. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 8280–8288.
- (45) Zhang, W.-J. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1040–A1046.
- (46) Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9955–9968.
- (47) Dupré, N.; Martin, J.-F.; Degryse, J.; Fernandez, V.; Soudan, P.; Guyomard, D. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7415–7425.
- (48) Ravet, N.; Abouimrane, A.; Armand, M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 702–702.
- (49) Herle, P. S.; Ellis, B.; Coombs, N.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147–152.
- (50) Delacourt, C.; Wurm, C.; Reale, P.; Morcrette, M.; Masquelier, C. *Solid State Ion.* **2004**, *173*, 113–118.
- (51) Delacourt, C.; Wurm, C.; Laffont, L.; Leriche, J.-B.; Masquelier, C. *Solid State Ion.* **2006**, *177*, 333–341.
- (52) Meethong, N.; Kao, Y.-H.; Speakman, S. A.; Chiang, Y.-M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1060–1070.
- (53) Wagemaker, M.; Ellis, B. L.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Mulder, F. M.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6313–6315.
- (54) <http://www.a123systems.com/lithium-battery.htm>.
- (55) Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Häggström, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 66–68.
- (56) Delacourt, C.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 254–260.
- (57) Delacourt, C.; Rodríguez-Carvajal, J.; Schmitt, B.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1506–1516.
- (58) Dodd, J. L.; Yazami, R.; Fultz, B. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A151–A155.
- (59) Stevens, R.; Dodd, J. L.; Kresch, M. G.; Yazami, R.; Fultz, B.; Ellis, B.; Nazar, L. F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22732–22735.
- (60) Yamada, A.; Koizumi, H.; Nishimura, S.; Sonoyama, N.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 357–360.
- (61) Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Park, M.-S.; Kanno, R.; Yashima, M.; Ida, T.; Yamada, A. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 395–403.
- (62) Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A134–A138.
- (63) Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 665–671.
- (64) Srinivasan, V.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1517–A1529.
- (65) Srinivasan, V.; Newman, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A110–A114.
- (66) Andersson, A. ; Thomas, J. . *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 498–502.
- (67) Chen, G.; Song, X.; Richardson, T. J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A295–A298.
- (68) Prosini, P. P. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1925–A1929.

- (69) Maccario, M. *Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO₄ optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux*; Bordeaux 1, 2007.
- (70) Allen, J. L.; Jow, T. R.; Wolfenstine, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2108–2111.
- (71) Oyama, G.; Yamada, Y.; Natsui, R.; Nishimura, S.; Yamada, A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7306–7311.
- (72) Weichert, K.; Sigle, W.; van Aken, P. A.; Jamnik, J.; Zhu, C.; Amin, R.; Acartürk, T.; Starke, U.; Maier, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2988–2992.
- (73) Malik, R.; Abdellahi, A.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A3179–A3197.
- (74) Ven, A. V. der; Garikipati, K.; Kim, S.; Wagemaker, M. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A949–A957.
- (75) Wagemaker, M.; Mulder, F. M.; Van der Ven, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2703–2709.
- (76) Dreyer, W.; Jamnik, J.; Guhlke, C.; Huth, R.; Moškon, J.; Gaberšček, M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 448–453.
- (77) Lee, K. T.; Kan, W. H.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6044–6045.
- (78) Sasaki, T.; Ukyo, Y.; Novák, P. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 569–575.
- (79) Meethong, N.; Kao, Y.-H.; Tang, M.; Huang, H.-Y.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6189–6198.
- (80) Leriche, J. B.; Hamelet, S.; Shu, J.; Morcrette, M.; Masquelier, C.; Ouyard, G.; Zerrouki, M.; Soudan, P.; Belin, S.; Elkaïm, E.; Baudelet, F. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A606–A610.
- (81) Ouyard, G.; Zerrouki, M.; Soudan, P.; Lestriez, B.; Masquelier, C.; Morcrette, M.; Hamelet, S.; Belin, S.; Flank, A. M.; Baudelet, F. *J. Power Sources* **2013**, *229*, 16–21.
- (82) Shin, H. C.; Chung, K. Y.; Min, W. S.; Byun, D. J.; Jang, H.; Cho, B. W. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 536–540.
- (83) Chang, H.-H.; Chang, C.-C.; Wu, H.-C.; Yang, M.-H.; Sheu, H.-S.; Wu, N.-L. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 335–339.
- (84) Liu, J.; Kunz, M.; Chen, K.; Tamura, N.; Richardson, T. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2120–2123.
- (85) Johns, P. A.; Roberts, M. R.; Wakizaka, Y.; Sanders, J. H.; Owen, J. R. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 2089–2092.
- (86) Orikasa, Y.; Maeda, T.; Koyama, Y.; Murayama, H.; Fukuda, K.; Tanida, H.; Arai, H.; Matsubara, E.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5497–5500.
- (87) Orikasa, Y.; Maeda, T.; Koyama, Y.; Murayama, H.; Fukuda, K.; Tanida, H.; Arai, H.; Matsubara, E.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1032–1039.
- (88) Zhu, Y.; Wang, J. W.; Liu, Y.; Liu, X.; Kushima, A.; Liu, Y.; Xu, Y.; Mao, S. X.; Li, J.; Wang, C.; Huang, J. Y. *Adv. Mater.* **2013**, n/a–n/a.
- (89) Larcher, D.; Beattie, S.; Morcrette, M.; Edström, K.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759–3772.
- (90) Obrovac, M. N.; Christensen, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93.
- (91) Chevrier, V. L.; Zwanziger, J. W.; Dahn, J. R. *J. Alloys Compd.* **2010**, *496*, 25–36.
- (92) Von Schnering, H. G.; Nesper, R.; Curda, J.; Tebbe, K.-F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1033–1034.
- (93) Nesper, R.; von Schnering, H. G. *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 48–57.
- (94) Van der Marel, C.; Vinke, G. J. B.; van der Lugt, W. *Solid State Commun.* **1985**, *54*, 917–919.
- (95) Okamoto, H. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1990**, *11*, 306–312.
- (96) Sharma, R. A.; Seefurth, R. N. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1763–1768.
- (97) Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 13–19.
- (98) Weydanz, W.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Huggins, R. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 237–242.
- (99) Gao, B.; Sinha, S.; Fleming, L.; Zhou, O. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 816–819.
- (100) Wu, H.; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, *7*, 414–429.
- (101) Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Zhou, G.; Zhang, Z.; Yu, D.; Jun Mo, Y.; Pei, N. *Solid State Ion.* **2000**, *135*, 181–191.

