



HAL
open science

Etude de l'insertion du lithium dans des électrodes à base de silicium. Apports de l'analyse de surface (XPS, AES, ToF-SIMS)

Arnaud Bordes

► To cite this version:

Arnaud Bordes. Etude de l'insertion du lithium dans des électrodes à base de silicium. Apports de l'analyse de surface (XPS, AES, ToF-SIMS). Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066530 . tel-01528384

HAL Id: tel-01528384

<https://theses.hal.science/tel-01528384>

Submitted on 29 May 2017

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre

Institut de Recherche de Chimie Paris / Groupe de Physico-Chimie des Surfaces

CEA-LITEN / Laboratoire de Recherches en Nano-sécurité et Nano-caractérisation

Etude de l'insertion du lithium dans des électrodes à base de silicium.

Apports de l'analyse de surface (XPS, Auger, ToF-SIMS)

Par Arnaud BORDES

Thèse de doctorat de Chimie physique / Electrochimie

Dirigée par Philippe MARCUS

Co-encadrée par Eric DE VITO et Cédric HAON

Pour être présentée et soutenue publiquement le 17 novembre 2016

Devant un jury composé de :

Philippe Marcus, Directeur de recherche CNRS, Chimie ParisTech, directeur de thèse

Laure Monconduit, Directeur de recherche CNRS, Université Montpellier II, rapporteur

Hervé Martinez, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, rapporteur

Didier Devilliers, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris, examinateur

Didier Leonard, Professeur, Université Claude Bernard, Lyon, examinateur

Fannie Alloin, Professeur, Université Grenoble Alpes, examinateur

Christian Jordy, Ingénieur Chercheur, SAFT, Bordeaux, invité

Eric De Vito, Ingénieur Chercheur, CEA-LITEN, Grenoble, co-encadrant

Cédric Haon, Ingénieur Chercheur, CEA-LITEN, Grenoble, co-encadrant

*“Comment voulez-vous gouverner un pays
où il existe 258 variétés de fromage ?”
Président Charles De Gaulle*

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de travail durant lesquelles la bonne humeur et la sympathie de mes collègues et de mes encadrants m'ont beaucoup apporté. Remercier tout le monde comme il se doit est une tâche difficile, que j'essayerai d'accomplir de la manière la plus concise possible.

Tout d'abord j'aimerais remercier tous les membres de mon jury de thèse pour avoir lu ce manuscrit et jugé le travail qui y est présenté : Mme Laure Monconduit, M. Hervé Martinez, M. Didier Devilliers, M. Didier Léonard, M.Christian Jordy et Mme Fannie Alloin. J'ai apprécié leur présence le jour de ma soutenance et les discussions qui s'ensuivirent ainsi que les minutieuses corrections apportées au manuscrit.

Je me dois également de remercier le CEA-LITEN et particulièrement le laboratoire de recherche en nano-caractérisation et nano-sécurité, qui a financé ma thèse. Les instruments de caractérisation mis à disposition par la plateforme de nano-caractérisation, ont largement contribué à la réussite de ces travaux. Je suis également reconnaissant envers le département de l'électricité de l'hydrogène pour les transports et Sébastien Patoux qui m'a donné un libre accès à ses laboratoires ainsi qu'à Chimie ParisTech pour son encadrement.

Au tour maintenant de mes encadrants aux côtés desquels j'ai beaucoup appris durant ces trois années. Tout d'abord je remercie sincèrement Philippe Marcus d'avoir accepté de diriger cette thèse. Son expérience a permis de me guider rapidement dans les bonnes directions et, malgré la distance nous séparant, il a toujours su se rendre disponible lorsque cela était nécessaire. Mais au quotidien c'était le duo de choc, constitué d'Eric De Vito et de Cédric Haon, qui a fait de ces trois années un réel plaisir. Hormis les longues heures de travail, j'ai particulièrement apprécié les courtes minutes passées en salle café, les foots salle et tous les autres moments amicaux passés hors du travail. La seule déception concerne Eric, avec Cédric on attend encore la journée ski en Chartreuse, mais il n'est jamais trop tard !

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail. Merci d'abord à Adrien Boulineau, Romain Soulas, Denis Venet, Laure Guetaz, Alexandre Montani, Anass Benayad et Jean-Paul Barnes pour m'avoir apporté leur aide et partagé leurs connaissances de la caractérisation. J'ai également beaucoup apprécié les discussions que j'ai

pu avoir avec Antoine Seyeux et Jolanta Swiatowska lors de mes réunions de suivi de thèse. Je suis reconnaissant envers Christophe Sécouard et Umicore de m'avoir permis de travailler sur leurs matériaux (respectivement couche mince et composite) et à Nicolas Mariage et Sylvie Génies pour le soutien qu'ils m'ont apporté sur la partie composite. Je remercie Pascale Bayle, Maxime Boniface, Nicolas Dupré, Sandrine Lyonnard, Philippe Moreau et Lucile Quazuguelle pour leur investissement et la pugnacité dont ils ont fait preuve dans le projet européen BACCARA. Un grand merci aussi à Julien Sourice et Nathalie Herlin de l'IRAMIS pour m'avoir intégré dans leur projet de synthèse de Si@C. Mention spéciale à Julien qui m'a appris la 4^{ème} loi de la thermodynamique : « AEM NO → AMI YES ». Je suis sûr qu'on aura l'occasion de se recroiser ! Enfin merci et bravo à Renaud Godefroy pour les belles illustrations.

Au tour de mes collègues, partagés entre deux labos : la carac et les batteries. L'ambiance est assez différente entre les deux labos, mais j'ai pris autant de plaisir à travailler dans l'un que dans l'autre, alors un grand merci pour l'ambiance et merci de m'avoir intégré malgré ma présence intermittente parfois rapportée à l'équation (1) :

$$\text{RNO}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 51C \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle C2 \rangle. \quad \text{Equation (1)}$$

Comme vous pouvez vous douter, après la rédaction d'un manuscrit et à quelques heures de décoller pour des vacances, ces phrases paraissent bien longues à écrire et de toute façon trop courtes pour exprimer mes sentiments et les bonnes choses que je pense de vous. Je me contenterai donc d'un mot ... lorsque celui-ci me vient !

Coté batterie, merci à : Adriana, Alice : ça glisse, Anaïg, Aurélien : viens on va faire une enduction et merci pour le vélo, Carole, Claude, David, Ewelina : cheese cake factory, Greg, Guillaume : principe ou but ?, Jean-Francois, Jean-Fred, Kim : bacalhao, Lauréline : méchante ☺, Lise, Marlène, Pierre-Etienne : Denfer, Thibault : capsule à bières, Virginie : co-bureau, Xavier : t'as pas dit bonjour.

Coté carac merci à : Alan, Armande : parkour, Brice : hummm, Charlotte : bonne humeur, Julien : tekken 4, Dario : Just Beer ?, David : prison, Denis : j'attends ma public Viledon, Djawahar : youyouyouyou, Eric : Belge Allemand (= snikers frits), Eugenie, Gaël : je peux pas ya cirque, GuiGui : Agnèle, Hokwon : manger, Lukash, Luluzinho : c'est quand la soirée brésilienne ?, Marc, Munique : propriétaire, Olivier, Pablo, Paul : PSG, Seif : avec les bon vœux de la brasserie Dupont, Sylvain : sale, Tanguy : maitre, Tony : Pokémon, Vicuña :

Jorge, Vincent : ouest, Vincent : Vald, Viki : GIMP, Wael : Papa, Yann : joli pantalon en coton, Youssef : Yatch.

Je n'oublierai pas de remercier mes amis les plus proches, qui pour certains me supportent depuis plus d'une quinzaine d'années. Eux n'auront même pas droit à des mots, pour des raisons évidentes qu'ils comprendront : Mouff, Doup, Kevin, Bigou, Boudi, Broute, Ouille et Romain du côté de la mère patrie. Pierre, Thomas, l'autre Thomas, Marie, Pedro, Anna, Lucille, Salma, Mohamed et Benj du côté grenoblois ou presque...

Katia, elle, aura droit à une phrase pour les heures qu'elle aura passé à relire mes articles !

Alexandre, lui aussi, aura droit à une phrase, pour le remercier de sa contribution à mon financement.

Je pense également à tous mes proches, mes parrain et marraine, les autres amis et à Michel sans qui je serais filou à coup sûr !

Je remercie évidemment, toute ma famille, qui me soutient inconditionnellement depuis toujours, en particulier ma mère ainsi que mon père qui a notamment eu le courage de relire ce manuscrit, ma sœur et la mamie.

Enfin, à celle qui m'a fait me lever chaque matin durant ces trois années et qui me rend heureux au quotidien, merci Camila.

Table des matières

Remerciements	2
Table des matières.....	5
Liste des abréviations	8
Introduction générale	10
Chapitre I : Bibliographie	13
I- Le silicium : une alternative au graphite comme anode pour les batteries lithium-ion.....	14
1- Les voies d'amélioration des batteries lithium-ion	14
2- Les électrodes à base de silicium	17
II- Mécanismes de lithiation du silicium.....	19
1- Le silicium : un matériau d'alliage.....	19
2- Cyclage électrochimique du Si.....	20
3- Compréhension de la première lithiation : le modèle cœur coquille.....	22
4- La phase $Li_{15}Si_4$	26
5- Délithiation suivante et poursuite du cyclage	27
III- Mécanismes de défaillance du silicium et solutions envisagées.....	29
1- Changement de volume.....	29
2- Défaillances mécaniques.....	31
3- Instabilité de la SEI	35
4- Les architectures innovantes	40
IV- Utilisation de la spectroscopie ToF-SIMS pour la caractérisation de batteries au Lithium.....	42
1- Spectrométrie et profilométrie ToF-SIMS	43
2- Imagerie ToF-SIMS	46
Conclusion.....	49
Chapitre II : Enjeux de la caractérisation croisée d'anodes en silicium	51
I- Techniques de caractérisation.....	52
1- Spectroscopies électroniques (XPS et AES)	52
2- MEB	54
3- MET	55
4- ToF-SIMS.....	56
5- DRX	58
II- Intérêt et mise en place d'un couplage	58
1- Intérêt	58

2-	Mise en place du couplage	59
III-	Complexité de la caractérisation de matériaux de batteries	63
1-	Oxydation <i>in situ</i>	63
2-	Modifications induites par un faisceau électronique (MEB, MET, AES)	66
3-	Modifications induites par des faisceaux ioniques.....	68
4-	Modifications induites par une source de rayons X	75
	Conclusion.....	76
Chapitre III : Etude d'une couche mince de silicium		77
I-	Système étudié	78
1-	Méthode de dépôt	78
2-	Montage en demi-pile.....	79
3-	Cyclage électrochimique	80
II-	Etude des mécanismes de lithiation par profilométrie ToF-SIMS et XPS.....	82
1-	Conditions expérimentales	82
2-	Répartition du lithium dans l'épaisseur de la couche mince	83
3-	Quantification de la phase Li_xSi	88
III-	Interprétation des résultats	93
1-	Proposition d'un modèle	93
2-	Vérification du modèle.....	96
3-	Lithiation complète	99
	Conclusion.....	100
Chapitre IV : Au-delà du modèle de la couche mince : Etude des mécanismes de lithiation et de vieillissement d'électrodes composites à base de particules de silicium micrométriques		101
I-	Système étudié	102
1-	Matériaux actifs.....	102
2-	Formulation des électrodes et cyclage	103
II-	Etude de la première lithiation	105
1-	Coupe FIB	105
2-	Evolution de la structure des particules de silicium au cours de la première lithiation	107
3-	Limite du modèle cœur coquille.....	109
4-	Quantification de la phase lithiée.....	112
5-	Proposition d'un mécanisme de lithiation.....	117
6-	Homogénéité du mécanisme dans l'épaisseur de l'électrode.....	118
III-	Etude du vieillissement des électrodes en capacité limitée	119
1-	Persistance du mécanisme cœur-coquille.....	119
2-	Emprisonnement du lithium	121

Conclusion.....	123
Chapitre V : Etude d'électrodes à base de silicium nanométrique	125
I- Electrodes composites à base de silicium nanométrique	126
1- Méthodes expérimentales	126
2- Méthodologie	128
3- Premier cycle.....	129
4- Cyclage prolongé.....	132
II- Dégradation d'électrodes pré-industrielles à base de composite Si/C	136
1- Présentation du matériau et problématique	136
2- Etude du système en format Li-ion 18650	138
3- Poursuite du cyclage des même électrodes en piles bouton.....	140
Conclusion.....	149
Chapitre VI : Perspectives	151
I- Tomographie 3D : couplage ToF-SIMS et microscopie à rayons X	152
II- Couplage TEM-ToF-SIMS.....	154
III- Etude de la dynamique de la SEI par enrichissement isotopique.....	158
1- Enrichissement en ¹³ C	158
2- Enrichissement en ⁶ Li.....	159
Conclusion générale	162
Annexes	165
Références.....	175

Liste des abréviations

AES : Auger Electron Spectroscopy

AFM : Atomic Force Microscopy

ARRSF : Alloy Reference Relative Sensitivity Factor

CMC : CarboxyMethyl cellulose

DEC : DiEthyl Carbonate

DMC : DiMethyl Carbonate

DRX : Diffraction des Rayons X

EBSA : Electron BackScatter Diffraction

EC : Ethylene Carbonate

EDS/EDX : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

EsB : Energy selecting Backscattered

FEC : FluoroEthylene Carbonate

FIB : Focused Ion Beam

FWHM : Full Width at Half Maximum

GCIB : Gas Cluster Ion Beam

LCO : Lithium Cobalt Oxide

LFP : Lithium iron phosphate oxide electrode

LMIS/LMIG : Liquid Metal Ion Source/Gun

LPM : Libre Parcours Moyen

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

NMC : Lithium nickel manganese cobalt oxyde electrode

PAA : PolyAcrylic Acid

PCA : Principal Component Analysis

PVD : Physical Vapor Deposition

PVDF : PolyVinylidene Fluoride

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RSF : Relative Sensitivity Factor

SEI : Solid Electrolyte Interphase

Si@C : Particule cœur coquille silicium/carbone

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

ToF-SIMS : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

VC : Carbonate de vinylène

VGCF : Vapor Grown Carbon Fiber

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

Les valeurs de potentiels électrochimiques sont exprimées par rapport au couple Li^+/Li .

Introduction générale

Les six premiers mois de l'année 2016 ont été les pires de l'histoire en termes de réchauffement climatique. C'est ce que révèle un rapport de l'administration océanique et atmosphérique nationale américaine (NOAA), dont les conclusions sont résumées dans de nombreux journaux et médias généralistes.¹ Il fait état d'un réchauffement de près de un degré par rapport à la moyenne du 20^{ème} siècle, comme l'illustre la figure I-1. A ce réchauffement s'ajoute un nombre important d'anomalies climatiques (maxima de température, sécheresses, inondations...) recensées au mois de juin 2016.

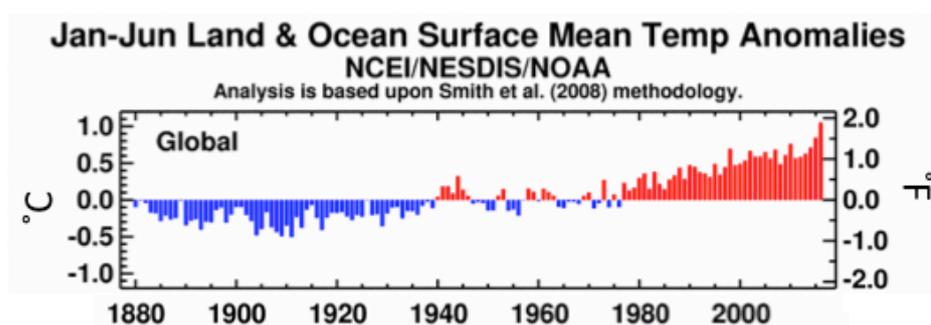


Figure I-1 : Evolution de la température moyenne de 1880 à nos jours.¹

Cette situation intervient alors que les accords de Paris sont en cours de ratification par les 195 pays ayant participé à la Cop 21 (décembre 2015). Ceux-ci fixent comme objectif de limiter l'élévation des températures à 2°C par rapport à l'ère préindustrielle, en utilisant comme levier majeur l'accélération de la réduction des gaz à effets de serre.² Cela passe par l'abandon progressif des énergies fossiles les plus polluantes (pétrole, charbon, gaz). Cependant l'augmentation de la population mondiale, ainsi que l'adoption d'un mode de vie « moderne » par une part croissante de la population de la planète, imposent de fait l'abandon des énergies fossiles au profit de nouvelles sources d'énergies plus propres.

Pour la production d'électricité, les principaux candidats à ce remplacement sont l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables (éolien, solaire, hydroélectrique, géothermie...). Tous ces modes de production ont pour point commun la nécessité de stocker une partie de l'énergie qu'ils produisent avant de l'intégrer au réseau, pour compenser l'intermittence du besoin. Plusieurs possibilités sont envisagées et devront être pleinement exploitées dans l'avenir, comme le stockage d'énergie par pompage turbinage (STEP) ou le stockage électrochimique (sous forme d'hydrogène ou par des batteries).

Dans le secteur des transports routiers, qui représente à lui seul 26 % de la production des gaz à effets de serre en France,³ pour se passer du pétrole, le développement de véhicules électriques est actuellement la piste la plus prometteuse. De plus en plus de constructeurs automobiles (Tesla, Renault, BMW, Nissan...) proposent désormais des modèles tout électriques, souvent alimentés par des batteries Li-ion. Pour que leur utilisation se répande, leur autonomie (~250 Km aujourd'hui) doit être améliorée sans que les coûts de production, déjà élevés, n'augmentent. Cela passe par une optimisation de la densité d'énergie des batteries.

Au-delà de l'aspect environnemental alarmant, l'augmentation de la capacité spécifique des batteries profiterait à d'autres domaines comme l'électronique portable. Là aussi, les batteries Li-ion dominent largement le marché grâce à leur grande densité d'énergie.

Pour augmenter les capacités de stockage des systèmes électrochimiques, plusieurs pistes peuvent être envisagées à long terme comme les technologies Li-air, LiS ou encore Li-métal. Cependant, la technologie la plus mature à ce jour reste le Li-ion, et une des solutions les plus sérieuses pour améliorer ses performances repose sur le remplacement des matériaux d'électrodes. Dans le cas de l'anode, parmi tous les candidats pour remplacer le graphite (Ge, Sn...), le silicium se distingue par une capacité massique théorique proche de 3600 mAh g^{-1} , près de 10 fois supérieure à celle du graphite. Malgré ces performances de stockage exceptionnelles, l'emploi du silicium dans les électrodes industrielles est freiné par la chute de capacité drastique qu'elles subissent au bout de quelques cycles. Cette perte est liée au gonflement de près de 300 % des particules de silicium lors de leur lithiation. Cela induit des défaillances à toutes les échelles de l'électrode : pulvérisation des particules, délamination de l'électrode et formation continue de l'interphase d'électrolyte solide (SEI). Pour limiter ces phénomènes préjudiciables au bon fonctionnement de l'électrode, de nouvelles architectures contenant du silicium sont proposées. Celles-ci sont très rarement utilisables à grande échelle à cause de leur synthèse souvent compliquée ou de leur coût trop élevé. Pour continuer à proposer des solutions efficaces et novatrices, une compréhension fine des mécanismes de lithiation est donc nécessaire.

Dans cette optique, depuis les années 2000, de nombreux groupes de recherche ont progressé dans la compréhension des mécanismes de lithiation et de dégradation de ces électrodes à base de silicium. Les travaux présentés dans ce manuscrit proposent de poursuivre l'étude de ces mécanismes en développant des approches de caractérisation alternatives et complémentaires à celles déjà existantes, en réalisant des analyses croisées entre FIB-ToF-SIMS, XPS, AES, et FIB-MEB.

Le premier des cinq chapitres de ce manuscrit, un état de l'art bibliographique, rappelle pourquoi le silicium est un matériau d'anode prometteur et quels sont ses mécanismes de défaillance. Les mécanismes de lithiation proposés dans la littérature y sont également présentés tandis qu'une partie détaille plus particulièrement les travaux récents employant le ToF-SIMS, instrument de caractérisation central dans ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre décrit brièvement les instruments de caractérisation utilisés dans cette étude et met l'accent sur l'intérêt que présente le couplage de plusieurs instruments de caractérisation de surface. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la description des particularités et des difficultés rencontrées lors de la caractérisation des matériaux extrêmement sensibles à l'oxydation, exploités dans les batteries Li-ion. Les descriptions détaillées des principes sous-jacents aux spectroscopies XPS, AES et ToF-SIMS sont volontairement absentes de ce chapitre mais disponibles en annexe.

Dans le troisième chapitre, une étude basée sur la caractérisation d'une couche mince de silicium par un couplage entre ToF-SIMS et XPS, aboutit à la proposition d'un premier modèle décrivant certains aspects non décrits à ce jour des mécanismes de lithiation du silicium.

Le quatrième chapitre propose de poursuivre l'étude entamée en caractérisant des électrodes composites à base de poudre micrométrique de Si, notamment grâce à la réalisation de coupes FIB effectuées *in situ* dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Une étude en vieillissement permet également d'accéder à certains phénomènes de défaillances de ces électrodes. Ce chapitre se conclut par la proposition d'un mécanisme original de lithiation d'électrode composite à base de grains de silicium micrométriques.

Le cinquième chapitre propose deux études assez différentes mais ayant pour point commun l'utilisation de silicium de taille nanométrique dans des électrodes. La première étude s'oriente vers la compréhension de l'évolution de la SEI au cours du cyclage tandis que la seconde propose d'étudier les défaillances d'électrodes à base de composite Si/C développé par un industriel.

Un dernier chapitre propose des perspectives, s'appuyant sur de courtes études préliminaires.

Une conclusion générale clôt le manuscrit en revenant sur l'ensemble des résultats obtenus et propose des pistes d'améliorations pour l'utilisation du silicium dans des électrodes de batteries Li-ion.

Chapitre I : Bibliographie

Le principe de fonctionnement des batteries Li-ions étant décrit dans de nombreuses publications,⁴⁻⁷ celui-ci ne sera pas de nouveau traité ici. La première partie de ce chapitre traitera des voies d'amélioration des batteries Li-ion et de l'intérêt d'utiliser le silicium en tant qu'anode. La seconde partie rapportera les mécanismes de lithiation du silicium tels que décrits dans la littérature. La mise en évidence de ces mécanismes s'appuie sur l'utilisation d'outils de caractérisation avancée. La troisième partie décrira les mécanismes de dégradation des électrodes et les solutions envisagées pour les contrer. Enfin nous détaillerons les résultats présentés dans la littérature proposant l'utilisation du ToF-SIMS pour la caractérisation de batteries au lithium.

I- Le silicium : une alternative au graphite comme anode pour les batteries lithium-ion

1- Les voies d'amélioration des batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion actuellement commercialisées sont pour la plupart dans la lignée des premières batteries assemblées en 1985 par Sony sous le brevet de Yoshino⁸ et commercialisées à partir de 1991. Elles sont constituées d'une électrode positive en LiCoO_2 et d'une électrode négative en graphite.⁷ Depuis cette date, l'évolution des technologies et la meilleure maîtrise des procédés de fabrication ont permis d'atteindre des densités d'énergie proches de 250 Wh kg^{-1} comme pour la cellule NCR18650B commercialisée par Panasonic.⁹ Pour permettre aux batteries de continuer leur développement et d'augmenter le champ des applications, de nombreuses voies restent à explorer dans de nombreux domaines.

a- Amélioration de la technologie

Du point de vue de la sécurité d'utilisation, le remplacement des électrolytes liquides par des électrolytes solides (polymères, céramiques) ou liquides ioniques est la solution la plus sérieusement envisagée, le point faible restant leur coût et leur faible conductivité ionique¹⁰⁻¹⁵.

Les coûts de production des accumulateurs Li-ion restent dépendants du cours des matières premières comme le cuivre ou le lithium. Une piste alternative propose le remplacement du lithium par du sodium. En plus de permettre l'utilisation de collecteur de courant en aluminium (contrairement au lithium le sodium ne s'intercale pas dans l'aluminium), cette technologie permettrait de s'affranchir des risques de pénurie de lithium. En effet, celui-ci se trouve en quantité limitée et l'on peut craindre un épuisement des ressources à court terme dans le cas du développement de masse des batteries lithium, par exemple pour les véhicules électriques.¹⁶ Cette technologie offre cependant une densité d'énergie moins grande que le Li-ion et de nouveaux matériaux, particulièrement du côté de l'électrode négative, doivent être développés avant que cette technologie ne soit commercialisable.¹⁷

Outre le Lithium, d'autres matériaux présents dans la composition des électrodes de batteries Li-ions sont jugés comme critiques par la commission européenne. C'est le cas du graphite naturel ou bien du silicium métal qui en 2013 a fait son apparition dans la liste des 20 matières premières critiques pour l'Europe.

En plus des questions d'approvisionnement, les batteries au lithium actuelles posent également un problème écologique. Qu'elles proviennent de l'extraction minière ou du recyclage, le coût énergétique des matières premières reste élevé.¹⁸ En outre certains composants, notamment le Co, pouvant être présents dans l'électrode positive, posent des questions d'écotoxicité. Pour relever ce défi écologique, des synthèses inspirées de la chimie verte et issues de matières premières organiques sont proposées, souvent au détriment de leur capacité spécifique.¹⁸⁻²²

Enfin, pour faire face à la consommation énergétique croissante des nouveaux systèmes électroniques, la densité en énergie volumique et massique des batteries au lithium doit être augmentée. Pour cela, certains envisagent de nouvelles technologies alternatives comme le lithium-air²³ ou lithium-soufre.²⁴⁻²⁶ Bien que ces technologies offrent des capacités de stockage séduisantes elles présentent aussi de nombreux verrous technologiques notamment liés aux réactions parasites ou à la non réversibilité des mécanismes.

b- Amélioration de la capacité

Pour augmenter l'énergie stockée dans un accumulateur, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode doit être augmentée ou la capacité massique de la cellule être améliorée.

Si l'on s'attache à la technologie lithium-ion, la capacité massique d'une cellule peut être estimée par la formule.²⁷

$$\text{Capacité de la cellule (mAh g}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c} + Q_m}$$

Où C_a et C_c sont les capacités massiques de l'anode et de la cathode et Q_m la masse spécifique (g mAh^{-1}) des autres composants (électrolyte, séparateur, boîtier...). Q_m étant trop dépendant des géométries et dimensions de l'accumulateur final, nous ne discuterons pas de son amélioration. En revanche l'amélioration des capacités spécifiques de l'anode et de la cathode peut être envisagée. La figure I-I-1 illustre ainsi les effets de l'augmentation de la capacité spécifique des électrodes sur la capacité totale de l'accumulateur.

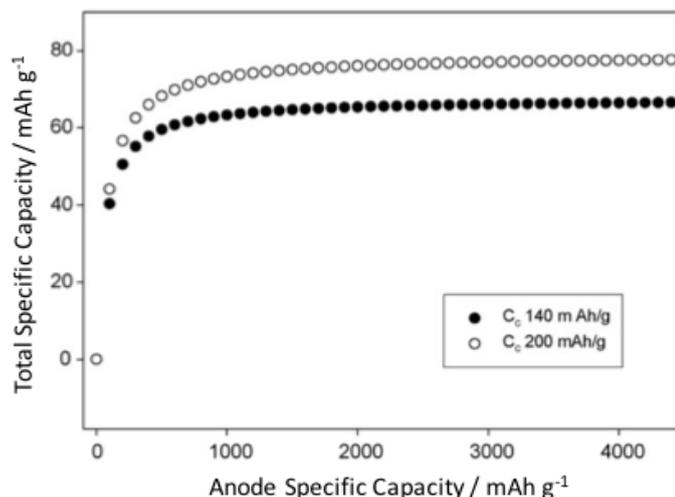


Figure I-I-1 : Capacité totale d'une cellule industrielle (format 18650) en fonction de la capacité de l'anode pour deux valeurs de capacité de cathode.²⁷

Concernant les cathodes, l'amélioration des capacités de stockage est souvent liée à la recherche de stabilité électrochimique de l'électrolyte ou du matériau lui-même à haut potentiel. De nouveaux matériaux tels que les oxydes lamellaires surlithiés²⁸⁻²⁹ ou encore « integrated layered-layered »³⁰ proposent des capacités supérieures, allant jusqu'à 250 mAh g⁻¹ contre 150 mAh g⁻¹ pour les matériaux de types LiCoO₂.^{4,7} Cependant, cette augmentation de capacité n'est que peu bénéfique au système complet (quelques mAh g⁻¹) si le matériau d'anode reste le graphite (372 mAh g⁻¹).

En revanche, comme le montre la figure I-I-1, une augmentation de la capacité spécifique anodique jusqu'à une valeur entre 1000 et 1500 mAh g⁻¹ serait suffisante pour augmenter sensiblement la capacité spécifique totale de la cellule et donc la densité d'énergie. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la capacité de l'anode n'a que peu d'effet sur la cellule finale. Pour atteindre cette valeur, plusieurs solutions sont envisageables. Le lithium métal serait la solution idéale, mais la formation de dendrites au fil du cyclage crée des courts circuits et rend son utilisation délicate. Une solution envisagée consiste à prévenir la formation de dendrites en protégeant la surface du Li avec un dépôt de carbone³¹ ou bien d'utiliser un électrolyte polymère, comme c'est le cas dans les batteries des véhicules électriques commercialisés par Bolloré. D'autres métaux ou métalloïdes pouvant s'allier avec le lithium sont étudiés en tant que matériaux d'anode.³²⁻³⁴ La figure I-I-2 regroupe les principaux métalloïdes ainsi que leurs capacités spécifiques.

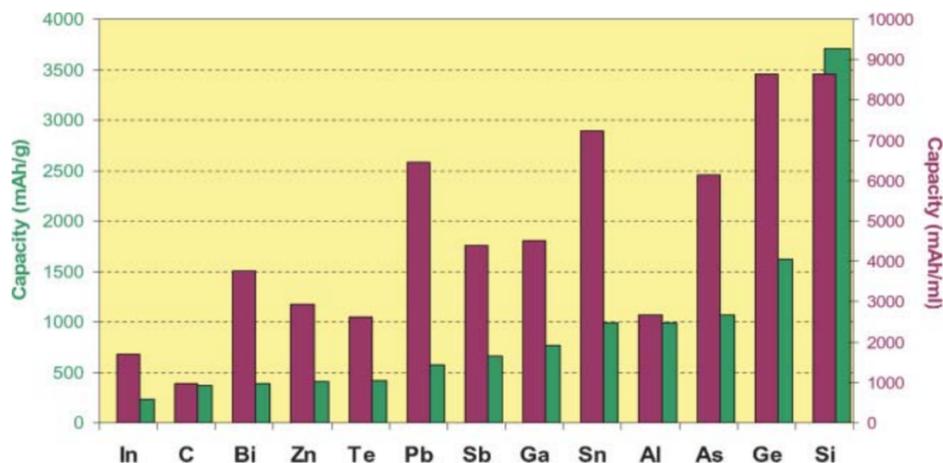


Figure I-I-2 : Capacités volumique et massique de matériaux d'alliages choisis.³⁴

Parmi ces éléments, le silicium est le matériau présentant la plus grande capacité spécifique, proche de 3600 mAh g^{-1} , dix fois supérieure à celle du graphite.³⁵⁻³⁶ Cette capacité est donc largement suffisante pour atteindre les 1200 mAh g^{-1} cibles. En plus de cette importante capacité spécifique, le potentiel de fonctionnement du silicium de $0,4 \text{ V vs Li}$ est particulièrement intéressant en termes d'énergie. Cependant, il existe de nombreuses limitations pour son utilisation en tant qu'anode et elles seront détaillées dans la partie III de ce même chapitre.

2- Les électrodes à base de silicium

La figure I-I-3, regroupant les publications concernant l'utilisation du silicium en tant qu'anode de batterie Li-ion, illustre l'intérêt croissant porté par la communauté scientifique à ce sujet. Elle montre que près de 20 % de la recherche sur les anodes se rapportent au silicium. Cette figure révèle également que 50 % des recherches sur ce sujet sont originaires des Etats-Unis et de la Chine.

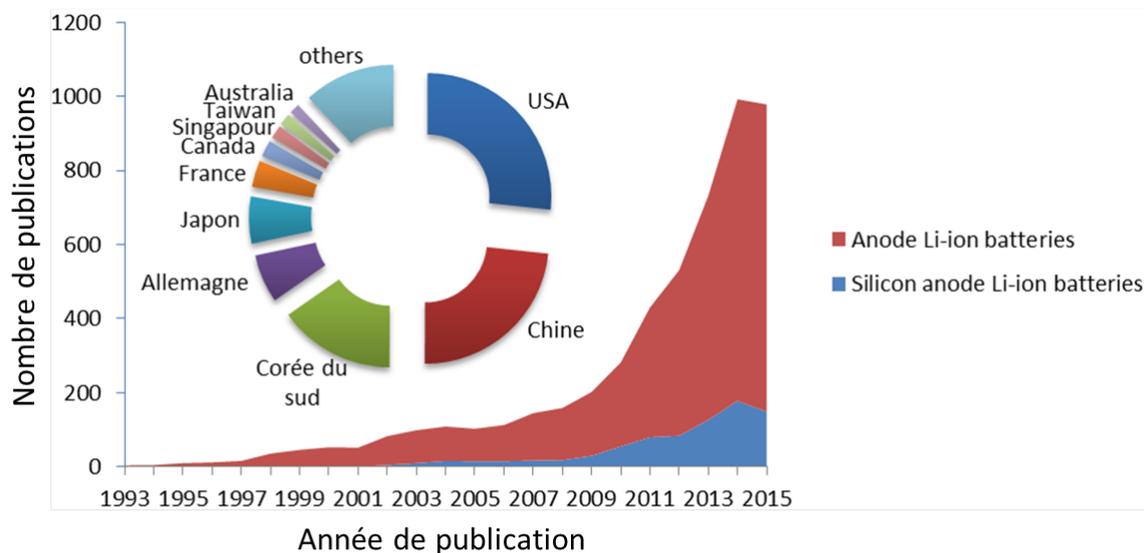


Figure I-1-3 : Evolution du nombre de publications associées aux termes « anode + Li-ion batteries » et « silicon anode + Li-ion batteries » dans un moteur de recherche scientifique (Scopus). Pour la recherche « silicon anode + Li-ion batteries », le pays de provenance est indiqué.

En plus de sa capacité spécifique élevée et de son bas potentiel, le silicium intéresse de par son abondance. En effet, même si dans son état métallique il est classé comme matière première critique par la commission européenne, les silicates représentent 28 % de la masse de la croûte terrestre,³⁷ écartant ainsi tout risque de pénurie de l'élément Si. Son faible prix est également un atout majeur pour intéresser les fabricants de batteries. De plus, le développement d'anodes en silicium n'est pas limité à la technologie Li-ion mais peut être adapté à la technologie LiS par exemple.³⁸

Enfin le nombre élevé de recherches est lié à la diversité des formes sous lesquelles le silicium peut être utilisé comme anode : amorphe, monocristallin, polycristallin, en particules micrométriques ou nanométriques, nano-fils, couches minces.^{27,39-46} Ces nombreuses structures permettent de créer de nombreux matériaux d'anodes mais complexifient la compréhension de son fonctionnement et des mécanismes de lithiation.

Deux types d'électrodes coexistent actuellement : 1) les couches minces, utilisées dans les micro-batteries, consistent en un dépôt de silicium pur sur un collecteur, le plus souvent de cuivre. 2) Les électrodes composites, dans lesquelles les particules de silicium sont mises en forme dans une matrice composite, regroupant un percolateur électronique assurant la conductivité (carbone) et un liant assurant la tenue mécanique.

II- Mécanismes de lithiation du silicium

1- Le silicium : un matériau d'alliage

Contrairement au graphite qui est un matériau d'intercalation, le silicium est un matériau d'alliage. Lors de la lithiation un alliage Li_xSi va se former. La figure I-II-1, présente tous les composés définis actuellement identifiés. Ils ont été mis en évidence depuis les années 80⁴⁷⁻⁴⁸ tandis qu'il a fallu attendre les années 2000 pour LiSi .⁴⁹ Cependant lors de la réaction électrochimique de lithiation du silicium à température ambiante, aucun de ces composés ne sera formé.

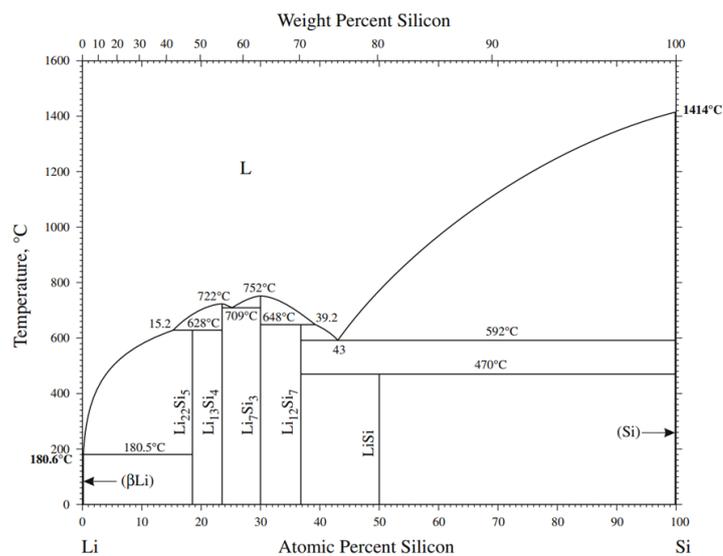


Figure I-II-1 : Diagramme de phase Li-Si actualisé depuis 1980.⁴⁹

Même si la structure initiale du silicium est différente (cristallin ou amorphe), les mécanismes de base de la lithiation seront similaires. La figure I-II-2 permet de visualiser la structure du silicium a) cristallin, b) amorphe et c) de l'alliage amorphe LiSi . Le silicium cristallin a une structure de type diamant (groupe d'espace $Fd-3m$) avec un paramètre de maille de 3,57 Å et une distance interatomique de 2,351 Å. Le silicium amorphe est comme son nom l'indique, totalement désorganisé, et tous les atomes de silicium sont liés entre eux. La structure de l'alliage LiSi est désorganisée et comporte des atomes de Si isolés.⁵⁰ La réaction électrochimique de lithiation du silicium vient fortement perturber sa structure, conduisant à une amorphisation.⁵¹

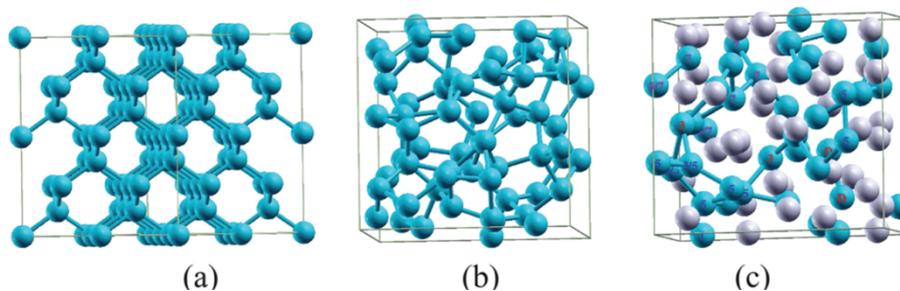


Figure I-II-2 : Structures optimales pour : (a) c-Si ; (b) a-Si ; (c) a-LiSi.⁵⁰

2- Cyclage électrochimique du Si

La figure I-II-3 présente des courbes électrochimiques typiques des quatre premiers cycles de charge/décharge d'une électrode à base de silicium cristallin. Les conditions de cyclage ont été choisies pour représenter les différents phénomènes pouvant se produire lors du cyclage du silicium.⁵² Il faut noter que l'allure de ces courbes pourra varier selon le type et la taille des particules de Si utilisées.⁵³

La première décharge est marquée par trois phénomènes spécifiques. Le premier est la formation de l'interface solide-électrolyte (SEI), visible sur les premiers instants de décharge, jusqu'à ce que le potentiel atteigne environ 0,1 V. La SEI est issue de la réduction des composants de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Le second phénomène remarquable est l'insertion du lithium qui se fait à un potentiel fixe, ce qui se matérialise par l'apparition d'un plateau à 0,1 V sur les courbes électrochimiques (noté I). Ce plateau est la signature d'une réaction électrochimique se produisant selon un mécanisme de réaction biphasée ($\text{Si} + \text{LiSi}$).⁵⁴

A la fin de la première lithiation, lorsque le plateau se termine et que le potentiel commence à chuter, le silicium va continuer à se lithier non plus par l'intermédiaire d'une réaction biphasée mais comme une solution solide, le silicium va progressivement s'enrichir en lithium de manière homogène.

A la fin de cette première lithiation, les auteurs ont laissé le potentiel chuter pour atteindre des valeurs inférieures à 0,05 V (noté II). Dans ces conditions, la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ apparaît et l'électrode atteint le maximum de sa capacité de stockage correspondant à 3579 mAh g^{-1} .