- (102) Limthongkul, P.; Jang, Y.-I.; Dudney, N. J.; Chiang, Y.-M. *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103–1113.
- (103) Li, J.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156.
- (104) Misra, S.; Liu, N.; Nelson, J.; Hong, S. S.; Cui, Y.; Toney, M. F. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5465–5473.
- (105) Wen, C. J.; Huggins, R. A. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271–278.
- (106) Obrovac, M. N.; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103.
- (107) Chevrier, V. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A392–A398.
- (108) Zhang, W.-J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 877–885.
- (109) Beaulieu, L. Y.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457.
- (110) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 9239–9249.
- (111) Key, B.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 503–512.
- (112) Lee, S. W.; McDowell, M. T.; Choi, J. W.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3034–3039.
- (113) Goldman, J. L.; Long, B. R.; Gewirth, A. A.; Nuzzo, R. G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2412–2422.
- (114) Liu, X. H.; Zheng, H.; Zhong, L.; Huang, S.; Karki, K.; Zhang, L. Q.; Liu, Y.; Kushima, A.; Liang, W. T.; Wang, J. W.; Cho, J.-H.; Epstein, E.; Dayeh, S. A.; Picraux, S. T.; Zhu, T.; Li, J.; Sullivan, J. P.; Cumings, J.; Wang, C.; Mao, S. X.; Ye, Z. Z.; Zhang, S.; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3312–3318.
- (115) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. *Adv. Mater.* **2013**, n/a–n/a.
- (116) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522–1531.
- (117) Liu, X. H.; Wang, J. W.; Huang, S.; Fan, F.; Huang, X.; Liu, Y.; Krylyuk, S.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Davydov, A. V.; Mao, S. X.; Picraux, S. T.; Zhang, S.; Li, J.; Zhu, T.; Huang, J. Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 749–756.
- (118) Pharr, M.; Zhao, K.; Wang, X.; Suo, Z.; Vlassak, J. J. *Nano Lett.* **2012**.
- (119) Jung, S. C.; Choi, J. W.; Han, Y.-K. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5342–5347.
- (120) Yang, H.; Huang, S.; Huang, X.; Fan, F.; Liang, W.; Liu, X. H.; Chen, L.-Q.; Huang, J. Y.; Li, J.; Zhu, T.; Zhang, S. *Nano Lett* **2012**, *12*, 1953–1958.
- (121) Chan, M. K. Y.; Wolverton, C.; Greeley, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
- (122) McDowell, M. T.; Ryu, I.; Lee, S. W.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6034–6041.
- (123) Saint, J.; Morcrette, M.; Larcher, D.; Laffont, L.; Beattie, S.; Pérès, J.-P.; Talaga, D.; Couzi, M.; Tarascon, J.-M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1765–1774.
- (124) Lee, Y. M.; Lee, J. Y.; Shim, H.-T.; Lee, J. K.; Park, J.-K. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A515–A519.
- (125) Guo, B.; Shu, J.; Wang, Z.; Yang, H.; Shi, L.; Liu, Y.; Chen, L. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1876–1878.
- (126) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Allouche, J.; Lindgren, F.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. *Chem Mater* **2012**, *24*, 1107–1115.
- (127) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 394–404.
- (128) Wang, J. W.; He, Y.; Fan, F.; Liu, X. H.; Xia, S.; Liu, Y.; Harris, C. T.; Li, H.; Huang, J. Y.; Mao, S. X.; Zhu, T. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 709–715.
- (129) Radvanyi, E.; Vito, E. D.; Porcher, W.; Danet, J.; Desbois, P.; Colin, J.-F.; Larbi, S. J. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4956–4965.
- (130) Danet, J.; Brousse, T.; Rasim, K.; Guyomard, D.; Moreau, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *12*, 220–226.
- (131) Gauthier, M.; Danet, J.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D.; Moreau, P. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 237–242.
- (132) Li, J.; Dozier, A. K.; Li, Y.; Yang, F.; Cheng, Y.-T. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A689–A694.

- (133) Maranchi, J. P.; Hepp, A. F.; Evans, A. G.; Nuhfer, N. T.; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1246–A1253.
- (134) Takamura, T.; Ohara, S.; Uehara, M.; Suzuki, J.; Sekine, K. *J. Power Sources* **2004**, *129*, 96–100.
- (135) Yu, C.; Li, X.; Ma, T.; Rong, J.; Zhang, R.; Shaffer, J.; An, Y.; Liu, Q.; Wei, B.; Jiang, H. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 68–73.
- (136) Rhodes, K.; Dudney, N.; Lara-Curzio, E.; Daniel, C. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1354–A1360.
- (137) Kalnaus, S.; Rhodes, K.; Daniel, C. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8116–8124.
- (138) Lee, S. W.; McDowell, M. T.; Berla, L. A.; Nix, W. D.; Cui, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 4080–4085.
- (139) Gu, M.; Li, Y.; Li, X.; Hu, S.; Zhang, X.; Xu, W.; Thevuthasan, S.; Baer, D. R.; Zhang, J.-G.; Liu, J.; Wang, C. *ACS Nano* **2012**.
- (140) Li, H.; Shi, L.; Lu, W.; Huang, X.; Chen, L. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A915–A922.
- (141) Li, H.; Shi, L.; Wang, Q.; Chen, L.; Huang, X. *Solid State Ion.* **2002**, *148*, 247–258.
- (142) Lestriez, B.; Desaeve, S.; Danet, J.; Moreau, P.; Plee, D.; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76–A80.
- (143) Pol, V. G.; Thackeray, M. M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1904–1912.
- (144) Masarapu, C.; Subramanian, V.; Zhu, H.; Wei, B. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1008–1014.
- (145) Liu, Y.; Zheng, H.; Liu, X. H.; Huang, S.; Zhu, T.; Wang, J.; Kushima, A.; Hudak, N. S.; Huang, X.; Zhang, S.; Mao, S. X.; Qian, X.; Li, J.; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7245–7253.
- (146) Wang, C.-M.; Li, X.; Wang, Z.; Xu, W.; Liu, J.; Gao, F.; Kovarik, L.; Zhang, J.-G.; Howe, J.; Burton, D. J.; Liu, Z.; Xiao, X.; Thevuthasan, S.; Baer, D. R. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1624–1632.
- (147) Wang, J. W.; Liu, X. H.; Zhao, K.; Palmer, A.; Patten, E.; Burton, D.; Mao, S. X.; Suo, Z.; Huang, J. Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9158–9167.
- (148) Oumellal, Y.; Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupré, N.; Gaubicher, J.; Moreau, P.; Soudan, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6201.
- (149) Chen, Z.; Christensen, L.; Dahn, J. R. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 919–923.
- (150) Li, J.; Lewis, R. B.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A17–A20.
- (151) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1229–1241.
- (152) Munao, D.; van Erven, J. W. M.; Valvo, M.; Garcia-Tamayo, E.; Kelder, E. M. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6695–6702.
- (153) Lestriez, B.; Bahri, S.; Sandu, I.; Roué, L.; Guyomard, D. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2801–2806.
- (154) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A76–A80.
- (155) Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215–A218.
- (156) Dey, A. N. (1970). The Electrochemical Society Meeting. Atlantic City, New Jersey, Paper, (62).
- (157) Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- (158) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G.; Menachem, C.; Bar Tow, D.; Eshkenazy, V. *MRS Online Proc. Libr.* **1995**, *393*, null–null.
- (159) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208–L210.
- (160) Funabiki, A.; Inaba, M.; Abe, T.; Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2443–2448.
- (161) Bryngelsson, H.; Stjern Dahl, M.; Gustafsson, T.; Edström, K. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 970–975.
- (162) Chan, C. K.; Ruffo, R.; Hong, S. S.; Cui, Y. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1132–1140.
- (163) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A750–A759.
- (164) Mazouzi, D.; Delpuech, N.; Oumellal, Y.; Gauthier, M.; Cerbelaud, M.; Gaubicher, J.; Dupré, N.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 180–184.

- (165) Maranchi, J. P.; Hepp, A. F.; Kumta, P. N. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A198–A201.
- (166) McDowell, M. T.; Woo Lee, S.; Wang, C.; Cui, Y. *Nano Energy* **2012**, *1*, 401–410.
- (167) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315–3321.
- (168) Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L.; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 310–315.
- (169) Zhao, K.; Pharr, M.; Hartle, L.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. *J. Power Sources* **2012**, *218*, 6–14.
- (170) Ulldemolins, M.; Le Cras, F.; Pecquenard, B.; Phan, V. P.; Martin, L.; Martinez, H. *J. Power Sources* **2012**, *206*, 245–252.
- (171) Etacheri, V.; Haik, O.; Goffer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 965–976.
- (172) Lin, Y.-M.; Klavetter, K. C.; Abel, P. R.; Davy, N. C.; Snider, J. L.; Heller, A.; Mullins, C. B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7268–7270.
- (173) Rauch, E. F.; Portillo, J.; Nicolopoulos, S.; Bultreys, D.; Rouvimov, S.; Moeck, P. Z. *Für Krist. Int. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* **2010**, *225*, 103–109.
- (174) Trimby, P. W. *Ultramicroscopy* **2012**, *120*, 16–24.
- (175) Brodusch, N.; Demers, H.; Gauvin, R. *J. Microsc.* **2013**, *250*, 1–14.
- (176) Zaefferer, S. *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 254–266.
- (177) Winkelmann, A. *J. Microsc.* **2010**, *239*, 32–45.
- (178) Reimer, L.; Heilers, U.; Saliger, G. *Scanning* **1986**, *8*, 101–118.
- (179) Winkelmann, A. (2009) *Dynamical simulation of electron backscatter diffraction patterns*. In: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (eds. by A. Schwartz, M. Kumar, B. Adams & D. Field), pp. 21–33. Springer Science Business Media, New York.
- (180) Ren, S. x.; Kenik, E. a.; Alexander, K. b.; Goyal, A. *Microsc. Microanal.* **1998**, *4*, 15–22.
- (181) Steinmetz, D. R.; Zaefferer, S. *Mater. Sci. Technol.* **2010**, *26*, 640–645.
- (182) Bhattacharyya, A.; Eades, J. A. *Scanning* **2009**, *31*, 114–121.
- (183) Small, J. A.; Michael, J. R.; Bright, D. S. *J. Microsc.* **2002**, *206*, 170–178.
- (184) Keller, R. r.; Geiss, R. h. *J. Microsc.* **2012**, *245*, 245–251.
- (185) Day, A. P. *Spherical Kikuchi maps and other rarities*. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science* (ed. by A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams & D.P. Field), pp. 65–80. Springer, New York.; 2009.
- (186) Egerton, R. F. *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 016502.
- (187) Williams et Carter. *Transmission Electron Microscopy*; 2009.
- (188) Schaffer, B.; Kothleitner, G.; Grogger, W. *Ultramicroscopy* **2006**, *106*, 1129–1138.
- (189) Liao, Z.-L.; Tsaor, B.-Y.; Mauer, J. W. *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *16*, 121–127.
- (190) Sugar, J. D.; El Gabaly, F.; Chueh, W. C.; Fenton, K. R.; Tylliszczak, T.; Kotula, P. G.; Bartelt, N. *C. J. Power Sources* **2014**, *246*, 512–521.
- (191) Mauchamp, V.; Moreau, P.; Ouvrard, G.; Boucher, F. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 045117.
- (192) Moreau, P.; Brun, N.; Walsh, C. A.; Colliex, C.; Howie, A. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6774–6781.
- (193) Ugarte, D.; Colliex, C.; Trebbia, P. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 4332–4343.
- (194) Wang, F.; Graetz, J.; Moreno, M. S.; Ma, C.; Wu, L.; Volkov, V.; Zhu, Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1190–1197.
- (195) Egerton, R. F.; McLeod, R.; Wang, F.; Malac, M. *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 991–997.
- (196) Rossell, M. D.; Erni, R.; Asta, M.; Radmilovic, V.; Dahmen, U. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 024110.
- (197) Kubota, Y.; Escaño, M. C. S.; Nakanishi, H.; Kasai, H. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 053704.
- (198) Danet, J. Thèse de l’université de Nantes, 2011.
- (199) Stearns, L. A.; Gryko, J.; Diefenbacher, J.; Ramachandran, G. K.; McMillan, P. F. *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 251–258.
- (200) McDowell, M. T.; Ryu, I.; Lee, S. W.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. *Adv. Mater.* **2012**, n/a–n/a.
- (201) Shearing, P. R.; Howard, L. E.; Jørgensen, P. S.; Brandon, N. P.; Harris, S. J. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 374–377.

- (202) Schroder, K. W.; Celio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19737–19747.
- (203) Arreaga-Salas, D. E.; Sra, A. K.; Roodenko, K.; Chabal, Y. J.; Hinkle, C. L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9072–9077.
- (204) Karki, K.; Epstein, E.; Cho, J.-H.; Jia, Z.; Li, T.; Picraux, S. T.; Wang, C.; Cumings, J. *Nano Lett* **2012**, *12*, 1392–1397.
- (205) Chen, Q.; Sieradzki, K. *Nat. Mater.* **2013**, advance online publication.
- (206) Shen, T. d.; Koch, C. c.; McCormick, T. l.; Nemanich, R. j.; Huang, J. y.; Huang, J. g. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 139–148.
- (207) Guo, B.; Shu, J.; Wang, Z.; Yang, H.; Shi, L.; Liu, Y.; Chen, L. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1876–1878.
- (208) Peng, B.; Cheng, F.; Tao, Z.; Chen, J. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034701.
- (209) Hatchard, T. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838.
- (210) Wang, F.; Wu, L.; Key, B.; Yang, X.-Q.; Grey, C. P.; Zhu, Y.; Graetz, J. *Adv. Energy Mater.* **2013**, n/a–n/a.
- (211) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Ryu, I.; Wu, H.; Nix, W. D.; Choi, J. W.; Cui, Y. *Nano Lett* **2011**, *11*, 4018–4025.
- (212) Gauthier, M.; Mazouzi, D.; Reyter, D.; Lestriez, B.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2145–2155.
- (213) Maccario, M.; Croguennec, L.; Wattiaux, A.; Suard, E.; Le Cras, F.; Delmas, C. *Solid State Ion.* **2008**, *179*, 2020–2026.
- (214) Tang, P.; Holzwarth, N. A. W. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 165107.
- (215) Moreau, P.; Mauchamp, V.; Pailloux, F.; Boucher, F. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 123111–123111–3.
- (216) Kinyanjui, M. K.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Moreau, P.; Boucher, F.; Kaiser, U. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 275501.
- (217) Sigle, W.; Amin, R.; Weichert, K.; Aken, P. A. van; Maier, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A151–A154.
- (218) Lin, M. F.; Shung, K. W.-K. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17744–17747.
- (219) Ramana, C. V.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M.; Zaghbi, K. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 555–564.
- (220) Miao, S.; Kocher, M.; Rez, P.; Fultz, B.; Yazami, R.; Ahn, C. C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4242–4247.
- (221) Chueh, W. C.; El Gabaly, F.; Sugar, J. D.; Bartelt, N. C.; McDaniel, A. H.; Fenton, K. R.; Zavadil, K. R.; Tyliszczak, T.; Lai, W.; McCarty, K. F. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 866–872.
- (222) Aurbach, D.; Zinigrad, E.; Cohen, Y.; Teller, H. *Solid State Ion.* **2002**, *148*, 405–416.
- (223) Castro, L.; Dedryvère, R.; Ledeuil, J.-B.; Bréger, J.; Tessier, C.; Gonbeau, D. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A357–A363.
- (224) Valøen, L. O.; Reimers, J. N. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A882–A891.
- (225) <http://hyperspy.org/>.
- (226) Stephens, A. P. Thèse de l'université de Cambridge, 1980.
- (227) Williams, D. B.; Edington, J. W. *J. Microsc.* **1976**, *108*, 113–145.
- (228) Chan, H. M.; Williams, D. B. *Philos. Mag. Part B* **1985**, *52*, 1019–1032.
- (229) Williams, D. B.; Edington, J. W. *Philos. Mag.* **1976**, *34*, 235–242.

Annexe

1. Développement d'une méthode pour la cartographie de phases en STEM/EELS pour les alliages Li_xSi .

Dans cette partie nous présentons les différentes étapes pour réaliser une cartographie de phase à partir d'un data cube de données enregistrées en mode STEM/EELS.

1) Traitement du data cube de données

- Réalignement des spectres sur le Zero loss.

Lors de l'acquisition du data cube de données, il existe souvent un décalage en énergie des spectres qui peut être dû soit à une dérive en énergie soit à une aberration de « descan » qui shift le ZL en fonction de la position de la sonde. Si la zone du ZL fait partie du spectre acquis, il est alors simple de les réaligner entre eux en utilisant la fonction du logiciel Digital Micrograph® « Align SI by Peak ». Notons qu'il est possible de faire la même opération avec Hyperspy²²⁵ avec la fonction « align_1D[x,y] » où x et y définissent les bornes en énergie pour réaliser la cross-corrélation du pic du Zero Loss.