Il faut noter qu'un fonctionnement à température élevée (400 °C) permet de poursuivre la lithiation à un stade plus avancé et de former une phase thermodynamiquement stable, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ correspondant à une capacité massique théorique de 4200 mAh g^{-1} .⁵⁴

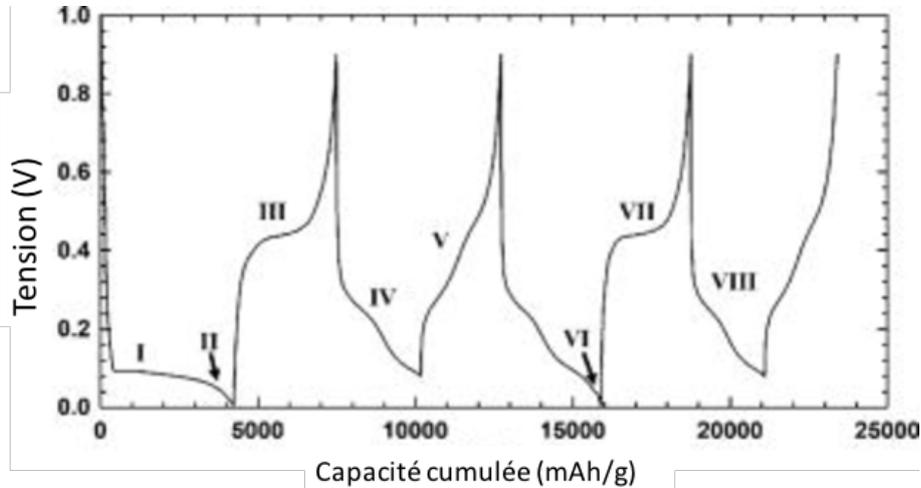


Figure I-II-3 : Courbes de cyclage d'une électrode en silicium cristallin.⁵²

La première délithiation, correspondant ici à la charge, est impactée par la formation précédente de la phase cristalline. Un plateau aux alentours de 0,45 V est alors visible (noté III). Ce plateau correspond à une délithiation selon un mécanisme biphasé. Si l'on s'intéresse à la capacité à l'état chargé, celle-ci est très inférieure à celle de l'état déchargé. Ceci est dû à la perte irréversible de capacité particulièrement marquée pour le silicium.

La décharge suivante (notée IV) ne présente pas de plateau, le mécanisme de lithiation n'est donc plus biphasé mais similaire à celui d'une solution solide. Pour cette délithiation, les auteurs ont choisi un potentiel d'arrêt supérieur à 0,05 V, ce qui empêche la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Ainsi la charge suivante (V) ne présente pas non plus de plateau et se déroule selon un mécanisme toujours associé à celui d'une solution solide présentant tout de même deux pseudo-plateaux qui correspondraient à deux alliages intermédiaires.

L'analyse des cycles suivants montre que la formation de la phase cristalline en fin de lithiation conditionne la délithiation suivante.

3- Compréhension de la première lithiation : le modèle cœur coquille

Après l'analyse des courbes électrochimiques de charge-décharge qui permet de comprendre certains aspects des mécanismes de dé(lithiation), l'analyse d'électrodes *post mortem*, *in situ*, ou même *operando* permet de mieux appréhender ces mécanismes.

a- Modèle du cœur coquille

Au début des années 2000, Limthongkul *et al.* se sont intéressés à l'étude de ces mécanismes par diffraction de rayons X⁵¹ (DRX). Le déroulement de la réaction de lithiation selon un mécanisme biphasé a pu ainsi être mis en évidence. Toujours par DRX mais cette fois-ci *in situ*,⁵⁵⁻⁵⁶ le groupe de Jeff Dahn est parvenu à suivre l'évolution structurale du silicium cristallin au fil de la (dé)lithiation. En plus de l'aspect qualitatif et malgré les limitations dont souffre la DRX pour la caractérisation des phases amorphes, ces travaux ont proposé une quantification de phase Li_xSi avec une valeur de x comprise entre 2,2 pour les analyses *ex situ* et 3,5 pour les analyses *in situ*.^{51, 55}

Obtenus par DRX, ces résultats ne peuvent donner qu'une vision globale des mécanismes en jeu. En revanche, la microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser clairement ce phénomène⁵⁷⁻⁶¹. La figure I-II-4 propose deux images de ce type, l'une pour des particules sphériques de silicium amorphe (a-Si), l'autre pour un nano-fil en silicium cristallin (cr-Si). Sur ces images, l'interface entre le silicium lithié et le silicium (pristine) est remarquablement nette. L'existence de celle-ci s'explique par la grande énergie d'activation nécessaire pour rompre les liaisons entre les atomes de Si. Ainsi, une forte concentration en Li proche de l'interface est nécessaire pour affaiblir les liaisons Si-Si.⁶² Plus récemment, le développement de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) implémenté sur les MET a permis, après un étalonnage rigoureux sur des composés de référence, de proposer une composition pour la phase Li_xSi de Li_{2,9}Si.⁶³

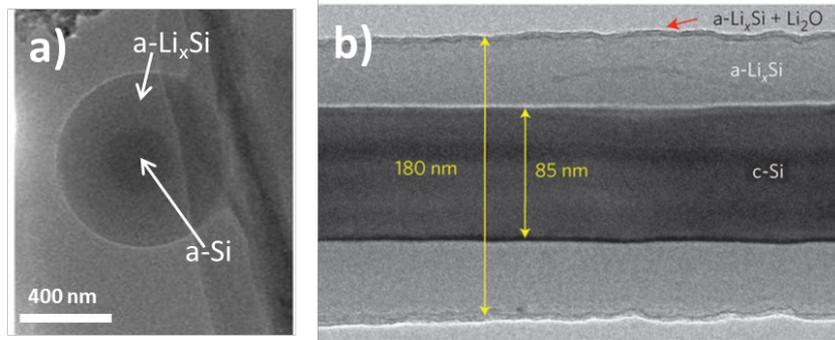


Figure I-II-4 : Imagerie MET permettant de visualiser le mécanisme biphasé de la première lithiation du silicium : (a) Cliché MET *in situ* d'une particule isolée de silicium amorphe partiellement lithiée⁶² ; (b) Cliché MET d'un nanofil de silicium cristallin partiellement lithié.⁶⁰

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a également été utilisée pour mettre en évidence ce mécanisme bi-phasé.^{61, 64-65} Ainsi Key *et al.* ont montré la présence de deux phases, jusqu'à environ 60 % de lithiation. La RMN est adaptée pour donner des informations sur l'état des liaisons atomiques, mais la zone et la profondeur d'échantillon sondée restent macroscopiques.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est largement utilisée dans le domaine des batteries, elle permet de mettre en évidence un mécanisme de lithiation biphasé pour des couches minces de silicium⁶⁶ mais sa faible résolution spatiale (10 μm) limite son utilisation pour la compréhension des mécanismes de lithiation. Elle est plus souvent utilisée pour l'étude de la composition SEI⁶⁷⁻⁷² qui sera traitée dans la suite de ce chapitre. Le chapitre III de ce manuscrit montrera l'intérêt qu'elle peut présenter pour la compréhension des mécanismes de lithiation, en particulier lorsqu'elle est associée à une autre technique d'analyse.

La spectroscopie d'électrons Auger (AES), technique proche de l'XPS, repose sur l'analyse des électrons AES. Elle permet d'atteindre une résolution latérale proche de 8 nm, mieux adaptée à l'analyse des mécanismes de lithiation. Ainsi, E. Radvanyi, dans ses travaux de thèse a développé une méthodologie s'appuyant sur la profilométrie Auger pour la caractérisation des mécanismes de lithiation du silicium⁷³. Il a ainsi mis en évidence, comme le montre la figure I-II-5, le mécanisme cœur coquille sur des particules de silicium cristallin et proposé la composition $\text{Li}_{3,2}\text{Si}$ pour la phase de silicium amorphe lithiée.⁷³ Cette approche sera mise à profit dans la suite de l'étude.

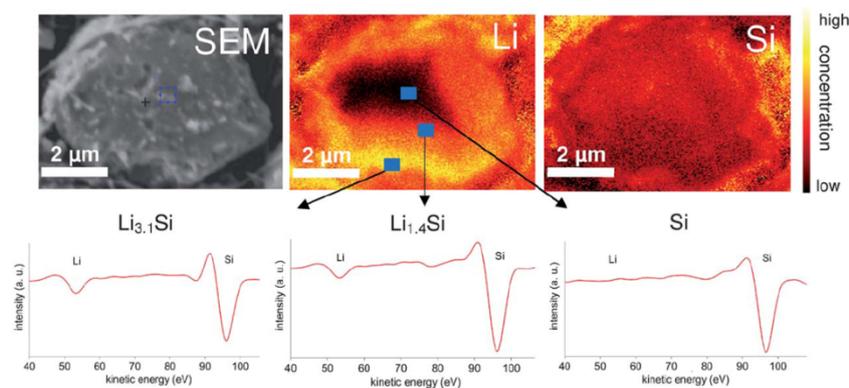


Figure I-II-5 : Image en électrons secondaires (MEB) et cartographies élémentaires AES pour Li et Si d'une particule de silicium cristalline après 10 min d'abrasion. Les spectres dérivés associés à Li KLL e Si LVV sont également représentés.⁷³

L'ensemble de ces études conclut donc que la première lithiation du silicium se déroule selon un mécanisme biphasé où une phase de Li_xSi ($2,2 < x < 3,5$) amorphe progresse au fil de la lithiation vers la phase de silicium pristine, séparée par une interface très nette. Lorsque ce mécanisme se déroule dans des particules on parlera couramment de mécanisme cœur-coquille. Une fois que l'ensemble du silicium est sous la forme Li_xSi , la lithiation se poursuit selon un mécanisme similaire à une solution solide, jusqu'à atteindre la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

b- Au-delà du modèle cœur/coquille

Depuis les années 2010, de nouveaux éléments viennent nuancer ce modèle. Pour commencer, l'étude de nanofils de silicium a permis de mettre en évidence une anisotropie dans la lithiation.⁷⁴ En effet à la vue des déformations des nanofils de silicium partiellement lithiés présentées en figure I-II-6, la lithiation serait favorisée selon la direction cristalline $\langle 110 \rangle$, puisqu'il serait cinétiquement plus favorable pour les ions Li de progresser selon cette direction.⁶⁰ Dans les plans denses, la lithiation progresserait couche par couche en « effeuillant » les plans, plus lentement. D'autres études corroborent cette tendance.^{58, 75-76}

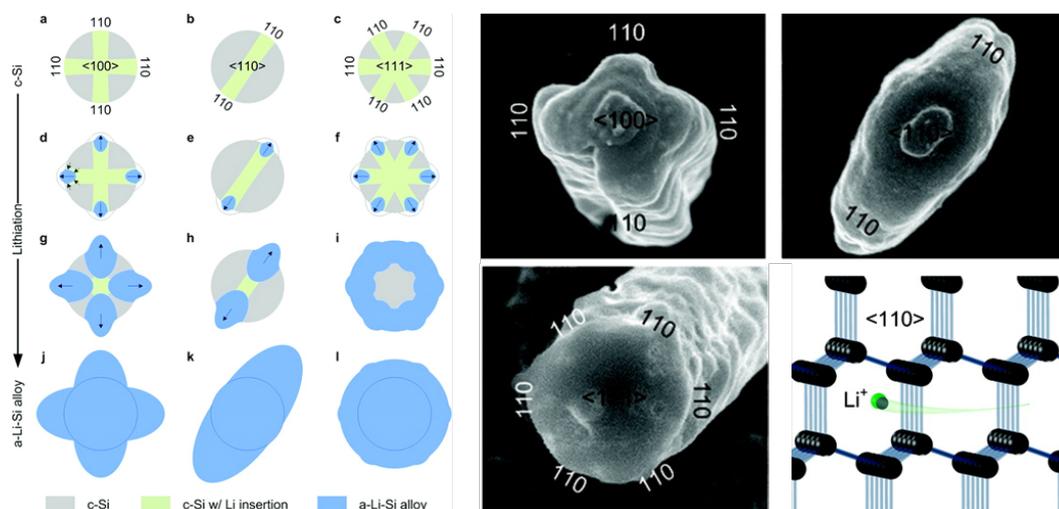


Figure I-II-6 : Schémas et clichés MET décrivant l'expansion anisotropique de nanopilliers de Si avec trois orientations cristallines différentes (<100>, <110>, <111>). Sur les schémas, le vert représente les zones dans lesquelles le lithium diffuse en premier et le bleu correspond aux zones devenues amorphes.⁷⁴

A une toute autre échelle (atomique), la RMN a permis de montrer la présence de clusters d'atomes de silicium non lithiés au milieu de la phase lithiée.⁶⁴ Cette observation suggère la présence de zones plus riches en lithium. Pour justifier l'existence d'inhomogénéités de composition et d'état d'oxydation, les auteurs avancent que l'énergie de la liaison Si-Si est suffisamment grande pour permettre au système de rester dans un état de non-équilibre.

Enfin l'interprétation de clichés MET de nanoparticules de Si à différents stades de lithiation a permis de supposer l'existence de chemins de diffusion rapide au sein de la particule, créant des voies de lithiation alternatives au traditionnel modèle cœur/coquille.⁷⁷ Ce phénomène est illustré sur la figure I-II-7.

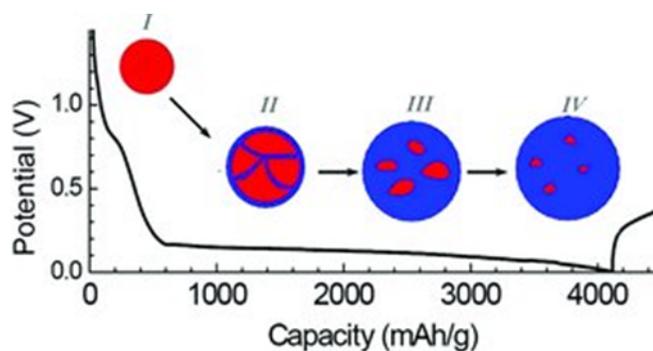


Figure I-II-7 : Proposition d'un mécanisme de lithiation montrant le lithium (bleu) réagissant avec le silicium (rouge) dans une particule de silicium nanométrique.⁷⁷

4- La phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$

Comme la figure I-II-3 le montre, à la fin de la lithiation, lorsque la capacité approche de 3579 mAh g^{-1} et que le potentiel passe en dessous de 50 mV , la phase cristalline métastable de composition $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ se forme. Celle-ci, bien que facilement identifiable sur les courbes électrochimiques, a été mise en évidence par le groupe d'Obrovac en 2004 par DRX³⁴. Depuis, l'imagerie MET de la lithiation *in situ* d'un nano-fil de silicium associée à des calculs de fonctionnelle de la densité (DFT) a permis de mieux comprendre son mécanisme de formation.⁷⁸ La figure I-II-8 permet de suivre l'évolution structurale d'un nanofil de silicium tandis que la composition de la phase Li_xSi voit x passer d'une valeur proche de $3,75$ (a, b, c) à une valeur égale à $3,75$ (d, e, f). Les clichés de diffraction (c, f) attestent de la cristallisation spontanée de la phase lorsque la valeur $3,75$ est atteinte. Les auteurs concluent ainsi que le mécanisme de cristallisation est spontané et congruent, la cristallisation du Li_xSi est seulement contrôlée par la quantité de lithium et n'implique ni diffusion à grande échelle ni front de phase.

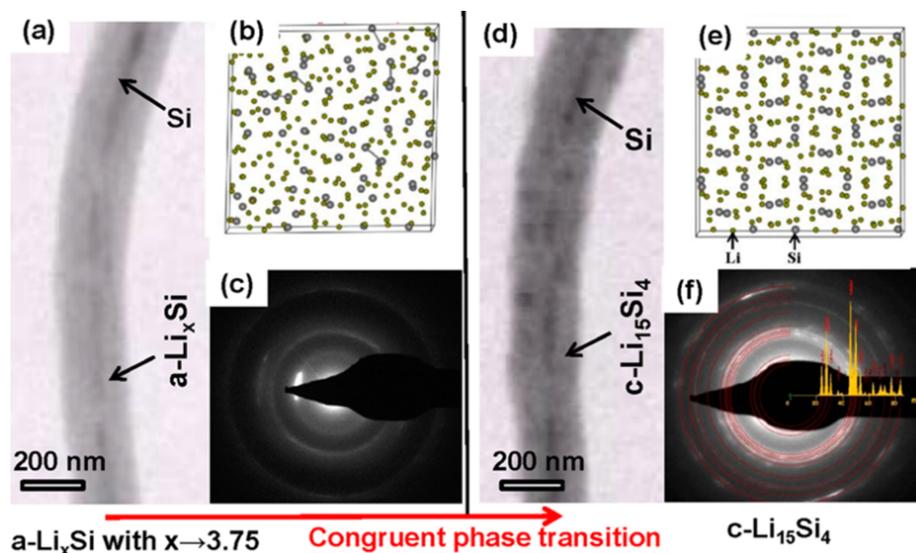


Figure I-II-8 : Imagerie MET en champ clair révélant la cristallisation spontanée de $\text{a-Li}_x\text{Si}$ en $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ lorsque x atteint la valeur $3,75$. (a) cliché MET d'un nanofil de $\text{a-Li}_x\text{Si}$ présentant un cœur résiduel de silicium ; (b, e) arrangement atomique dans $\text{a-Li}_{3,75}\text{Si}$ et $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$; (c, f) cliché de diffraction de $\text{a-Li}_{3,75}\text{Si}$ et $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$; (d) cliché MET montrant la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.⁷⁸

Le groupe d'Obrovac a pourtant récemment établi un lien entre la morphologie de l'électrode et la formation de cette phase.⁵⁶ En effet il a été observé que pour des couches minces d'une épaisseur inférieure à $2 \mu\text{m}$, la formation de cette phase est plus difficile mais reste cependant possible, en imposant une fin de charge à potentiel constant.⁵⁶ Le fait que le

collecteur de courant ne se déforme pas lors de la lithiation, contrairement au Silicium créerait des contraintes suffisantes pour retarder la formation de la phase cristalline.⁷⁹

Même si, en pratique, la formation de cette phase est évitée puisqu'elle entraîne une diminution des performances électrochimiques aux cycles suivants,⁸⁰ dans la suite de notre étude nous tirerons profit de sa formation en l'utilisant comme composé de référence lors d'analyses quantitatives.

5- Délithiation suivante et poursuite du cyclage

a- Délithiation suivante

Tout d'abord, la figure I-II-3 montre clairement que la délithiation est fortement conditionnée par la lithiation précédente. En effet, la RMN a montré que les mécanismes de délithiation sont sensiblement différents si la phase cristalline est formée ou si elle ne l'est pas.^{53, 64}

- Dans le cas de la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, la courbe de charge présente un plateau à 0,45 V, et un mécanisme biphasé est alors attendu. En effet une étude par DRX a permis de montrer que la délithiation se produisait selon un mécanisme assez similaire à celui de la lithiation. Dans un premier temps un mécanisme biphasé où coexistent la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ainsi qu'une phase amorphe Li_2Si ⁵⁵ a été observé. Une fois que tout l'alliage atteint la composition Li_2Si , un mécanisme similaire à une solution solide commence alors jusqu'à atteindre un état délithié.
- Dans le cas où la phase cristalline ne s'est pas formée, la courbe de charge ne présente pas de plateau et une délithiation progressive est observée avec deux pseudo-plateaux à 0,3 V et 0,5 V⁵²⁻⁵³ correspondant aux phases $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ et $\text{Li}_{1,7}\text{Si}$.⁸¹

Dans les deux cas, la délithiation se déroule à un potentiel supérieur à celui de la première lithiation (plateau à 0,1 V). Dans la mesure où cet écart reste visible à bas régime, la piste d'une différence d'énergie d'activation entre la lithiation et la délithiation du silicium est privilégiée.^{53, 82}

Même pour un silicium initialement cristallin, une fois lithié puis délithié, il devient amorphe. Aussi, dans le cas d'un silicium initialement amorphe, des différences sont observées avec la phase de silicium obtenue après un cycle de lithiation/délithiation. En effet, Zamfir *et*

al.⁸¹ ont montré, en utilisant des calculs de fonctions de distribution radiale réalisés par Key⁶⁴ qu'il existe des différences structurales entre ces deux silicium amorphes.⁸³

b- Cycles suivants

Les lithiations suivantes sont très différentes de la lithiation initiale. En effet sur les courbes de décharge de la figure I-II-3 on ne distingue plus de plateau à 0,1 V mais deux pseudo-plateaux à 0,3 V et 0,1 V qui correspondraient aux phases $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ et $\text{Li}_{3,2}\text{Si}$. La lithiation se déroule alors selon un mécanisme proche de celui d'une solution solide.

La Figure I-II-9, adaptée d'une publication de Li et Dahn,⁵⁵ résume les mécanismes en jeu selon les différentes configurations de cyclage. Elle réaffirme que la première lithiation se déroule selon un mécanisme bi-phasé Li_xSi ($2,5 < x < 3,1$) / Si suivie d'une lithiation similaire à une solution solide pour enfin éventuellement aboutir à la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

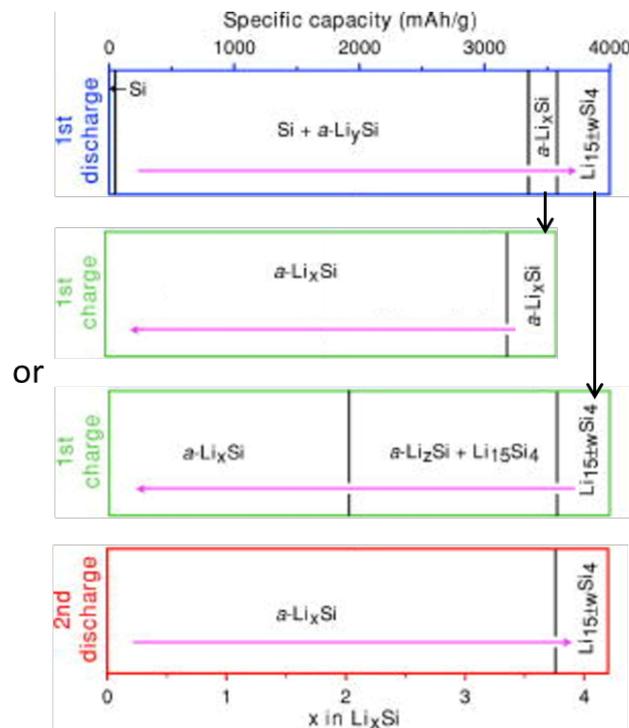


Figure I-II-9 : Evolution de la composition d'une électrode de Si au cours du cyclage électrochimique. Adaptée des travaux de Li et Dahn.⁵⁵

Cette partie concernant l'étude des mécanismes de (dé)lithiation du silicium a permis de voir comment les progrès des méthodes de caractérisation ont fait évoluer cette compréhension depuis les années 90. Elle a aussi permis de comprendre assez précisément comment le silicium se (dé)lithiait. De très nombreuses études, utilisant des techniques variées, ont été évoquées, apportant souvent des informations complémentaires. La DRX et la RMN apportent des résultats structuraux moyennés à l'échelle de l'électrode tandis que le MET permet au contraire de caractériser une particule isolée. Pour progresser dans la compréhension des mécanismes de (dé)lithiation, à la vue du nombre d'études sur le sujet, il faut donc envisager de nouvelles approches permettant d'apporter de nouveaux éléments.

III- Mécanismes de défaillance du silicium et solutions envisagées

1- Changement de volume

Malgré sa grande capacité spécifique, le silicium est encore très peu utilisé dans les accumulateurs commerciaux à cause de sa faible durée de vie. En effet, au bout de seulement quelques cycles, les performances de la batterie chutent brutalement et celle-ci devient inutilisable.

La principale cause de défaillance des électrodes en silicium est le changement de volume répété du silicium au cours des cycles de charge/décharge. Ce gonflement, inhérent à la lithiation du silicium, est évalué à 300 % entre le silicium pur et la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Beaulieu *et al.* ont réussi à suivre le gonflement de Si amorphe *in situ* par AFM⁸⁴ tandis que d'autres ont visualisé par MET *in situ*⁸⁵ le gonflement d'une particule isolée au cours de sa lithiation. Ces résultats sont regroupés sur la figure I-III-1. On peut ainsi remarquer que l'expansion volumique du silicium est proportionnelle à la quantité de lithium insérée. De nombreux autres groupes se sont intéressés à ce gonflement, sur d'autres systèmes ou par d'autres méthodes.^{75, 86-90}

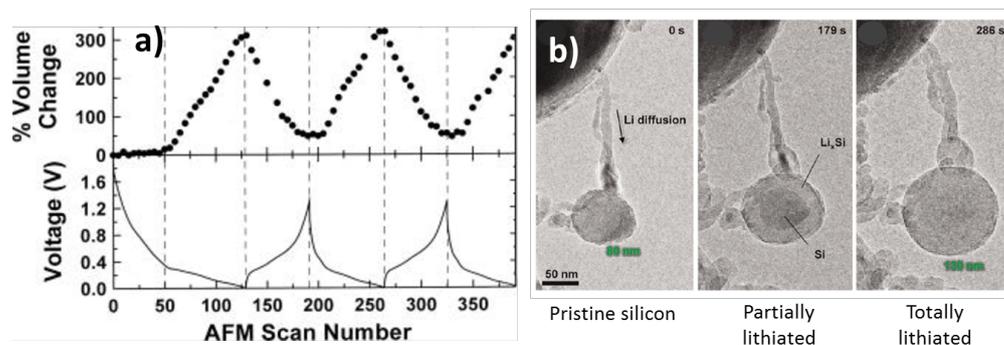


Figure I-III-1 : (a) Changement de volume d'un pilier de silicium au fil du cyclage électrochimique mesuré par AFM.⁸⁴ ; (b) Clichés TEM d'une nanoparticule de silicium lors de la première lithiation. Le diamètre initial de la particule est de 80 nm et une fois totalement lithiée de 130 nm.⁸⁵

Dans la suite de cette partie, nous allons détailler les trois grandes défaillances du Si, toutes reliées à la forte expansion volumique du silicium, qui sont illustrées sur la figure I-III-2⁹¹. Celles-ci sont : a) la fracturation des particules ; b) la délamination de l'électrode ; c) l'instabilité de la SEI. Dans chaque cas les solutions mises en place pour tenter de faire face à ces défaillances, et ainsi prolonger la durée de vie des anodes de silicium, seront évoquées.

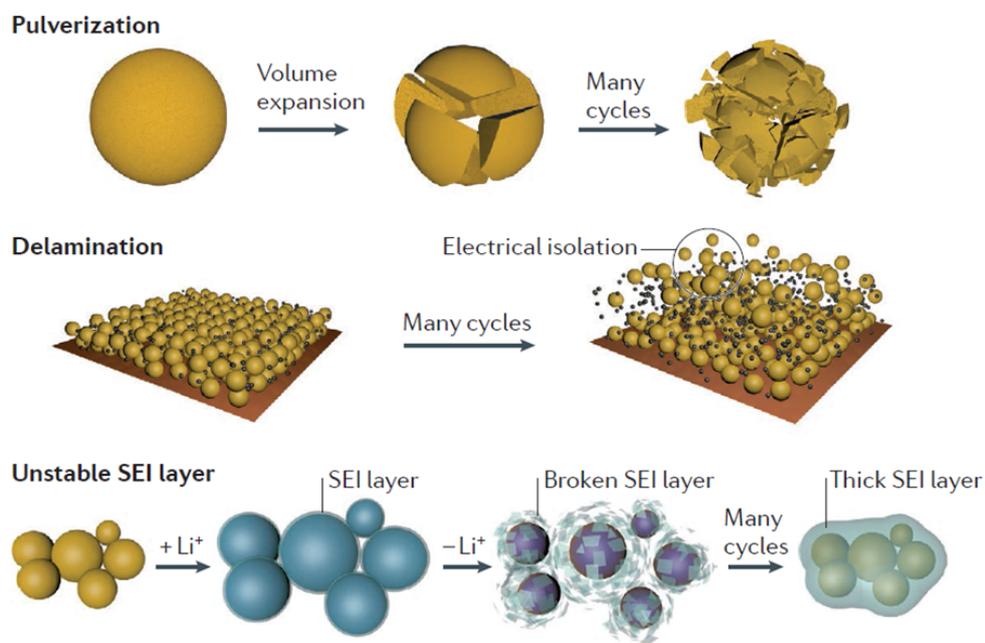


Figure I-III-2 : Illustration des mécanismes de défaillance d'une électrode en silicium.⁹¹

2- Défaillances mécaniques

a- Mécanismes de défaillance

i- Echelle des particules : fracture et pulvérisation

Ce gonflement important et répété crée des contraintes mécaniques au sein des particules et va provoquer des fissures, voire même la pulvérisation des particules.^{27, 35, 75, 92-93} Cette pulvérisation est préjudiciable au fonctionnement de l'accumulateur, puisque des morceaux de silicium se détachent du réseau conducteur et ne participent plus au fonctionnement de l'électrode. Pour mieux comprendre cette fracturation, la figure I-III-3 reprend deux études dans lesquelles la fracturation a été observée par MET⁹⁴⁻⁹⁵, puis simulée dans le cas de Liu *et al.*⁹⁵ En a) et c) que les fractures ne s'étendent pas au-delà de la partie lithiée de la particule (le cœur de Si est intact). La figure I-III-3 b montre que la formation de ces fractures intervient de la surface où les contraintes internes dues à l'expansion volumique sont les plus fortes. Lee *et al.* ajoutent que l'anisotropie de lithiation, évoquée précédemment, intensifie les contraintes internes et exacerbe la fracturation.

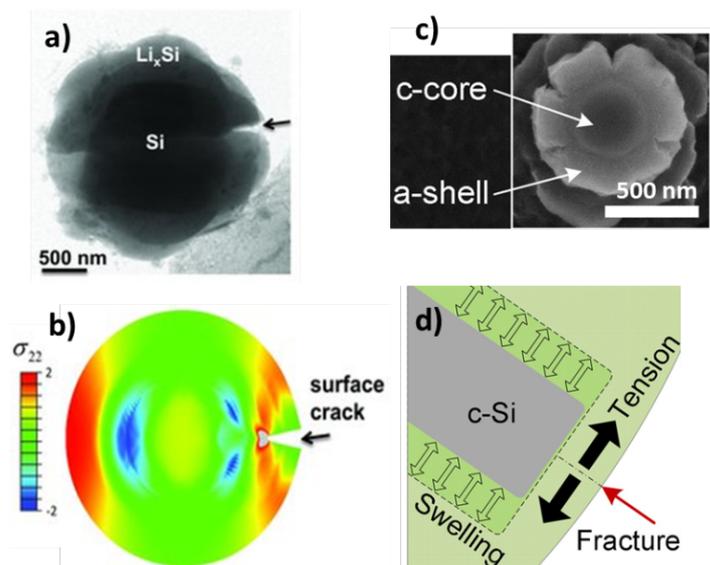


Figure I-III-3 : (a, b) Cliché MET *in situ* et simulation numérique d'une particule de silicium illustrant la formation de fractures dans la phase Li_xSi lors de la lithiation. Le cœur de Si reste intact.⁹⁴ (c) Vue de dessus d'un pilier de Si $\langle 111 \rangle$ partiellement lithié et de diamètre initial 430 nm. La coquille amorphe est fissurée tandis que le cœur de Si est intact.⁹⁵ (d) Schémas du mécanisme de fracturation proposé montrant un nanopilier de Si $\langle 110 \rangle$ partiellement lithié soumis à des contraintes et d'éventuelles fractures provoquées par l'expansion anisotropique.⁹⁵

ii- Echelle de l'électrode : décohésion et délamination

L'important changement de volume des particules de Si va également se faire ressentir à l'échelle de l'électrode. Ainsi au bout de quelques cycles, des particules ou groupes de particules vont se détacher du réseau conducteur et ne seront plus fonctionnels.⁹⁶⁻⁹⁷ La bonne tenue mécanique de l'électrode dépendra d'au moins quatre paramètres : (i) la force d'adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant, (ii) l'interface entre le liant et les particules de silicium, (iii) les interactions entre le liant et l'électrolyte et (iv) les propriétés mécaniques du liant.⁹⁸

b- Les solutions

i- Les conditions de cyclage

La première solution pour limiter l'expansion volumique consiste à travailler en capacité limitée. En effet, comme l'expansion volumique du silicium est proportionnelle à la quantité de lithium insérée, limiter la capacité limitera le gonflement. Cette solution particulièrement efficace en demi-pile,⁹⁹ empêche de profiter de la capacité maximale du silicium mais, comme discuté en I-1 (figure I-I-1), au vu des performances des cathodes actuelles, au-delà de 1200 mAh g⁻¹ stocké dans l'anode, celle-ci n'est plus l'élément limitant la capacité totale de l'accumulateur.

Une autre solution est de limiter le régime de charge. Ceci limite la pulvérisation des particules,⁹² mais restreint les domaines d'utilisation de la batterie.

ii- La taille des particules

Un moyen d'éviter la fracturation des particules, dans des conditions de cyclage étendues (capacité totale et régime élevé), consiste à utiliser des nano particules. En effet, la diminution de la taille des particules permet d'éviter leur fracturation.^{85, 94} Une taille critique d'environ 150 nm pour des particules cristallines a pu être mise en évidence⁸⁵ comme l'illustre la figure I-III-4. Dans le cas de particules amorphes, cette taille critique devient 800 nm. Ce phénomène explique pourquoi la particule présentée sur la figure I-III-1, et d'une taille initiale de 75 nm, reste intacte jusqu'à sa lithiation complète.

En diminuant au maximum la taille des particules, on obtient des quantum dots de silicium (particules de diamètre inférieur à 10 nm) dans lesquels les propriétés sont régies par le confinement quantique. Ces particules présentent une efficacité Coulombique allant de 80 % pour des particules de 10 nm à 60 % pour des particules de 5 nm. Leur capacité est ensuite quasi-stable sur 30 cycles et proche de 3000 mAh g^{-1} .¹⁰⁰⁻¹⁰¹ Le problème majeur de ces matériaux reste leur coût de production et leur difficulté de production à grande échelle.

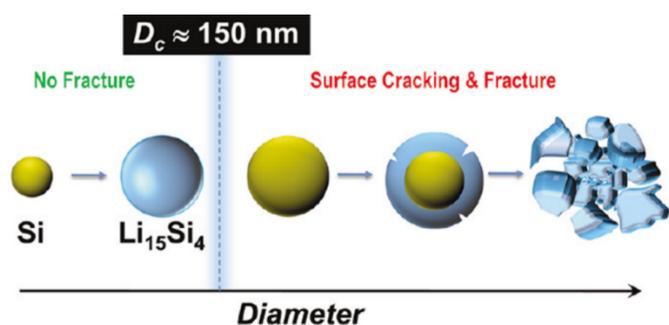


Figure I-III-4 : Illustration de l'existence d'une taille critique en deçà de laquelle les particules de Si ne se fracturent plus lors de leur lithiation.⁸⁵

iii- Liant

Le gonflement des particules ne pouvant être évité (hormis en limitant les capacités), des moyens d'accommoder ce gonflement sont activement recherchés. Ainsi, pour assurer une meilleure tenue mécanique de l'électrode, de nombreuses études se concentrent sur le liant.¹⁰² Les premières électrodes utilisaient le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) comme liant conventionnel pour les anodes à base de silicium. Il a fallu attendre 2006 pour que l'utilisation de carboxyméthyl cellulose (CMC) soit envisagée.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Celle-ci présente de moins bonnes propriétés mécaniques que le PVdF⁹⁸ mais va paradoxalement améliorer la tenue en cyclage de l'électrode.¹⁰⁶ L'explication se trouverait dans les liaisons formées entre le liant et les particules. En effet le PVdF va principalement former des liaisons de type Van der Waals¹⁰⁷ tandis que la CMC formera des liaisons hydrogènes, plus fortes.¹⁰⁸ Lestriez *et al.* ont montré que l'adhésion du liant sur le silicium est meilleure lorsque le silicium est recouvert d'une couche d'oxyde et que l'encre est réalisée à pH 3, favorisant ainsi la formation de liaisons covalentes.¹⁰⁹⁻¹¹⁰ En plus de sa bonne adhésion, la CMC jouerait un rôle dans la stabilisation de la SEI à la surface du silicium.^{65, 111} Ce point sera développé en I-III-3.

De par ses bonnes performances et son bas coût, la CMC est aujourd'hui le liant de référence, majoritairement utilisé. Cependant, certains s'intéressent à des alternatives. L'acide polyacrylique (PAA), parfois mélangé à la CMC, pourra lui aussi former des liaisons hydrogènes et aurait l'avantage de mieux couvrir la surface du silicium et d'offrir une meilleure réversibilité lors des changements de volumes successifs.^{107, 112}

De nombreuses autres alternatives existent, comme par exemple l'utilisation d'un polysaccharide extrait d'une algue brune : l'alginate.¹¹³ Grâce à son module de Young élevé, Kovalenko et al. ont obtenu des résultats très prometteurs comme le montre la figure I-III-5. Cependant une réaction parasite conduisant à la décomposition du solvant est suspectée.¹¹⁴ Enfin des polymères plus exotiques sont envisagés, comme le β -Cyclodextrin, un polymère hyperbranché qui permettrait la formation d'un réseau de liaisons hydrogène multidimensionnel assurant le maintien des interactions liant-silicium durant les changements de volumes continus de l'électrode.¹¹⁵

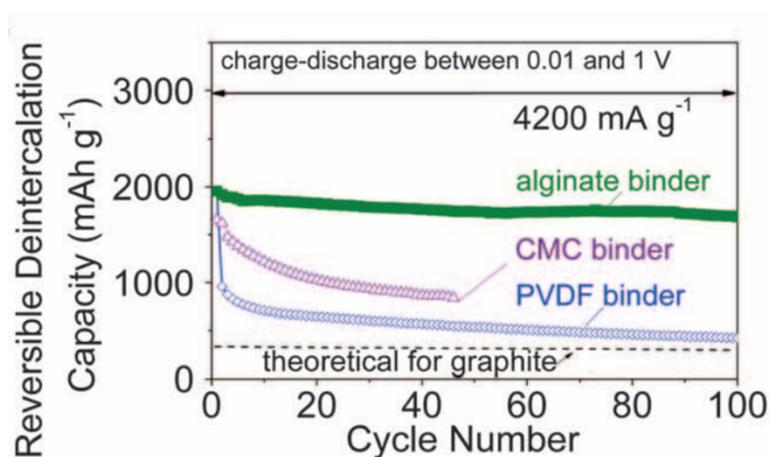


Figure I-III-5 : Evolution au fil des cycles de la capacité massique d'une électrode à base de silicium pour différents liants. La capacité théorique du graphite est tracée en pointillés comme référence.¹¹³

iv- Structuration de l'interface électrode/collecteur

Si le liant est un facteur critique pour assurer une bonne cohésion de l'électrode, l'optimisation de l'interface entre le collecteur de courant et la matière active est une autre voie de recherche prometteuse. En effet, augmenter la rugosité de l'interface en y déposant un tapis de nano fils de cuivre, ou en utilisant une mousse de cuivre comme collecteur de courant permet d'augmenter la durée de vie des électrodes.¹¹⁶⁻¹¹⁷ Une autre approche consiste à intercaler une

couche de quelques micromètres d'un conducteur électronique, souple et pouvant accommoder les tensions créées par le gonflement, entre la matière active et le collecteur de courant.¹¹⁸

v- Augmentation de la conductivité électronique

Une autre approche permettant de maîtriser les effets néfastes du gonflement des particules est l'utilisation de nano-tubes et nano-fibres de carbone comme agent conducteur plutôt que de noir de carbone. Ceux-ci vont former un réseau conducteur plus adapté à une électrode subissant des changements de volumes à répétition.¹¹⁹ Plus récemment, l'oxyde de graphène s'est révélé être un bon liant pour les électrodes à base de silicium.¹²⁰

Dans le même esprit, de nombreuses équipes ont montré les bonnes performances de composites silicium-carbone.¹²¹⁻¹²⁴ Le carbone joue alors le rôle de matrice conductrice ionique et électronique, et accomode les changements de volumes du silicium. La cyclabilité est alors exacerbée au détriment de la capacité spécifique, souvent proche des 1000 mAh g⁻¹.

3- Instabilité de la SEI

Malgré les nombreuses études proposées pour comprendre la composition et les mécanismes de sa formation, la SEI reste source de nombreux débats au sein de la communauté, tant elle est dépendante de nombreux facteurs (électrolyte, type de silicium, condition de cyclage ...).⁶⁷⁻⁷²

Un autre point sensible lorsque l'on aborde le sujet de la caractérisation de la SEI concerne le rinçage. En effet les protocoles varient suivant les groupes ; certains rincent les électrodes dans de la DMC pure avant l'analyse dans le but d'enlever un dépôt de sel d'électrolyte alors que d'autres considèrent que ce rinçage détériore les couches externes les plus sensibles de la SEI et analysent les électrodes directement à la sortie de la cellule. A l'heure actuelle, aucun consensus n'a été trouvé si ce n'est d'adapter le protocole aux techniques de caractérisation utilisées et aux objectifs de l'étude.¹²⁵

Ceci explique que les compositions de SEI proposées varient souvent d'un groupe à l'autre. Les structures et compositions proposées dans la suite du chapitre correspondent à celles les plus répandues dans la littérature.

a- Formation

Lors de l'insertion du lithium, à bas potentiel, les électrolytes couramment utilisés ne sont pas stables et viennent se réduire à la surface de la matière active en formant ce que E. Peled a qualifié en 1979 d'interface électrolyte solide (SEI).¹²⁶ Cette SEI a été intensivement étudiée dans le cas d'électrodes carbonées pour lesquelles elle s'avère bénéfique. En se formant dès le premier cycle, elle soustrait les ions Li à leur sphère de solvation, évite ainsi l'exfoliation du graphite et stabilise l'interface pour les cycles suivants.¹²⁷⁻¹²⁸ En contrepartie, sa formation va consommer des ions lithium de manière irréversible, les rendant inutilisables pour le fonctionnement de l'accumulateur. Dans le cas du graphite, la stabilité de la SEI limite la perte de capacité au premier cycle et à des valeurs acceptables (autour de 10 %).