- Analyse en composantes principales (PCA : Principal Component Analysis)

L'analyse en composantes principales, que nous appellerons PCA dans ce manuscrit, est une méthode d'analyse des données par de la statistique multivariée. La méthode consiste à décrire des variables liées entre elles en nouvelles variables décorrélatées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales", ou axes principaux. Après décomposition en composantes principales, on peut sélectionner celles qui ont des poids importants et reconstruire le signal sur une nouvelle base. Ceci permet de réduire le nombre de variables et donc de rendre l'information moins redondante et éliminer les composantes relatives au bruit du signal EELS. Le nombre de composantes principales conservées sont généralement prises entre 20 et 30. La Figure A-0-1 illustre la réduction du bruit sur le pic du plasmon extrait d'une acquisition d'un data cube.

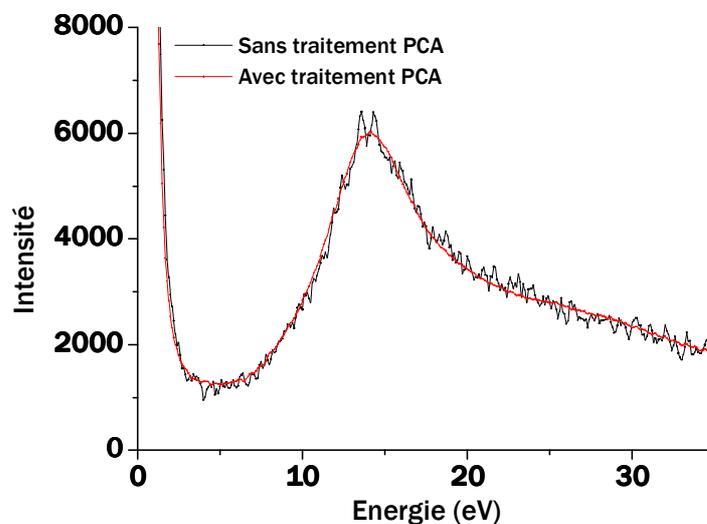


Figure A-0-1 : Plasmons extraits d'un data cube en mode STEM EELS d'une particule lithiée de silicium. En noir, le spectre brut après réalignement du Zero Loss et en rouge après un traitement PCA supplémentaire en sélectionnant les 20 premières composantes principales.

- Déconvolution des pertes multiples.

Pour des raisons pratiques (data cube de données parfois >22500 spectres), nous avons préféré utiliser l'approche classiquement utilisé dans DigitalMicrograph pour déconvoluer les pertes multiples sur les régions de pertes faibles. Cependant, l'utilisation de la fonction « Removal Plural Scattering » en utilisant la déconvolution de Fourier-Log dans DigitalMicrograph introduit un peu de bruit sur le signal, contrairement à l'approche de Stephens,²²⁶ notamment utilisé dans la thèse de Julien Danet.¹⁹⁸ La Figure A-0-2 montre un exemple de déconvolution et l'élimination des diffusions multiples.

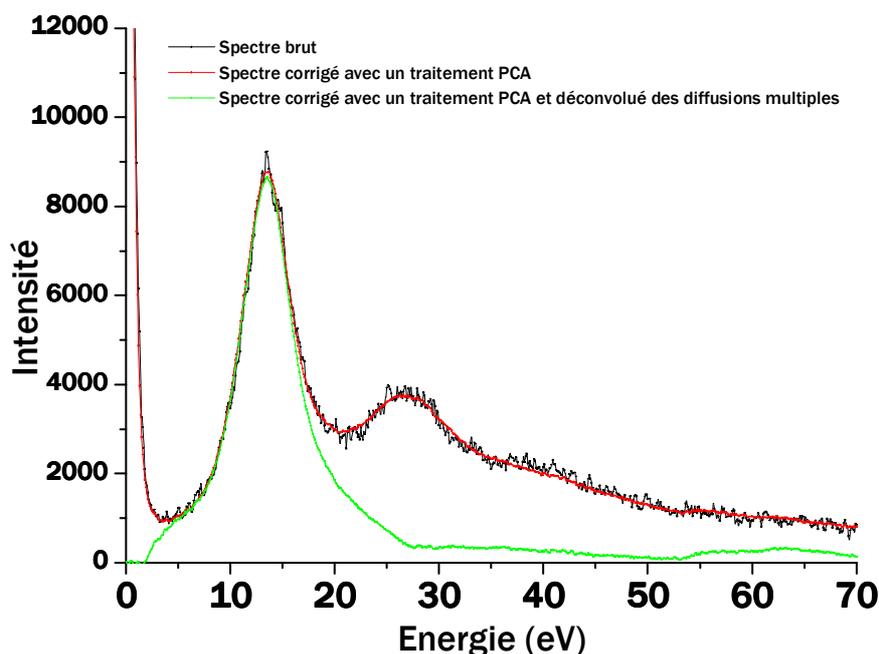


Figure A-0-2 : Résultat du traitement PCA et de la déconvolution des diffusions multiples d'un spectre de pertes faibles extrait d'un data cube.

2) Résultats des différents traitements de cartographies de phase

La position du plasmon est directement liée à la densité électronique du matériau étudié d'après la relation :

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

où m et e sont la masse et la charge d'un électron n est la densité électronique par unité de volume du matériau et ϵ_0 la permittivité du vide. Toute modification de la composition d'un alliage entraîne un changement de la densité électronique et ainsi de la position du plasmon. Les études quantitatives menées sur les plasmons dans la littérature ont principalement abordé les alliages à base d'aluminium, de cuivre et de magnésium.^{227,228,229} Les observations sur plusieurs alliages ont mis en évidence une évolution linéaire de la position du plasmon en fonction de la composition. Cependant cette linéarité n'est effective que pour un domaine de composition, par exemple entre 0 et 0,25 pour l'alliage $AlLi_x$.²²⁸ Danet et al. ont établi une base de données pour quantifier la composition de l'alliage Li_xSi en fonction de la position du plasmon. Ainsi pour chaque spectre du data cube correspondant à une position (X,Y) donnée, la détermination de la position du plasmon permet de déduire la composition locale. De pixel en pixel, il est alors possible de cartographier la zone (X,Y) et de localiser la présence de l'alliage Li_xSi et de déterminer la valeur de la composition x en chaque point. Plusieurs méthodes ont été testées pour obtenir une cartographie de phase Li_xSi .

a) Détermination des phases par positionnement de fenêtres énergétiques.

C'est une méthode basique utilisée couramment en mode EFTEM qui consiste à sélectionner uniquement les électrons appartenant à une fenêtre d'énergie donnée. Ainsi, en sélectionnant une fenêtre en énergie localisée sur la position du plasmon et en reformant une image avec uniquement ces électrons, les pixels les plus intenses sur la cartographie résultante correspondront à la phase du pic sélectionné. La Figure A-0-3 montre un exemple de cartographie en sélectionnant 3 positions en énergie différentes. Chaque pic sélectionné est considéré comme une composante : centrée sur l'énergie plasmon du Si (16,5 eV), phase Li_xSi (13,8 eV) et carbone (20eV). Le choix de la largeur de la fenêtre est important car il faut limiter la superposition de signaux ; nous utilisons ici une fenêtre de 1eV. En effet, cette méthode introduit une superposition de plusieurs pics : en sélectionnant par exemple le signal du pic rouge, correspondant à la phase du silicium, une partie du signal de l'alliage Li_xSi et du carbone est également sélectionnée limitant ainsi la méthode (Figure A-0-3).