Dans le cas du silicium, la SEI se forme dès les tout premiers instants de la première lithiation, avant même que l'insertion du lithium ne commence. Restant dépendante de la surface de silicium accessible à l'électrolyte, la perte irréversible s'élève typiquement à 30 %, ce qui n'est pas acceptable d'un point de vue industriel. De plus, la SEI formée est instable et le gonflement du silicium expose à chaque cycle des nouvelles surfaces de silicium à la surface desquelles la SEI est susceptible de se former de nouveau. Même si la SEI se forme principalement lors du premier cycle,⁹⁰ la quantité de SEI va continuer d'augmenter sans cesse au fil des cycles, conduisant à une perte de capacité irréversible supplémentaire à chaque cycle. La formation continue de SEI va également entraver le bon fonctionnement de l'électrode en venant s'accumuler dans les porosités et gêner le transport des ions Li^+ . Ce mécanisme de vieillissement a été illustré dans les travaux de Radvanyi *et al.* et est présenté en figure I-III-6. Ce schéma illustre la part, à chaque cycle plus importante, qu'occupe la SEI. Cela conduit à une obstruction des porosités et à une lithiation inhomogène à l'échelle de l'électrode. Les particules proches de la surface sont plus lithiées que celles proches du collecteur, rendues difficilement accessibles aux ions Li. Les conductivités électroniques et surtout ioniques sont alors réduites, causant une chute des performances de l'accumulateur.^{99, 129}

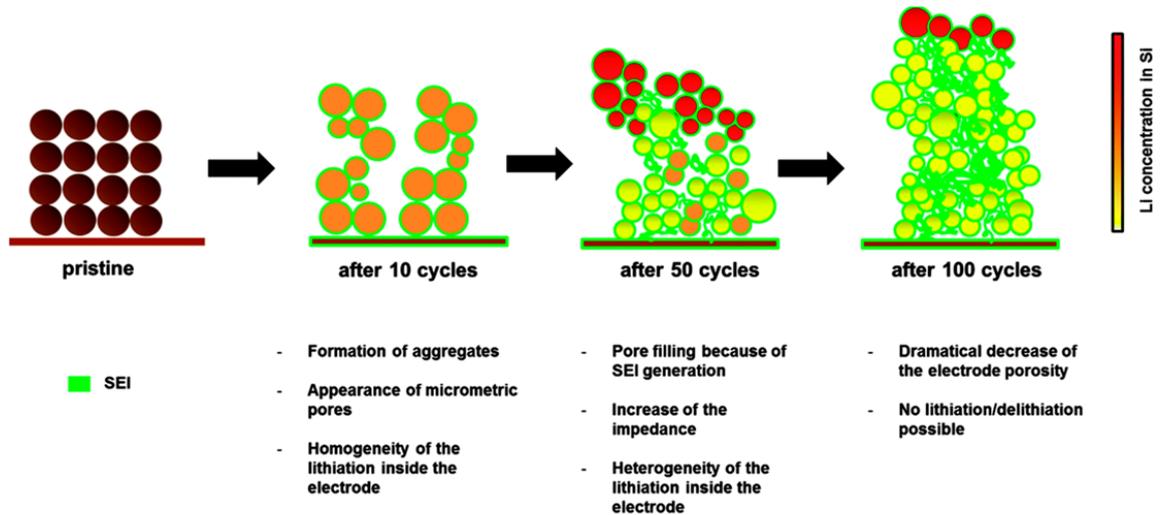


Figure I-III-6 : Représentation schématique du mécanisme de dégradation des électrodes en silicium liée à la formation continue de SEI.¹²⁹

De nombreuses études ont utilisé la spectroscopie XPS, que ce soit avec des sources de laboratoire ou en synchrotron, pour tenter de comprendre les mécanismes de formation et d'évolution de cette SEI.⁶⁷⁻⁷² La SEI étant le résultat de la décomposition de l'électrolyte, les principaux composants des SEI formées à la surface du silicium et du carbone sont similaires (alkyl carbonates de lithium et carbonate de lithium dans le cas d'électrolytes carbonatés).^{68, 71} Dans la figure I-III-7, Young *et al.*¹³⁰ ont proposé une structure, actuellement communément acceptée, de la SEI. Celle-ci se compose de différentes couches concentriques. Les couches internes, proche du silicium seraient majoritairement inorganiques, tandis que les couches externes, majoritairement organiques, seraient le produit direct de la décomposition de l'électrolyte. Cette figure illustre également l'instabilité de la SEI : la couche riche en composés organiques (notée LEDC pour Lithium éthylène di-carbonate) tend à se décomposer au fil du cyclage, ce qui contribue au mauvais rendement et à la perte de capacité de la cellule.

D'autres études menées par ToF-SIMS¹³¹⁻¹³² et présentées dans la partie IV de ce chapitre viennent par ailleurs conforter ces observations.

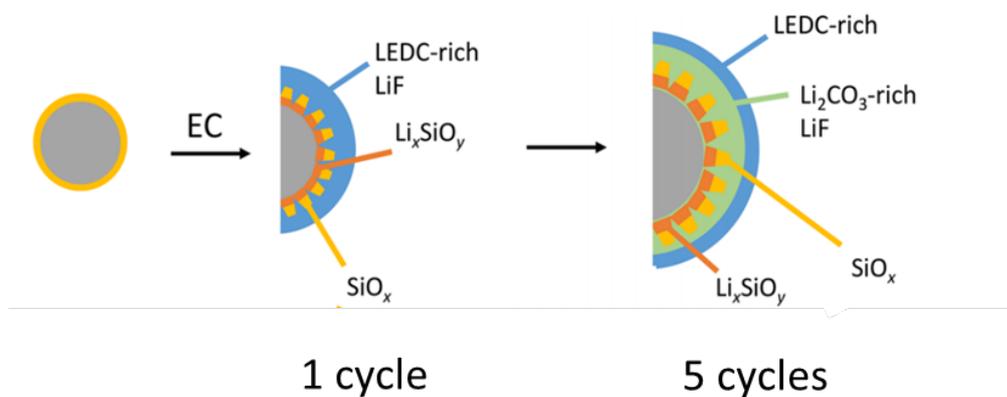


Figure I-III-7 : Schémas de la structure et des principaux composants de la SEI formée sur du silicium avant cyclage, après 1 et 5 cycles. L'électrolyte utilisé est du carbonate d'éthylène.¹³⁰

b- Solution

Pour tenter d'améliorer la durée de vie des électrodes en Si, il est nécessaire de stabiliser l'interface électrolyte solide. Nous nous intéresserons aux deux grandes pistes envisagées : 1) l'ajout d'additifs dans l'électrolyte et 2) le recouvrement des particules de silicium par une couche de carbone, ce qui revient à diminuer la surface d'échange entre silicium et électrolyte.

i- Ajout d'additifs

La SEI étant le résultat de la décomposition de l'électrolyte à la surface du silicium, un changement de la composition de l'électrolyte est susceptible de modifier les propriétés de la SEI. Ainsi, motivés par les très bons résultats obtenus sur du carbone, de nombreux groupes proposent l'ajout d'additifs dans l'électrolyte tels que le carbonate de vinylène (VC) ou le carbonate de fluoroéthylène (FEC).^{35, 133-139}

La SEI ainsi formée serait alors plus stable. Comme l'illustre la figure I-III-8-a, le FEC se réduirait et polymériserait en formant du poly-(vinyl carbonate) de lithium, du LiF et d'autres dimères à la surface du silicium.¹⁴⁰ Ces espèces, plus stables que le LDEC stabiliseraient la couche et éviteraient sa formation continue et son épaississement au fil des cycles comme illustré en figure I-III-8-b.^{130, 134-135}

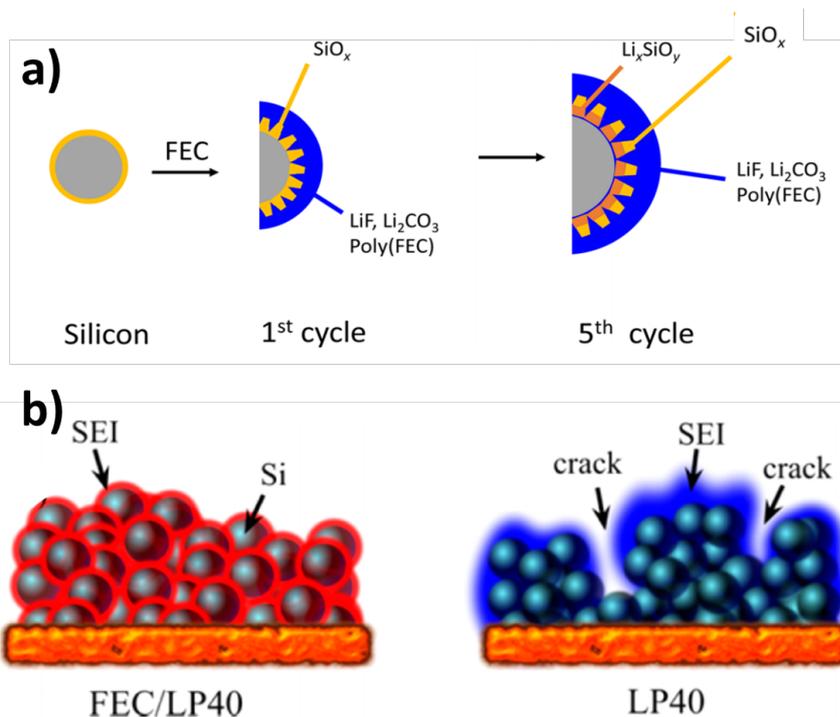


Figure I-III-8 : (a) Schémas de la structure et des principaux composants de la SEI formée sur du silicium avant cyclage, après 1 et 5 cycles lorsque du FEC est ajouté à l'électrolyte (EC).¹³⁰ (b) Représentation de la formation de SEI dans une anode en silicium après un long cyclage dans un électrolyte (EC : DEC) contenant ou non du FEC. Pour souligner les différences de composition entre les SEI des couleurs différentes ont été utilisées.¹³⁴

ii- Revêtement des particules

Une autre solution, pour stabiliser la SEI, est de modifier l'état de surface des particules de Si. Le silicium peut par exemple être recouvert d'une couche de carbone sur laquelle se formera une SEI plus stable.¹⁴¹ Ce type de morphologie est illustré par le cliché MET de la figure I-III-9. Cette couche de carbone a également l'avantage de participer à la conduction électronique et de rester perméable aux ions lithium. De nombreux groupes se sont intéressés à la synthèse de tels composés,¹⁴²⁻¹⁴⁷ montrant des performances électrochimiques prometteuses. La figure I-III-9 présente par exemple une voie de synthèse simple en une étape pour des particules cœur coquille Si@C avec des performances électrochimiques prometteuses aux alentours de 2500 mAh g⁻¹ de silicium.¹⁴³ Les inconvénients de ces approches restent la perte de capacité massique engendrée par l'ajout de carbone ainsi que le coût et la difficulté de production de telles particules.

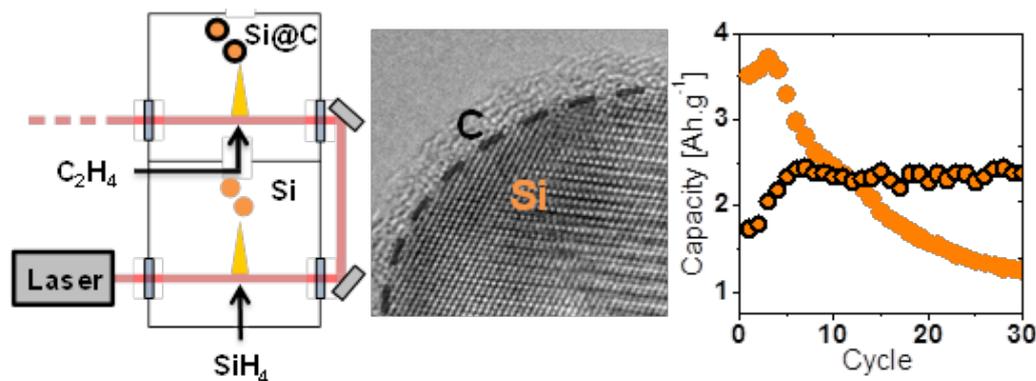


Figure I-III-9 : Schématisation du procédé de synthèse de nanoparticules Si@C par pyrolyse laser double étage. Cliché MET montrant le recouvrement de la particule de Si par du carbone. Performances électrochimiques de demi-pile utilisant des cathodes à base de telles particules.¹⁴³

4- Les architectures innovantes

Depuis les années 2010, des synthèses de plus en plus élaborées proposent des architectures de matériaux permettant à la fois d'accommoder les variations volumiques du silicium et de stabiliser la SEI. La grande majorité d'entre elles proposent d'associer le silicium au carbone, afin de profiter de la bonne stabilité de la SEI sur celui-ci ainsi que de ses bonnes propriétés de conduction électronique.¹⁴⁸ La figure I-III-10 reprend chronologiquement certaines des architectures proposées. En 2010, Hertzberg *et al.* ont modélisé la déformation d'une couche mince de silicium déposée dans la partie interne d'un nanotube de carbone.¹⁴⁹ Ils ont ainsi proposé un modèle dans lequel le silicium croît et se contracte à l'intérieur du nanotube de carbone, laissant celui-ci intact au fil des cycles. De tels systèmes ont pu être synthétisés et leurs comportements en cyclage étaient en accord avec la modélisation. En 2011, le groupe de Y. Cui, extrêmement prolifique dans ce domaine, a proposé la synthèse de nano-sphères de silicium interconnectées.¹⁵⁰ Même si la grande proportion de vide présente dans ces structures fait inévitablement baisser leur capacité volumique, elle permet en contrepartie de bien accommoder les changements volumiques du matériau actif, offrant une bonne stabilité au cours du cyclage. Un an plus tard, ce même groupe a proposé une synthèse plus aboutie de particules cœur coquille (Si@C) avec un vide séparant le cœur de la coquille.¹⁵¹ Une telle structure est couramment appelée « yolk shell » en référence à la structure des œufs. Elle permet au silicium de gonfler sans casser la « coquille » de carbone tout en évitant la formation de SEI à la surface du silicium. Ce type de structure parvient à maintenir une capacité de 1200 mAh g^{-1} sur plus de 1000 cycles à un régime de 1C. Cependant, des questions persistent sur la capacité volumique et la possibilité de synthèse à grande échelle. Une nouvelle évolution de ce système, présentée en 2014 est l'agglomération de ces particules « yolk shell » avec une structure de

grenade : des agglomérats d'environ 30000 particules interconnectées sont recouverts d'une coquille de carbone plus épaisse,¹⁵² l'objectif étant de stabiliser la SEI et de diminuer la surface de contact entre l'électrolyte et la matière active. Enfin très récemment, en 2016, un retour vers des particules de taille micrométrique, moins chères à produire, a été envisagé à nouveau.¹⁵³ Pour améliorer la cyclabilité, le même principe a été utilisé, en enfermant les particules de silicium dans des « cages de graphène », celui-ci offrant une bonne élasticité permettant d'accommoder le gonflement des particules.¹⁵⁴ Parallèlement à cela, d'autres géométries ont été proposées presque tous les jours, les citer paraissant difficile,¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ nous donnerons seulement l'exemple d'empilements successifs de couches de graphène¹⁵⁸ et de silicium, ou encore de composites d'hématite.¹⁵⁹

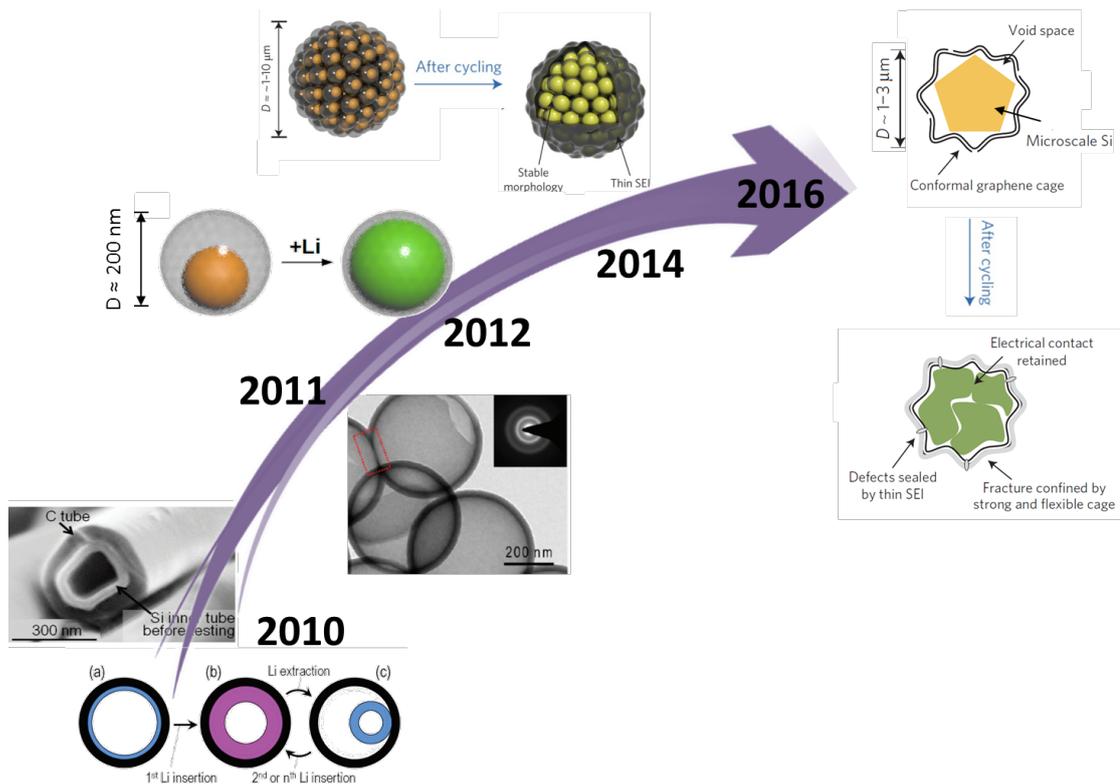


Figure I-III-10 : Evolution des architectures des composites silicium/carbone proposées par le groupe de Y. Cui.

IV- Utilisation de la spectroscopie ToF-SIMS pour la caractérisation de batteries au Lithium

Le premier spectromètre de masse d'ions secondaires (SIMS) commercial a été produit en 1967 pour la NASA dans le but d'analyser des échantillons minéraux (analyses élémentaire et isotopique).¹⁶⁰ Par la suite, en 1976, Macfarlane a développé un instrument muni d'un spectromètre de masse à temps de vol (ToF-SIMS) adapté à l'analyse d'échantillons biologiques.¹⁶¹ Dès lors, cette technique s'est développée, des sources d'ions pulsées ont été mises au point.¹⁶² De nos jours, la technique ToF-SIMS est une technique de caractérisation d'extrême surface, permettant d'obtenir des informations sur la composition d'un échantillon, des éléments les plus légers aux plus lourds, avec une très haute sensibilité (10^{15} atomes cm^{-3}). De plus, sa bonne résolution latérale de l'ordre de 100 nm permet d'obtenir des cartographies élémentaires et moléculaires bien définies. Tous ces atouts ont permis à cette technique de s'étendre rapidement à d'autres domaines comme l'étude des polymères, la micro-électronique¹⁶³⁻¹⁶⁴ qui est devenue son application principale ou encore la métallurgie.¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ Récemment de nouveaux domaines s'intéressent au ToF-SIMS, c'est le cas de l'électronique organique,¹⁶⁷ la paléontologie¹⁶⁸ ou encore le stockage d'énergie.

La figure I-IV-1 qui regroupe l'origine et le nombre de publications utilisant la technique ToF-SIMS pour la caractérisation de matériaux utilisés dans les batteries permet de constater l'intérêt croissant qui lui est porté. Son utilisation reste tout de même modeste comparée, par exemple, à celle de l'XPS, qui pour la même recherche comptait 284 résultats en 2015.

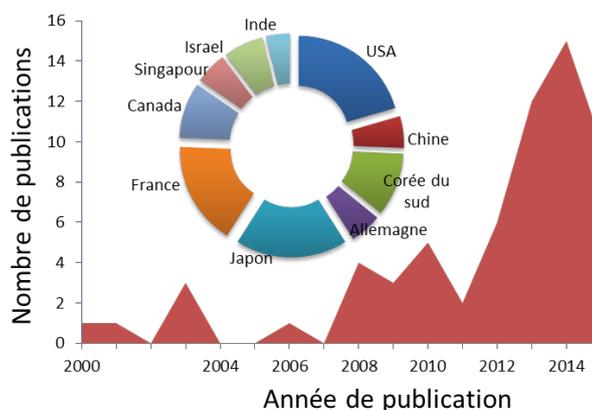


Figure I-IV-1 : Evolution du nombre de publications associées aux termes « ToF-SIMS + batteries » dans un moteur de recherche scientifique (Scopus), ainsi que leur pays de provenance.

Le nombre restreint de publications sur ce sujet permettra d'évoquer la plupart d'entre elles dans ce chapitre. Celui-ci sera séparé en deux parties correspondant aux deux modes d'analyse possibles en ToF-SIMS. Le premier, la « profilométrie » permet d'obtenir une résolution en masse optimale au détriment de la résolution spatiale. Ce mode est associé à un canon d'abrasion pour obtenir des profils en profondeur. L'autre mode, « l'imagerie » permet d'obtenir des cartographies chimiques et privilégie la résolution spatiale à la résolution en masse.

1- Spectrométrie et profilométrie ToF-SIMS

Le mode d'utilisation du ToF-SIMS le plus répandu pour l'analyse de matériaux utilisés dans les batteries est la profilométrie. Ce mode consiste à alterner les cycles d'analyse et les cycles d'abrasion comme l'illustre la figure I-IV-2. Des spectres de masse successifs pour chaque profondeur analysée sont ainsi obtenus qui, une fois traités, permettent de reconstituer la distribution d'un ion secondaire dans la profondeur de l'échantillon. Le faisceau d'analyse est un faisceau d'ions pulsé à haute énergie (15-30 KeV) souvent dérivé de l'or (Au^+ , Au_3^+) ou du bismuth (Bi , Bi_3^+ , Bi_3^{++} ...) et issus d'une source de métal liquide (LMIG). Lorsque ces ions entrent en contact avec l'échantillon, une partie des espèces présentes à la surface sont émises sous la forme d'ions secondaires qui seront accélérés et analysés par mesure de temps de vol. Le faisceau d'ions dédié à l'abrasion sera quant à lui classiquement des ions Cs^+ , O_2^+ , Ar^+ ou des agrégats d'atomes de type Ar_{1500}^+ (GCIB). Durant le temps de pause entre les cycles d'abrasion et d'analyse une étape de neutralisation utilisant un faisceau d'électrons à basse énergie peut être nécessaire pour compenser les charges stagnantes à la surface d'un échantillon isolant électrique.

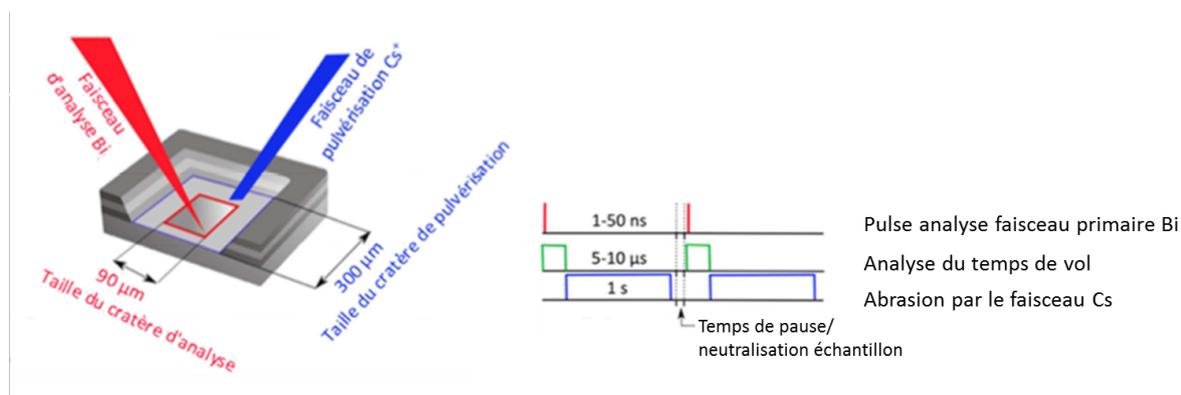


Figure I-IV-2 : Schémas de fonctionnement classique du ToF-SIMS pour des mesures de profilométrie double faisceau.

Ce mode d'analyse a l'avantage de permettre l'obtention de spectres avec une très bonne résolution en masse (jusqu'à 10 000 $m/\Delta m$) ainsi qu'en profondeur (ordre du nanomètre). Le rapport m/dm correspond au rapport $t_{vol}/2dt_{vol}$ où t_{vol} est le temps de vol d'un ion et dt_{vol} est notamment lié à la largeur de pulse du faisceau primaire (détaillé en annexe C). Pour éviter des artefacts de mesure, la profondeur d'abrasion est limitée à la dizaine de microns et la surface initiale de l'échantillon doit être de préférence peu rugueuse.

La profilométrie ToF-SIMS a été utilisée dans un certain nombre d'études avec succès.¹⁶⁹⁻¹⁷⁴ Myung *et al.* ont montré ainsi que la présence de HF dans l'électrolyte est indispensable à la passivation des collecteurs de courant en aluminium tandis que les collecteurs de courant en cuivre ne se passivent pas mais sont susceptibles de libérer des ions Cu^+ ou Cu^{2+} .¹⁷⁵ Harris et Lu se sont particulièrement intéressés à l'analyse des mécanismes de transport au sein de la SEI en utilisant la capacité du ToF-SIMS à différencier les isotopes.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Sur base d'une SEI artificielle formée sur un collecteur de cuivre et analysant les échanges avec un électrolyte marqué au 6Li , ils ont montré que la SEI est composée de deux couches distinctes. Les premiers 5 nm, poreux, autorisent une diffusion rapide de l'électrolyte. En dessous de cette couche, une SEI plus compacte d'environ 20 nm empêche la diffusion de l'électrolyte mais laisse les ions Li^+ diffuser par échanges ioniques. Ils ont confirmé également la structure de la SEI en couches tel que décrite dans le paragraphe III-2-a de ce chapitre, avec une couche externe plutôt organique et une couche interne plutôt inorganique. Selon cette étude, la couche interne serait issue de la transformation des espèces organiques de la couche externe.

Les études déployant le ToF-SIMS pour l'analyse d'électrodes en silicium ont débuté en 2013 et sont principalement partagées entre les groupes de K.J. Stevenson à l'université d'Austin au Texas,^{139, 179} H. Schmidt à l'université de Clausthal en Allemagne,⁶⁶ et celui de P. Marcus à Chimie Paristech.^{131-132, 180}

Schroder *et al.* se sont penchés sur l'influence que peut avoir la couche d'oxyde natif sur la formation de la SEI.¹⁷⁹ Il se sont appuyés sur l'analyse multi variée de type PCA (Principal Component Analysis) pour trouver des corrélations entre les différents ions secondaires issus d'une SEI formée par chronoampérométrie sur un wafer de silicium. Dans ces conditions, que le silicium possède ou non une couche d'oxyde natif, la SEI reste de composition similaire mais son épaisseur est plus importante dans le cas du silicium non oxydé. L'utilisation du marquage isotopique, cette fois-ci avec du deutérium a montré que l'électrolyte

peut être transporté sur toute la profondeur de la SEI, y compris dans les couches inférieures inorganiques.

Une seconde étude de Schroder *et al.* s'est intéressée à l'effet du FEC sur la SEI¹³⁹ formée sur une couche mince de 50 nm de silicium amorphe. Elle a conclu que l'ajout de FEC dans l'électrolyte rend la SEI plus épaisse et plus riche en LiF, améliorant le transport des ions Li^+ . Un autre aspect original de ces recherches a été la calibration en profondeur de l'abrasion avec du Cs^+ . En effet, les auteurs ont développé un programme permettant de convertir les temps d'abrasion en profondeur. Ce programme s'appuie sur l'analyse par profilométrie optique d'un échantillon de référence puis généralise la calibration en utilisant un modèle linéaire. La pertinence de cette méthode de calibration est toutefois à relativiser car les vitesses d'abrasion peuvent varier d'une espèce organique à l'autre et par ailleurs les couches formant la SEI sont fines (de l'ordre de quelques nm).

Dès 2013, Pereira-Nabais *et al.* ont proposé un couplage entre XPS et ToF-SIMS pour l'étude de la SEI formée sur une couche mince de silicium hydrogéné déposée sur un collecteur d'acier inoxydable.¹³² Cette étude a confirmé le modèle en couches superposées de la SEI tel que décrit dans le paragraphe III-2-a de ce chapitre. De nouveaux éléments ont été apportés,¹⁸⁰ soulignant la dynamique (solubilisation/reformation) de la SEI au fil des charges et décharges ainsi que son épaissement progressif. Ils ont également évoqué la présence de lithium à l'interface entre le silicium et le collecteur en acier inoxydable. Cette étude a également été l'occasion de proposer une valeur du coefficient de diffusion du lithium dans le silicium. La loi de Fick appliquée au profil du Li^+ dans une couche de silicium lithiée à 50 % (figure I-IV-3) a permis d'estimer ce coefficient de diffusion à une valeur de $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celles proposées auparavant dans la littérature qui varient de 10^{-9} à $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

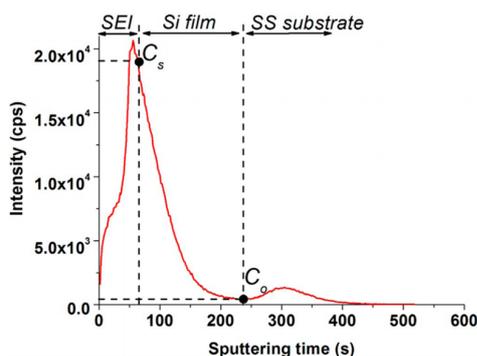


Figure I-IV-3 : Profil ToF-SIMS du lithium pour une couche mince de Si lithiée à 50 %.¹⁸⁰

Enfin, ces mêmes auteurs ont proposé l'étude de la SEI formée cette fois-ci sur des nanofils de silicium.¹⁸¹ Malgré la complexité et la rugosité de ce système, un couplage entre MEB, XPS et profilométrie ToF-SIMS a permis de montrer que l'épaisseur et la composition de la SEI étaient fortement dépendantes du régime de cyclage.

Contrairement à tous ces travaux qui concernent principalement l'étude de la SEI, le groupe de H. Schmidt s'intéresse plutôt aux mécanismes de lithiation d'une couche mince de silicium amorphe d'épaisseur égale à 600 nm.⁶⁶ L'instrument utilisé n'est cependant plus un ToF-SIMS mais un SIMS magnétique et le faisceau d'analyse, non pulsé, est à base d'oxygène (O^- ou O_2^+). Les conditions de transfert ne sont pas détaillées. Les profils SIMS ainsi obtenus pour différents états de lithiation couplés à une analyse XPS permettent de proposer un mécanisme de lithiation en deux étapes : une première étape durant laquelle la couche mince est lithiée de manière homogène jusqu'à atteindre un taux de lithiation de 0,3 ($Li_{0,3}Si$) et une seconde où une phase « fortement lithiée » progresse selon un front net. D'autres travaux non publiés, mais présentés à la conférence LIBD 2013,¹⁸² ont montré que la distribution du lithium dans la profondeur de l'électrode n'est pas modifiée après un stockage d'une semaine à température ambiante et en atmosphère protégée. Cette observation nous permettra de valider les résultats obtenus sur certains de nos échantillons stockés quelques jours en boîte à gants avant l'analyse. Enfin, des mesures consistant à appliquer une goutte d'un électrolyte marqué en 6Li sur une électrode partiellement lithiée avec un électrolyte standard ont montré que le 6Li diffusait rapidement dans la région Li_xSi par simple gradient de concentrations, révélant le coefficient de diffusion élevé du Li dans la phase Li_xSi .¹⁸²

2- Imagerie ToF-SIMS

La spectrométrie ToF-SIMS permet également de réaliser des cartographies chimiques de la surface des échantillons. Même si la résolution ultime, autour de 70 nm à l'heure actuelle, est loin de concurrencer celle du MEB EDX, elle permet cependant de réaliser des cartographies moléculaires et élémentaires de tous les éléments, y-compris les plus légers comme le Li qui nous intéresse tout particulièrement avec une sensibilité proche du ppm. Contrairement à l'EDX, la spectrométrie ToF-SIMS sonde les tout premiers nanomètres en surface (l'EDX sonde plutôt le premier micromètre) et ne met pas en jeu d'électrons susceptibles de perturber l'échantillon (le chapitre II montrera cependant d'autres perturbations provoquées par le bombardement ionique primaire).¹⁸³ En revanche, dans ce mode d'analyse, la résolution en

masse est dégradée au profit d'une résolution latérale optimale avec un temps d'acquisition raisonnable. Les raisons et exemples de perte de résolutions sont évoqués en annexe C.

Lu *et* Harris l'ont par exemple utilisé pour montrer l'homogénéité de la distribution du Li_2O et du Cl à la surface d'une SEI artificielle.¹⁷⁶

L'imagerie de surface peut également être combinée à la profilométrie et permettre l'obtention de cartographies chimiques 3D après reconstruction. Ce mode d'analyse, chronophage et pas toujours simple à mettre en place, particulièrement avec des échantillons rugueux, n'a pas encore été appliqué pour le domaine d'application des batteries, à notre connaissance.

Afin de pouvoir réaliser des images dans la profondeur des électrodes, une approche plus adaptée consiste à réaliser la cartographie SIMS sur une coupe FIB. La réactivité des matériaux d'électrode oblige à réaliser la coupe FIB *in situ* dans la chambre d'analyse ou d'utiliser un système de transfert adapté entre le FIB et le ToF-SIMS. La figure I-IV-4 schématise le principe d'une telle méthode. Dans un premier temps, la coupe FIB est réalisée grâce à un canon à ions Ga. Une fois réalisée, la section transverse du cratère obtenue est analysée et imagée, typiquement avec des ions primaires Bi_3^{++} .

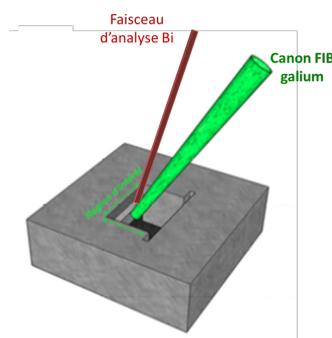


Figure I-IV-4 : Schémas de fonctionnement du ToF-SIMS pour la réalisation et l'analyse de coupes FIB *in situ*.

En 2003, Takanashi *et al.* ont été les premiers à proposer ce mode d'analyse dans des conditions opératoires assez originales puisque dans le cas d'un appareillage ToF-SIMS non commercial, le faisceau Ga du FIB est utilisé comme faisceau d'analyse.¹⁸⁴ Ils ont appliqué la méthodologie pour l'analyse de la distribution de cobalt, de sodium et de nickel dans une particule d'électrode positive utilisée dans les batteries nickel - hydrure métallique. Le résultat obtenu est reproduit sur la figure I-IV-5. Sur l'image en électrons secondaires (émis

suite au bombardement ionique primaire), la coupe FIB ainsi que la surface de la particule peuvent être aisément distinguées. Les spectres réalisés sur la surface et la section transverse permettent facilement de conclure que le nickel est présent seulement dans la profondeur de la particule. En revanche, le montage expérimental et les technologies de l'époque ont rendu l'interprétation des cartographies ioniques moins évidente. Les auteurs sont cependant arrivés à conclure que la particule est recouverte d'une fine couche de cobalt.

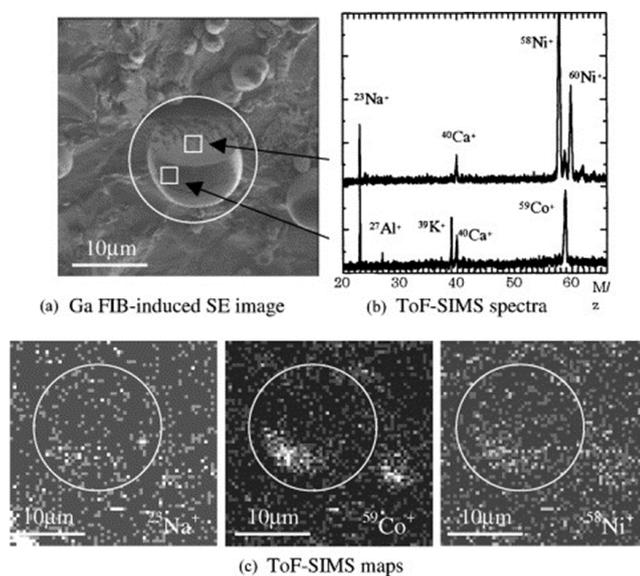


Figure I-IV-5 : Coupe FIB réalisée sur une particule d'hydru de nickel : (a) Image des électrons secondaires induit par le bombardement galium du FIB ; (b) spectres ToF-SIMS; (c) cartographies ToF-SIMS du Na, Co et Ni.¹⁸⁴

Plus de 10 ans après, *Sui et al.* ont également utilisé cette méthode de coupe FIB *in situ* pour réaliser une cartographie chimique d'une cathode de batterie Li-ion.¹⁸³ Comme la figure I-IV-6 le montre, les progrès en imagerie ToF-SIMS sont notables et une bonne résolution spatiale a été obtenue au niveau de la cartographie ionique. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de lithium piégé dans les particules de NMC dans un état délithié, dans des zones proches des joints de grains.

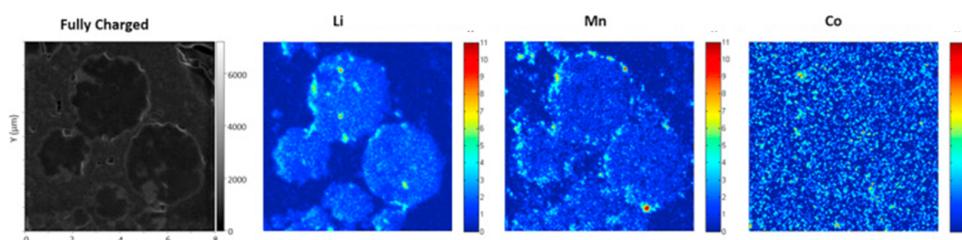


Figure I-IV-6 : Image en électrons secondaires et cartographies ToF-SIMS d'une section transverse de coupe FIB réalisée sur une électrode NMC.¹⁸³

Conclusion

Après avoir montré l'intérêt du silicium comme remplaçant du graphite en tant qu'anodes de batteries Li-ion, nous avons détaillé les nombreuses défaillances, survenant à toutes les échelles, qu'endurent les électrodes à base de silicium. Ces problèmes, liés au gonflement du silicium de près de 300 % lors de l'insertion du lithium, peuvent pour certains être maîtrisés. En effet, l'utilisation de particules nanométriques, le choix du liant, l'ajout d'additifs dans l'électrolyte ou le développement d'architectures innovantes permettent d'améliorer significativement la cyclabilité. Pour proposer des solutions encore plus performantes, il est essentiel de comprendre les mécanismes de lithiation du silicium. De la première lithiation, nous retiendrons qu'elle se déroule d'abord selon un mécanisme biphasé. Une fois tout le silicium sous la forme $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$, elle se poursuit comme une solution solide, pouvant aller jusqu'à la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. La délithiation suivante, conditionnée par la formation ou non de la phase cristalline, se déroule selon un mécanisme partiellement biphasé ou monophasé. Les lithiations suivantes se font comme des solutions solides. Certaines études récentes viennent toutefois nuancer le modèle du cœur-coquille lors de la première lithiation, introduisant par exemple des orientations cristallines préférentielles. Pour arriver à observer ces mécanismes, un grand nombre de techniques de caractérisation ont été déployées, chacune apportant des informations complémentaires. Dans les chapitres suivants nous mettrons en œuvre plusieurs d'entre elles (XPS, DRX, AES, MEB, MET, ToF-SIMS) dans le but d'approfondir la compréhension de ces mécanismes. Une attention toute particulière sera portée à l'utilisation du ToF-SIMS pour leur investigation, puisque ses performances en termes de détection élémentaire et de cartographie chimique semblent pouvoir permettre d'obtenir de nouveaux éléments utiles pour la compréhension des mécanismes de lithiation du silicium. Nous réaliserons notamment des cartographies ToF-SIMS de coupes FIB réalisées *in situ*, dans la lignée des travaux pionniers de Takanashi *et al.*

Chapitre II : Enjeux de la caractérisation croisée d'anodes en silicium

Ce chapitre expose l'intérêt de coupler plusieurs techniques de caractérisation pour l'analyse d'un même échantillon. Le principe et les caractéristiques des instruments de caractérisation utilisés dans ces travaux y sont brièvement présentés. Le fonctionnement détaillé des instruments de caractérisation est disponible en annexe. Nous verrons que les anodes à base de silicium, utilisées dans les batteries lithium ion, sont particulièrement délicates à étudier en raison de leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène ainsi que la difficulté à détecter le lithium présent dans l'échantillon. Nous détaillons les difficultés rencontrées aussi bien lors de la préparation de l'échantillon que pendant l'analyse. Nous présentons également des méthodes de préparation spécifiques et des protocoles d'analyse adaptés permettant de s'affranchir de ces artefacts.

I- Techniques de caractérisation

Pour répondre aux problématiques posées par l'investigation des mécanismes de lithiation des anodes en silicium, de nombreuses techniques de caractérisation seront utilisées dans cette étude. Toutes reposent sur l'analyse d'un faisceau secondaire émis (ou transmis) suite à l'interaction entre un faisceau incident et l'échantillon, comme indiqué sur la figure II-I-1.

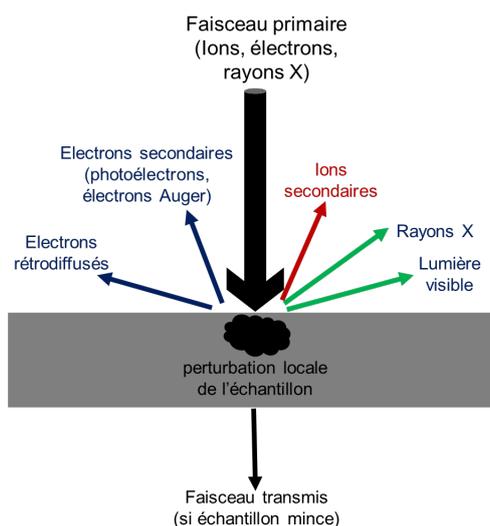


Figure II-I-1 : Schéma du principe général des techniques de caractérisation utilisées.

Suivant les techniques, le faisceau primaire peut être constitué d'ions, d'électrons ou de rayons X. Ce faisceau induit des changements temporaires ou permanents lors de son interaction avec l'échantillon. Ceux-ci seront détaillés dans la troisième partie de ce chapitre.

1- Spectroscopies électroniques (XPS et AES)

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) repose sur l'excitation d'électrons des atomes de l'échantillon par un faisceau de rayons X (en laboratoire, généralement issus de la raie K-alpha de l'aluminium ou du magnésium). Le faisceau pénètre les premiers micromètres de l'échantillon et provoque l'émission de photoélectrons, comme le représente la figure II-I-2-a. Suite à cette émission, une lacune est présente et va être comblée par un électron provenant d'un niveau supérieur. En comblant la lacune, il libère un excédent d'énergie susceptible d'être transféré à un troisième électron. Ce dernier est éjecté et est appelé électron Auger. Ce phénomène est également illustré sur la figure II-I-2-a. Dans le cas

d'échantillons mauvais conducteur électrique, des charges formées en surface peuvent stagner. Pour compenser cet effet, la surface peut être bombardée par un faisceau d'électrons ou d'ions argon basse énergie.

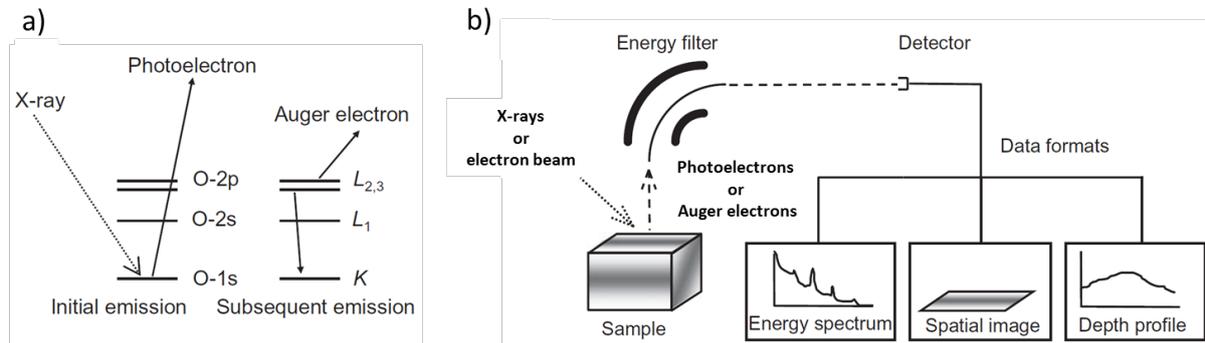


Figure II-I-2 : (a) Schéma du principe de la photo émission et de l'émission d'électron Auger. (b) principe de la détection des électrons émis.¹⁸⁵

En Spectrométrie des Electrons Auger (AES), pour provoquer la première émission de l'électron de cœur, le faisceau primaire est une source d'électrons. Celui-ci, bien mieux focalisable qu'une source de rayons X, permet d'atteindre une résolution latérale approchant 8 nm pour les instruments les plus récents.

Bien que la pénétration des faisceaux primaires concerne plusieurs micromètres de la surface de l'échantillon (voir figure II-I-3 dans le cas de l'AES), seuls les électrons ayant traversé le solide sans avoir perdu d'énergie, c'est à dire sans avoir subi de collisions inélastiques, seront interprétables. En effet, pour une détection normale à la surface, 95,7 % de ces électrons sont issus d'une épaisseur égale à trois fois le libre parcours moyen de l'électron, typiquement de l'ordre de 1 à 10 nm pour les énergies mises en œuvre dans ces techniques. Ceux émis par les atomes plus profonds participent au bruit de fond.¹⁸⁵ C'est pour cette raison que ces techniques concernent l'extrême surface des matériaux.

Comme indiqué sur la figure II-I-2-b, tout comme le ToF-SIMS, ces deux techniques peuvent être utilisées selon trois « modes » d'analyse différents.

- Le premier consiste à enregistrer des spectres sur la surface de l'échantillon. Pour des éléments de numéro atomique supérieur à 3, il est possible de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un échantillon, ainsi que l'environnement chimique dans lesquels ils se trouvent. Ce sont des techniques semi-quantitatives pour lesquelles la précision est de l'ordre de 10 % pour des analyses de routine et inférieure à 5 % si des

échantillons de référence sont disponibles. Il est souvent plus facile d'accéder à l'environnement chimique d'un élément par XPS que par AES puisque l'énergie pics XPS varie plus en fonction de l'environnement chimique que dans le cas de l'Auger. La limite de détection est sensiblement identique entre les deux techniques (environ 0,1 at%).

- Le second consiste à réaliser une cartographie chimique de la surface de l'échantillon. Dans ce mode d'analyse, l'AES a un net avantage grâce à sa bonne résolution spatiale (8 nm) comparée à l'XPS (10 μ m)
- Le dernier consiste à alterner des étapes d'abrasion et d'analyse. Cela permet l'obtention de spectres successifs pour différentes profondeurs. La résolution en profondeur est de l'ordre de 1 nm.

Le spectromètre XPS utilisé dans ces travaux est un PHI VersaProbe II et le spectromètre Auger un PHI 700 XI. Les conditions expérimentales et le traitement des spectres sont détaillés dans les chapitres suivant et en annexes A et B.

2- MEB

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Celui-ci interagit avec les atomes du substrat dans une zone appelée poire d'interaction (figure II-I-3) dont la forme varie suivant le numéro atomique des éléments traversés. Dans cette poire, des électrons secondaires sont émis. Seul ceux des premiers nanomètres parviennent à sortir du matériau et sont détectés. L'image est reconstruite en niveaux de gris, dont l'intensité dépend du nombre d'électrons émis, révélant la morphologie de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de 3 nm.

Cette excitation donne également lieu à l'émission d'électrons rétrodiffusé. Ceux-ci permettent également de reconstruire une image en niveau de gris et le contraste donne une information chimique. Les images obtenu dans ce mode seront noté EsB dans la suite du manuscrit.

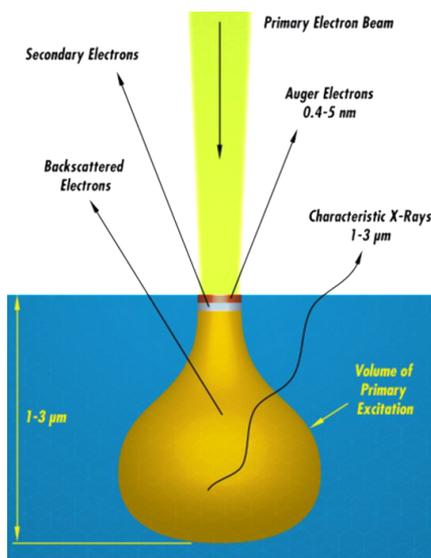


Figure II-I-3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon de numéro atomique faible.

Les rayons X, produits par la désexcitation des atomes dans la poire d'interaction, permettent d'obtenir une information chimique élémentaire par analyse dispersive en énergie (EDX). Cette technique d'analyse semi-quantitative ne donne pas d'information sur l'environnement chimique des atomes et ne concerne que les éléments de numéro atomique supérieur à celui du béryllium. Seuls quelques instruments au monde sont capables de détecter le lithium ($Z=3$). Ce type d'analyse ne sera pas utilisé dans nos études.

Enfin, si le MEB est doté d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (electron backscatter diffraction ou EBSD), il est possible d'obtenir une information sur l'orientation cristalline d'un échantillon. Cette technique sera mise en œuvre pour déterminer celle-ci dans des grains micrométriques de silicium.

Le microscope utilisé dans le cadre de nos travaux est le NVISION40 du constructeur ZEISS. Il est en outre équipé d'une colonne FIB gallium.

3- MET

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) utilise également un faisceau électronique focalisé et accéléré à une tension allant de 80 à 300 kV. Ainsi, pour des échantillons suffisamment fins (maximum 200 nm) le faisceau incident diffuse en grande partie de manière élastique tout en traversant l'échantillon. Une fois traitées, les informations fournies par ce faisceau transmis constituent une image avec une résolution proche de l'Angström.

Une analyse de la perte d'énergie des électrons (EELS) permet d'accéder à la composition chimique d'un échantillon, de manière semi-quantitative pour des éléments de masse atomique supérieure à 3, avec une limite de détection de l'ordre de 0,01 at%. Tout comme la technique XPS, cette technique permet l'obtention d'informations sur l'environnement chimique.

Une des limitations du MET réside dans la difficulté de la préparation d'échantillons. Celle-ci peut être effectuée par ultra-microtomie, FIB, polissage ionique ou simple dépôt sur une grille si l'échantillon est initialement suffisamment fin (poudre nanométrique par exemple) mais se révèle très délicate dans le cas de certains échantillons. La réalisation de lames minces à partir de couches minces en silicium lithié n'a par exemple pas pu être réalisée (chapitre III).

Les observations MET ont été effectuées sur un FEI Tecnai G2 et les analyses EELS sur un Tecnai Osiris et Titan SuperTwin de FEI.

4- ToF-SIMS

La technique ToF-SIMS, déjà décrite au chapitre I, utilise un faisceau d'ions pulsé comme source primaire (généralement Bi^+). Ce bombardement ionique provoque l'arrachement d'atomes ou de fragments moléculaires des toutes premières couches de la surface (dans la limite des conditions statiques). Certaines de ces espèces sont ionisées puis accélérées en direction d'un analyseur à temps de vol qui permet de déterminer leur rapport masse/charge. Ce principe de fonctionnement est schématisé sur la figure II-I-4.

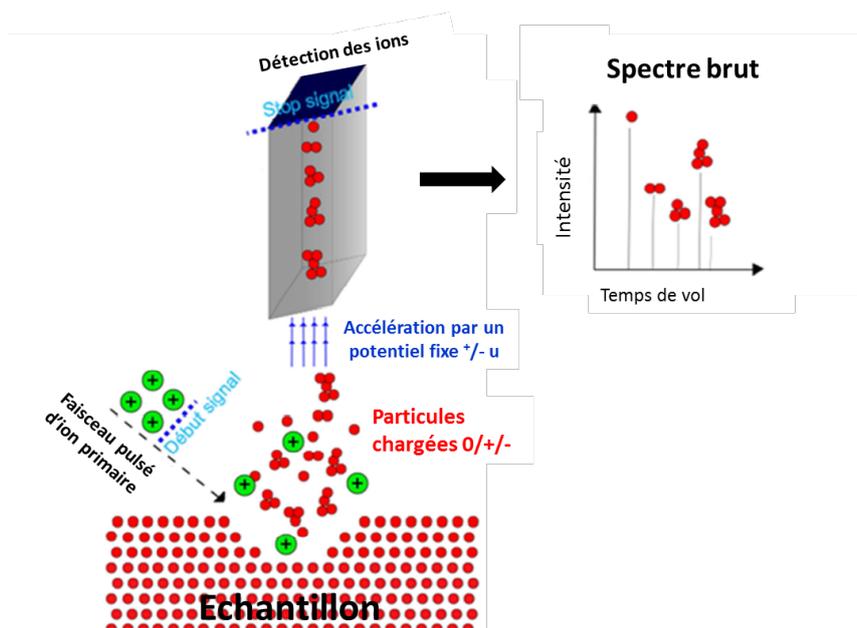


Figure II-I-4 : Schéma du principe de fonctionnement du ToF-SIMS.¹⁸⁵

L'un des avantages de cette technique est son extrême sensibilité (de l'ordre du ppm). Les équipements actuels sont souvent équipés de nombreux canons d'abrasion (Cs^+ , GCIB , Ar^+ , O_2^+ , Xe^+ ...) permettant de réaliser des profils en profondeur. De plus, la faible taille du faisceau d'ions primaires issus de sources LMIG permet la réalisation de cartographies chimiques assez précises (60 nm en résolution ultime).

Cette technique d'analyse, qui permet de détecter tous les éléments du tableau périodique, est cependant très délicate à mettre en œuvre pour l'analyse quantitative en raison d'importants effets de matrice. De plus elle ne donne aucune information directe sur l'état d'oxydation dans lequel se trouve un élément. Des informations concernant l'environnement chimique pourront toutefois être déduites de l'analyse de fragments moléculaires émis lors de l'ionisation secondaire.

L'équipement mis en œuvre dans ces travaux est un ToF-SIMS 5 commercialisé par Ion-TOF. Celui-ci est équipé d'une colonne FIB gallium implémentée dans la chambre d'analyse. Pour l'analyse des spectres de masse, le logiciel SurfaceLab a été utilisé et les spectres de masse calibrés, typiquement en utilisant les pics de H^+ , $^6\text{Li}^+$, $^7\text{Li}^+$, O^+ , O_2^+ , Cu^+ .

5- DRX

La diffraction des rayons X consiste à irradier un échantillon avec des rayons X et à enregistrer la position et l'intensité des rayons diffractés.

Pour un échantillon cristallin, en comparant la position des pics avec une base de données (logiciel EVA), un composé peut facilement être identifié. Cette technique a été utilisée pour des études pionnières sur la lithiation du silicium. Dans le cas présent, elle est mise en œuvre sur un D8 advance de Brüker en configuration $\theta-2\theta$ pour vérifier l'obtention des échantillons de référence ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$).

II- Intérêt et mise en place d'un couplage

1- Intérêt

Les principales caractéristiques des techniques décrites précédemment sont récapitulées dans le tableau II-II-1.

Technique	XPS	Auger	ToF-SIMS	MEB EDX	TEM EELS
Excitation	Rayons X	Electrons (5-25 keV)	Ions (Bi, Bi ₃ ⁺ , Bi ₃ ⁺⁺ ...)	Electrons (0,5-30 keV)	Electrons (80-300 keV)
Résolution latérale	10 μm	8 nm	100 nm	3 nm (1 μm pour EDX)	1 Å
Éléments détectés	Z \geq 3	Z \geq 3	Tous (+isotopes)	Z \geq 4 (Z \geq 3 sur certains instruments)	Z \geq 3 (EELS)
Limite de détection	0,1 à 1 at%	0,05 à 0,5 at%	PPM	0,1 à 1 %	0,01 % (EELS)
Information chimique	Bonne	variable	Difficile (moléculaire)	non	Variable (EELS)
Profondeur de sonde	10 nm (dépend du LPM)	3 nm (dépend du LPM)	< nm	2 μm (EDX)	5-200 nm Épaisseur de la lame
Faisceau d'abrasion	GICB, Ar ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺ , GICB, Cs ⁺ , O ⁺ , Bi ⁺	-	-
Résolution en profondeur	2 nm	2 nm	1 nm	-	-

Tableau II-II-1 : Principales caractéristiques des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de nos travaux.

Ce tableau illustre bien la complémentarité de ces techniques. Par exemple, l'XPS permet dans la majorité des cas d'obtenir des informations sur la composition chimique d'un échantillon mais avec une résolution spatiale médiocre. Le ToF-SIMS a une meilleure

résolution spatiale mais permet d'accéder à l'environnement chimique d'un élément que difficilement. Le MEB permet, lui, d'accéder à la morphologie de la surface d'un échantillon avec une excellente résolution spatiale, sans cependant pouvoir détecter le lithium. L'analyse multitechnique paraît donc un bon moyen d'obtenir des informations couvrant plusieurs aspects d'un même échantillon.

En pratique, ce couplage de techniques de caractérisation peut se révéler complexe à réaliser, notamment en raison de la préparation des échantillons spécifiques à certains instruments (lame mince en MET par exemple). A cette préparation d'échantillons s'ajoutent des formats de porte-échantillons variant d'un constructeur à l'autre. De plus, certaines techniques destructives ou invasives empêchent toute nouvelle caractérisation sur une même zone d'intérêt. Enfin, dans notre cas, la forte sensibilité à l'air de nos échantillons nécessite l'utilisation de transferts « protégés », ce qui sous-entend une bonne interopérabilité des systèmes de transfert.

2- Mise en place du couplage

a- Sensibilité des échantillons à l'air

Comme nous l'avons déjà évoqué, les échantillons d'électrodes ayant été cyclées sont extrêmement sensibles à l'air. La figure II-II-1, extraite d'une étude menée à l'université d'Uppsala, montre les effets de l'exposition à l'air d'une électrode de graphite lithiée.¹²⁵ Les couches les plus superficielles constituées de SEI et de résidus issus de l'électrolyte apparaissent appauvries en espèces fluorées et phosphatées. Les couches internes sont également touchées et la formation d'hydroxyde de lithium à la surface du graphite est observée. Le graphite semble s'être partiellement délithié. Schroder *et al.* ont également conclu, cette fois-ci pour des électrodes en silicium, que leur exposition à l'air conduit à une réaction spontanée du lithium avec l'eau et l'oxygène ambiant ainsi qu'à l'oxydation du carbone (combustion) à l'origine d'une forte altération de la composition de la SEI.¹⁸⁶

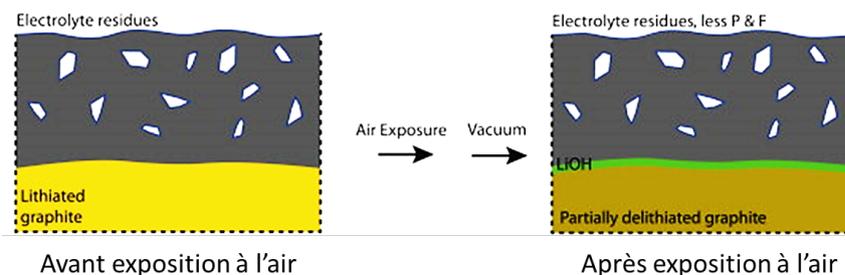


Figure II-II-1 : Schémas des couches superficielles d'une électrode de graphite rincée, avant et après exposition à l'air. Ce modèle est déduit de résultats XPS et SOXPES.¹²⁵

Pour obtenir des résultats fiables sur des échantillons d'électrodes en silicium ayant été cyclées, il paraît indispensable de réaliser toutes nos caractérisations sur des échantillons n'ayant jamais été exposés à l'air. Les piles sont ouvertes en boîte à gants sous argon (niveau d'eau et d'oxygène inférieur à 5 ppm) et y restent parfois stockées quelques jours avant analyse. Ce temps de stockage ne semble pas avoir d'influence sur la répétabilité des résultats : Leppke *et al.* ont montré que les profils SIMS de concentration de Li sur la profondeur de l'électrode restent inchangés après une semaine de stockage.¹⁸² Pour expliquer cette observation les auteurs ont mis en avant la faible valeur du coefficient de diffusion du Li dans le Si à température ambiante ($10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valeur cependant contestée).

Les électrodes sont ensuite transférées sur les instruments grâce à trois capsules : une première dédiée à l'XPS, à l'AES et au ToF-SIMS (permettant également de passer d'un instrument à l'autre), une seconde adaptée au FIB-SEM et une dernière compatible avec le microscope TITAN utilisé pour l'imagerie MET.

b- Transferts protégés

i- Spectroscopies

Pour réaliser les transferts entre les boîtes à gants et les spectromètres, nous utilisons la capsule présentée en figure II-II-2 a. Celle-ci permet de maintenir l'échantillon sous argon le temps de son transport et de son introduction dans la chambre d'introduction du spectromètre. Une fois le pompage démarré et un vide de 10^{-5} mbar atteint, la capsule est ouverte et l'argon qu'elle contient est pompé. L'échantillon est alors transféré dans la chambre d'analyse dans laquelle le vide est compris entre 10^{-8} et 10^{-10} mbar, selon les instruments.

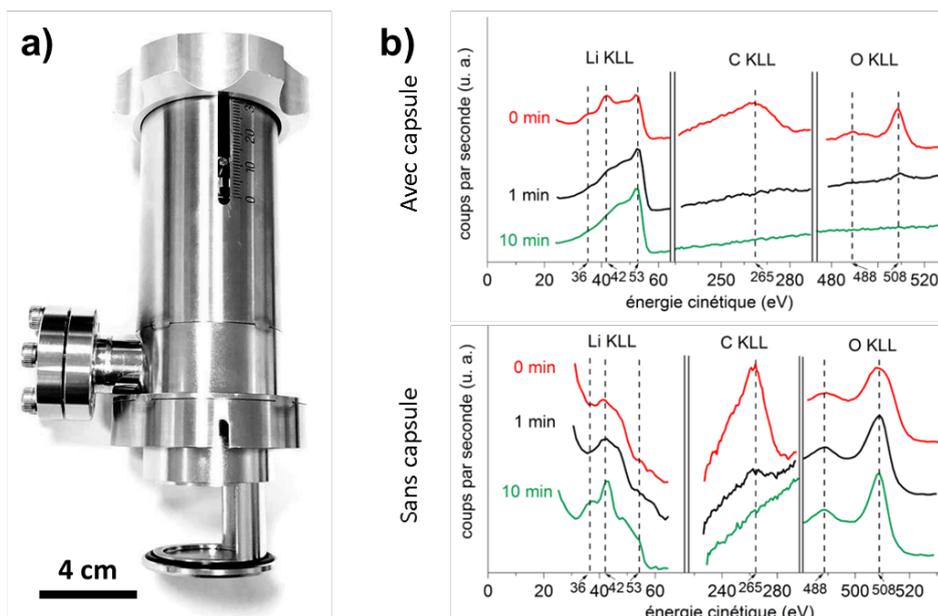


Figure II-II-2 : (a) Capsule utilisée pour le transfert sous atmosphère protégée vers et entre l’XPS, l’AES et le ToF-SIMS. (b) Evolution en fonction du temps d’abrasion des spectres Auger pour Li KLL, C KLL, O KLL. Les résultats avec et sans utilisation du système de transfert montrent son efficacité.¹⁸⁷

Pour attester de la fiabilité de ce transfert, une comparaison des spectres AES du lithium métallique transféré à l’air et transféré avec cette capsule avaient été réalisés dans le cadre d’une précédente étude.¹⁸⁷ Les résultats apparaissent sur la figure II-II-2 b. Dans le cas d’un transfert protégé, au bout d’une minute d’abrasion, le pic du lithium à 42 eV ainsi que celui de l’oxygène, associés à de l’oxyde de lithium,¹⁸⁸ disparaissent au profit du pic à 53 eV, associé au Li métal.¹⁸⁹ Dans le cas d’un transfert sans précaution, au bout de 10 min d’abrasion le pic à 42 eV est toujours visible contrairement à celui à 53 eV. De même, le pic de l’oxygène persiste après 10 min d’abrasion. Ceci montre bien que la capsule de transfert a fortement limité l’oxydation du Li.

Cette capsule permet aussi le transfert direct entre ToF-SIMS, AES et XPS. L’échantillon est maintenu sous un vide statique secondaire (de l’ordre de 10^{-6} mbar). Pour faciliter ces transferts, nous avons mis au point un porte-échantillons, présenté en figure II-II-3, utilisable avec des instruments PHI, Ion-ToF et éventuellement Omicron. Celui-ci consiste en un porte-échantillons Omicron (plaquette) inséré dans un porte-échantillons PHI et maintenu à l’aide d’un ressort. Un porte-échantillons spécial a été fabriquée par Ion-ToF pour accueillir les plaquettes Omicron dans la chambre d’analyse du ToF-SIMS.

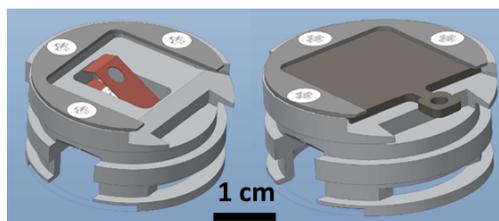


Figure II-II-3 : Schéma du porte-échantillons assurant la compatibilité entre les instruments Omicron, PHI et Ion-ToF

ii- Microscopes

Les porte-échantillons et les capsules décrites précédemment ne sont pas adaptables aux microscopes. Il est nécessaire de rétro-transférer l'échantillon en boîte à gants avant d'utiliser une capsule compatible pour effectuer le transfert vers le FIB-SEM. Cette dernière a été mise au point au sein de notre laboratoire (figure II-II-4-a). Elle permet également de rétro-transférer les échantillons vers une boîte à gants après analyse ou préparation FIB. Cela permet notamment de réaliser des coupes FIB sur des électrodes et de les analyser ensuite en MET. Le transfert MET est assuré par une canne de transfert compatible avec nos instruments.

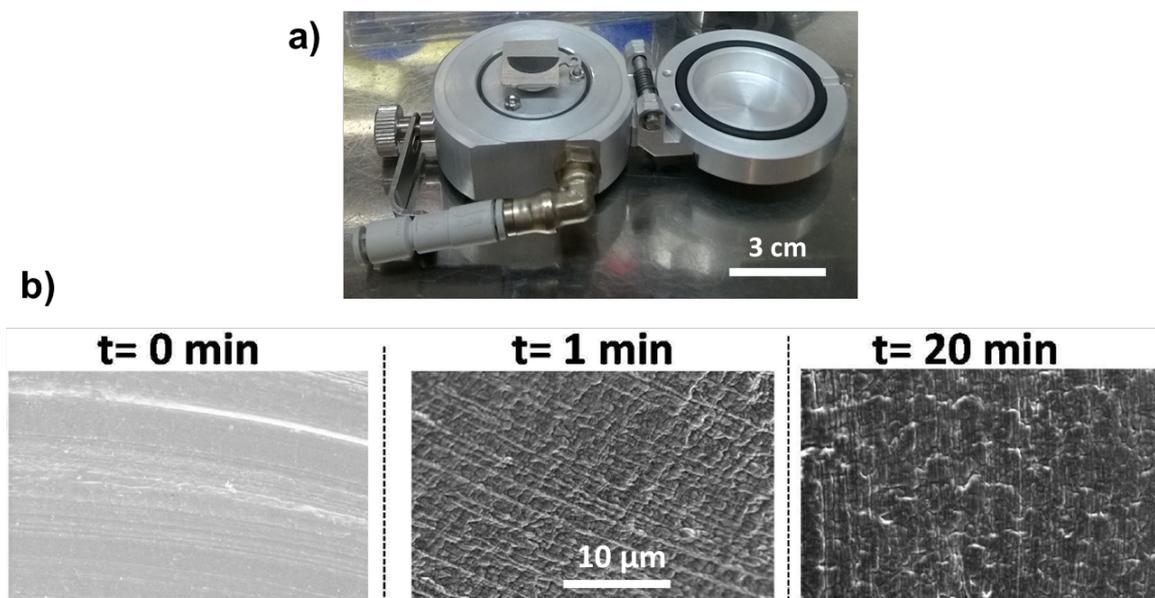


Figure II-II-4 : (a) Capsule utilisée pour le transfert sous atmosphère protégée vers le FIB-SEM (b) Image MEB d'un film de lithium métallique transféré grâce à la capsule ($t = 0$ min) ou exposé à l'air ($t = 1$ min et $t = 20$ min).¹⁹⁰

L'efficacité de cette capsule, illustrée par la figure II-II-4 b, a été démontrée dans des travaux précédents sur du lithium transféré avec la capsule ou exposé à l'air pendant 1 à 20 min.¹⁹⁰ Lorsque le transfert est protégé, la surface du lithium est plane ; sans transfert, après 1 min d'exposition à l'air, la surface devient rugueuse, conséquence d'une oxydation du lithium.

III- Complexité de la caractérisation de matériaux de batteries

Les échantillons de silicium lithié, même une fois installés dans la chambre d'analyse, se révèlent parfois instables. L'effet du faisceau incident ou des traces d'oxygène résiduelles peuvent perturber l'état de surface (par exemple par oxydation). Dans cette section, nous décrivons les phénomènes de dégradation des matériaux induits par les faisceaux incidents, ainsi que les protocoles adoptés pour les minimiser.

1- Oxydation *in situ*

Il a été observé qu'un échantillon placé dans la chambre d'introduction puis à 10^{-9} mbar reste susceptible de s'oxyder. Pour illustrer ce phénomène, nous nous proposons d'utiliser une couche mince de silicium lithiée transférée dans l'XPS via la capsule de transfert. Pour éliminer la SEI et les contaminations de surface, celle-ci est abrasée par un faisceau ionique (Ar^+) jusqu'à la disparition du signal de l'oxygène. L'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est alors analysé. Les spectres XPS obtenus pour des valeurs d'énergie correspondant à l'orbitale O 1s, après différents temps de « repos » dans la chambre d'analyse, sont regroupés en figure II-III-1.

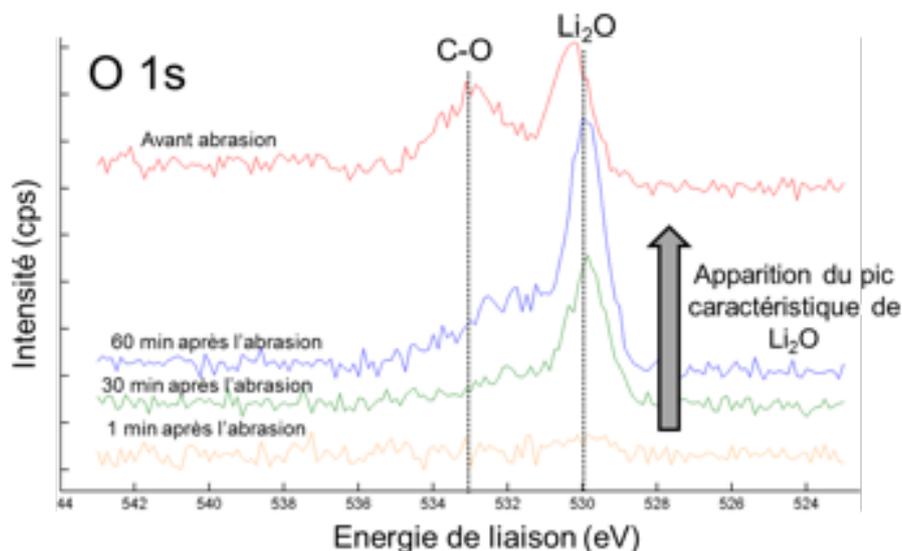


Figure II-III-1 : Spectres XPS de l'orbitale O 1s obtenus avant abrasion ; 1 min après l'abrasion ; 30 puis 60 min après l'abrasion sur une couche mince de silicium totalement lithiée ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$).

Avant abrasion (spectre rouge), l'échantillon possède une couche native d'oxyde de surface ainsi qu'une contamination carbonée (pic à 533 eV). Une minute après l'abrasion, la surface est propre. En effet, seul un pic de faible intensité, à une énergie de liaison de 530 eV attribué à un oxyde de lithium, est visible.¹⁹¹ Les liaisons O-C¹⁹¹ ne sont plus détectées 30 min après l'abrasion et l'intensité du pic à 530 eV augmente, illustrant la croissance d'oxyde de lithium à la surface de l'échantillon. Enfin, 1 h après la fin de l'abrasion, le pic d'oxyde de lithium est intense tandis que celui lié aux liaisons O-C n'est toujours pas réapparu.

Pour mieux comprendre ces observations, la même expérience a été reconduite avec l'AES, dans les mêmes conditions de vide. Les observations sont similaires : le pic associé au lithium métallique disparaît lentement au profit des pics associés au lithium oxydé. L'intensité du pic du silicium décroît jusqu'à disparaître tandis que le pic associé à l'oxygène ne cesse de croître.

Sur la base de ces résultats, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde à la surface du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ dans des conditions d'ultra-vide (10^{-9} mbar) a pu être estimée. Pour cela, un modèle simple, présenté en figure II-III-2-a, sert de base au calcul. Il représente une couche mince de Li_xSi sur laquelle croît une couche de Li_2O uniforme au cours de l'oxydation.

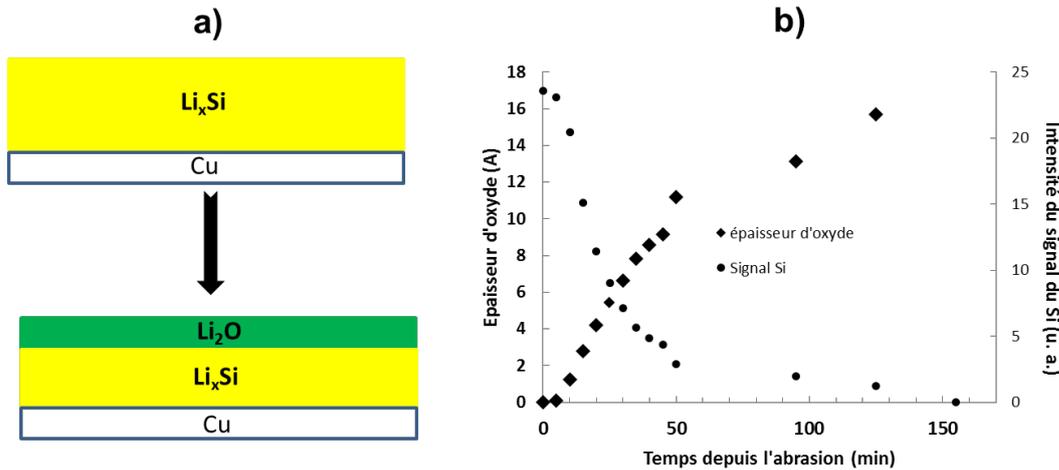


Figure II-III-2 : (a) Modèle proposé pour l'oxydation de la phase Li_xSi sous ultravide. (b) graphique représentant l'intensité pic à pic de la dérivée du signal XPS du silicium 2p et l'évolution de l'épaisseur de la couche Li_2O en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'abrasion.

A partir de l'atténuation du signal du Si 2p entre deux points de mesure, l'épaisseur d'oxyde qui s'est formée durant ce laps de temps est estimée grâce à l'équation (II-1).

$$\Delta e = \ln \left(\frac{I_{t1}^{Si}}{I_{t2}^{Si}} \right) * \lambda_{Si}^{Li_2O} \quad (\text{Equation II-1})$$

Δe est la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde entre les instants t_1 et t_2 , I_{t1}^{Si} l'intensité pic à pic du signal dérivé à l'instant t_1 et $\lambda_{Si}^{Li_2O}$ le libre parcours moyen d'un électron Auger issu d'un atome de silicium dans le Li_2O (estimé par TPP2M¹⁹² à 5,9 Å). En supposant que la surface du silicium est exempte d'oxyde après abrasion, la courbe représentant l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps passé dans la chambre d'analyse est tracée en figure II-III-2-b. Il apparaît que, pour ce type de matériau fortement lithié, une couche d'oxyde se forme rapidement à la surface. Au bout d'environ deux heures, l'épaisseur de cette couche est estimée à 1,7 nm, soit à peu près trois fois le libre parcours moyen d'un photoélectron Si 2p dans l'oxyde de lithium. A cet instant, le signal du silicium n'est plus détectable. Pour que nos résultats soient le moins impactés par ce phénomène, les analyses seront réalisées le plus rapidement possible après la phase d'abrasion (quelques minutes).

2- Modifications induites par un faisceau électronique (MEB, MET, AES)

Lorsque la surface d'un échantillon est bombardée par un faisceau d'électrons, une zone d'interaction en forme de poire se forme sur une profondeur de plusieurs micromètres (figure II-I-3). Les électrons primaires cèdent de l'énergie aux atomes, ce qui peut conduire à des réactions de radiolyse, à des déplacements d'atomes, ou plus simplement à une élévation locale de la température de l'échantillon.¹⁹³ Les échantillons d'électrode étant conducteurs électroniques, les effets de radiolyse peuvent être écartés. La faible masse atomique du lithium favorise en revanche l'apparition de dommages structuraux.¹⁹⁴⁻¹⁹⁵

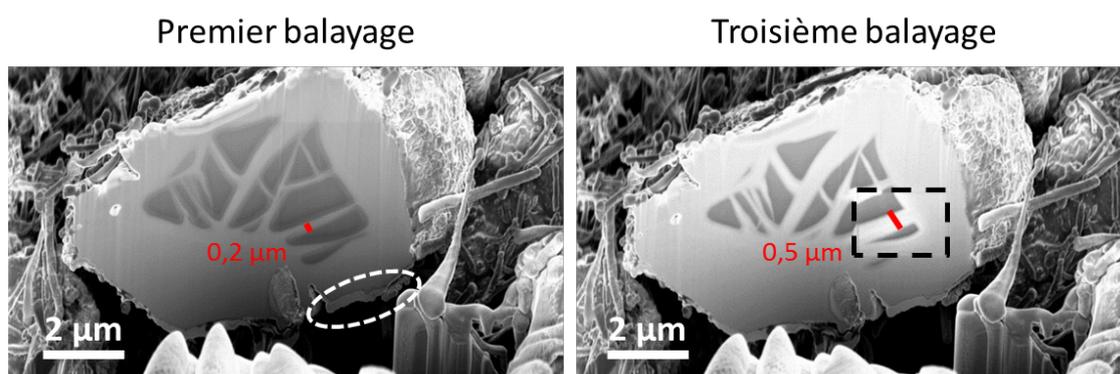


Figure II-III-3 : Images MEB de la section transverse d'une particule de silicium lithiée à 25 % après un ou trois balayage(s) du faisceau électronique. Tension d'accélération : 1,5 kV. Détecteur InLens (electrons secondaire).

Nous avons ainsi constaté des modifications sur ces échantillons après qu'ils aient été soumis à un faisceau électronique. La figure II-III-3 présente les clichés MEB d'une particule de silicium lithiée à 25 % obtenus avec une tension d'accélération de 1,5 kV. Les zones en contraste clair sont associées à du silicium lithié et les zones foncées à du silicium cristallin. Les images MEB issues du premier balayage par le faisceau électronique puis issues du troisième balayage sont présentées. Une zone rectangulaire matérialisée par des pointillés a été balayée une fois de manière isolée. La largeur de la zone de silicium lithié a plus que doublé, passant de 0,2 µm à 0,5 µm, faisant penser que le lithium a diffusé dans le silicium pur sous l'effet du faisceau. Pour limiter ce phénomène, nous travaillerons à une tension basse (1,5 kV) et minimiserons le nombre de balayages des régions étudiées (typiquement un ou deux balayages).

La spectroscopie AES utilise aussi un faisceau primaire d'électrons qui peut être une source de diffusion, d'oxydation, de réduction, de carburation ou d'érosion de la surface.¹⁹⁶

Pour des échantillons de silicium lithié, des altérations de la surface d'analyse ont été observées et sont visibles sur la figure II-III-4. Les images en électrons secondaires d'une particule de silicium lithiée à 50 %, prises avant et après une analyse AES à 5 keV/5 nA montrent bien l'apparition d'artefacts. Deux « excroissances » sont apparues à l'endroit des deux spots d'analyse. Ces dommages sont attribués à la diffusion et à l'oxydation du lithium à la surface de l'échantillon. Ceux-ci paraissent particulièrement importants sur cette figure car le faisceau a été volontairement focalisé sur une aire très restreinte (zone d'environ 10 nm de diamètre). Pour minimiser ces effets, nous diminuerons la dose électronique par unité de surface en travaillant généralement sur des aires rectangulaires allant de 10 à 100 μm^2 . Ce type de phénomène est surtout observé pour des échantillons fortement lithiés (>50 %).

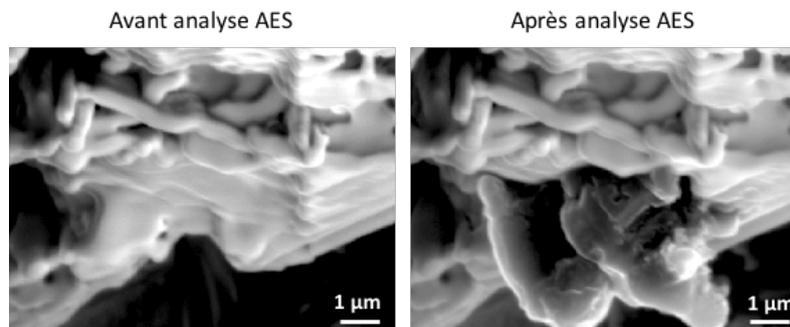


Figure II-III-4 : Images en électrons secondaires (prises sur le spectromètre Auger) de la section transverse d'une particule de silicium lithiée à 50 % avant et après une analyse AES à 5 kV, 5 nA effectuée sur deux régions.

Comme AES et le MEB, les MET eux aussi utilisent des faisceaux d'électrons, souvent à des tensions d'accélération bien supérieures (80-300 kV), induisant le même type de dégradations. Ceux-ci sont illustrés sur la figure II-III-5, issus de précédents travaux¹⁹⁰ réalisés dans notre laboratoire. Dans la mesure où, dans ce travail, les seuls échantillons caractérisés par MET sont des électrodes exemptes de lithium (« pristines ») pour lesquelles aucune perturbation n'a été observée, nous ne détaillerons pas plus ce phénomène.