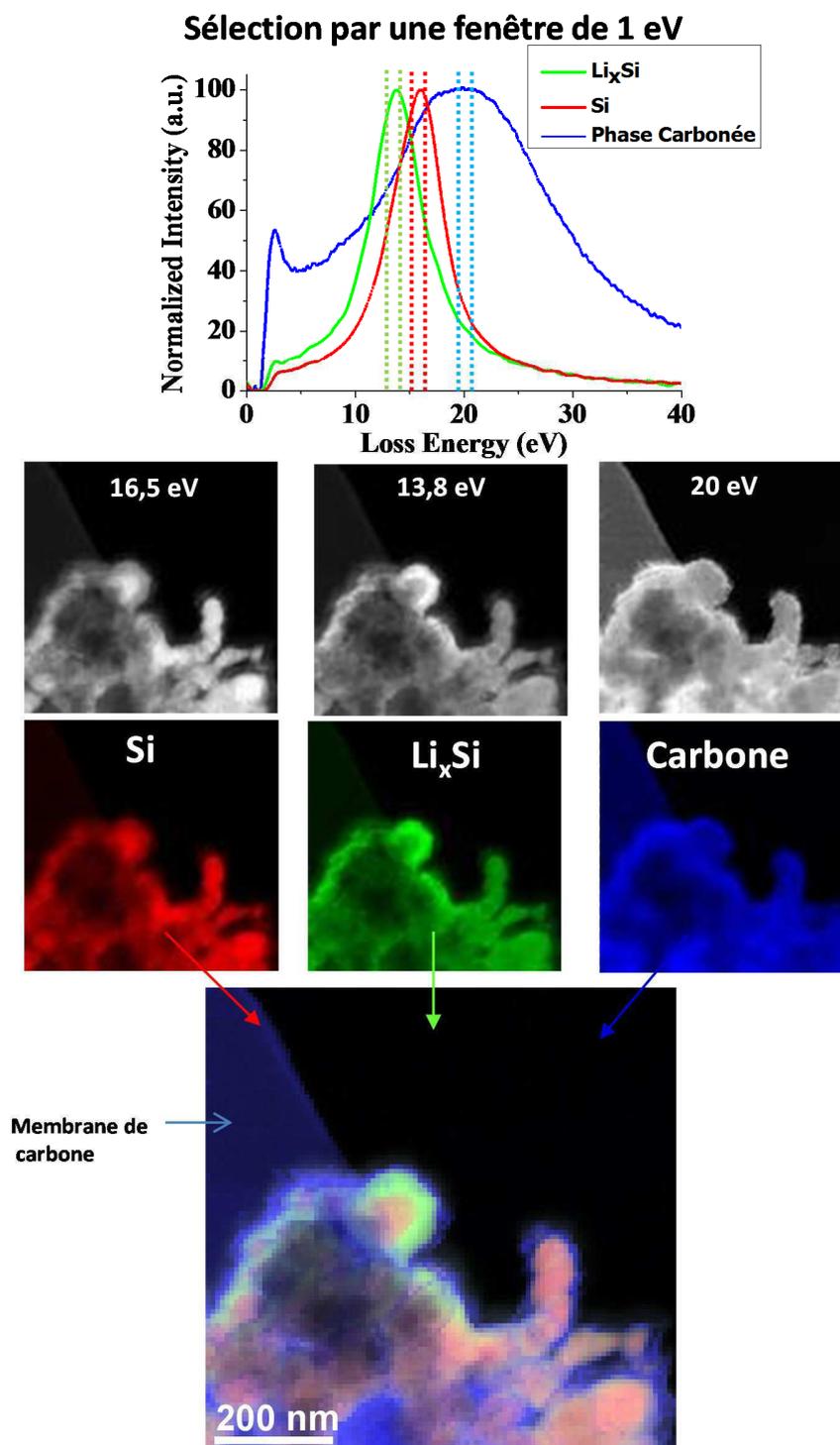


Figure A-0-3 : Cartographie de phase par la méthode de la sélection en fenêtre énergétique sur les pics des plasmons des phases. Superposition RGB des trois composantes pour évaluer la distribution spatiale de chacune d'elles.

b) MLLS Fitting : multiple linear least-squares Fitting

La fonction MLLS fitting dans DigitalMicrograph® est une méthode un peu plus avancée que la précédente et permet de décrire le signal en chaque pixel du data cube à l'aide de spectres de référence (extraits de la cartographie ou d'une autre acquisition référence témoin). Chaque spectre expérimental est décomposé selon une combinaison linéaire des spectres références avec un poids associé pour chacun. La solution est optimisée afin de minimiser l'écart quadratique (χ^2) entre le spectre expérimental et le modèle (méthode des moindres carrés) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2$$

i correspond au domaine énergétique sélectionné. Il a été choisi entre 5 eV et 35 eV afin d'avoir les trois composantes sur la fenêtre de fit : silicium, alliage Li_xSi et carbone. y_i et $f(x_i)$ sont les spectres expérimentaux et le spectre résultant de la combinaison linéaire des références respectivement. Chaque référence est alors associée à une phase et une composante de la cartographie. Dans notre cas les spectres de référence sont extraits des données expérimentales localisés sur des zones bien précises : Si au cœur des particules, Li_xSi sur la coquille de la particule lithiée et C sur la membrane. La Figure A-0-4 le résultat de la cartographie issue des 3 composantes Li_xSi , silicium et carbone avec cette méthode.

Il apparait clairement que cette méthode permet de mieux discerner les composantes que la méthode par sélection en fenêtre énergétique. Ceci s'explique par le fait que la décomposition du spectre expérimental se fait sur une fenêtre énergétique large comprenant les trois composantes. Il en résulte des cartographies plus interprétables qui permettent de bien localiser les différentes phases.

La méthode du χ^2 permet d'évaluer la qualité du fit. Cependant, les valeurs de χ^2 sont difficilement interprétables car il s'agit d'une somme sur un domaine en énergie. Une comparaison des spectres issus du MLLS fit et les spectres expérimentaux permet de juger de la qualité du fit. La Figure A-0-5 montre la comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres résultants du modèle (de la combinaison linéaire des références). Nous pouvons voir que la position du plasmon est satisfaisante sur les pixels (en contraste blanc) où le fit est « le moins bon ».