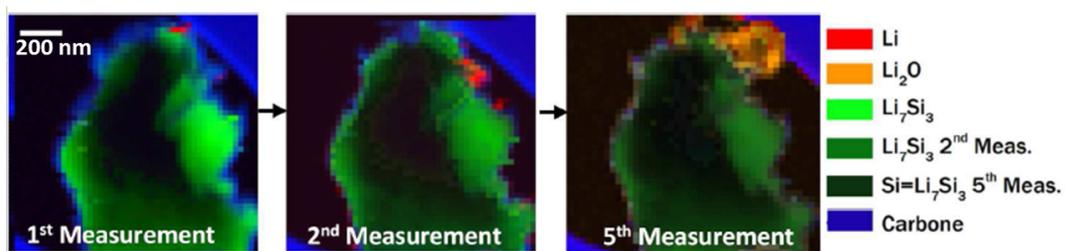


Figure II-III-5 : Illustration du mécanisme de dégradation d'une particule de Li_7Si_3 observée par MET (80 kV/40 pA).¹⁹⁰

3- Modifications induites par des faisceaux ioniques

Plusieurs faisceaux ioniques sont utilisés pour des usages très différents. Des faisceaux de Cs^+ ou d' Ar^+ sont utilisés pour l'abrasion afin d'obtenir des profils en profondeur, alors qu'un faisceau de Ga^+ est utilisé pour effectuer des coupes FIB. Dans ce dernier cas, l'interaction entre le faisceau et la surface est bien évidemment réalisée dans le but de retirer de la matière. Des artefacts, néfastes à l'analyse, peuvent cependant apparaître. Les faisceaux d'ions dérivés du bismuth, utilisés pour l'analyse ToF-SIMS sont également susceptibles d'altérer la région analysée.

a- Focused Ion Beam (FIB)

Nous utilisons deux colonnes FIB, l'une couplée à un MEB, l'autre implémentée dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Toutes deux utilisent une source à métal liquide (LMIS) de gallium. Les ions gallium ainsi produits sont focalisés, accélérés et viennent heurter la surface de l'échantillon, arrachant des atomes de la surface.

i- Implantation d'ions gallium dans l'échantillon

Le premier effet non souhaité de ce bombardement est l'implantation d'ions gallium dans l'échantillon¹⁹⁷ comme cela est mis en évidence par l'analyse de la section transverse d'un échantillon préparé par FIB. Les atomes éjectés par l'abrasion sont également susceptibles de venir se déposer sur la zone d'intérêt. Ce phénomène est visible sur la figure II-III-3 et correspond à la phase au contraste clair observée au bas de la particule et entourée par l'ovale en pointillé. Pour limiter ce phénomène, il est possible d'adapter la géométrie du cratère, en lui donnant une forme limitant le dépôt sur la surface analysée (détaillé dans le chapitre IV).

ii- Coupes FIB sur des couches minces

Un dépôt de quelques nanomètres de tungstène sur la surface des couches minces (300 nm) évite qu'une coupe FIB n'endommage les premiers nanomètres de la surface. Il est effectué avec un canon à électrons à une énergie de 1,5 kV. Dans le cas de particules micrométriques, un dépôt n'est pas nécessaire, les particules étant suffisamment grandes pour que les régions d'intérêt ne soient pas concernées.

iii- Amorphisation

Le principal artefact lié à la préparation d'échantillon par FIB est l'amorphisation de la section transverse.¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ Pour limiter les perturbations induites par le FIB, deux approches seront envisagées selon les analyses effectuées :

- Le FIB-MEB permet de travailler à des tensions et des courants suffisamment faibles pour que ces dégâts ne gênent pas l'observation MEB. Diminuer la tension permet de limiter la profondeur d'implantation des ions Ga^+ et l'amorphisation de la matière implantée ; réduire le courant permet de mieux focaliser le faisceau et d'obtenir une coupe plus précise, une surface plus propre et moins amorphisée. La coupe FIB sera donc réalisée selon un protocole en deux temps. Dans un premier temps, une coupe grossière est réalisée à un courant élevé, typiquement 30 kV / 700 pA. Le courant est ensuite diminué progressivement jusqu'à atteindre des conditions opératoires de 30 kV / 80 pA, permettant de retirer la couche endommagée et d'obtenir une surface d'assez bonne qualité pour l'observation MEB. La durée de la coupe étant inversement proportionnelle au courant, ce polissage à faible courant est réservé à des surfaces limitées ($<100 \mu\text{m}^2$).

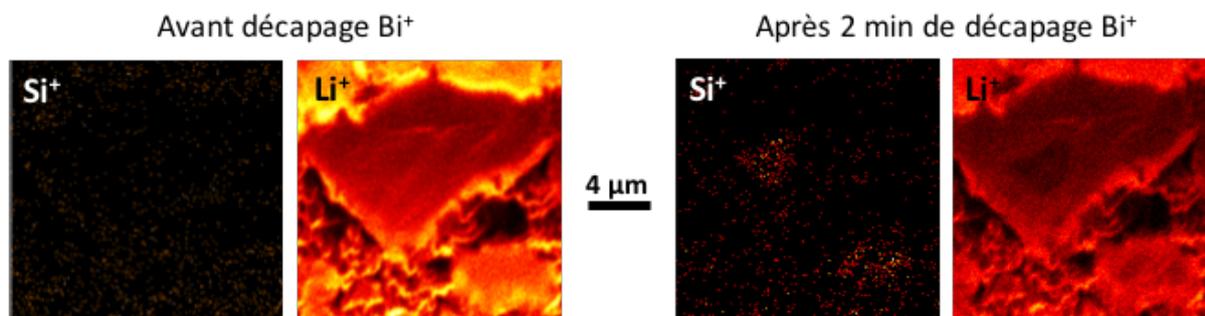


Figure II-III-6 : Cartographie ToF-SIMS du Si^+ et du Li^+ de la section transverse d'une particule de silicium lithiée à 25 %, avant et après un décapage réalisé avec le faisceau Bi^+ en courant continu, en polarisation positive.

- Dans le cas des analyses ToF-SIMS, compte tenu de la taille du cratère à réaliser et des capacités de l'instrument, nous avons développé un autre protocole. Celui-ci démarre par une coupe grossière à courant élevé (30 keV / 20 nA) suivie d'un polissage à un courant plus faible (30 keV / 5 nA). A la suite de ce polissage, une étape d'abrasion supplémentaire est réalisée en utilisant le faisceau bismuth en courant continu (Bi^+ non pulsé). La figure II-III-6 illustre ce protocole et montre la section transverse d'une particule de silicium lithié préparée par FIB, avant et après décapage. Avant le décapage, aucun motif n'est observable, la surface

est homogène alors qu'après un bombardement de deux minutes d'ions Bi^+ à 30 KeV en courant continu, des motifs apparaissent, révélant des zones riches en silicium et d'autres riches en lithium. Ce protocole a bien permis de retirer l'épaisseur de la section transverse endommagée par la coupe FIB et d'accéder à une surface représentative.

b. Analyse ToF-SIMS

Contrairement au SIMS magnétique, l'analyse ToF-SIMS utilise un faisceau d'ions pulsé. La dose d'ions primaires reçue par l'échantillon est par conséquent très faible. Dans des conditions d'utilisation typiques, elle est inférieure à 10^{12} ions cm^{-2} soit moins d'un ion primaire pour 1000 atomes de surface. Dans ces conditions dites statiques, la dégradation de la surface de l'échantillon est négligeable. Avec de telles doses, le Bi n'est pas susceptible de former un alliage. Toutefois, les faibles doses n'excluent pas l'apparition d'artefacts. A titre d'exemple, la figure II-III-7 montre l'évolution de la structure d'une particule de silicium lithiée au fil des balayages. La première acquisition met en évidence deux zones dans lesquelles seul le silicium est détecté. Au troisième balayage, la particule semble lithiée de manière homogène et le signal du silicium est absent.

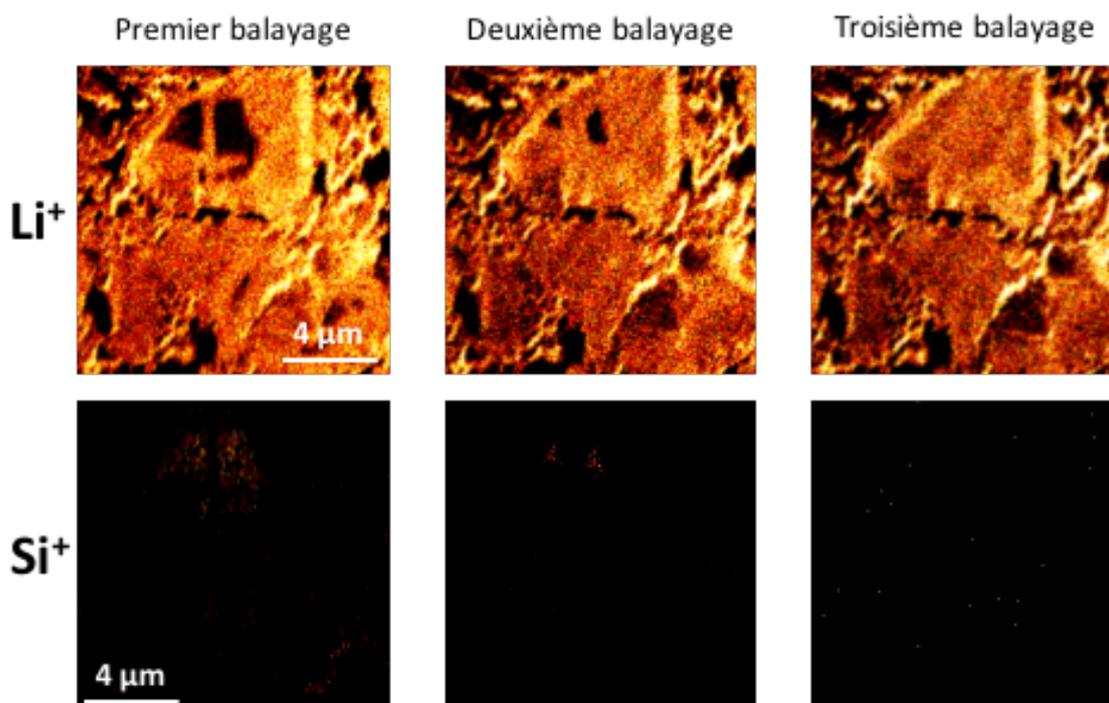


Figure II-III-7 : Cartographie ToF-SIMS du Si^+ et du Li^+ de la section transverse d'une particule de silicium lithiée à 25 % après un, deux et trois balayages. Faisceau d'analyse Bi_3^{++} , 60 keV, 0,12 pA, 30 mesures par pixel, polarité positive.

Pour expliquer cet effet nous nous appuyons sur les travaux du groupe d'Urbassek qui décrit par modélisation les effets de l'impact d'un agrégat de trois ions bismuth à la surface d'un alliage bismuth/germanium.²⁰⁰ La figure II-III-8-a traduit l'évolution de la température de l'échantillon après impact. La température de la zone impactée s'élève au-delà des températures de fusion du bismuth et du germanium pendant environ 700 ps. Cette zone en vert/jaune/rouge/violet est appelée « piscine d'atomes fondus » ou « melt pool ». Dans cette région, la diffusion des atomes est facilitée à l'échelle locale et les espèces peuvent facilement diffuser vers la zone la plus chaude, ici la surface. Dans la mesure où le Bi a une température de fusion bien plus basse que le Ge, que son coefficient de diffusion peut être considéré comme considérablement supérieur.²⁰¹ Ainsi, lors de la re-solidification de la piscine, le bismuth va plus facilement diffuser vers la surface de l'échantillon. Ce phénomène connu sous l'appellation d'effet Soret est illustré sur la simulation de la figure II-III-8-b où la surface de l'échantillon est recouverte de bismuth 600 ps après impact. Par analogie, et en raison des températures de fusion respectives du silicium et du lithium, une diffusion rapide du lithium dans la zone impactée est attendue aux dépens du silicium.

Les auteurs ont également montré que cet effet est exalté lors de l'utilisation d'agrégats d'atomes (Bi_3^+ ou Bi_5^+). Etant donné que dans le mode imagerie, nous utilisons généralement du Bi_3^{++} , nous avons reproduit l'expérience avec du Bi_1^+ , malgré le risque de diminuer la résolution. Le phénomène est pourtant resté visible. Une autre idée qui permettrait de limiter les dommages occasionnés serait de limiter la diffusion en travaillant à froid (typiquement -195°C). Cependant, notre montage expérimental ne permet pas de réaliser à la fois un transfert protégé et de refroidir l'échantillon. La seule alternative envisageable est d'éviter d'effectuer plusieurs balayages sur la même zone, particulièrement lorsque les résultats sont utilisés à des fins de comparaisons semi-quantitatives.

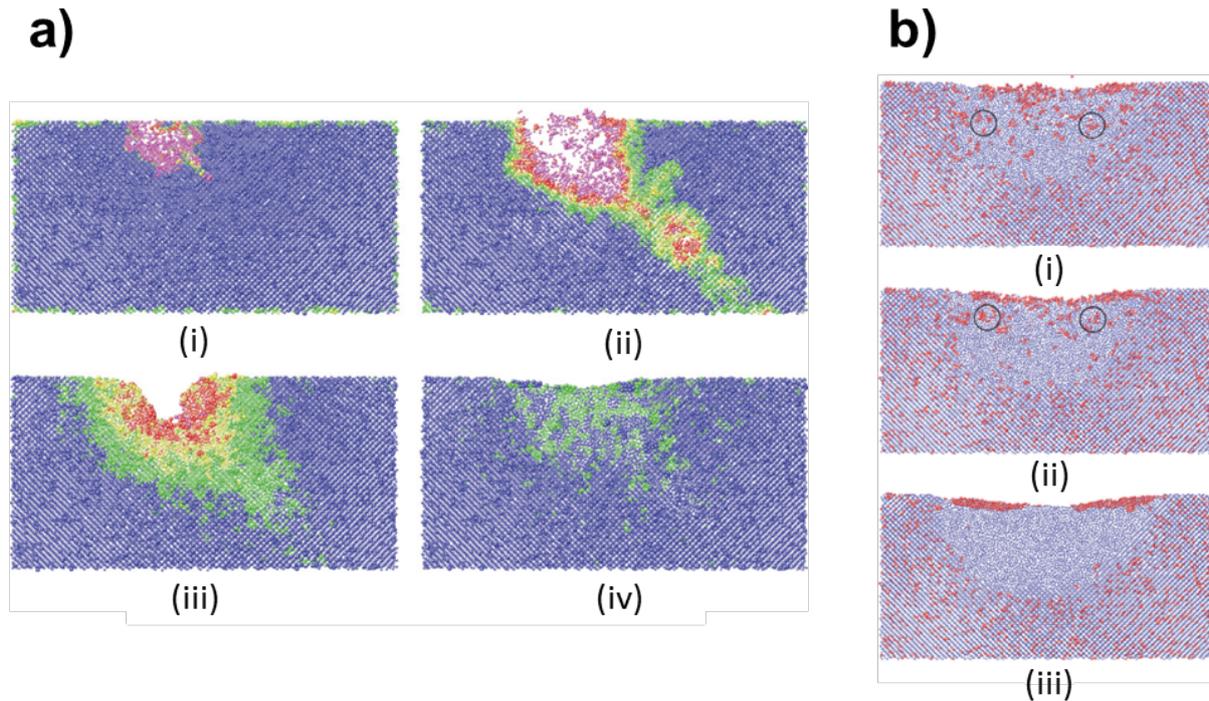


Figure II-III-8 : (a) Simulation de l'évolution de la température de la surface d'un échantillon après l'impact oblique d'un agrégat d'ions Bi_3^{++} à 25°C, 10 keV/atome. (i) 0,11 ps après impact, (ii) 1,55 ps après impact, (iii) 20,2 ps après impact, (iv) 610 ps après impact. Violet > 3103 K, rouge > 1833 K, jaune > 1211 K, vert > 44 K.

(b) Simulation de la répartition des atomes de Bi (rouge) et Ge (bleu) à la surface d'un échantillon après l'impact d'un agrégat d'ions Bi_3^{++} à 25°C, 20 keV/atome. (i) 72 ps après impact, (ii) 100 ps après impact, (iii) 584 ps après impact.²⁰⁰

c. Canon d'abrasion

La dernière utilisation des faisceaux d'ions concerne l'analyse profilométrique. Des faisceaux de Cs^+ ou Bi^+ sont utilisés en ToF-SIMS et un faisceau d' Ar^+ est utilisé en AES et en XPS. Le taux d'abrasion étant variable selon les éléments en présence, des phénomènes de pulvérisation préférentielle sont susceptibles de modifier artificiellement les résultats expérimentaux.²⁰² Dans le cas d'alliages sujets à la pulvérisation préférentielle, le calcul du ratio entre deux éléments en fonction de la profondeur conduit typiquement à un profil présentant un régime transitoire suivi d'une stabilisation, du même type que celui de la figure II-III-9-a.²⁰³

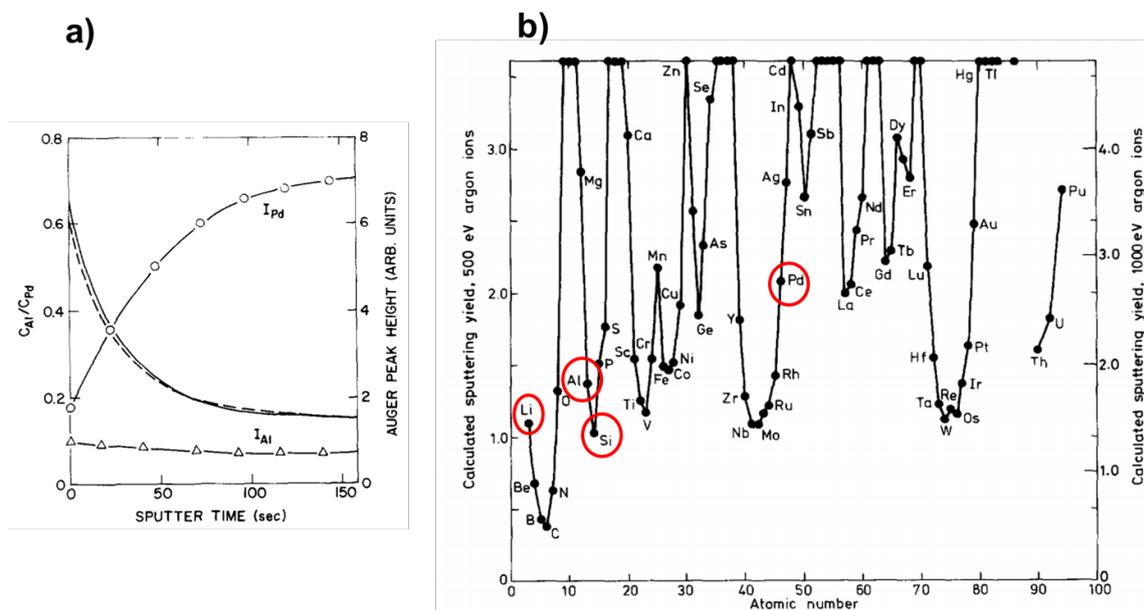


Figure II-III-9 : (a) Profil en profondeur obtenu par AES (Ar^+ 1 keV) illustrant le phénomène d'abrasion préférentielle dans le cas d'un alliage Pd/Al. Les marqueurs ronds et triangulaires représentent l'intensité des pics Auger (échelle de droite), la courbe en trait plein correspond au rapport des concentrations atomiques calculées (échelle de gauche).²⁰³

(b) Taux d'abrasion pour un faisceau d'ions Ar^+ à 0,5 et 1 keV en fonction du numéro atomique.²⁰⁴

Dans le cas des alliages Li-Si, les taux d'abrasion du silicium et du lithium proposés par Seah en 1981²⁰⁴ sont quasiment identiques (figure II-III-9-b). Il se peut cependant que les taux d'abrasion des atomes dans un alliage soient différents de ceux des corps purs, les atomes légers étant plus sensibles au faisceau d'ions.²⁰³

Pour lever ce doute, nous avons réalisé une profilométrie XPS sur un échantillon de poudre de Li_2SiO_3 en faisant varier l'intensité du courant d'abrasion. S'il y a effectivement une abrasion préférentielle d'un élément par rapport à un autre, des régimes transitoires devraient être observés et les valeurs de concentrations atomiques devraient varier lors des changements d'intensité. Le choix de ce matériau est lié à sa composition proche de celle d'un alliage Li_xSi . Contrairement à des échantillons d'électrode de silicium, sa composition est parfaitement connue, homogène et ne présente pas de SEI à sa surface pouvant fausser les calculs. Le profil obtenu est présenté en figure II-III-10.

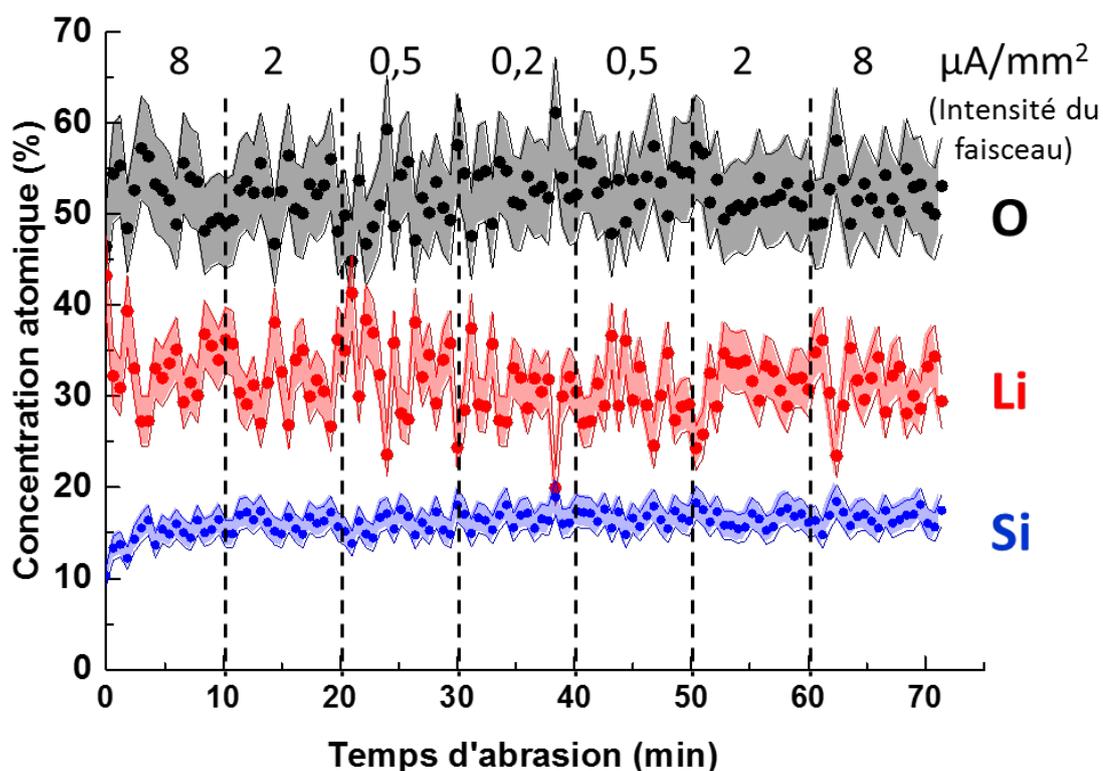


Figure II-III-10 : Profil en profondeur XPS d'une poudre Li_2SiO_3 . L'intensité du courant d'abrasion a été progressivement diminuée puis augmentée de 8 à 0,5 puis à 8 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. La tension est fixée à 2 kV. Les concentrations atomiques ont été calculées à partir des intensités des pics et des facteurs de sensibilité relatifs (implémentés dans le logiciel Multipack) pour les pics de cœur O 1s, Si 2p et Li 1s. Une marge d'erreur d'environ 10 % est considérée.

Ce profil ne révèle pas de comportement singulier ni de changement de composition relative lors des variations d'intensité du faisceau d'abrasion (lignes en trait discontinu). Tout au long du profil, les éléments sont dans les pourcentages atomiques attendus (33 % Li, 17 % Si et 50 % O), en considérant la marge d'erreur d'environ 10 % en XPS. Dans ces conditions, aucune abrasion préférentielle n'est observée. Même si l'analyse a été réalisée sur une poudre et dans un environnement différent des échantillons d'électrode, tout laisse à penser que l'analyse qualitative de ces derniers n'est pas perturbée par ce phénomène. Les analyses quantitatives s'appuient sur l'analyse d'échantillons de référence et une éventuelle abrasion préférentielle ne devrait donc pas avoir d'impact sur ces résultats.

4- Modifications induites par une source de rayons X

Une source de rayons X telle que celles utilisées en XPS est également susceptible d'affecter la surface de l'échantillon. Quelques exemples peuvent être évoqués, comme la modification du pic du carbone sur du PTFE exposé durant 24 h à un rayonnement X similaire à celui utilisé dans nos travaux.²⁰⁵ Dans le domaine des batteries Li-ion, des analyses XPS réalisées dans notre laboratoire sur des liquides ioniques ont révélé une augmentation du pic associé au LiF (685,5 eV) au fil des scans.²⁰⁶ Ce type d'artefact, visible sur la figure II-III-11, ne se produit cependant que pour des échantillons particulièrement réactifs ou pour des temps d'exposition longs (plusieurs heures). En ce qui nous concerne, nous n'avons pas observé de tels phénomènes et la principale source de modification de surface que nous prendrons en compte pour les analyses XPS reste liée à la contamination et à l'oxydation de surface.

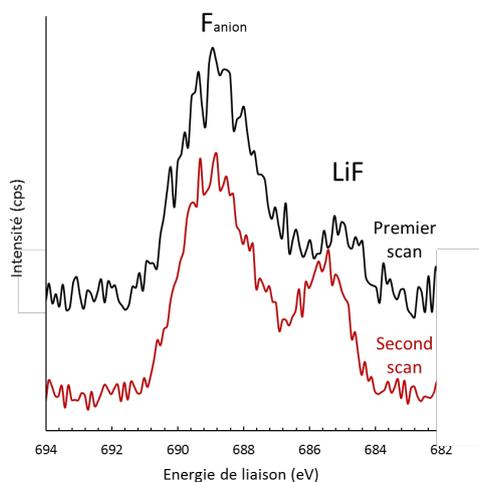


Figure II-III-11 : Spectres XPS d'un liquide ionique (C_1C_6ImFSI) déposé sur un séparateur Viledon lors de la première acquisition (noir) et de la seconde (rouge).²⁰⁶

Conclusion

Le couplage de plusieurs techniques s'avère indispensable lorsqu'il s'agit de caractériser un échantillon complexe faisant intervenir des phénomènes à plusieurs échelles. Dans le cas d'électrodes en silicium contenant du lithium, le Tof-SIMS se révèle particulièrement pertinent pour réaliser des cartographies du lithium ou détecter sa présence en faible quantité. Les spectroscopies XPS et AES permettent d'accéder à l'environnement chimique dans lequel se trouvent le Li et le Si, à différentes échelles et de manière quantitative. En complément, les microscopies électroniques, offrant une meilleure résolution spatiale, sont utiles pour visualiser précisément la morphologie ou la structure des échantillons analysés. Enfin, la réalisation de coupes FIB permet d'accéder à toute la profondeur de l'électrode. Pour obtenir des résultats fiables et compte tenu de l'extrême sensibilité à l'air de tels échantillons, tous les transferts sont réalisés sous vide ou sous argon. Malgré ces précautions, la surface d'analyse peut être perturbée par les traces d'oxygène encore présentes sous ultra-vide, ou par le faisceau d'analyse. Pour chacun de ces instruments, des protocoles ont donc été optimisés pour limiter l'impact de ces interactions néfastes sur les résultats d'analyse.

Chapitre III : Etude d'une couche mince de silicium

Nous avons montré dans le chapitre précédent les possibilités et les limites des différents moyens de caractérisation. Ce chapitre est dédié à l'investigation des mécanismes de lithiation d'une couche mince de silicium. Sa structure simple facilite la mise en place du protocole de caractérisation. Elle se révèle être un bon modèle pour comprendre la distribution du lithium au cours de la première lithiation et permet également de mieux caractériser et quantifier la présence du lithium dans le silicium. Cette étude a conduit à la proposition d'un mécanisme de lithiation des couches minces de silicium s'appuyant sur des observations en microscopie électronique à balayage.

Le texte de ce chapitre s'inspire largement d'une publication parue dans « **ACS Applied Material & Interfaces** » en 2015 :

Bordes, A.; De Vito, E.; Haon, C.; Secouard, C.; Montani, A.; Marcus, P., *Investigation of Lithium Insertion Mechanisms of a Thin-Film Si Electrode by Coupling Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Focused-Ion-Beam/SEM. ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2015**.

I- Système étudié

Les couches minces étudiées sont composées d'un dépôt de silicium amorphe de 300 nm déposé sur un substrat de cuivre, utilisé comme collecteur de courant. De par sa finesse et sa forte densité d'énergie, ce type d'électrode peut être utilisé dans des micro-batteries.²⁰⁷ Dans le cadre de nos travaux, ce choix a été effectué pour : (1) sa faible épaisseur qui permet de réaliser des profils en profondeur en des temps raisonnables ; (2) sa simplicité structurale (contient seulement du silicium, pas de liant ni de percolateur électronique) qui facilite l'interprétation des résultats pour comprendre le mécanisme de lithiation dans du silicium. En conséquence, certains phénomènes et mécanismes déduits de ce modèle pourraient varier par rapport à des électrodes composites.

1- Méthode de dépôt

Les dépôts ont été réalisés en collaboration avec le CEA-LETI. Ils ont été fabriqués par un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique (DC-PVD). Celui-ci assure un dépôt homogène avec une épaisseur bien contrôlée (de l'ordre de 7 μm). Le principe de ce procédé est présenté en figure III-I-1.

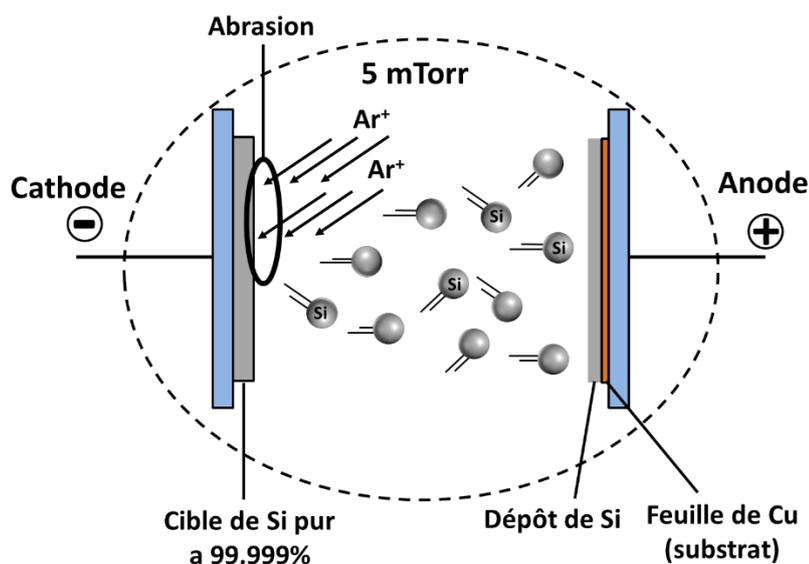


Figure III-I-1 : Schéma du principe de la fabrication d'une couche mince de silicium par DC-PVD.

La source de silicium se trouve sous la forme d'une cible pure à 99,999 %. Pour retirer la contamination de surface, celle-ci subit une première abrasion sous atmosphère d'argon. Le substrat, ici un feuillard de cuivre d'environ 12 μm d'épaisseur, est ensuite introduit dans la chambre et maintenu à température ambiante par un système de refroidissement à eau. Un plasma d'argon est ensuite initié, et une pression de 5 mTorr (0,67 Pa) est maintenue pour que le plasma s'auto-entretienne. Les ions Ar^+ sont dirigés vers la cible de silicium, accélérés dans un potentiel de l'ordre de -500 V. Des atomes de silicium sont arrachés par pulvérisation de la surface de la cible. Le transfert du moment cinétique des ions Ar^+ permet aux atomes de silicium de se diriger dans la direction du substrat où ils seront redéposés en formant une couche amorphe. Le temps de dépôt est alors ajusté pour atteindre l'épaisseur souhaitée de 300 nm.

Cependant, ce dépôt n'est pas parfait et peut contenir certains défauts pouvant être liés à la rugosité originale du substrat ou au mécanisme même de croissance.²⁰⁸ La surface de la couche observée par MEB présente en effet des irrégularités et une certaine rugosité illustrée par les clichés MEB présentés en figure III-I-2.

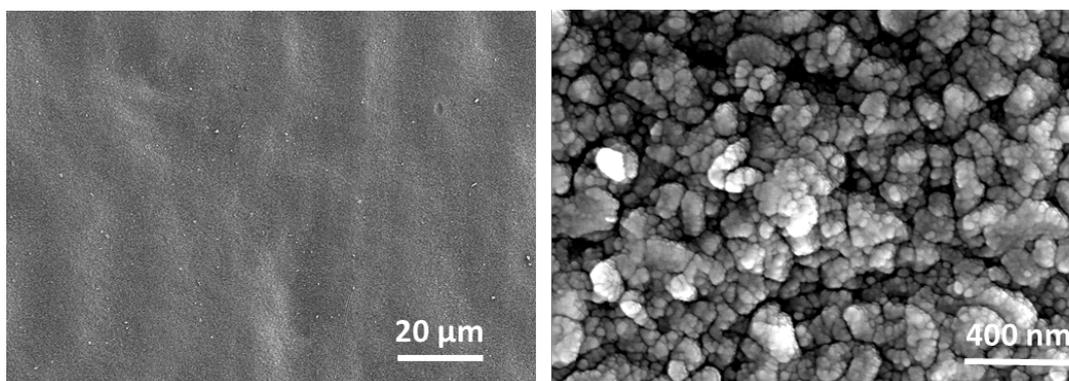


Figure III-I-2 : Image MEB (électrons secondaires) de la surface de la couche mince après dépôt de Si.

2- Montage en demi-pile

Pour le cyclage électrochimique, les électrodes ont été montées dans des demi-piles bouton de type CR2032. L'assemblage s'effectue dans une boîte à gants sous argon dont les taux d'oxygène et d'humidité sont maintenus à des valeurs inférieures à 0,1 ppm. Un schéma de la pile bouton est exposé en figure III-I-3.

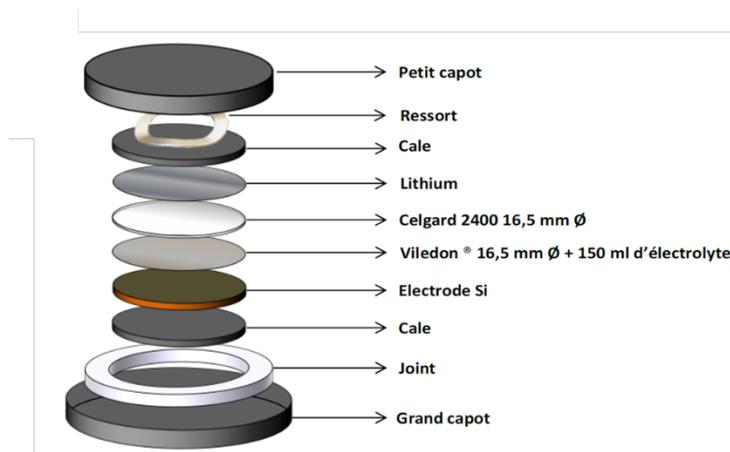


Figure III-I-3 : Vue éclatée d'une pile bouton de format CR 2032.

L'électrode est découpée à l'aide d'un emporte-pièce en forme de disque de 14 mm, ce qui correspond à une masse moyenne de 0,15 mg de silicium. Elle est ensuite séchée pendant 48 h sous vide à 80 °C. Une fois en boîte à gants, une contre-électrode de lithium métallique est placée en opposition. Son diamètre est légèrement supérieur à celui de l'électrode de Si pour assurer un fonctionnement homogène et éviter que des régions de l'électrode de Si ne soient pas sollicitées. Elles sont séparées par un disque de polypropylène (Celgard 2400) jouant le rôle de séparateur et d'un disque de propylène poreux (Viledon) jouant le rôle de réservoir d'électrolyte, tous deux de diamètre égal à 16,5 mm. A noter que dans le cas des électrodes en couche mince, le Viledon doit être placé du côté du lithium pour éviter la délamination de l'électrode lors du démontage de la pile. Pour assurer le maintien d'une bonne pression, une cale en inox a été ajoutée de chaque côté ainsi qu'un ressort. La pile est alors sertie manuellement, le grand capot se refermant sur le petit. L'étanchéité est assurée par un joint en polymère. L'électrolyte choisi est un mélange équi-massique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle (EC : DEC 1 : 1 wt%) dans lequel 1 M de LiPF_6 est dissous. Dans la mesure où cette étude se concentre sur les mécanismes de lithiation, la simplicité de l'électrolyte a été préférée à son efficacité et aucun additif n'a été ajouté.

3- Cyclage électrochimique

Les cyclages électrochimiques de ces cellules ont été réalisés sur un potentiostat de marque Arbin. De type galvanostatique et limité en potentiel, un courant constant est imposé (positif ou négatif) tandis que le potentiel du système est laissé libre. Lorsque la tension du système atteint une borne définie, la phase de (dé)charge se termine et une nouvelle phase peut

alors démarrer. Les bornes en potentiel choisies ici (comme dans toute l'étude) sont de 5 mV en décharge et 1,2 V en charge.

Lorsque la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est requise, une étape à potentiel constant (floating) est ajoutée à la fin de la décharge : le potentiel de l'électrode est imposé (5 mV), tandis que le courant est laissé libre. Le floating est arrêté lorsque le courant atteint une valeur limite ($C/200$) ou après un temps défini (20 h).

Ce chapitre se focalise sur l'étude des mécanismes de la première lithiation. Pour cela un courant correspondant à un régime $C/20$ a été choisi, basé sur une capacité théorique de 3579 mAh g^{-1} . La lithiation a été arrêtée à 5 états de charge différents pour permettre la caractérisation des électrodes. Le profil électrochimique de cette décharge ainsi que les points d'arrêts sont représentés sur la figure III-I-4.

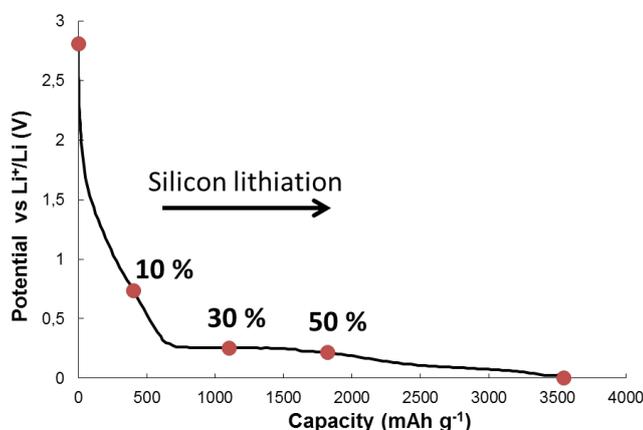


Figure III-I-4 : Profil électrochimique de la première décharge galvanostatique à $C/20$ d'une demi-pile Si/Li. Les différents états de lithiation analysés sont marqués par un point rouge.

Ce profil électrochimique est cohérent avec ce qui est décrit dans la littérature⁴⁴ et peut être décomposé en quatre étapes : 1) de 0 à 700 mAh g^{-1} le potentiel décroît de 2,9 à 0,3 V, ce qui correspond à la formation de SEI. 2) A 250 mV le potentiel se stabilise jusqu'à ce que la capacité atteigne 1600 mAh g^{-1} ; ce plateau indique que la lithiation du silicium se déroule selon un mécanisme biphasé.^{44-45, 54} 3) Après 1600 mAh g^{-1} , le potentiel décroît lentement jusqu'à 50 mV. 4) Quand le potentiel atteint 5 mV, une étape à potentiel constant est réalisée pour s'assurer de la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.⁷⁹ Les états analysés sont : non lithié (« pristine »), 10, 30, 50 % de lithiation et totalement lithié. Ils ont été choisis pour représenter chacune des étapes électrochimiques décrites précédemment (avant le plateau, sur le plateau, en fin de plateau).

II- Etude des mécanismes de lithiation par profilométrie ToF-SIMS et XPS

Une fois les électrodes dans l'état de lithiation souhaité, les piles sont desserties et l'électrode transférée vers les instruments de caractérisation grâce aux capsules de transfert décrites dans le chapitre II.

1- Conditions expérimentales

a- ToF-SIMS

Pour les profilométries ToF-SIMS, le faisceau d'analyse est un faisceau d'ions Bi^+ à 30 keV et le faisceau d'abrasion du Cs^+ à 2 keV. Tous deux ont une incidence de 45° vis-à-vis du plan de l'échantillon (cf. annexe C). Le courant de sonde est de 0,12 pA et le courant d'abrasion de 150 nA. La zone analysée (carré rouge sur la figure III-I-1) est un carré de $90 \mu\text{m}$ de côté situé au centre de la zone abrasée qui est un carré de $300 \mu\text{m}$ de côté. La figure III-II-1 illustre la formation du cratère d'abrasion. A la fin de la profilométrie, la couche mince de Si est traversée et le cuivre est visible. Les faisceaux sont utilisés en mode non-entrelacé, c'est-à-dire que les cycles d'analyse et d'abrasion (5 s) sont alternés. Entre chaque cycle, deux secondes de pause sont observées, le temps que le canon à électrons compense les charges. L'analyse des ions est faite en polarité positive pour optimiser le ratio Li^+/Si^+ .

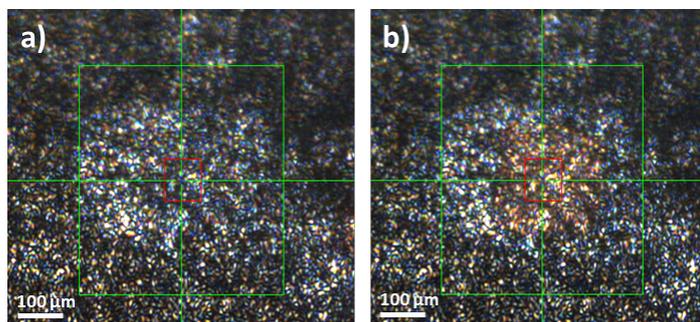


Figure III-II-1 : Image optique d'une couche mince de silicium (a) durant le profil ToF-SIMS ; (b) à la fin de la profilométrie.

Pour l'exploitation des profils, il faut garder en mémoire que l'intensité du signal d'un ion secondaire est directement liée à son rendement d'ionisation secondaire. Comme ce rendement peut varier considérablement d'une espèce à l'autre, et d'un environnement chimique à l'autre (effet de matrice), aucune conclusion quantitative ne peut être tirée de la

comparaison entre le niveau de deux signaux.²⁰⁹ Cependant, il est supposé que dans un domaine de composition limité, la concentration d'une espèce est proportionnelle à l'intensité du signal de l'ion secondaire correspondant.²⁰⁹⁻²¹⁰

b- XPS

Les profils XPS ont été obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,7$ eV) avec un angle de détection de 45° vis-à-vis du plan de l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage de 23,5 eV et un pas de 0,1 eV. La surface a été abrasée avec un canon d'argon monoatomique (2 keV / 2 μ A) balayant une aire de 2 mm². L'analyse a été effectuée sur un carré de 100 μ m de côté au centre de l'aire abrasée. Une double compensation de charge (positif-négatif) a également été utilisée.

2- Répartition du lithium dans l'épaisseur de la couche mince

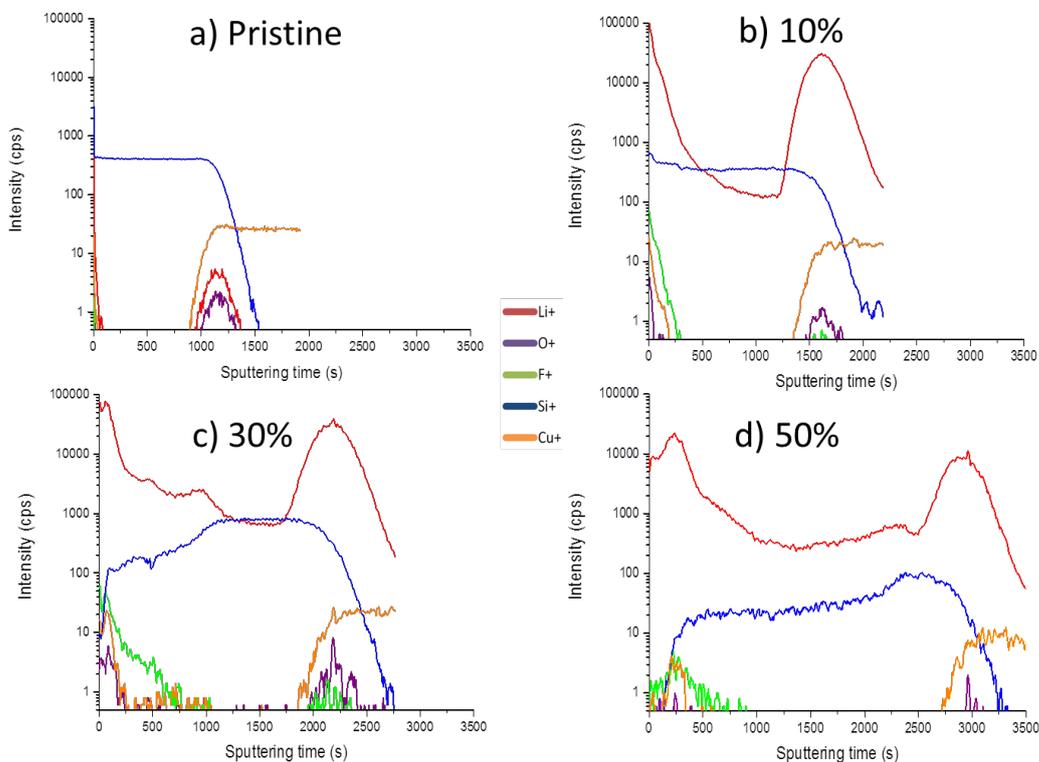


Figure III-II-2 : Profils en profondeur ToF-SIMS de couches minces de Si 300 nm pour différents états de charges : (a) non lithiée (pristine) ; (b) lithiée à 10 % ; (c) lithiée à 30 % ; (d) lithiée à 50 %.

La figure III-II-2 présente les profils ToF-SIMS en profondeur des quatre électrodes analysées. Pour privilégier la clarté de ces profils, seuls 5 éléments, essentiels pour

l'interprétation, sont représentés. Sur le profil de l'électrode avant cyclage, durant les 60 premières secondes d'abrasion, les signaux du silicium, de l'oxygène, du cuivre et du lithium sont visibles. La présence de silicium et d'oxygène s'explique par l'existence d'un oxyde natif de silicium sur l'extrême surface de l'échantillon. Le signal du cuivre disparaît très rapidement, ce qui peut s'expliquer probablement par la présence de pollutions provenant du collecteur de courant en cuivre. Les traces de lithium sont également dues à des contaminations provenant de la chambre de dépôt ou du stockage. Les profils XPS présentés dans la figure III-II-3-a confirment la présence d'une couche d'oxyde natif de silicium par la présence de pics à une énergie de liaison de 531,5 eV sur le premier spectre O 1s et à 102 eV sur le spectre Si 2p. Contrairement au ToF-SIMS, le faible facteur de sensibilité relative associé à l'orbitale Li 1s en XPS ne permet pas de détecter la contamination en Li à la surface de l'échantillon non lithié. Cette absence de détection en XPS, additionnée à la différence de plusieurs ordres de grandeur entre l'intensité du signal ToF-SIMS du Li de l'échantillon d'électrode non cyclée et des échantillons lithiés, permet d'affirmer que la présence du lithium à la surface de la couche mince avant cyclage est limitée à des traces (estimée inférieure à 1 % après 20 sec d'abrasion).

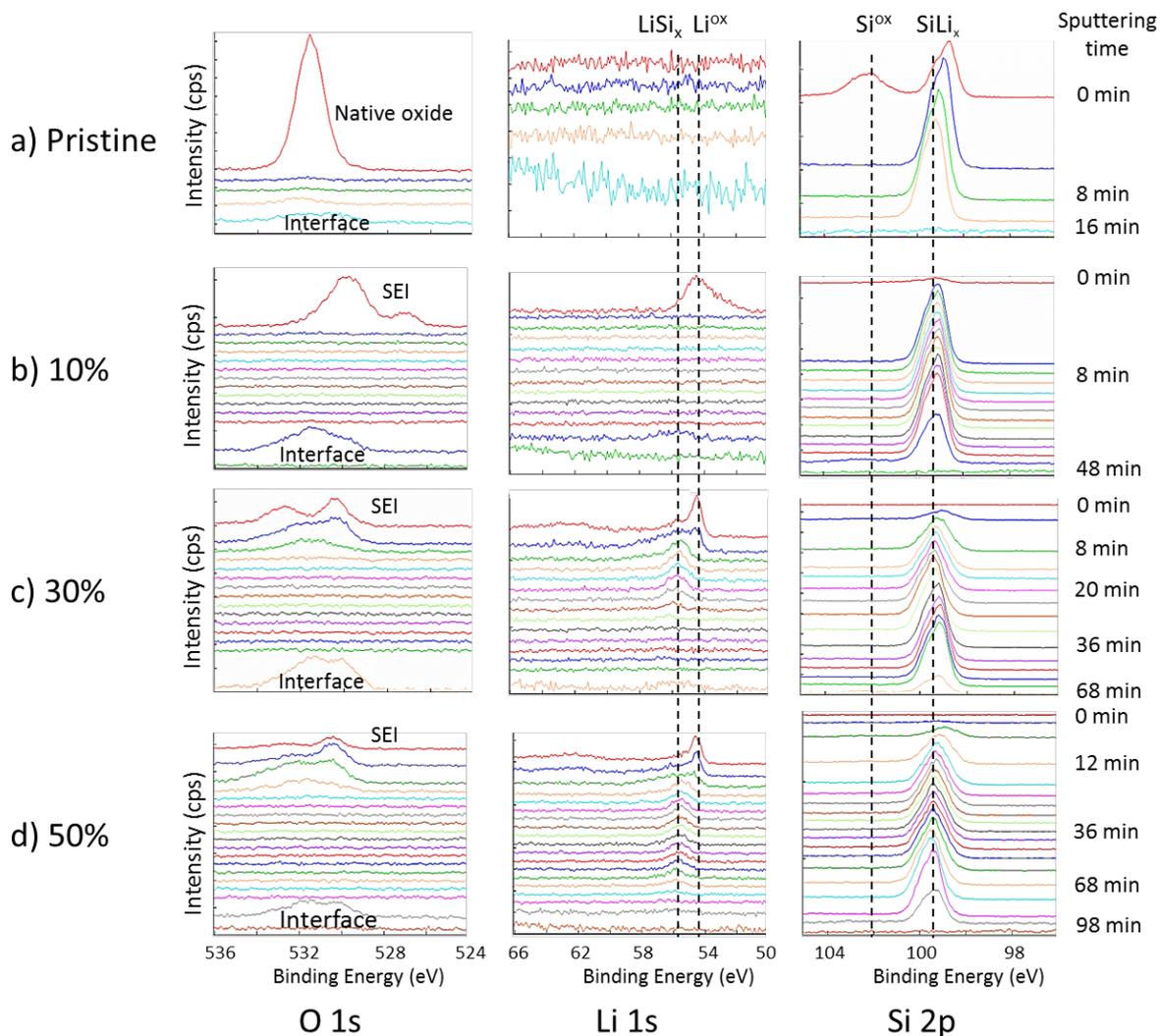


Figure III-II-3 : Profils en profondeur XPS de O 1s, Li 1s, Si 2p pour des couches minces de Si pour différents états de charges : (a) 100 nm non lithiée (pristine) ; (b) 300 nm lithiée à 10 % ; (c) 300 nm lithiée à 30 % ; (d) 300 nm lithiée à 50 %.

Les figures III-II-2 b, c et d présentent les profils en profondeur ToF-SIMS d'électrodes partiellement lithiées. Les signaux associés à la couche d'oxyde natif et aux impuretés ont disparu au profit des signaux caractéristiques de la SEI, tels que le fluor.^{70, 179, 209} En considérant le temps d'abrasion nécessaire pour assister à la disparition du signal du fluor, il est possible de conclure qu'entre 10 % et 30 % de lithiation, l'épaisseur de la SEI a plus que doublé. Elle continue de s'épaissir lentement entre 30 % et 50 %.

Les profils XPS présentés sur les figures III-II-3 b, c et d sont en bon accord avec les données ToF-SIMS. En effet, les pics des spectres O 1s situés dans la plage d'énergie de liaison 531-532 eV, ainsi que le lithium dans son état oxydé identifié par les pics Li 1s à 54,5 eV,^{132, 211} sont des marqueurs typiques de la SEI. Pour appuyer ces interprétations, la figure III-II-4

expose les profils XPS pour les plages d'énergie de liaison correspondant à C 1s et F 1s. Ces signaux sont présents seulement sur les couches superficielles de l'électrode.

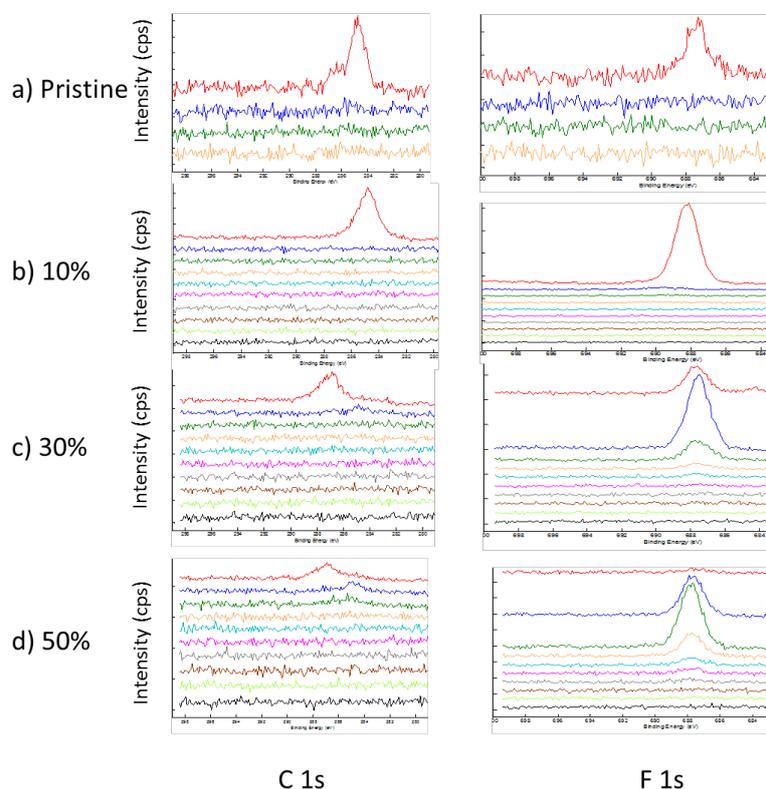


Figure III-II-4 : Profils en profondeur XPS de C 1s et F 1s d'une couche mince de Si pour différents états de charge : (a) 100 nm non lithiée (pristine) ; (b) 300 nm lithiée à 10 % ; (c) 300 nm lithiée à 30 % ; (d) 300 nm lithiée à 50 %.

Une fois les couches superficielles de contamination ou de SEI traversées par abrasion, tous les signaux autres que ceux du silicium et du lithium disparaissent. Dans le cas de l'électrode non lithiée, plus aucune trace de lithium n'est détectée, seul un signal stable associé au silicium est visible, que ce soit par XPS ou par ToF-SIMS. Dès que le processus de lithiation débute (10 %), l'intensité du signal du Li^+ augmente de trois ordres de grandeur, et devient comparable à l'intensité du signal du Si^+ sur toute la profondeur de l'électrode. Cependant, en raison de la plus faible limite de détection du lithium en XPS, aucun pic n'est visible sur le profil du Li 1s (figure III-II-3-b). Le profil ToF-SIMS de l'électrode lithiée à 30 % peut être divisé en deux régions : 1) de 700 à 1100 s d'abrasion, l'intensité du signal du lithium est supérieure à celle du silicium ; 2) de 1100 à 1800 s d'abrasion, les deux signaux ont des intensités similaires. Ces étapes se retrouvent sur les spectres XPS de la figure III-II-3-c : le

lithium est détecté durant les 30 premières minutes d'abrasion (9 premiers spectres) avant de disparaître dans les régions plus profondes de l'électrode (30 à 60 min d'abrasion). Elles se retrouvent sur le profil ToF-SIMS de la couche mince lithiée à 50 % (figure III-II-2-d). La région dans laquelle le signal du lithium a une intensité élevée est bien plus grande (de 750 à 2100 s) et celle avec un signal de plus faible intensité plus courte (de 2100 à 2500 s). Un mécanisme de lithiation biphasé avec une phase lithiée et une phase peu ou pas lithiée est de nouveau mis en évidence.

Enfin, une fois la couche de silicium traversée, l'interface entre le silicium et le collecteur de courant en cuivre apparaît, marquée par l'apparition du signal du cuivre et la décroissance du signal du silicium sur la figure III-II-2. De manière plus surprenante, les profils ToF-SIMS du lithium montrent une forte augmentation de l'intensité du signal à cette interface, suggérant la présence d'une phase riche en lithium dans cette zone.

La figure III-II-5 représente schématiquement la structure de l'électrode de silicium pour différents états de lithiation, telle que déduite des observations ToF-SIMS et XPS. Les temps d'abrasion nécessaires pour traverser les couches de SEI et de silicium ne peuvent cependant pas être comparés tant les rendements d'abrasion peuvent varier suivant les matériaux, particulièrement entre des espèces organiques et inorganiques.

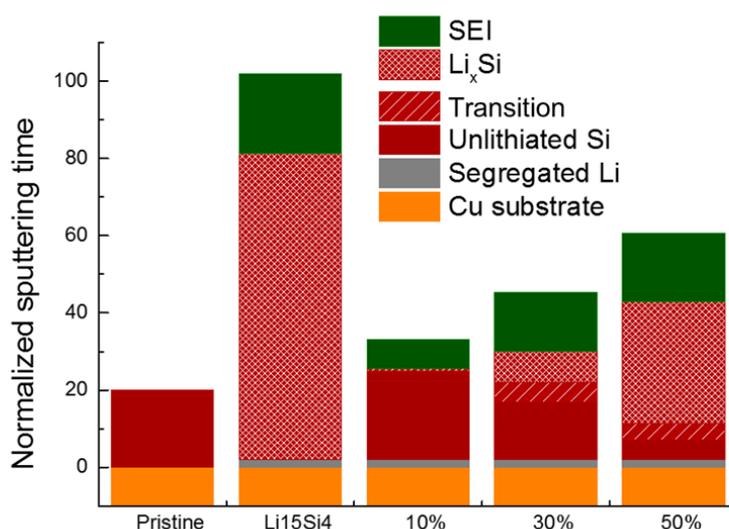


Figure III-II-5 : Schéma de la structure d'une couche mince de silicium (300 nm) à différents états de lithiation tel que basé sur les données ToF-SIMS.

La comparaison entre l'électrode non lithiée et l'électrode totalement lithiée confirme les données présentées dans la littérature. Une augmentation de 300 % du temps d'abrasion nécessaire pour traverser la couche de silicium (passant de 20 à 80) est constatée.^{52, 75} Le schéma des électrodes partiellement lithiées montre que la majeure partie de la SEI est formée au début de la décharge galvanostatique (avant 30 %) et se stabilise ensuite. La lithiation de la couche de silicium ne débute qu'entre 10 % et 30 % et n'est vraiment visible qu'à partir de 30 %. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions issues de l'examen du profil électrochimique présenté sur la figure III-I-4.

3- Quantification de la phase Li_xSi

Nous avons également souhaité estimer la quantité de lithium présente dans la phase de silicium lithié Li_xSi . Pour cela, la technique XPS est bien plus adaptée que la technique ToF-SIMS, pour laquelle l'effet de matrice rend la quantification des données délicate.

a- Alliage de référence et facteurs de sensibilité

Pour quantifier un alliage de manière précise en XPS, il est préférable d'avoir un échantillon de référence pour établir une estimation précise des facteurs relatifs d'alliage de référence (Alloy Reference Relative Sensitivity Factor ; ARRSF). Dans notre étude, l'alliage le plus proche de nos conditions et le plus simple à synthétiser est la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ obtenue lors de la lithiation complète d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur.⁷⁹

Pour s'assurer de l'obtention de cette phase cristalline, l'électrode est analysée par DRX. Pour préserver l'intégrité de l'échantillon lors de l'analyse, celui-ci est transféré et analysé sous un scotch Kapton[®], garantissant l'étanchéité tout en étant quasi-transparent aux rayons X. L'échantillon sous Kapton[®] et le diffractogramme obtenu sont présentés dans la figure III-II-6.

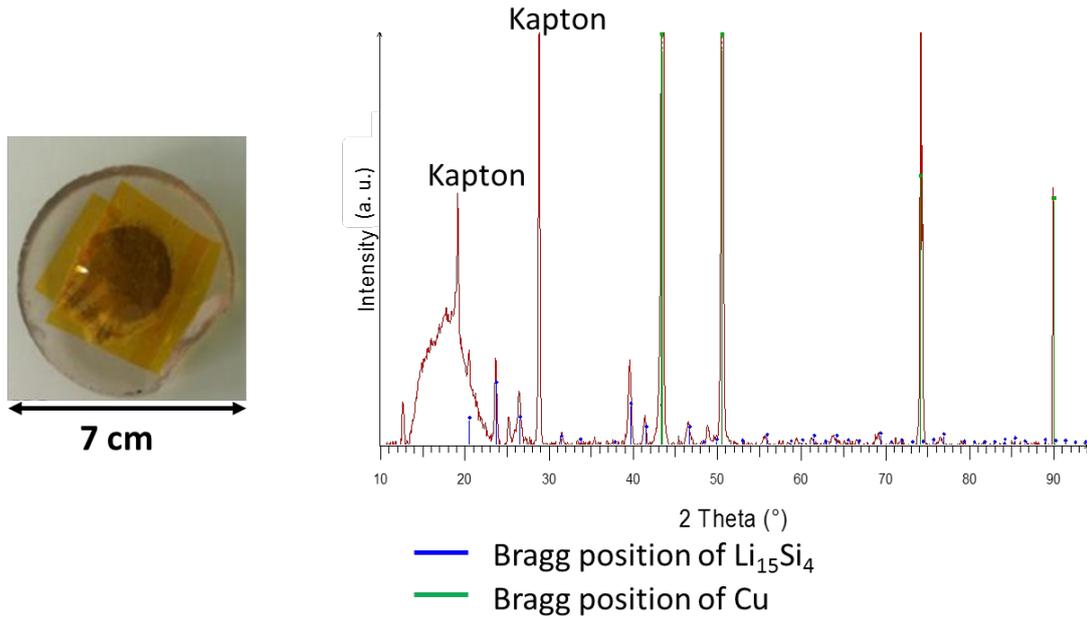


Figure III-II-6 : (Gauche) Photographie d'un échantillon recouvert de Kapton[®]. (Droite) Diffractogramme d'une électrode couche mince totalement lithiée ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) obtenue pour un angle Θ variant de 5 à 48°. Les marqueurs bleus représentent les positions de Bragg de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et les marqueurs rouges les positions de Bragg de Cu.

La bosse entre 14° et 25° ainsi que les pics à 19° et 29° sont attribués au scotch Kapton[®] après qu'un blanc a été effectué avec le scotch Kapton[®] seul. Pour les autres pics, ils correspondent tous aux positions de Bragg de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ou du cuivre.

b- Résolution des spectres et quantification

Dès lors qu'un échantillon de référence fiable est obtenu, il est possible de calculer les ARRSFs du lithium dans la phase Li_kSi ($S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) et du silicium dans la phase Li_kSi ($S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$). Pour cela les valeurs des aires des pics associés au lithium ($A_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) et au silicium ($A_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$) sont divisées par les fractions atomiques associées : $X_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ (= 0,79) et $X_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ (= 0,21) (cf. équation III-II-1).²¹²

$$S_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = \frac{A_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}}{X_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}} ; S_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}} = \frac{A_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}}{X_{\text{Si}}^{\text{Li}_k\text{Si}}} \quad (\text{Equation III-II-1})$$

Pour minimiser les incertitudes et l'influence des variations des conditions expérimentales, les rapports des ARRSF du Li ($R_{Li}^{Li_kSi}$) et du Si ($R_{Si}^{Li_kSi}$) seront préférentiellement utilisés (cf. équation III-II-2).

$$R_{Li}^{Li_kSi} = \frac{S_{Li}^{Li_kSi}}{S_{Si}^{Li_kSi}} ; R_{Si}^{Li_kSi} = \frac{S_{Si}^{Li_kSi}}{S_{Si}^{Li_kSi}} = 1 \quad (\text{Equation III-II-2})$$

Dans le cas d'électrodes partiellement lithiées, la superposition partielle des signaux du Si non lithié et du Si lithié peut rendre leur séparation problématique. Cependant, dans le cas présent, comme le montre la figure III-II-7, des différences sont visibles entre la forme des spectres du silicium proches de la surface, lithiés et ceux plus profonds, non lithiés. Une résolution des spectres du Si 2p est nécessaire pour permettre dans chaque cas, de distinguer la composante résultant du silicium lithié de celle du silicium pur.

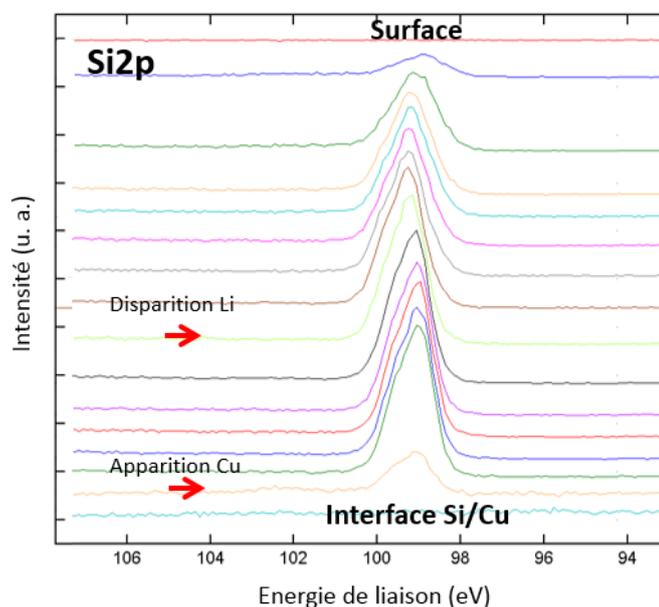


Figure III-II-7 : Profil en profondeur XPS du Si 2p pour une électrode lithiée à 30 %. On notera l'évolution de la forme du pic suivant que la phase contient ou non du Li.

Pour commencer, des spectres obtenus sur un échantillon non cyclé ainsi que sur l'échantillon de référence $Li_{15}Si_4$ sont résolus, ce qui permet de définir des paramètres et des conditions de résolution précises. La résolution de ces spectres à l'aide du logiciel de traitement Multipak est présentée sur la figure III-II-8 a et b. Le spectre Si 2p de l'électrode non cyclée est résolu en deux composantes (99,1 eV et 99,7 eV), associées respectivement au Si 2p_{3/2} et

Si 2p_{1/2}. Dans le cas du silicium, l'écart d'énergie de liaison entre ces deux composantes est de 0,6 eV et l'aire de la composante Si 2p_{1/2} est égale à la moitié de celle de Si 2p_{3/2}. Les mêmes considérations sont utilisées pour le spectre du Li₁₅Si₄ composé d'un doublet à 98,8 eV et 99,4 eV. Ces valeurs d'énergie de liaison sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour l'étude des alliages Li_xSi.^{67, 213} Les mêmes valeurs d'énergie de liaison et de largeur à mi-hauteur sont utilisées pour résoudre les spectres de la couche mince de silicium lithiée. La résolution de spectres Si 2p issus de l'analyse d'une couche mince lithiée à 30 % pour deux temps d'abrasion est montrée en tant qu'exemple sur les figures III-II-8 c et d. Ces derniers ont été choisis pour représenter deux cas typiques ; en c) après 20 min d'abrasion la partie lithiée est analysée tandis qu'en d) après 50 min d'abrasion, la partie non lithiée est analysée.

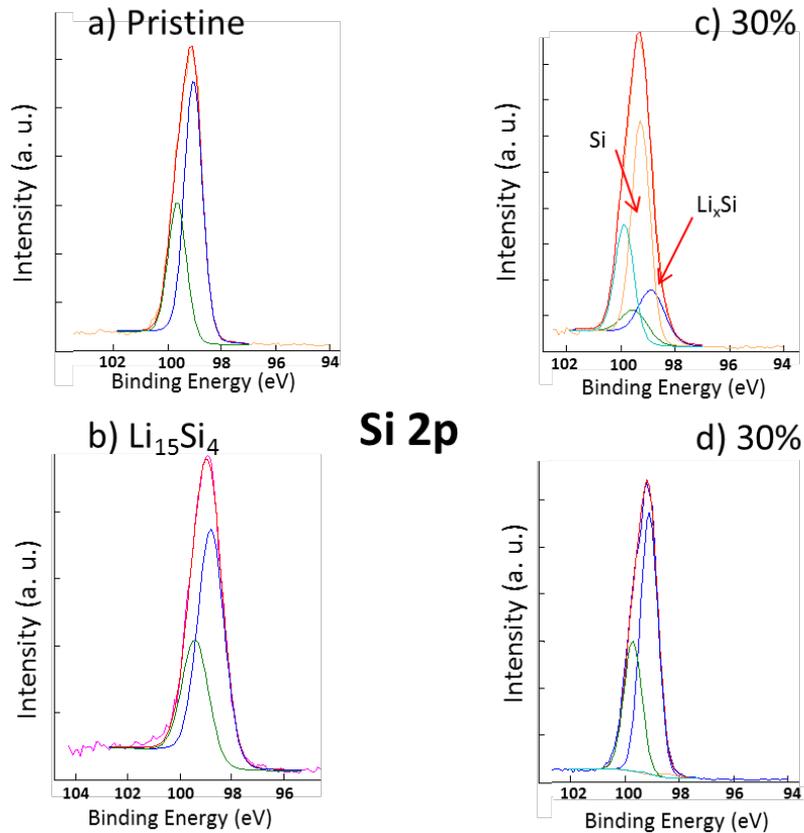


Figure III-II-8 : Spectres Si 2p de (a) la profondeur de la couche mince de Si pristine ; (b) la profondeur de la couche mince de Si complètement lithiée (Li₁₅Si₄) ; (c) la couche mince de Si lithiée à 30 % après 20 min d'abrasion et (d) la couche mince de Si lithiée à 30 % après 50 min d'abrasion.

Dans la région lithiée, le pic Si 2p a été résolu avec deux composantes (en excluant celles dues au couplage spin-orbite). La première composante à 99,3 eV a la même énergie de

liaison et largeur à mi-hauteur que celle de l'électrode non lithiée et est donc associée à du silicium non lithié. Pour les mêmes raisons, la composante à 98,8 eV est associée à la phase lithiée. Cette composante apparaît pour tous les spectres pour lesquels le lithium est détecté et elle correspond au changement de forme du pic observé en figure III-II-7.

Lorsque le signal du lithium n'est plus détecté, cette composante n'est plus nécessaire et comme pour les spectres de l'électrode non lithiée, la composante à 99,2 eV est suffisante.

En combinant les équations (1) et (2), l'équation (3) est obtenue. Elle permet, une fois tous les spectres résolus, d'accéder à $A_{Si}^{Li_xSi}$, pour chaque état de lithiation et à chaque profondeur.

$$X_{Li}^{Li_xSi} = \frac{A_{Li}^{Li_xSi}}{A_{Li}^{Li_xSi} + A_{Si}^{Li_xSi} * R_{Li}^{Li_kSi}} \quad (\text{Equation III-3})$$

Les valeurs de x (dans Li_xSi) ainsi calculées sont présentées sur la figure III-II-9 a, pour les électrodes lithiées à 30 et 50 % ainsi que pour l'électrode de référence $Li_{15}Si_4$.

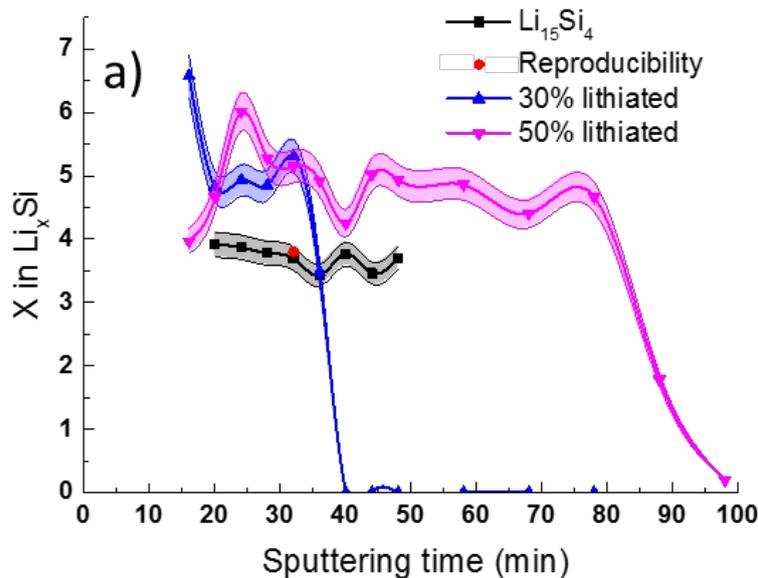


Figure III-II-9 : Valeur de x dans Li_xSi calculée en fonction du temps d'abrasion pour les couches minces de silicium lithiées à 30 %, 50 % et totalement lithiée ($Li_{15}Si_4$).

Ce graphique confirme l'homogénéité de l'électrode de référence sur toute sa profondeur (100 nm à l'état non lithiée) avec une valeur de 3,75 pour x dans Li_xSi . De plus pour

s'assurer de la reproductibilité de la valeur de référence, l'expérience est reproduite sur une autre couche mince. Le résultat est similaire (point rouge). Cette mesure a également permis de vérifier la justesse de la barre d'erreur, fixée à 5 %.

Pour les électrodes lithiées à 30 et 50 %, il est possible de suivre l'évolution du front de lithiation. Celui-ci est de plus en plus profond au cours de l'augmentation de l'état de charge, apparaissant après 35 min d'abrasion à 30 % de lithiation contre 80 min à 50 % de lithiation. La valeur de x calculée est alors de 5, correspondant à une phase Li_5Si . Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, les études précédentes s'appuyant sur différents moyens de caractérisation tels que la DRX, le MET EELS et AES concluaient toutes à une valeur de $x \sim 3$. De plus, une valeur de $x = 5$ n'est pas cohérente avec un alliage silicium-lithium dans la mesure où la valeur de x pour une électrode totalement lithiée à température ambiante est de 3,75 et que le diagramme binaire de LiSi donne une valeur maximale de 4,4 pour un composé stable. Notre valeur proche de 5 paraît surprenante et pourrait être expliquée par la présence d'une troisième phase, riche en lithium, présente dans la phase Li_xSi . La contribution d'un troisième composé, riche en Li, qui ne serait pas séparable du composé Li_xSi sur les spectres XPS du Li 1s, perturberait le calcul de la valeur de x .

III- Interprétation des résultats

1- Proposition d'un modèle

a- Présence de Li dans les zones supposées non lithiées

L'analyse des profils ToF-SIMS présentés sur la figure III-II-2 b a permis de remarquer que dès que la lithiation démarre (10 %), du lithium est détecté sur toute l'épaisseur de la couche mince. Ceci indique que celui-ci a pénétré toute la profondeur de l'électrode. Dans ces mêmes conditions, il n'est pas détecté en XPS, ce qui s'explique par la grande différence de sensibilité entre ToF-SIMS et XPS. Le lithium, dès cet état de charge, est présent dans toute la couche mince, dans des quantités inférieures à celles correspondant à la limite de détection de l'XPS (estimée à ~ 6 at%).

Pour les couches minces lithiées à 30 et 50 %, un mécanisme de lithiation biphasé, avec un front de lithiation progressant au cours de la lithiation et séparant une partie lithiée proche de la surface d'une partie non lithiée en profondeur, a été précédemment proposé en analysant

les profils ToF-SIMS et XPS. Cependant, tout comme pour l'électrode lithiée à 10 %, dans la partie supposée non lithiée, du lithium est détecté sur les profils ToF-SIMS (figure III-II-2 c et d) mais pas sur les profils XPS (figure III-II-3 c et d). Les conclusions sont similaires et suggèrent la présence de lithium dans cette phase, dans des quantités inférieures à celles associées à la limite de détection du lithium en XPS.

b- Ségrégation du Li à l'interface

Autre phénomène remarquable et visible sur les profils ToF-SIMS (figure III-II-2), quel que soit l'état de charge de la couche mince, le signal du lithium augmente significativement lorsque l'interface entre le silicium et le collecteur de courant en cuivre est atteinte. Dans la mesure où la technique ToF-SIMS est particulièrement sensible aux effets de matrice, cette augmentation pourrait être causée par une augmentation du rendement d'ionisation secondaire du lithium dans une matrice oxygénée et donc, pas nécessairement à une plus forte concentration en lithium. Cependant, dans le cas des électrodes lithiées, l'effet de matrice ne semble pas à même d'expliquer l'augmentation du signal de plus de deux ordres de grandeur. En outre, les spectres XPS Li 1s obtenus à l'interface entre la couche de silicium et le cuivre, présentés en figure III-III-1, montrent que du lithium est détecté dans cette zone pour toutes les électrodes lithiées. Dans la mesure où l'XPS n'est pas sujet aux effets de matrice et que l'électrode non cyclée ne présente aucun pic de Li 1s à l'interface, la présence d'une phase lithiée ségrégée à l'interface Si/Cu est une hypothèse réaliste.

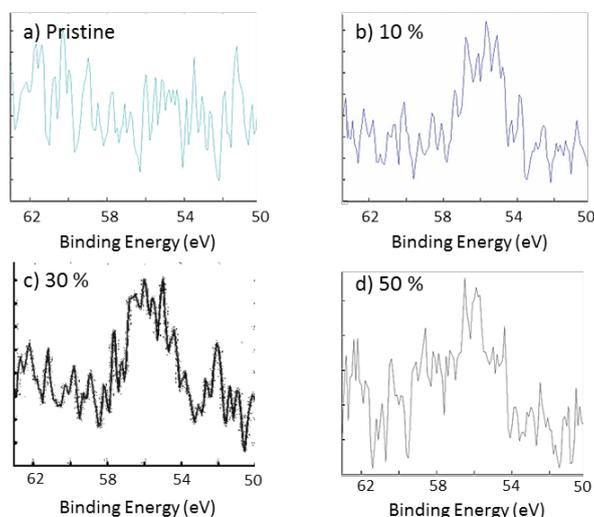


Figure III-III-1 : Spectres XPS Li 1s à l'interface entre la couche mince de Si et le collecteur de Cu pour (a) l'électrode avant cyclage ; (b) l'électrode lithiée à 10 % ; (c) l'électrode lithiée à 30 % ; (d) l'électrode lithiée à 50 %.

L'énergie de liaison du pic Li 1s à 56 eV peut correspondre à une phase d'oxyde de lithium, associée à la proximité de l'oxyde de cuivre natif. Cependant sa finesse et la forte réactivité des échantillons, décrite dans le chapitre II, même sous ultra vide, ne permet pas de conclure clairement quant à la nature de cette phase. Les spectres laissent néanmoins apparaître des pics qui, même s'ils sont assez bruités, attestent de la présence du lithium dans des quantités estimées entre 20 et 30 at%. Par ailleurs, cette ségrégation de lithium proche du collecteur de courant en cuivre avait déjà été envisagée par des simulations numériques.²¹⁴⁻²¹⁵ Pereira-Nabais et *al.* ont aussi rapporté l'existence d'un phénomène similaire pour une couche mince de silicium déposée sur un collecteur de courant en acier inoxydable.¹⁸⁰ Comme cela a été décrit dans le chapitre I, la qualité de l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant est un facteur critique pour la durée de vie des électrodes.²¹⁶ Cette ségrégation peut donc être très préjudiciable aux performances électrochimiques, notamment en cyclage prolongé.

c- Modèle

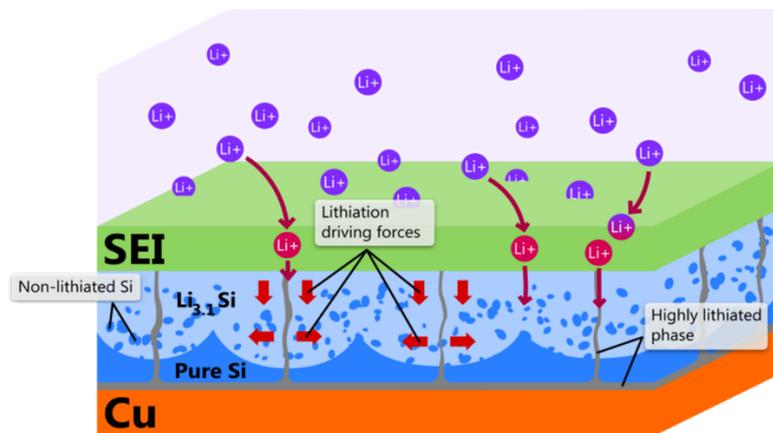


Figure III-III-2 : Schéma du mécanisme de lithiation proposé pour une couche mince de silicium.

Il a été montré que : 1) le mécanisme de lithiation est biphasé, 2) il pourrait y avoir une troisième phase riche en lithium dans la région lithiée de la couche mince, 3) du lithium est également présent en faible quantité dans la phase supposée non lithiée, 4) du lithium s'accumule à l'interface entre le silicium et le cuivre. Pour satisfaire à toutes ces observations, nous proposons l'existence de « piliers » traversant toute l'épaisseur de la couche mince et contenant une phase riche en lithium. Ces piliers se forment dès les premiers instants de la lithiation, profitant de « chemins de diffusion rapide » induits par des défauts dans la couche mince. La figure III-III-2 schématise le mécanisme de lithiation proposé, en incluant la présence de ces chemins de diffusion rapide, ce qui induit un second front de lithiation.

2- Vérification du modèle

La figure III-III-3 décrit l'intensité du signal du pic XPS Li 1s de l'électrode lithiée à 50 %, en fonction de la profondeur. Après 60 min d'abrasion, l'intensité du Li diminue tandis que la valeur de x (Li_xSi) calculée reste constante. Ceci indique qu'à partir de ce point, la quantité de lithium présent dans la couche mince décroît mais que le lithium restant est toujours sous forme $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$. Cette observation montre que le front de réaction n'est pas parallèle à la surface de l'électrode. Dans le cas contraire le signal du lithium chuterait brutalement à la traversée de l'interface, en même temps que la valeur de x . Un front de lithiation non parallèle à la surface, résultat de la seconde force motrice de lithiation, et provoquée par les chemins de diffusion rapide, pourrait expliquer ces observations.

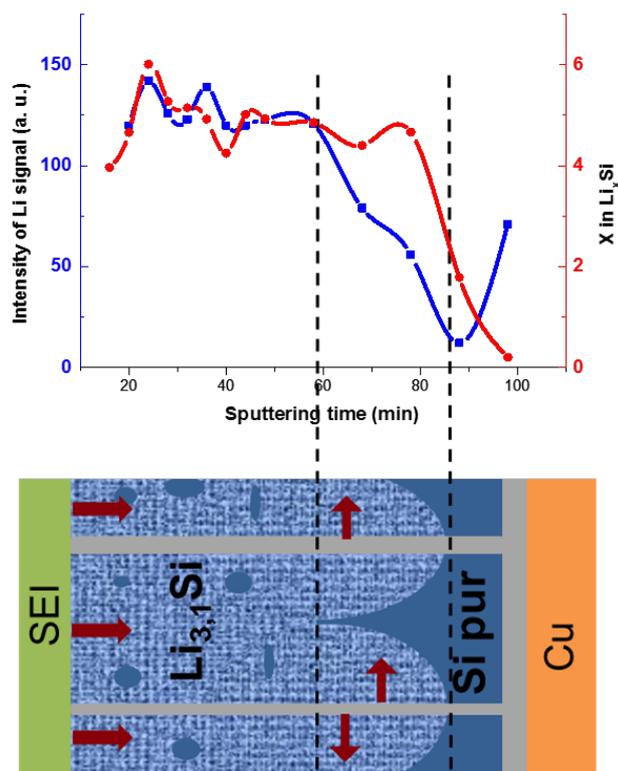


Figure III-III-3 : Echelle de droite (bleu) : intensité pic à pic du signal XPS Li 1s en fonction du temps d'abrasion pour une électrode lithiée à 50 %. Echelle de gauche (rouge) : valeur de x dans Li_xSi calculée en fonction du temps d'abrasion pour une couche mince de silicium lithié à 50 %. Le schéma de la structure proposée pour une couche mince de silicium partiellement lithié a été juxtaposé pour mieux appréhender le lien avec le front de lithiation non parallèle.