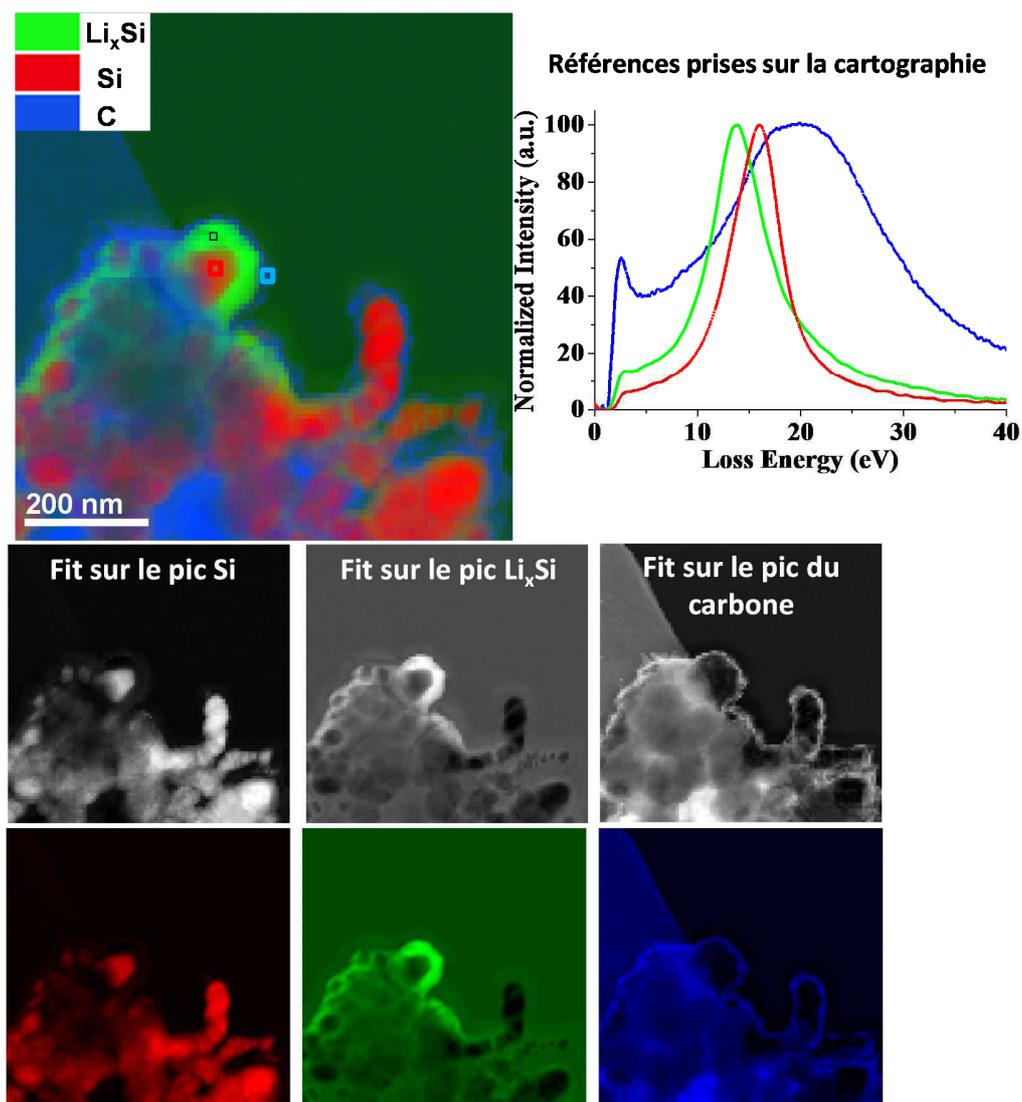


Figure A-0-4 : Cartographies de phase par la méthode du MLLS fitting de DigitalMicrograph® en sélectionnant trois références sur la cartographie présentées sur le spectre EELS.

Cette méthode se relève être très efficace pour cartographier des composantes (phases) connues. Cependant il apparaît difficile de l'utiliser pour cartographier des gradients de composition à moins qu'il existe une relation linéaire entre les composantes et les alliages ou gradient de phase. Ce point est discuté dans le manuscrit.

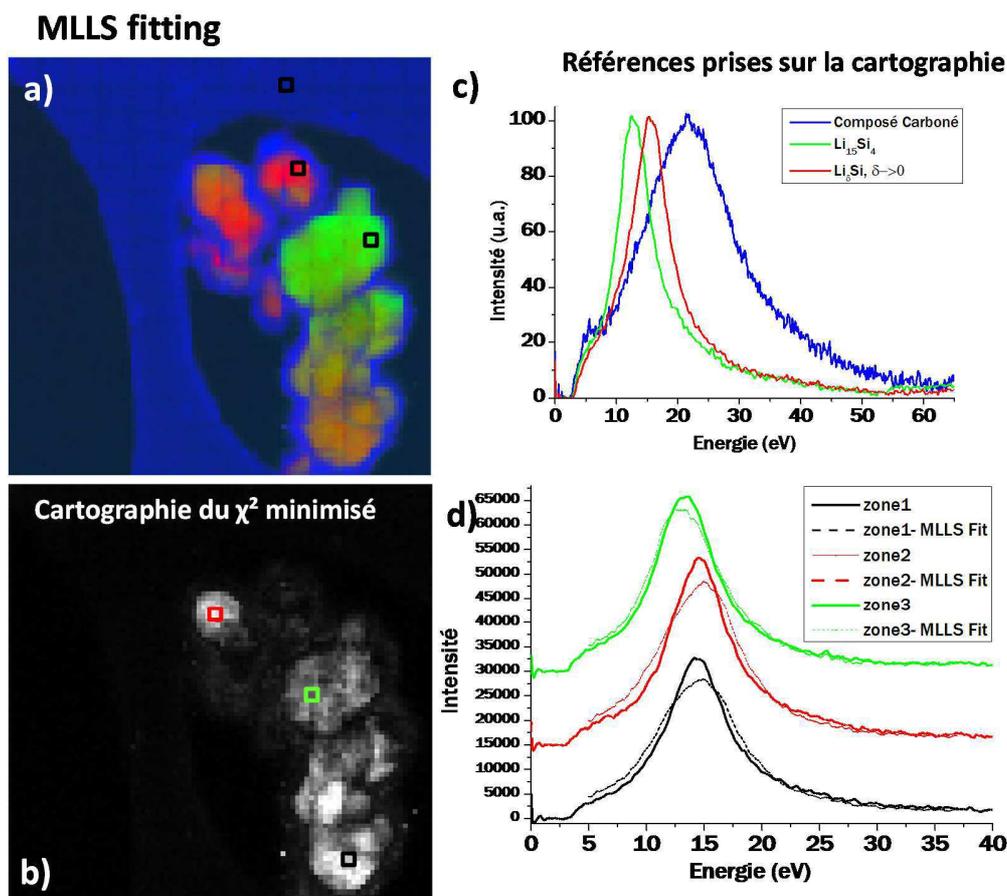


Figure A-0-5 : Cartographie de phases par MLLS fitting, les carrés noirs correspondent aux zones où les spectres de référence ont été extraits (figure c). b) Cartographie du χ^2 . Les pixels avec un contraste en blanc correspondent aux zones où le fit est le moins performant sur l'ensemble du domaine d'énergie concerné (ici 5-35 eV). d) Quelques spectres comparent le MLLS fitting (en pointillé) et le spectre acquis (en trait plein) extraits des zones correspondantes aux carrés de couleur en c). Sur les pixels où le fit est le moins bon, le MLLS fitting trouve tout de même une position satisfaisante (spectres rouge et noir en d).

c) Position du maximum d'énergie

Cette méthode est particulièrement adaptée dans le cas d'une variation de composition (variation de la position des plasmons) sur l'ensemble de la cartographie. Elle consiste à déterminer en chaque pixel, la position du maximum d'intensité du pic du plasmon. Cette analyse n'est pas toujours évidente sur les spectres bruts, et le traitement PCA permet une meilleure détermination de la position du maximum. La Figure A-0-6 montre l'apport dans notre protocole du traitement PCA qui permet d'obtenir une cartographie moins bruitée. La position maximale est déterminée en chaque pixel par la fonction « Maximum Intensity Dispersion Map » sur DigitalMicrograph.