Pour confirmer ce mécanisme, la microscopie électronique à balayage, couplée à un FIB, a été utilisée sur une électrode lithiée à 30 %. Les images sont exposées dans la figure III-III-4. La surface, visible en a) et b), semble présenter des imperfections et est légèrement

rugueuse. La coupe FIB réalisée est visible en b). Un agrandissement de la section transverse est proposé en c). Celui-ci permet de distinguer la couche mince de silicium du collecteur de courant en cuivre. Les grains du cuivre apparaissent de manière nette, attestant de l'efficacité du protocole décrit dans le chapitre II. La structure de la couche mince n'est cependant pas visible sur ce cliché. L'image d) propose un nouvel agrandissement, permettant de la caractériser plus clairement.

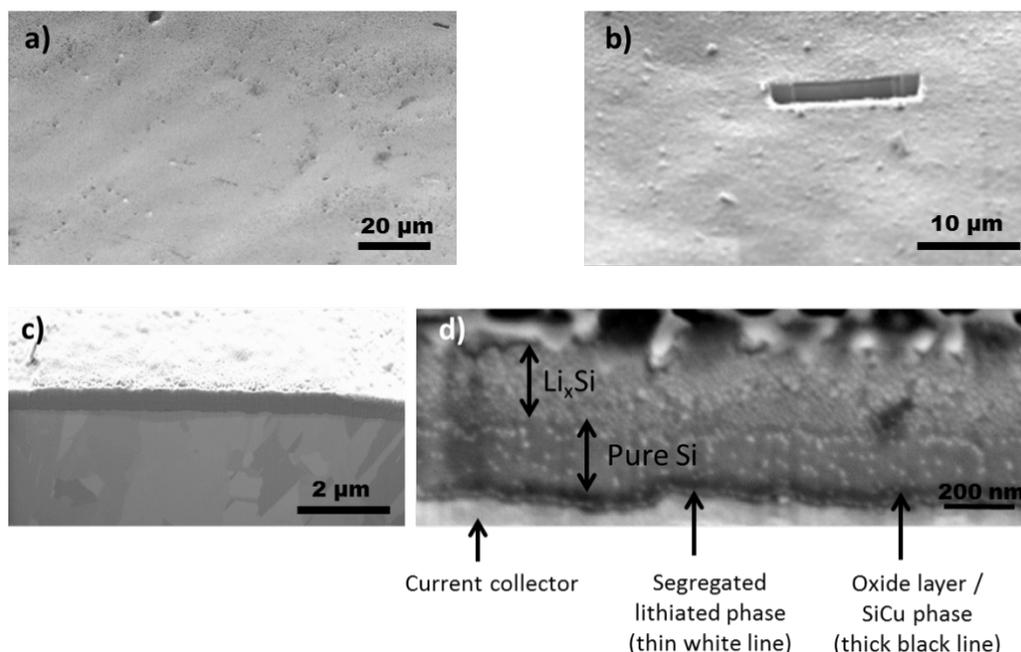


Figure III-III-4 : Images MEB d'une couche mince lithiée à 30 % (a) surface, électrons secondaires ; (b) cratère FIB électrons secondaires ; (c) section transverse électrons secondaires ; (d) agrandissement sur la section transverse de la couche mince, électrons secondaires.

Deux phases peuvent être distinguées sur la profondeur de l'électrode. A la lumière des résultats XPS et ToF-SIMS précédemment exposés, la phase supérieure est associée à l'alliage Li_xSi et la phase inférieure à du silicium non lithié. Sur cette image, il est également possible de distinguer une fine ligne blanche à l'interface entre le silicium et le cuivre du collecteur de courant. Cette phase au contraste clair est associée à la phase riche en lithium présente à l'interface, mise en évidence précédemment. A cette interface, une phase au contraste plus sombre est visible. Compte tenu de l'oxygène détecté par XPS et ToF-SIMS, elle peut correspondre à de l'oxyde de silicium (formé par réduction de l'oxyde de cuivre lors du dépôt de Si). La littérature rapporte également la possibilité de formation d'un alliage Si-Cu lors du dépôt, qui pourrait correspondre à cette phase.⁴⁴ Sur cette image, aucun chemin de diffusion

rapide ne semble identifiable, peut-être trop fin (résolution latérale d'environ 5 nm) ou pas assez contrasté par rapport aux autres phases.

La figure III-III-5 montre les clichés obtenus en observant la surface d'une électrode exposée quelques secondes à l'air. Celle-ci, (figure (III-III-4-a) est couverte de dendrites, probablement causées par l'oxydation du lithium. Ces dendrites sont probablement formées au niveau des chemins de diffusion rapide, là où le lithium est plus facilement oxydable. Sur la section transverse, deux défauts verticaux, traversant toute l'épaisseur de la couche sont visibles. Ceux-ci peuvent être associés à des chemins de diffusion rapide du lithium. La phase ségréguée au contraste clair est toujours visible.

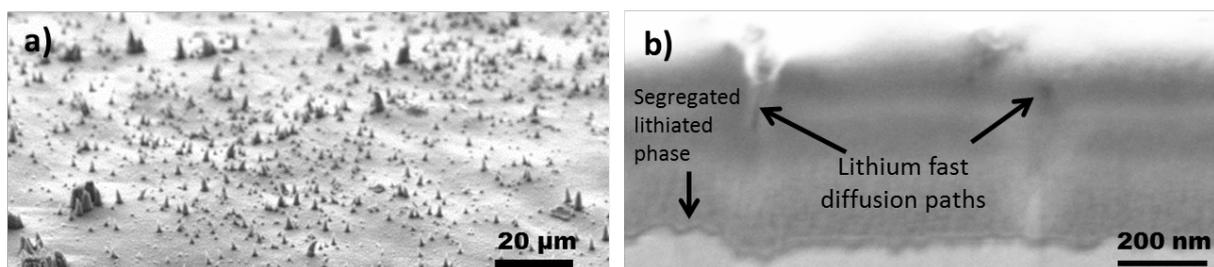


Figure III-III-5 : Images MEB d'une couche mince lithiée à 30 % oxydée (a) surface, électrons secondaires ; (b) section transverse de la couche mince, électrons secondaires

L'environnement chimique du lithium dans cette phase n'a pas pu être déterminé par XPS à cause d'un signal trop faible (spectres Li 1s de la figure III-III-1). Les paramètres d'acquisition permettant d'augmenter le signal tout en ayant une résolution en énergie correcte, auraient impliqué un temps d'acquisition long, en inadéquation avec les artefacts provoqués par l'oxydation de l'échantillon même sous ultravide, présentés dans le chapitre II.

Pour déterminer la nature des défauts conduisant à ces chemins de lithiation, d'autres approches ont été envisagées comme le MET ; cependant la forte réactivité des échantillons limite les possibilités. Plusieurs essais pour réaliser des lames minces ont notamment été effectués en collaboration avec l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes. Malgré leur préparation par cryo-ultra-microtomie en atmosphère protégée, aucun échantillon n'a pu être observé correctement en MET. L'hypothèse que les chemins de diffusion rapide sont issus de défauts formés lors du dépôt PVD semble la plus probable.²⁰⁸

3- Lithiation complète

Pour compléter cette étude, une électrode totalement lithiée ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) a été analysée par FIB-MEB. Le cliché de la figure III-III-6 met tout d'abord en évidence l'expansion de la couche mince. Son épaisseur est estimée à 1150 nm, ce qui correspond bien à une expansion de 300 % pour une lithiation complète. Sur la surface de l'électrode, un dépôt au contraste blanc est visible et correspond à un mélange de SEI et de dépôt de W (cf chapitre II). Dans la couche mince en elle-même, une seule phase est désormais visible, correspondant à la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. A une résolution proche de 3 nm, aucun défaut n'est identifiable.

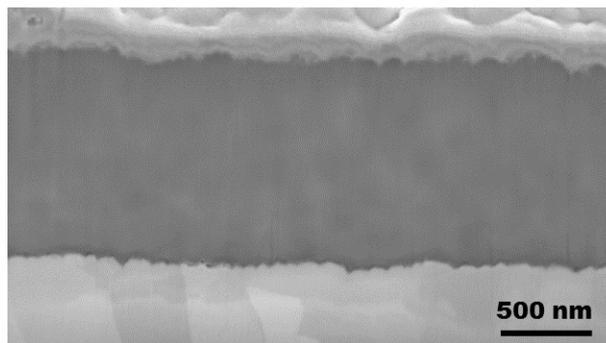


Figure III-III-6 : Image MEB de la section transverse d'une couche mince totalement lithiée. Electrons secondaires

Enfin, des analyses ont été réalisées sur des couches minces ayant subi plusieurs cycles, mais aucune n'a pu être démontée sans que la couche mince ne se délamine. Les photos de la figure III-III-7 a et b, prises en boîte à gants et au MEB illustrent ce phénomène.

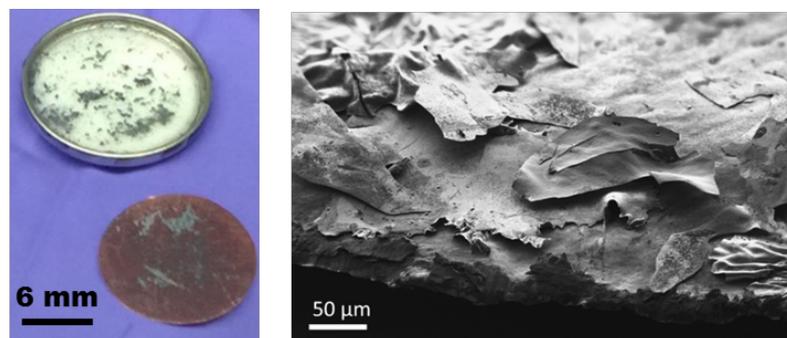


Figure III-II-16 : (gauche) Photographie d'une électrode après ouverture de la pile après trois cycles. (droite) Image MEB de cette électrode, électrons secondaires.

Conclusion

Le couplage de l'XPS et du ToF-SIMS a permis l'étude de la première lithiation d'une couche mince de silicium de manière innovante. L'analyse de la distribution du lithium sur toute la profondeur du film mince a permis de mettre en évidence la progression d'un front de lithiation au cours de la décharge. Une phase riche en lithium présente à l'interface entre le silicium et le collecteur de courant en cuivre a également été proposée. Même si l'insertion du lithium doit débiter dès que la décharge commence, notre étude suggère que jusqu'à 10 % de lithiation, la décomposition de l'électrolyte pour former la SEI est le phénomène prédominant. Ensuite entre 10 et 30 % les phénomènes de formation de la SEI et de lithiation de la couche mince interviennent simultanément. Après 30 %, la SEI se stabilise et l'insertion du lithium dans le silicium prédomine. La technique XPS a également permis d'estimer la quantité de lithium présente dans la phase Li_xSi . La valeur trouvée, autour de 5, était trop élevée comparée à la littérature et à la quantité maximale de lithium trouvée dans les phases stables de Li_xSi . De plus, les analyses ToF-SIMS ont mis en évidence la présence de lithium dans des parties de la couche mince supposées non lithiées. Ces observations ont conduit à la proposition d'un mécanisme de lithiation s'appuyant sur la présence de chemins de diffusion rapide pour le lithium traversant la couche mince. Deux forces motrices de lithiation sont alors en jeu : une première, perpendiculaire à la surface correspondant à la progression du front de lithiation principal, et une seconde, parallèle à la surface et alimentée par le lithium présent dans les chemins de diffusion rapide. Les observations MEB de la section transverse d'une électrode lithiée à 30 % confortent ce mécanisme. La présence de ces chemins de lithiation sera discutée dans le chapitre IV, consacré aux électrodes composites à base de silicium micrométrique.

Chapitre IV : Au-delà du modèle de la couche mince :

Etude des mécanismes de lithiation et de vieillissement d'électrodes composites à base de particules de silicium micrométriques.

La faible quantité de silicium contenue dans les couches minces restreint leur utilisation, en tant qu'électrode, à des systèmes caractérisés par une faible consommation d'énergie. Les électrodes composites contiennent des quantités de silicium bien supérieures, permettant d'envisager leur utilisation pour des systèmes nécessitant plus d'énergie (électronique portable, véhicules électriques ...). Des particules de tailles variables, allant de la dizaine de nanomètres à la dizaine de micromètres peuvent être choisies comme matériau actif pour ce type d'électrode. Dans ce chapitre, des particules de taille caractéristique de 5 μm ont été choisies, notamment pour faciliter l'étude des mécanismes de lithiation à l'échelle de la particule. Pour caractériser ces électrodes, une approche sensiblement différente de celle mise en place pour l'étude des couches minces a été développée. Elle repose sur la réalisation de coupes FIB au sein de la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Aussi, pour s'affranchir des limitations du ToF-SIMS en termes de résolution latérale et de quantitatativité, des analyses croisées en MEB, MET et AES ont été réalisées. Cette étude débouche sur la proposition d'un mécanisme de lithiation présentant de nombreuses similarités avec celui décrit pour les couches minces. Elle a également permis de mieux comprendre les mécanismes de défaillance de ces électrodes.

Le texte de ce chapitre s'inspire largement d'une publication parue dans « *Chemistry of Materials* » en 2016 :

Bordes, A.; De Vito, E.; Haon, C.; Boulineau, A.; Montani, A.; Marcus, P., *Multiscale Investigation of Silicon Anode Li Insertion Mechanisms by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer Imaging Performed on an in Situ Focused Ion Beam Cross Section. Chem. Mater.* **2016.**

I- Système étudié

1- Matériaux actifs

a- Granulométrie

Le matériau actif utilisé dans cette étude est du silicium commercial d'Elkem. Le diagramme de répartition en taille des particules présenté en figure IV-I-1-a indique que le diamètre des particules s'étend de 1 à 10 μm , avec un diamètre moyen de 5 μm . Même si ses performances en termes de vieillissement sont inférieures à celle du silicium nanométrique (discuté au chapitre 1), sa taille permet une bonne visualisation des mécanismes de lithiation par les moyens de caractérisation utilisés.

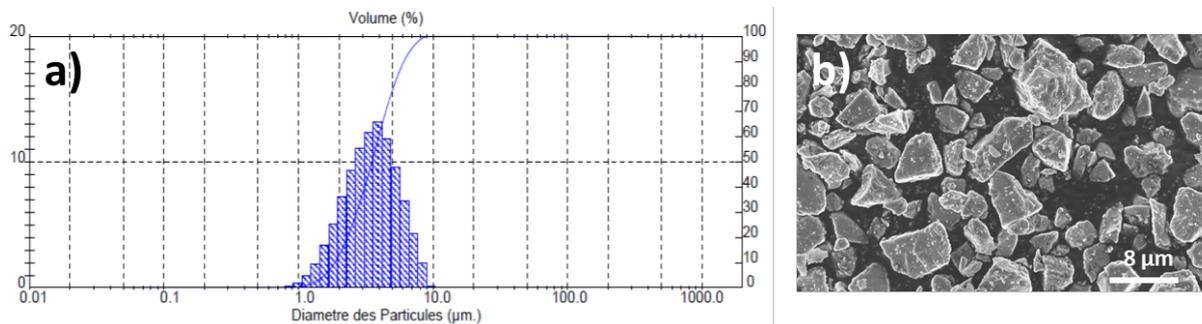


Figure IV-I-1 : (a) Diagramme de répartition du diamètre des particules ; (b) Cliché MEB de la poudre de silicium

Pour parvenir à cette granulométrie, le silicium a subi un broyage mécanique et le cliché MEB, présenté en figure IV-I-1-b, montre l'irrégularité de forme de grain qui en découle.

b- Cristallinité

La figure IV-I-2 présente un diffractogramme ainsi que l'analyse EBSD de ces grains. Sans surprise, le diffractogramme permet de conclure qu'il s'agit d'un silicium polycristallin. La largeur à mi-hauteur des pics, quasiment nulle permet de conclure que ces particules ne possèdent pas de micro-domaines cristallins ($<1 \mu\text{m}$) (cf formule de Scherrer). L'analyse EBSD, quant à elle, montre que la poudre est composée de grains monocristallins sans orientation préférentielle.

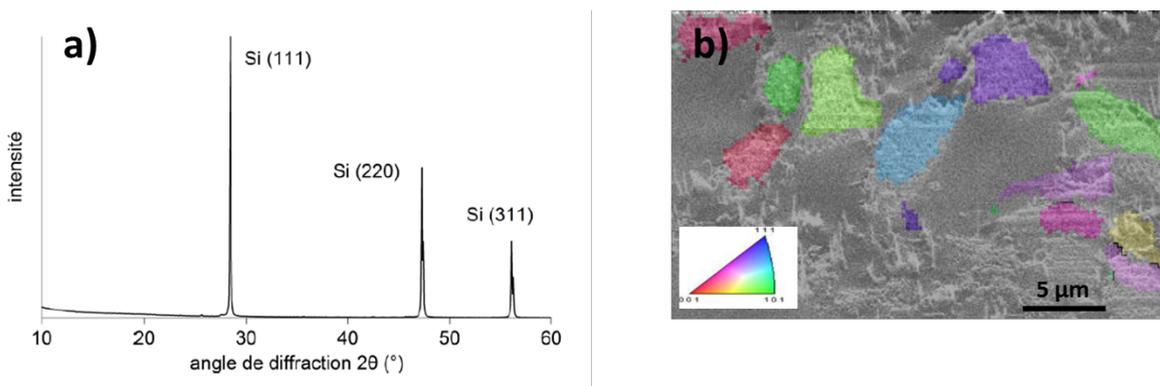


Figure IV-I-2 : (a) Diffractogramme de la poudre de silicium ; (b) Cliché MEB-EBSD des grains de silicium

2- Formulation des électrodes et cyclage

a- Formulation

Pour être utilisé dans des électrodes, le silicium doit être mélangé à un agent conducteur et à un liant pour assurer la tenue mécanique. Les électrodes ont ainsi été préparées en utilisant le mode opératoire optimisé précédemment au sein de notre laboratoire. La préparation consiste en un mélange de 82 wt% de silicium, 12 wt% de fibres de carbone (Vapor Grown Carbon Fiber) et 6 wt% de carboxymethylcellulose (CMC) d'un degré de substitution de 0,7 (à base d'une solution aqueuse concentrée à 3 % et neutralisée avec Na^+). Une fois les pesées effectuées, de l'eau est ajoutée jusqu'à l'obtention d'une encre. Celle-ci est mélangée à l'aide d'un disperseur (Dispermat) pendant 10 min à 2000 rpm pour assurer une bonne dispersion puis laminée dans un tri-cylindre pour éviter la présence d'agrégats. Elle est ensuite rapidement déposée sur un feuillard de cuivre de 12 μm d'épaisseur et enduite à l'aide d'une racle d'enduction automatique permettant de déposer une épaisseur d'électrode de 100 μm . Après séchage, la feuille d'électrode est placée en étuve durant une nuit, à 60 °C. Le grammage en silicium de l'électrode est d'environ 3 mg cm^{-2} . La feuille d'électrode sèche est ensuite pastillée en forme de disque de 14 mm de diamètre. Avant d'être placées en boîte à gants, les électrodes sont calandrées sous 1 t et séchées 48 h dans un four Buchi sous vide à 80 °C.

b- Montage des demi-piles et cyclage électrochimique

Le montage des électrodes en demi-pile est similaire à celui décrit dans le chapitre III pour les électrodes en couche mince. Cependant, le Viledon est cette fois-ci positionné de manière plus classique du côté de l'électrode en silicium. L'électrolyte utilisé est un mélange équimassique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle (EC : DEC 1 :1 wt%) dans lequel 1 M de LiPF_6 est dissous (LP40).

Le cyclage galvanostatique est lui aussi identique à celui des couches minces et réalisé à C/20. Ce bas régime minimise les effets de polarisation que subissent ces électrodes relativement chargées. La figure IV-I-3 représente la première décharge galvanostatique d'une pile bouton. Même si ce profil est globalement similaire à celui obtenu pour une couche mince, certains aspects diffèrent.

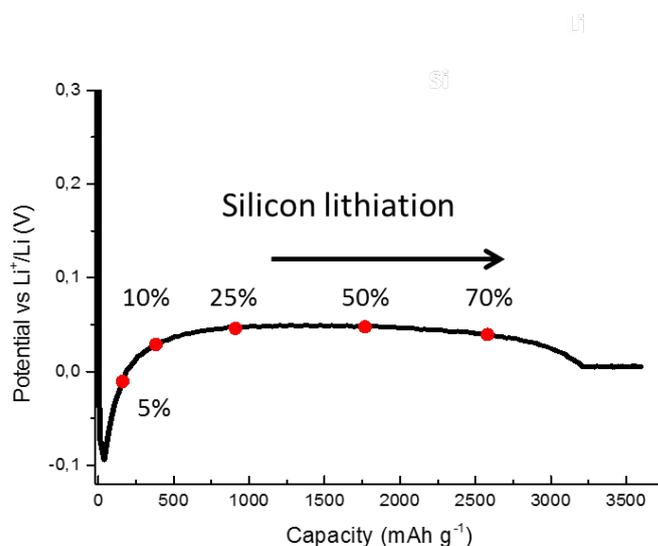


Figure IV-I-3 : Profil électrochimique de la première décharge galvanostatique à C/20 d'une demi-pile avec une électrode à base de silicium micrométrique. Les différents états de lithiation analysés sont indiqués par un point rouge.

Dans les premiers instants de la décharge, le potentiel de l'électrode chute rapidement, jusqu'à atteindre des valeurs négatives. Ceci s'explique par la polarisation de l'électrode. Aucun plateau n'est cependant constaté et l'hypothèse d'un dépôt de lithium peut être écartée. Par la suite, le potentiel regagne des valeurs positives et se stabilise sur un plateau à environ 50 mV. Comme discuté au chapitre II, celui-ci indique que la réaction se déroule selon un mécanisme biphasé. Puis, quand l'électrode atteint approximativement 60 % de sa capacité théorique, le

potentiel décroît lentement jusqu'à atteindre la valeur de coupure fixée à 5 mV. Lorsque la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est souhaitée, la décharge se poursuit par une phase potentiostatique à 5 mV, jusqu'à ce que le courant atteigne des valeurs équivalentes à une décharge à régime C/100.

Pour étudier l'évolution de la lithiation de ces particules de silicium, les décharges des cellules ont été stoppées à différents états de lithiation. Ceux-ci sont identifiés par des points rouges sur la figure IV-I-3 et ont été choisis pour représenter au mieux l'évolution de la structure des particules de silicium au cours de la lithiation.

II- Etude de la première lithiation

1- Coupe FIB

L'approche profilométrique choisie pour l'étude des couches minces est difficilement transposable à l'étude d'électrodes composites en raison de l'épaisseur des électrodes, de leur rugosité et de la présence de matériaux caractérisés par des rendements d'abrasion variables. La réalisation de coupes FIB semble plus à même de permettre l'analyse de l'électrode sur toute sa profondeur.

Le cratère tel qu'il sera défini pour la réalisation des coupes FIB est décrit sur la figure IV-II-1. Celui-ci est suffisamment large pour proposer un champ de vue englobant de nombreuses particules. Sa géométrie, incluant des « oreilles » de chaque côté de la section transverse, a été adaptée pour minimiser le dépôt des particules abrasées sur la section transverse. Pour améliorer la qualité de la coupe, un polissage à faible courant est effectué en fin de protocole, comme cela a été décrit dans le chapitre II (III-3-a-iii). Comme l'indique le profil du cratère dessiné en haut de la figure IV-II-1, le temps d'abrasion et donc la profondeur du cratère diminue le long du cratère pour 1) permettre aux ions secondaires issus de la section transverse de mieux ressortir et 2) diminuer le temps de coupe et donc augmenter la durée de vie de la source gallium. Le temps nécessaire à la réalisation de ce cratère est d'environ 8 h.

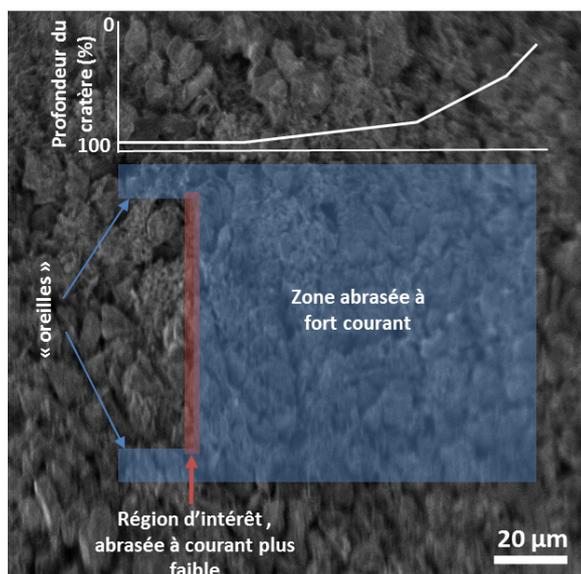


Figure IV-II-1 : Géométrie du cratère de la coupe FIB réalisée dans cette étude.

La figure IV-II-2 présente des images en électrons secondaires (ToF-SIMS) d'une coupe FIB réalisée dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS pour une électrode lithiée à 25 %. Sur la section transverse (figure IV-II-1-b), les particules de silicium sont clairement identifiables et la présence du collecteur de courant confirme que toute l'épaisseur de l'électrode est visible. La section transverse n'est pas parfaitement lisse et des traits correspondant à la trajectoire des ions gallium sont visibles. Cet « effet rideau » est lié à la rugosité de la surface de l'échantillon. Il peut être réduit par la réalisation d'un dépôt métallique à la surface de l'échantillon mais, compte tenu de la réactivité des échantillons lithiés, l'utilisation d'un faible courant de coupe a été la solution privilégiée pour limiter cet effet. Celle-ci, réalisée dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS, permet d'effectuer l'analyse dans les instants suivants, minimisant l'oxydation du silicium lithié (cf chapitre II).

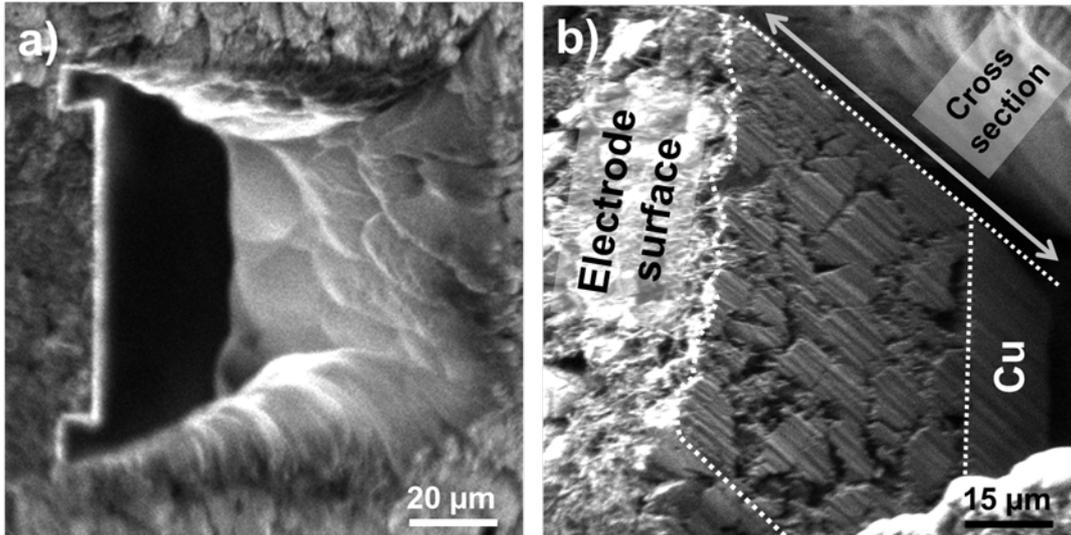


Figure IV-II-2 : (a) Image en électrons secondaires de la coupe FIB réalisée dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS ; (b) la même coupe FIB imagée sous un autre angle, permettant de visualiser la section transverse.

2- Evolution de la structure des particules de silicium au cours de la première lithiation

Dans ces conditions, les cartographies chimiques des particules de silicium au sein de la section transverse sont présentées sur la figure IV-II-3 pour chaque état de lithiation étudié. Pour les électrodes lithiées à 5 %, 25 %, 50 % et 70 %, une superposition des cartographies chimiques en polarité positive du lithium, du silicium et du fluor est présentée. Dans le cas de l'électrode lithiée à 10 %, le fluor a été remplacé par le cuivre afin de distinguer le collecteur de courant.

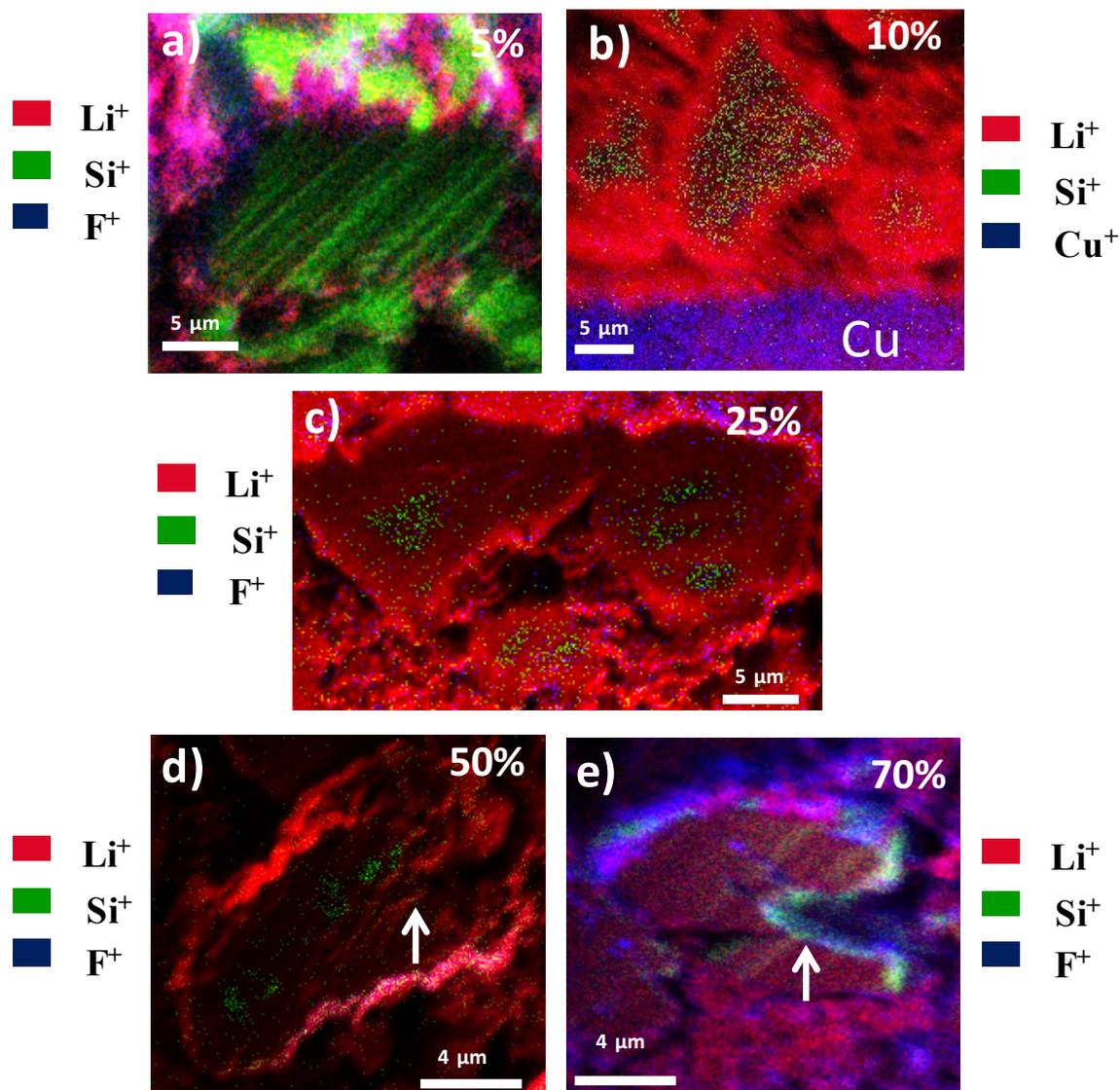


Figure IV-II-3 : Cartographies ToF-SIMS du Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et F^+/Cu^+ (bleu) de la section transverse d'électrodes stoppées à différents états de charge (a) particule de surface d'une électrode lithiée à 5 % de la capacité théorique ; (b) particule proche du collecteur de courant d'une électrode lithiée à 10 % de la capacité théorique ; (c) particules de surface d'une électrode lithiée à 25 % de la capacité théorique ; (d) particule en profondeur d'une électrode lithiée à 50 % de la capacité théorique ; (e) particule de la profondeur d'une électrode lithiée à 70 % de la capacité théorique. L'évolution de la structure cœur/coquille au cours de la lithiation est visible

Pour l'électrode lithiée à 5 % (figure IV-II-3-a), une particule proche de la surface est cartographiée. L'extérieur de la particule est recouvert par un mélange de lithium et de fluor apparaissant en violet et associé à la formation de SEI. Certaines zones restent toutefois exemptes de SEI et apparaissent en vert. L'intérieur de la particule est du silicium pur (vert). A ce stade de la lithiation, le lithium n'a pas encore pénétré dans le silicium et tous les électrons

ont été consommés dans des réactions parasites conduisant à la formation d'une couche de SEI pas encore couvrante.

La figure IV-II-3-b présente une particule proche du collecteur de courant d'une électrode lithiée à 10 %. Les régions externes de la particule sont riches en lithium (rouge), ce qui n'est pas le cas de son cœur (vert). Cette structure correspond aux premiers stades d'un mécanisme biphasé cœur/coquille pour lequel le cœur de silicium occupe la majeure partie de la particule.

Pour les électrodes lithiées à 25 % et 50 % (figures IV-II-3-c-d), les cartographies ToF-SIMS illustrent l'évolution de la structure cœur/coquille au cours de la lithiation : la coquille lithiée s'épaissit tandis que le cœur de silicium rétrécit. Après 50 % de lithiation les parties non lithiées sont très petites. A ce stade, la particule commence à subir de fortes contraintes mécaniques et une fissure est visible (indiquée par une flèche blanche).

Enfin, après 70 % de lithiation, les cœurs de silicium ne sont plus visibles et l'intérieur de la particule paraît homogène. La particule est cependant fracturée (flèche blanche). A la surface de la particule, de la SEI, identifiée par la présence de fluor, est visible alors qu'au sein de la fracture, le silicium (vert) apparaît. Ceci laisse penser que cette fracture s'est formée dans les derniers instants avant que la cellule ne soit arrêtée puis ouverte. En considérant la résolution du ToF-SIMS, proche de 150 nm, la lithiation de la particule de silicium paraît maintenant monophasée. Ce résultat est en accord avec de précédentes études, suggérant le terme du mécanisme biphasé autour de 70 % de lithiation.^{55, 65}

3- Limite du modèle cœur coquille

a- MEB

Au-delà de la mise en évidence du caractère biphasé au début de la première lithiation, cette approche fournit des informations sur la structure du cœur de silicium. La figure IV-II-3-c montre que le lithium peut en fait pénétrer dans le cœur de silicium par différents chemins, formant non plus un unique cœur (particule de gauche) mais des cœurs multiples (particules de droite et du bas). Ce phénomène a été observé pour de nombreuses particules et à différents états de lithiation (notamment figure IV-II-3-d). Suite à cette observation et pour pallier la résolution spatiale de la technique ToF-SIMS, des échantillons similaires ont été analysés par FIB-MEB.

La figure IV-II-4 présente les clichés obtenus pour des électrodes lithiées à 10 % et 25 %. Deux types de détecteurs d'électrons ont été utilisés. En a) et c), le détecteur InLens détecte les électrons secondaires et permet d'obtenir des images avec un contraste élevé, révélant les différences de travail de sortie (variation électronique). En b) et d), le détecteur EsB (Energy selecting Backscattered) détecte les électrons rétrodiffusés et offre des images moins contrastées mais basées sur des différences de composition chimique.

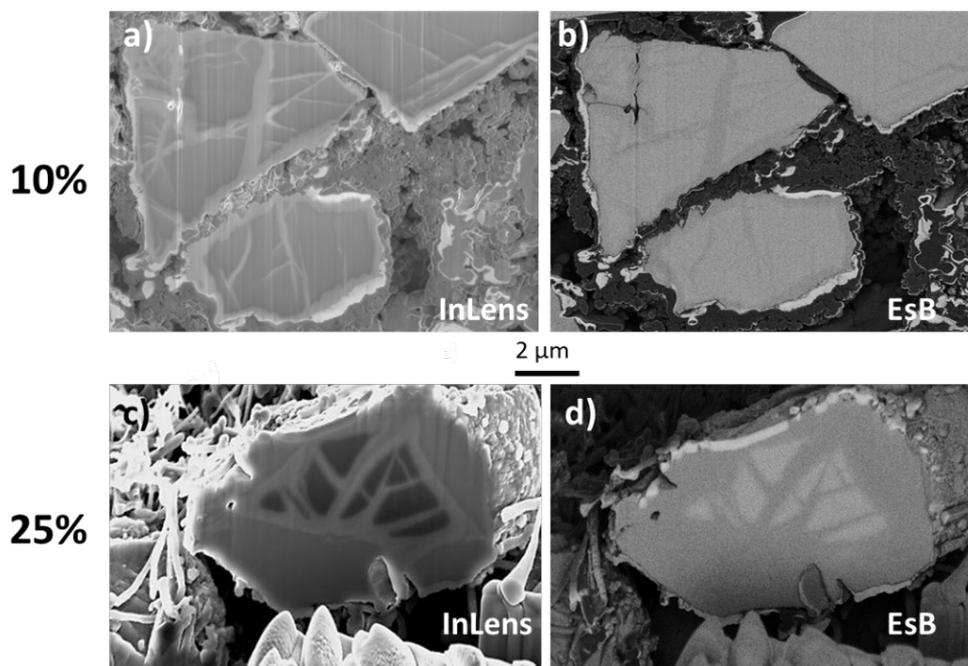


Figure IV-II-4 : Images MEB en électrons secondaires (InLens) et électrons rétrodiffusés (EsB) de la section transverse de particules de silicium d'électrodes lithiées à (a) 10 % de la capacité théorique, détecteur InLens ; (b) 10 % de la capacité théorique, détecteur EsB ; (c) 25 % de la capacité théorique, détecteur InLens ; (d) 25 % de la capacité théorique, détecteur EsB.

Les particules d'électrode lithiée à 10 %, visibles sur les figures IV-II-4-a et b, présentent une structure assez similaire. Une fine phase apparaissant en contraste clair en InLens et en foncé en EsB, entoure le cœur des particules au contraste opposé. Celui-ci est traversé par des « chemins » au contraste similaire à la phase externe. Au regard des analyses ToF-SIMS, la phase au contraste foncé (en EsB) peut être associée au silicium lithié et la phase au contraste clair au silicium non lithié. A ce stade de la lithiation, ces chemins sont difficilement observables en ToF-SIMS compte tenu de leur épaisseur proche de la résolution spatiale de l'instrument.

La particule d'électrode lithiée à 25 % (figure IV-II-4-c et d) présente la même structure, avec une coquille de silicium lithié plus épaisse, un cœur de silicium non lithié plus petit et des

chemins de silicium lithié plus larges. Ces images confirment les observations faites en ToF-SIMS concernant l'évolution de la structure cœur coquille au cours de la lithiation, et permettent d'observer les chemins de silicium lithié traversant le cœur. Ceux-ci sont droits et semblent suivre des directions spécifiques. L'hypothèse d'un lien entre ces derniers et des joints de grain est écartée par l'analyse EBSD (figure IV-I-2) qui montre que les particules sont monocristallines.

b- MET

Pour comprendre l'origine de ces chemins, des particules d'électrode avant cyclage ont été observées par MET le long de la direction cristalline $\langle 110 \rangle$. L'image de la particule en basse résolution présentée dans la figure IV-II-5-a montre que la particule contient de nombreux défauts, identifiés comme étant des dislocations. Ces défauts correspondent à une déformation du réseau cristallin et peuvent faciliter la diffusion du lithium qui s'allie avec le silicium. Ils sont cependant répartis aléatoirement et sont trop localisés pour expliquer les directions très spécifiques des chemins observés sur la figure IV-II-4.

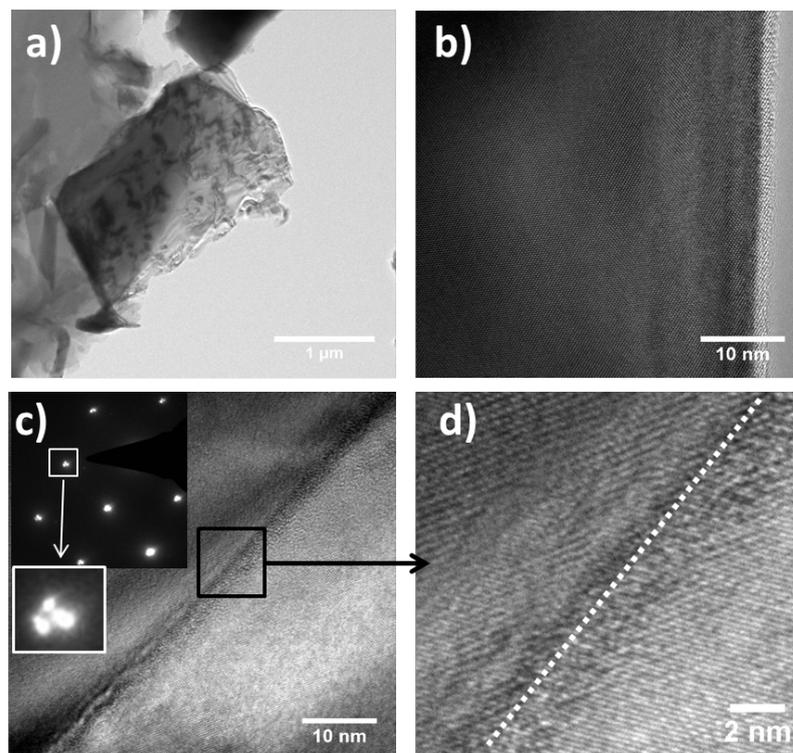


Figure IV-II-5 : Images MET d'une particule de silicium pristine. (a) image basse résolution d'une particule ; (b) image haute résolution d'une zone sans défauts ; (c) image haute résolution et cliché de diffraction d'une zone présentant un défaut linéaire ; (d) zoom sur le défaut identifié en c).