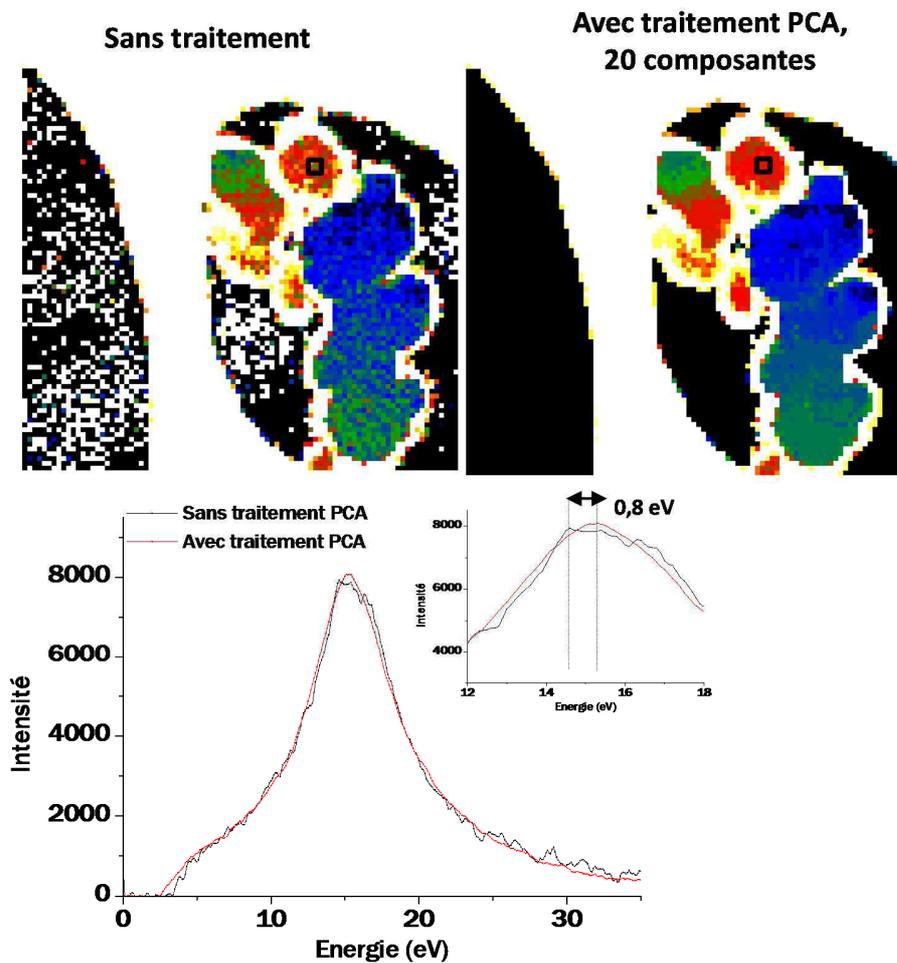


Figure A-0-6 : Cartographie de phase par la méthode de la position maximale du pic du plasmon en énergie. Les deux cartographies montrent l'intérêt du traitement PCA sur l'évaluation de la position maximale du signal. Le dégradé des couleurs entre le bleu et le rouge, correspond aux énergies variant entre 12,5 et 17,5 eV : valeurs du à l'alliage Li_xSi et au silicium (valeur des pics du plasmon).

d) Model de Drude

La méthode du modèle de Drude plus robuste, permet de fitter le plasmon et d'en extraire sa position suivant l'équation :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = k \cdot \frac{\Delta E_p \cdot E_p^2 \cdot E}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \cdot \Delta E_p)^2}$$

où E_p position en énergie du plasmon, ΔE_p la largeur à mi-hauteur, k un facteur de proportionnalité et ε la fonction diélectrique du matériau. Le résultat du fit donnera donc la position du plasmon E_p . Afin de

prendre en compte aussi le signal du carbone, deux gaussiennes ont été ajoutées au modèle Cette méthode a été développée sur le logiciel Hyperspy avec l'aide de Julien Danet.

e) Comparaison des modèles

La Figure A-0-7 compare les différentes méthodes pour réaliser des cartographies de phases.

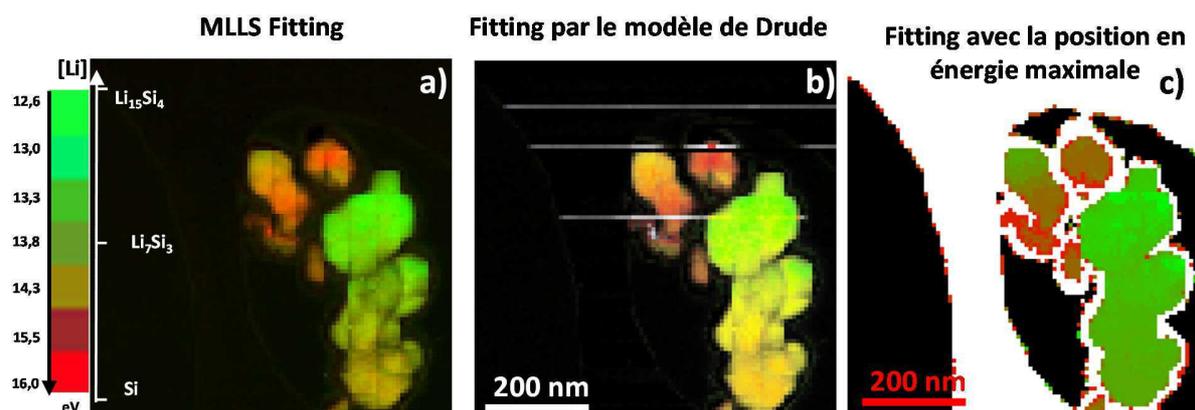


Figure A-0-7 : Comparaison des différentes méthodes utilisées pour réaliser des cartographies de phases

Le contraste des couleurs a été choisi entre 12,6 eV (vert) et 16 eV (rouge) afin de n'avoir que les composantes correspondant au Li_xSi et au silicium sur les cartographies. Les cartographies de la position en énergie maximale et par le modèle de Drude sont rigoureusement justes d'un point de vue physique. Cependant la méthode du MLLS fitting n'est pas forcément physiquement exacte car si nous prenons un alliage Li_xSi positionné à 13,8 eV (références prises pour le fit à 16 eV et à 12,6 eV), le modèle va donc fitter ce pic par la combinaison linéaire d'un pic à 16 eV et à 12,6 eV. Mais, il existe une relation linéaire entre la position du pic du plasmon et la composition de l'alliage Li_xSi comme nous le verrons dans le chapitre 3 donc mathématiquement le code couleur de la cartographie de phase par MLLS fitting est donc correct. Grâce à cette relation linéaire nous pouvons voir que les cartographies relèvent la même composition d'alliages que pour les deux autres méthodes.

La Figure A-0-8 compare différents spectres extraits des cartographies réalisées par la méthode MLLS fitting et par le modèle de Drude avec les spectres issus de l'acquisition du data cube. Nous pouvons voir que les spectres fittés sont en bon accord avec les spectres acquis confirmant les méthodes. Nous nous sommes penchés sur les interfaces pour valider la robustesse des modèles en analysant par exemple la zone 3 sur Figure A-0-8. Celle-ci correspond à l'interface SEI, alliage Li_xSi . Les spectres fittés avec les modèles sont un peu moins en accord avec le spectre acquis mais il n'y a pas d'incohérence notable. Il faut juste être conscient que ces zones sont difficilement interprétables avec ces méthodes, c'est pourquoi nous n'en avons pas discuté dans ce manuscrit.

En conclusion, le MLLS fitting est une méthode simple à mettre en place grâce à la fonction rapide de DigitalMicrograph. Nous avons privilégié cette méthode pour réaliser nos cartographies de phases tout en connaissant ces limites notamment sur les interfaces.

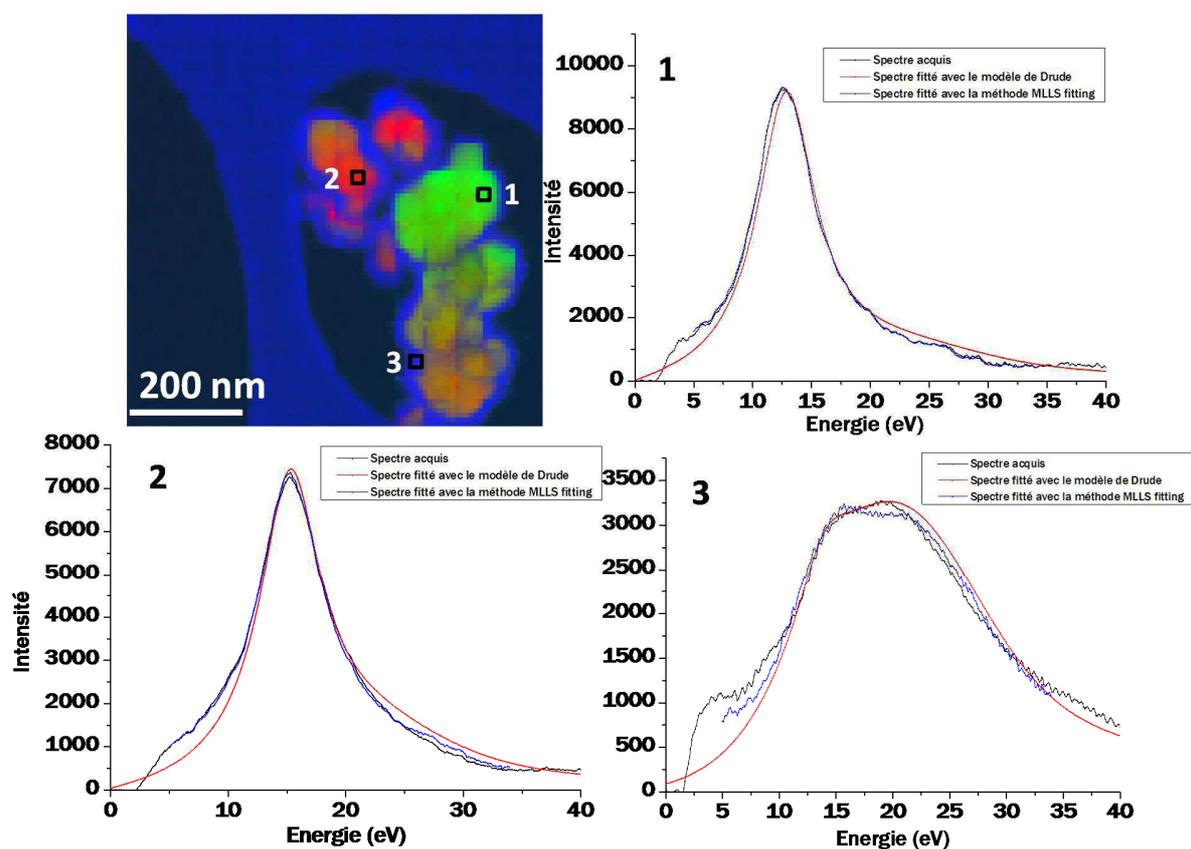


Figure A-0-8 : Cartographie de phase et spectres extraits des différentes zones indiquées par des carrés pour les différentes méthodes utilisées.

2. Dégradation de Li_2O sous le faisceau d'électrons

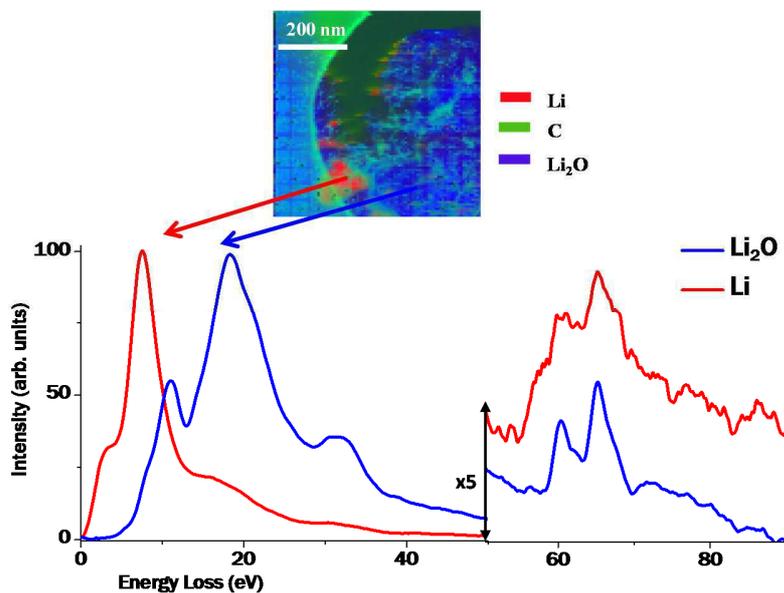


Figure A-0-9 : Dégradation de Li_2O (nanoparticules de 50 nm agglomérées) sous le faisceau d'électrons à 200 kV formant du lithium métallique.

Etude multi-échelle des mécanismes de (dé)lithiation et de dégradation d'électrodes à base de LiFePO₄ et de Silicium pour accumulateurs Li-ion

Ces travaux ont permis d'approfondir les mécanismes de (dé)lithiation et de vieillissement dans des électrodes à base de silicium et de LiFePO₄ pour accumulateurs Li-ion à partir d'observations multi-échelles. Des cartographies de phases, autant à l'échelle de la particule qu'à l'échelle de l'électrode, ont été menées par microscopie électronique mettant en évidence de fortes hétérogénéités.

Pour le silicium, la mise en place de cartographie unique par STEM/EELS, s'appuyant sur une base de données des pertes faibles d'alliages sensibles à l'air et au faisceau d'électrons, a permis de comprendre les mécanismes de lithiation à l'échelle du nanomètre. L'étude de la première lithiation a montré des différences de mécanismes de réaction avec le lithium suivant deux facteurs : la taille des particules et les défauts au sein de celles-ci. Il a été observé une composition d'alliage Li_xSi plus faible pour les nanoparticules que pour les microparticules. Les défauts dus notamment au broyage constituent des sites préférentiels de lithiation. En vieillissement, les nanoparticules subissent de profonds changements structuraux et morphologiques, passant d'un état sphérique cristallin (50 nm) à un réseau de fils amorphe (5-10 nm d'épaisseur) contenu dans une matrice de SEI.

Pour le LiFePO₄, il a été clairement montré, par la combinaison de plusieurs techniques de microscopies électroniques (diffraction des électrons en précession, EFSD : Electron Forward Scattering Diffraction, EFTEM), que les particules de taille nanométrique (100-200 nm) étaient soit entièrement lithiées soit entièrement délithiées à l'équilibre thermodynamique. De fortes hétérogénéités ont été observées dans les électrodes fines comme dans les électrodes épaisses. A l'échelle des particules, l'analyse statistique de plus de 64000 particules a montré que les plus petites particules se délithient en premier. A l'échelle de l'agglomérat, les cartographies de phases ont révélé un mécanisme « cœur-coquille » : la réaction débute de la surface vers le centre des agglomérats. A l'échelle de l'électrode, le front de propagation de phase se déplace suivant des chemins préférentiels de plus grandes porosités de la surface de l'électrode vers le collecteur de courant. La conductivité ionique au sein de nos électrodes est le facteur limitant.

Mots clefs : Accumulateurs Li-ion, LiFePO₄, Silicium, Hétérogénéités, Microscopie, Cartographies de phase, Analyse Multi-échelle, Li_xSi, Défauts cristallins, Effet de taille, Conductivité ionique vs. conductivité électronique.

Multi-scale study of (de)lithiation and degradation mechanisms of LiFePO₄ and Silicon-based electrodes for Li-ion batteries

This work aimed at better understanding the (de)lithiation and aging mechanisms in LiFePO₄ and silicon-based electrodes for Li-ion batteries from multiscale investigations. Phase mapping was performed by electron microscopy at the particle scale and at the electrode scale. This highlights some strong heterogeneities.

The silicon study has shown some different lithium reaction mechanisms following two effects: particle size and crystalline defects. A smaller lithium amount in Li_xSi alloy was highlighted for the nanoparticles rather than for the microparticles. The defects mainly due to milling are preferential sites for the lithiation. In aging, the nanoparticles have undergone structural and morphological changes. The pristine crystalline spherical shape (50 nm) was transformed into an amorphous wire network (5-10 nm of thickness) contained in a SEI matrix.

Thanks to a combination of electron microscopy techniques (precession electron diffraction, Electron Forward Scattering Diffraction, EFTEM), it was clearly shown that the LiFePO₄ particles (100-200 nm) are either fully lithiated or fully delithiated at the thermodynamic equilibrium. Strong heterogeneities were observed in the thin and thick electrodes. At the nanoscale, the statistical analysis of 64000 particles unambiguously shows that the small particles delithiate in first. At the mesoscale, the phase maps reveal a core-shell mechanism at the scale of the agglomerates, from the surface to the center of these agglomerates. At the electrode scale, the phase front would move following preferential paths into the higher porosity from the surface in contact with electrolyte toward the current collector. The electrode ionic conductivity is the limiting parameter.

Key words : Li-ion Batteries, LiFePO₄, Silicon, Heterogeneities, Microscopy, Phase mapping, Multi-scale Analysis, Li_xSi alloy, crystalline defects, size effect, Ionic Conductivity vs. Electronic Conductivity.