Les images haute résolution exposées en figure IV-II-5-b, c) et d), offrent une vision plus détaillée de la particule non lithiée, notamment des arrangements atomiques. La figure IV-II-5-b montre une partie de la particule sans aucun défaut dans son réseau cristallin. En surface, une couche d'environ 2 nm de phase amorphe, correspondant à de l'oxyde de silicium, est visible. La figure IV-II-5-c présente la région d'une particule avec un défaut linéaire interprété comme étant un sous-joint de grain. Ce type de défaut correspond à de légères désorientations cristallines entre deux grains. Cette hypothèse est soutenue par le cliché de diffraction associé au cristal complet présenté dans l'encart de la figure IV-II-5-c. Chaque tache est composée de plusieurs sous-taches, chacune étant le résultat d'un sous-grain, légèrement désorienté par rapport aux autres, autour de la direction cristalline $\langle 110 \rangle$. La figure IV-II-5-d présente un agrandissement de ce défaut. Ce type de défaut, supposé faciliter la diffusion du lithium dans le silicium, conduit à des inclusions de silicium lithié au sein du cœur de silicium non lithié. De telles hétérogénéités de lithiation conduisent à des augmentations anisotropes du volume du silicium, augmentant les contraintes subies par les particules et participant probablement à la pulvérisation des particules.⁹⁵

Les résultats présentés aboutissent à la proposition d'un mécanisme de lithiation biphasé, résultant de deux phénomènes : 1) un mécanisme cœur-coquille, avec un front de réaction progressant au cours de la décharge et 2) des chemins de diffusion rapide pour le lithium, associés à des défauts présents dans la structure des particules et scindant les cœurs de silicium en plusieurs parties. Ces chemins de lithiation s'élargissent au cours de la décharge en créant de nouveaux fronts de lithiation. Dans un second temps, au-delà de 60 % de la capacité théorique, la particule est lithiée de manière homogène selon un mécanisme similaire à celui d'une solution solide.⁵⁷

4- Quantification de la phase lithiée

Comme pour l'étude des couches minces, une étude quantitative de la phase de silicium lithié permettrait d'avoir une vision plus complète du mécanisme de lithiation. Une étude avait été précédemment menée par profilométrie AES, mais s'était limitée à l'analyse de la partie supérieure de particules de surface.⁷³ De plus au-delà de 50 % de lithiation, cette méthode n'était plus applicable, l'abrasion ionique détruisant les particules.^{73, 187}

Par ailleurs, les effets de matrice faussent la quantification des informations spectrales issues des analyses ToF-SIMS, et l'imagerie des sections transverses ajoute des artefacts comme l'effet d'ombrage. Il apparaît donc difficile d'obtenir des informations quantitatives précises en utilisant seulement cette technique.

Dans cette section la spectroscopie AES est associée au ToF-SIMS, dans le but d'obtenir une quantification précise et applicable à des particules en profondeur de l'électrode et à n'importe quel stade de la lithiation.

a- Obtention des composés de référence et calcul des ARSSF

L'analyse quantitative par spectroscopie AES, comme pour l'XPS, nécessite l'obtention d'échantillons de référence (chapitre III). Pour cela, le protocole décrit par Danet *et al.*⁶³ et repris par Radvanyi *et al.*⁷³ a été appliqué. Il repose sur la synthèse par traitement thermique sous argon (200 h à 550 °C) d'un mélange dans les bonnes proportions de poudre de silicium nanométrique et de lithium métallique. La phase stable la plus proche de la valeur attendue est $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. C'est donc elle qui a été synthétisée. La figure IV-II-6 présente le diffractogramme et une image en électrons secondaires de la poudre obtenue.

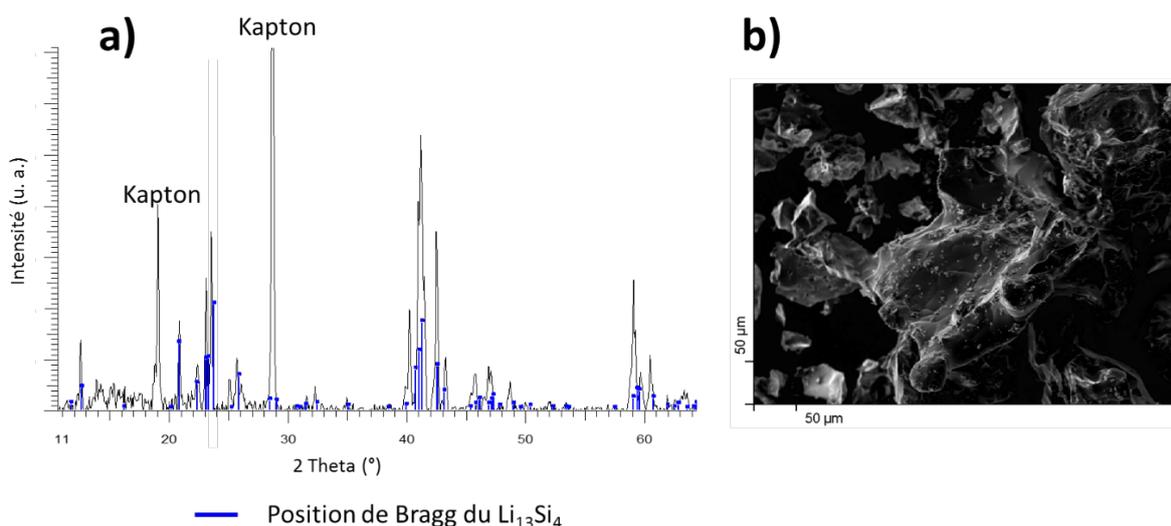


Figure IV-II-6 : (a) Diffractogramme de la poudre obtenue pour un angle Θ variant de 5 à 35°. Les marqueurs bleus représentent les positions de Bragg de $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. (b) Image en électrons secondaires (AES) de la poudre synthétisée.

Le diffractogramme montre que la poudre synthétisée est bien du $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, sans impuretés. Seuls deux autres pics, attribués au scotch Kapton utilisé pour éviter l'oxydation de l'échantillon, sont également détectés.

Dans ces conditions, il est possible de calculer les facteurs de sensibilité relatifs de l'alliage d'après les équations III-1 et III-2 (chapitre III). Dans le cas de l'AES, l'intensité du signal correspond à l'intensité pic à pic du spectre dérivé. Les résultats sont regroupés sur la figure IV-II-7. Les résultats précédemment calculés¹⁸⁷ sont indiqués en noir et ceux de cette étude en rouge.

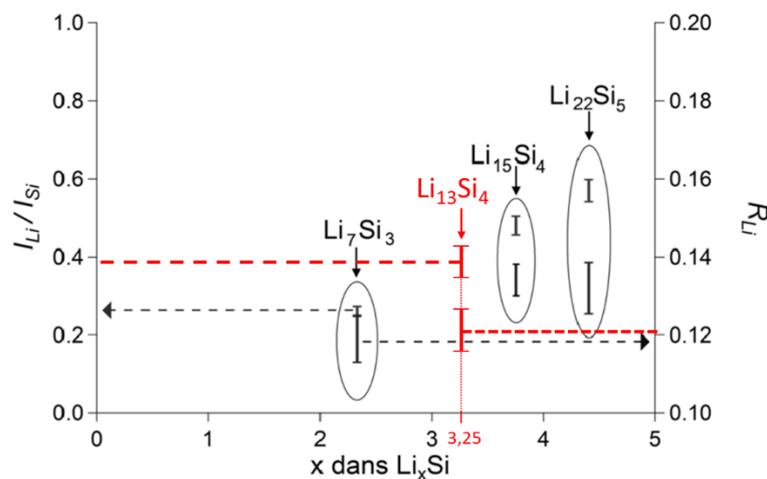


Figure IV-II-7 : Valeurs de $I_{\text{Li}}/I_{\text{Si}}$ et R_{Li} calculées pour différents alliages. Les valeurs pour $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ calculées dans cette étude sont indiquées en rouge.

Le $R_{\text{Li}}^{\text{Li}_k\text{Si}}$ calculé pour $k=3,25$ ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) vaut 0,12. Cette valeur est bien en adéquation avec les valeurs présentes dans la littérature.⁷³

b- Analyse semi-quantitative par couplage AES/ToF-SIMS

i- Sur une même particule

La première approche utilisée consiste à réaliser une coupe FIB dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS puis à effectuer une cartographie chimique sur une particule de la section transverse. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre d'analyse du spectroscope AES. La particule précédemment caractérisée par ToF-SIMS est localisée et analysée par AES. Les résultats obtenus pour une particule d'électrode lithiée à 10 % sont

présentés sur la figure IV-II-8. Les images en électrons secondaires du cratère FIB et de la section transverse d'une particule sélectionnée sont visibles (IV-II-8-a et b). L'imagerie ToF-SIMS de cette particule (IV-II-8-c) permet de retrouver la structure cœur-coquille précédemment évoquée. Puis les figures IV-II-8-d) et e) montrent les cartographies AES obtenues pour ces particules. La comparaison entre les images c) et d) permet de voir que la particule apparaît sous un angle différent. Cela s'explique par le positionnement spécifique des détecteurs sur les deux instruments utilisés. Mis à part ces distorsions, la structure de la particule apparaît similaire avec un cœur de silicium et une coquille riche en lithium.

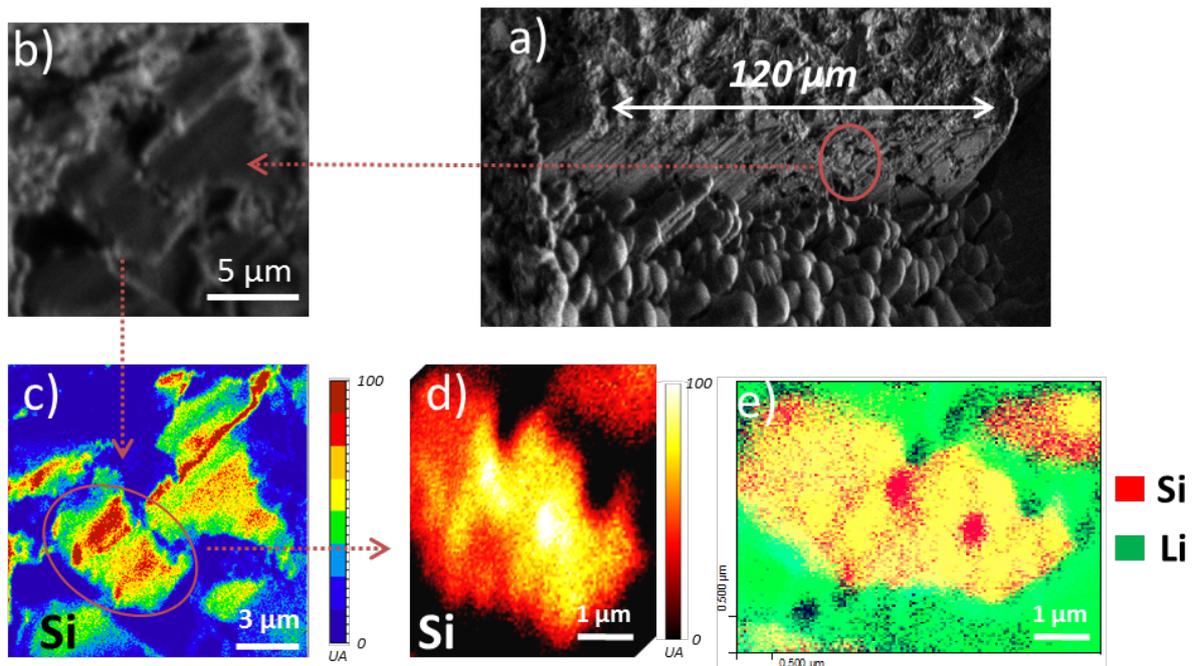


Figure IV-II-8 : Imagerie d'une même coupe transverse d'une particule de silicium lithiée (a) (b) électrons secondaires (c) ToF-SIMS (d) (e) AES

L'analyse des spectres AES obtenus révèle la présence d'une quantité non négligeable d'oxygène qui empêche une estimation correcte de la quantité de lithium présent dans la coquille. Cette contamination est due à l'oxydation de la surface de l'échantillon lors du transfert ou même sous ultravide, comme décrit dans le chapitre 2. Pour s'affranchir de la couche oxydée, nous avons tenté d'utiliser le canon ionique implémenté dans la chambre d'analyse de l'AES. Cependant l'abrasion ne s'est pas révélée efficace, dans la mesure où l'angle entre les directions respectives du canon d'abrasion et de la section transverse ne permet

pas aux ions Ar^+ de l'atteindre. Dans le but de répondre à notre besoin d'analyses quantitatives des données spectrales, un protocole différent a été mis en place.

ii- Sur deux particules distinctes

Pour obtenir un résultat fiable, le processus est réalisé en deux temps. D'abord une particule de la surface de l'électrode est analysée par AES pour obtenir un résultat quantitatif fiable mais partiel. Ce résultat est ensuite généralisé sur l'ensemble d'une particule par ToF-SIMS. La figure IV-II-9 montre les résultats obtenus pour une électrode lithiée à 25 %.

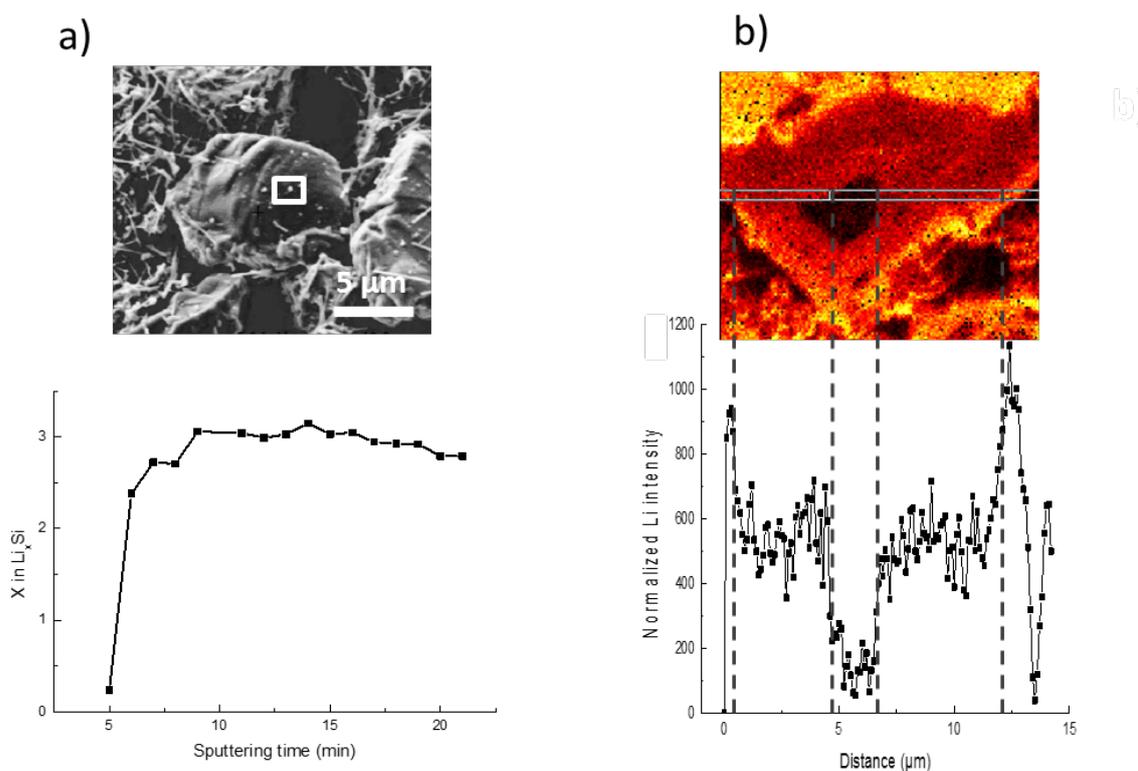


Figure IV-II-9 : (a) Image en électrons secondaires (AES) et profil en profondeur (1 keV / 1 mA) de la quantité du lithium présent dans l'alliage Li_xSi d'une particule d'électrode lithiée à 25 %. Le rectangle blanc matérialise la zone d'analyse ; (b) Cartographie chimique ToF-SIMS et intensité du signal du lithium normalisée par rapport à l'intensité du silicium le long de la section transverse d'une particule lithiée à 25 %. Les deux lignes horizontales matérialisent la zone d'analyse (6 pixels).

L'évolution de la valeur de x (Li_xSi) calculée par AES dans la coquille de silicium lithié de la particule est présentée en figure IV-II-9-a. Dans les premières minutes d'abrasion, correspondant à l'extrême surface de la particule, la quantification n'est pas possible à cause de la présence d'oxydes et de contaminations carbonées. Après 6 minutes, les signaux des impuretés disparaissent et la quantification devient possible. Le rapport entre les intensités des

signaux de Li et Si et le $R_{Li}^{Li_kSi}$ permet de calculer la valeur de x sur toute la profondeur analysée. Un plateau à une valeur de 3,1 est rapidement atteint, en accord avec la littérature.

Ensuite, l'analyse des résultats d'imagerie ToF-SIMS permet de généraliser ce résultat. En effet, pour un domaine spatial limité (ici une particule) et pour une composition donnée, l'hypothèse que la concentration des espèces est proportionnelle à l'intensité du signal de leurs ions secondaires est raisonnable.²¹⁰ Pour obtenir les valeurs d'intensité reportées sur le graphique de la figure IV-II-9-b, la moyenne de l'aire sous le pic associé au Li^+ est calculée sur 6 pixels de la même ligne verticale et normalisée par rapport au Si^+ . Pour la particule d'électrode lithiée à 25 %, le profil présente trois niveaux d'intensités différentes. Le plus haut niveau d'intensité correspond aux parties externes de la particule et correspond à la SEI. Dans toute la coquille lithiée, l'intensité mesurée reste stable. La quantitativité des analyses obtenues par AES peut être étendue et toute la coquille est composée de l'alliage $Li_{3,1}Si$. En arrivant dans le noyau, l'intensité chute brutalement, montrant que l'interface est aussi nette que la résolution latérale du ToF-SIMS permet de le détecter. Dans les conditions expérimentales utilisées celle-ci est estimé à 200 nm.

5- Proposition d'un mécanisme de lithiation

Grâce à cette approche, il est possible de proposer un mécanisme complet pour la lithiation des particules de silicium. Ce mécanisme est schématisé sur la figure IV-II-10.

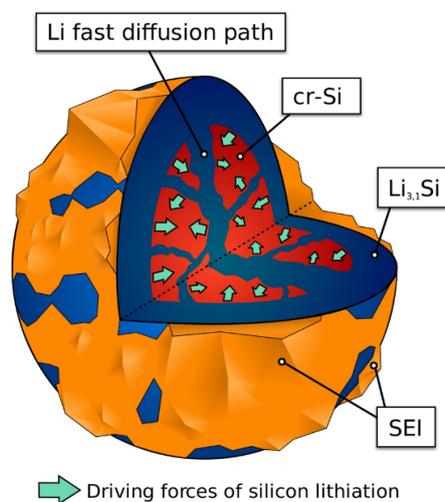


Figure IV-II-10 : Schéma du mécanisme proposé pour la première lithiation d'une particule de silicium.

Ce mécanisme est biphasé, avec un cœur de silicium pur et une coquille homogène de $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$. Des chemins de diffusion rapide, identifiés comme étant des sous-joints de grain, permettent au lithium de pénétrer au sein du cœur de silicium et de créer d'autres fronts de lithiation. Lorsque l'électrode atteint environ 70 % de lithiation, la particule est lithiée de manière homogène et la lithiation se poursuit comme une solution solide.

6- Homogénéité du mécanisme dans l'épaisseur de l'électrode

Le FIB, associé au ToF-SIMS, permet de suivre la lithiation de particules à différentes profondeurs, permettant l'étude de l'homogénéité du mécanisme de lithiation dans l'épaisseur de l'électrode. La figure IV-II-11 montre les sections transverses complètes d'électrodes lithiées à 10 % et 25 %. Pour l'électrode lithiée à 10 %, une structure cœur-coquille, avec une coquille lithiée de faible épaisseur, est visible sur toute la profondeur de l'électrode. La structure de particules d'électrodes lithiées à 25 % est similaire sur toute la profondeur. La taille des cœurs de silicium non lithié est semblable, que les particules soient situées en surface ou en profondeur. Pour la plupart, elles présentent des cœurs multiples, comme discuté précédemment.

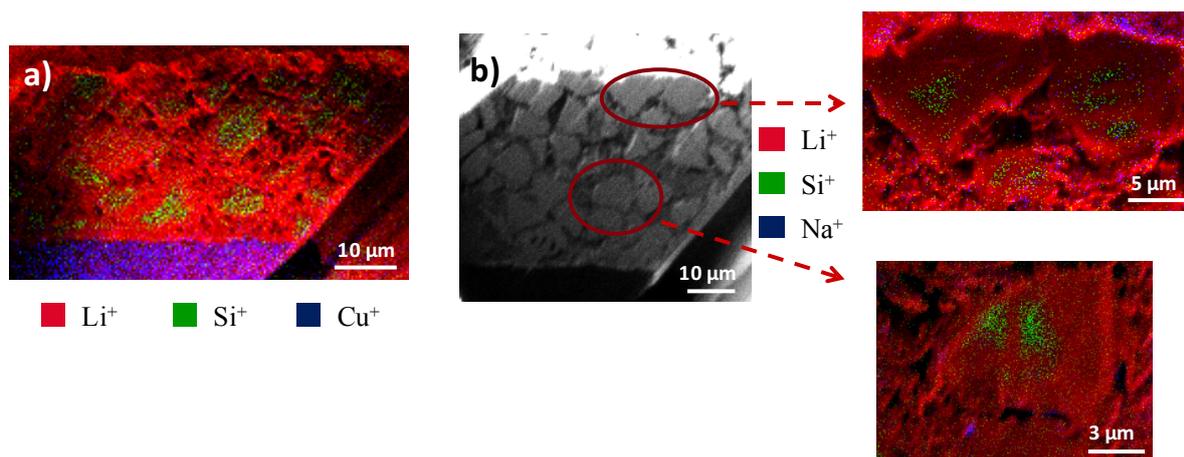


Figure IV-II-11 : (a) Cartographies chimiques ToF-SIMS du Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Cu^+ (bleu) d'une section transverse entière d'électrode lithiée à 10 % ; (b) Image en électrons secondaires (ToF-SIMS) d'une section transverse entière d'électrode lithiée à 10 % et cartographies chimiques ToF-SIMS du Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Na^+ (bleu) de particules sélectionnées.

L'homogénéité soulignée ci-avant justifie que tout au long de l'étude nous ayons proposé des images de particules ayant des localisations différentes au sein de l'électrode, à l'instar de la figure IV-II-3.

III- Etude du vieillissement des électrodes en capacité limitée

1- Persistance du mécanisme cœur-coquille

Après avoir examiné les mécanismes de lithiation mis en jeu lors de la première décharge, une étude du comportement des particules lors du vieillissement est proposée.

Dans le cas des matériaux utilisés, il a semblé pertinent de proposer une étude en capacité limitée (lithiation maximale de 1000 mAh g^{-1}) pour 1) augmenter la durée de vie de ce type d'électrode en évitant la pulvérisation complète des particules dès les tous premiers cycles et 2) se placer dans des conditions réalistes d'utilisation, qui, comme cela est expliqué dans le chapitre I (figure I-I-1), avec les technologies de cathodes actuelles, se trouvent autour de 1200 mAh g^{-1} .

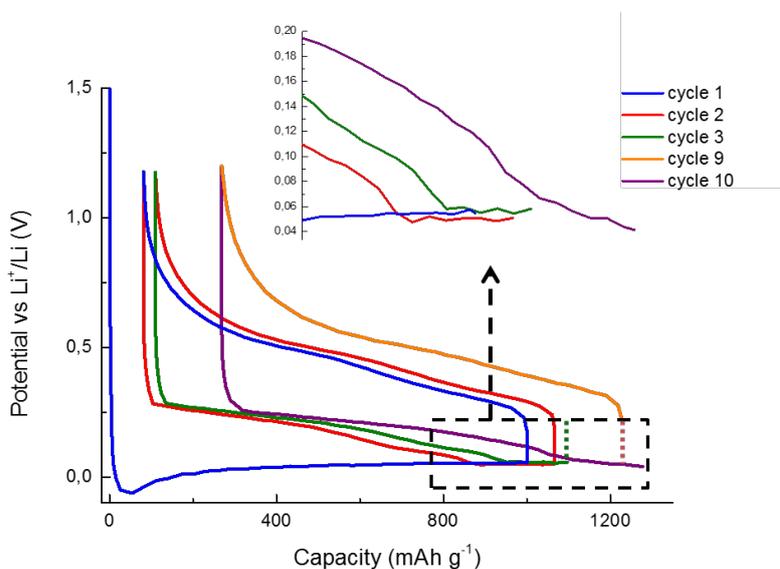


Figure IV-III-1 : Profils électrochimiques sélectionnés pour des cycles de charge/décharge de demi-cellules cyclées en capacité limitée à 1000 mAh g^{-1} et à un régime C/20. Le potentiel de coupure en délithiation est fixé à $1,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. L'encart permet de mieux identifier les différences au terme de la lithiation pour chaque cycle.

La figure IV-III-1 montre des cycles de charge/décharge sélectionnés pour représenter au mieux le vieillissement de la cellule en capacité limitée. Lors de la première lithiation (bleu), le profil électrochimique présente les mêmes caractéristiques que celui proposé en figure IV-I-2. La décharge est arrêtée alors que potentiel est stable sur le plateau à $0,05 \text{ V}$. La capacité rechargée lors de la première délithiation est bien inférieure aux 1000 mAh g^{-1} déchargés. Cette

perte irréversible est notamment attribuée à la formation de la SEI et à la perte de matière active. Pour toutes les lithiations suivantes, les profils ont des allures similaires et ne présentent pas de plateau jusqu'à ce que le potentiel atteigne 0,05 V. Selon McDowell *et al.*, le mécanisme de lithiation est similaire à celui d'une solution solide (monophasée).^{58,62} Le silicium actif lors de ces lithiations est le silicium déjà lithié et délithié lors des cycles précédents, ce qui explique la disparition du mécanisme biphasé. Lorsque le potentiel atteint 0,05 V, les profils présentent une rupture de pente et le potentiel se stabilise à cette valeur. Ce phénomène, bien visible sur l'encart de la figure IV-II-1 jusqu'au dixième cycle, indique que la lithiation se produit de nouveau selon un mécanisme biphasé. Ceci est dû au silicium n'ayant encore jamais été lithié et maintenant nécessaire afin de compenser les pertes de matière active subies au cycle précédent.

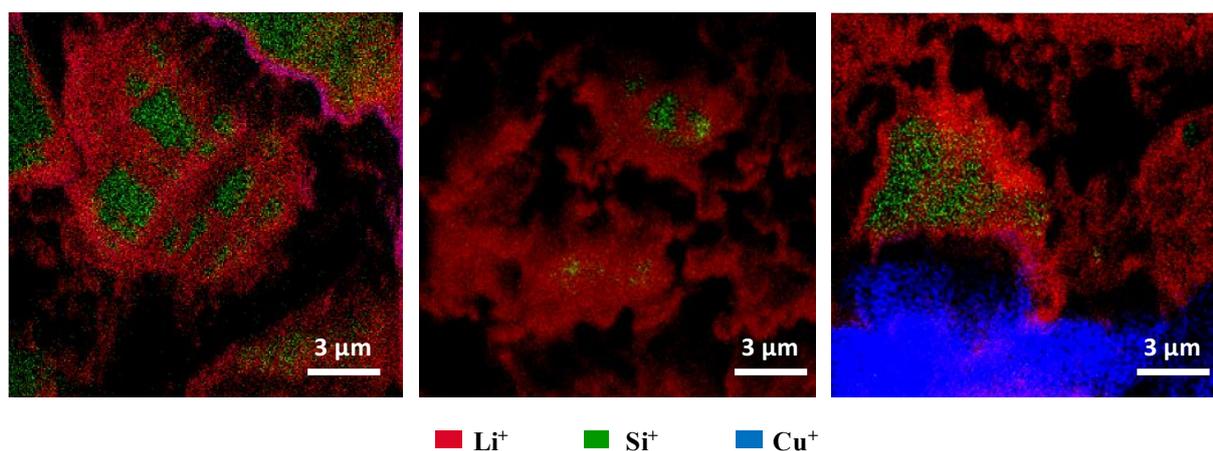


Figure IV-III-2 : Cartographies chimiques ToF-SIMS du Li⁺ (rouge), Si⁺ (vert) et Cu⁺ (bleu) de sections transverses de particules d'électrode lithiées, après 3 cycles en capacité limitée à 1000 mAh g⁻¹.

La figure IV-III-2, qui présente des cartographies ToF-SIMS de sections transverses d'électrodes après 3 cycles en capacité limitée, confirme cette hypothèse. En effet, ces images, réalisées sur plusieurs électrodes, montrent des particules présentant une structure cœur-coquille similaire à celle décrite dans la deuxième partie, avec un cœur de silicium non lithié (vert) et des chemins de lithiation rapide.

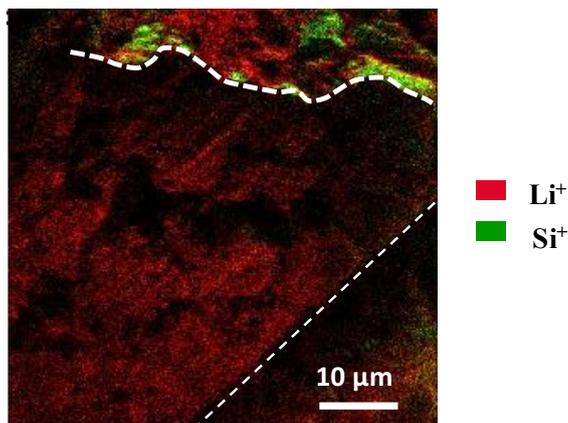


Figure IV-III-3 : Cartographies chimiques ToF-SIMS du Li⁺ (rouge) et Si⁺ (vert) d'une section transverse d'électrode lithiée après 10 cycles en capacité limitée à 1000 mAh g⁻¹. La section transverse a été délimitée par des lignes blanches.

Après 10 cycles, le profil électrochimique de lithiation (figure IV-III-1) ne présente plus de plateau à 0,05 V, caractéristique d'un mécanisme biphasé. Tout le silicium actif de l'électrode a dès lors été amorphisé au cours des lithiations précédentes et la lithiation se poursuit dans le cadre d'un mécanisme monophasé. La cartographie réalisée sur la section transverse d'une électrode lithiée après 10 cycles, présentée en figure IV-III-3, est en accord avec cette observation. Toutes les particules visibles sont entièrement lithiées et apparaissent en rouge.

2- Emprisonnement du lithium

Les profils présentés sur la figure IV-III-1 sont également marqués par un décalage progressif des courbes vers des capacités plus élevées. Ce phénomène, en lien avec la consommation progressive des cœurs de silicium est associé au faible rendement coulombique de la cellule. A chaque cycle, plus de lithium est consommé pour lithier le silicium (à 1000 mAh g⁻¹) que de lithium libéré lors de la délithiation.

Les figures IV-III-4 et 5 permettent de mieux comprendre ce qu'il est advenu du lithium « perdu » lors du cyclage. Sur les cartographies chimiques réalisées sur des sections transverses d'électrodes délithiées (tension de coupure = 1,2 V) après 5 cycles (figure IV-III-4), les particules apparaissent bien délithiées (vert). Hormis quelques particules contenant encore du lithium, la majorité des régions lithiées (rouge) se concentrent sur la surface de l'électrode (SEI) et entre les particules de silicium (SEI + carbone). La SEI est notamment identifiée grâce au fluor (bleu) détecté sur l'image de droite.

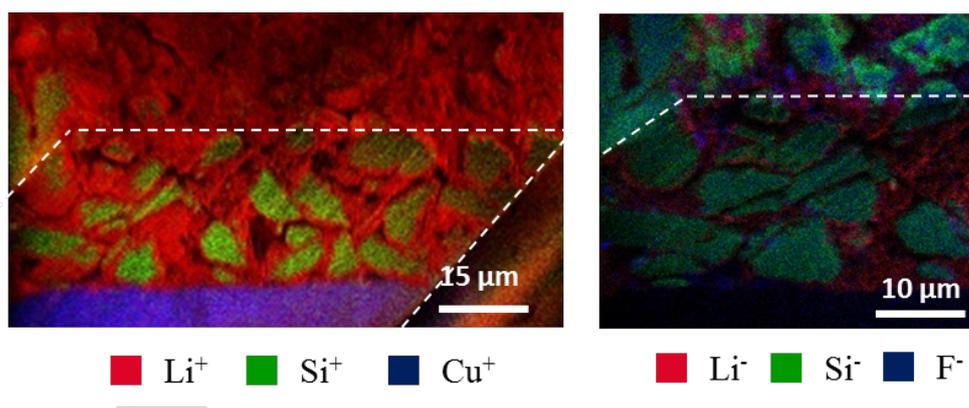


Figure IV-III-4 : Cartographies chimiques ToF-SIMS du $\text{Li}^{+/-}$ (rouge), $\text{Si}^{+/-}$ (vert) et Cu^+/F^- (bleu) de sections transverses d'électrodes délithiées après 5 cycles en capacité limitée à 1000 mAh g^{-1} .

Après 10 cycles (figure IV-III-5), un certain nombre de particules (ou de fragments de particules) paraissent encore lithiées. Ces particules non délithiées sont probablement déconnectées du réseau conducteur de l'électrode, ce qui rend l'extraction du lithium impossible. Ces particules se déconnectent suite aux changements de volume répétés au cours du cyclage.^{33,35} Ces particules sont détectées aussi bien à la surface de l'électrode que proche du collecteur de courant, sans que des régions se comportant différemment puissent être mises en évidence.

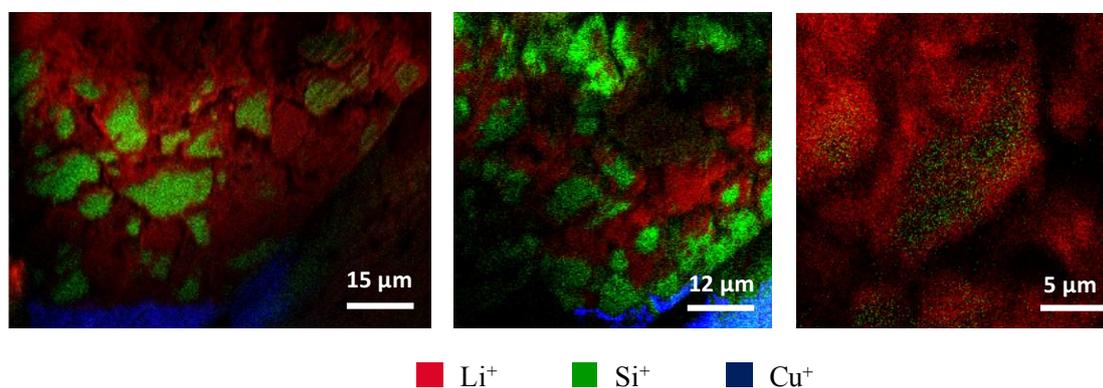


Figure IV-III-5 : Cartographies chimiques ToF-SIMS du Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Cu^+ (bleu) de sections transverses d'électrodes délithiées après 10 cycles en capacité limitée à 1000 mAh g^{-1} .

Ce phénomène d'emprisonnement du lithium, additionné à la formation continue de SEI explique le mauvais rendement coulombique de la cellule. Un phénomène assez similaire avait été rapporté par Pereira-Nabais *et al.* pour des couches minces de silicium¹⁸⁰⁻¹⁸¹.

Conclusion

La combinaison de l'imagerie FIB-ToF-SIMS et de l'analyse quantitative AES a permis de décrire en détail le mécanisme de lithiation de particules de silicium micrométrique au cours de la première lithiation. Celui-ci se révèle homogène sur toute la profondeur de l'électrode. Dans les premiers instants de la lithiation (5 %), le lithium est principalement consommé dans la formation de la SEI, et il n'est pas détecté à l'intérieur des particules. Ensuite, la réaction se déroule selon un mécanisme biphasé, dans laquelle une coquille d'alliage $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ est séparée d'un cœur de silicium non lithié par une interface aussi nette que la résolution latérale du ToF-SIMS (200 nm) permet de la décrire. Les observations effectuées par ToF-SIMS et microscopie électronique à balayage ont permis de visualiser clairement des chemins de lithiation rapide traversant le cœur de silicium non lithié. Ces chemins trouvent leur origine dans des sous-joints de grains, défauts présents dans la particule et facilitant la diffusion du lithium. Entre 10 % et 70 %, les cœurs de silicium non lithiés rétrécissent tandis que la coquille de $\text{Li}_{3,1}\text{Si}$ s'épaissit et que les chemins de lithiation rapide s'élargissent. Après 70 %, la structure cœur-coquille n'est plus observée en ToF-SIMS et les particules présentent des dommages conséquents (fractures). La dégradation des particules peut être accélérée par la présence des chemins de lithiation rapide, ajoutant des contraintes mécaniques liées à une expansion volumique inhomogène. Si le cyclage est réalisé en capacité suffisamment limitée, le mécanisme biphasé et la structure cœur-coquille persistent jusqu'à ce que l'ensemble du silicium soit consommé pour compenser les pertes de matière active subies par l'électrode au cours des cycles, provoquées par la pulvérisation et la déconnexion des particules du réseau conducteur.

Chapitre V : Etude d'électrodes à base de silicium nanométrique

Afin de limiter les effets néfastes de l'expansion volumique du silicium lors de sa lithiation, une solution efficace est d'utiliser des particules de taille nanométrique qui sont les plus répandues aujourd'hui. Dans ce chapitre, nous étudierons deux types d'électrodes. Les premières sont des électrodes composites à base de silicium nanométrique. Leur étude s'inscrit dans le cadre du projet européen BACCARA. Les secondes sont des électrodes à base de composite de silicium/carbone : les particules de silicium nanométrique sont agglomérées à du graphite avec du carbone amorphe. Ces matériaux sont au stade de pré-industrialisation.

L'enjeu de la caractérisation de telles électrodes par ToF-SIMS réside dans l'obtention d'informations d'ordre macroscopique, leur taille caractéristique étant inférieure à la résolution spatiale de l'instrument. Pour parvenir à tirer des conclusions d'intérêt, le couplage avec d'autres techniques telles que le MET, XPS, RMN est indispensable.

La première partie de ce chapitre s'inspire en partie d'une publication parue dans **Chemistry of Materials** en 2016 :

Dupré, N.; Moreau, P.; De Vito, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Bordes, A.; Rudisch, C.; Bayle-Guillemaud, P.; Guyomard, D., *Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration*, *Chem. Mater.*, **2016**.

I- Electrodes composites à base de silicium nanométrique

La première partie de ce chapitre s'inscrit dans le cadre du projet européen BACCARA dont le but est de mieux comprendre les interfaces présentes dans les batteries rechargeables à base de silicium par des méthodes d'analyse *in situ* et *in operando*.²¹⁷ Elle est centrée sur l'étude de la SEI et de son évolution lors du vieillissement des électrodes. Dans le cadre de nos travaux, elle est aussi l'occasion de mettre en perspective les résultats obtenus dans les chapitres III et IV en étudiant les mécanismes de dégradation d'électrodes à base de particules de silicium nanométrique grâce aux moyens humains et techniques mis à disposition dans ce projet.

1- Méthodes expérimentales

a- Système étudié

Dans la première partie de ce chapitre, le matériau choisi comme matière active de l'électrode est du silicium nanométrique. La poudre, commerciale, se compose de deux populations de particules : une première d'un diamètre de 100 nm et une seconde, plus petite, d'un diamètre de 30 nm. Ces deux types de populations sont identifiables sur l'image MET de la figure V-I-1-a. Les figures V-I-1-a et b permettent de mieux visualiser leur structure. Les particules de la population de diamètre 100 nm sont monocristallines tandis que les plus petites apparaissent polycristallines.²¹⁸

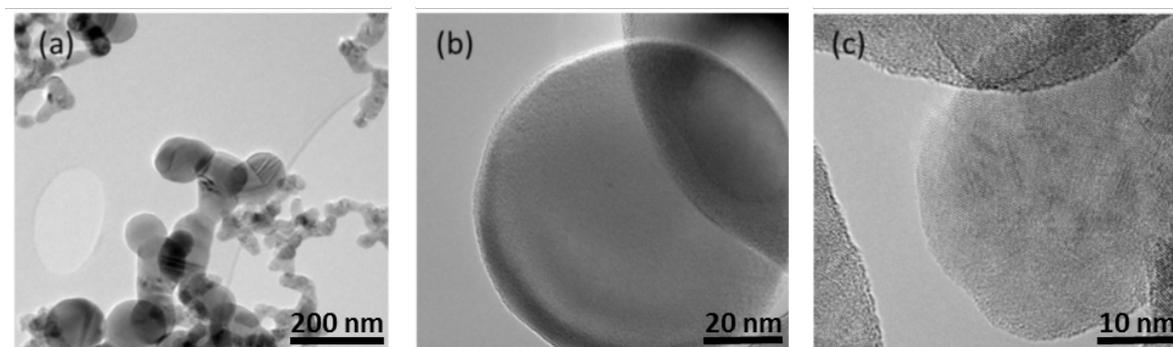


Figure V-I-1 : Images MET des particules de silicium utilisées dans cette partie. (a) plusieurs particules ; (b) particule représentant la population de particules de diamètre 100 nm ; (c) particule représentant la population de particules de diamètre 30 nm.¹

Tout comme dans le chapitre IV, cette poudre a été mise en forme dans une électrode par voie aqueuse. Les électrodes ont été élaborées à Nantes (IMN) et contiennent 80 % de matériau actif, 12 % d'agent conducteur (carbone noir Super P) et 8 % de liant (PVdF). L'enduction est

effectuée sur un collecteur de cuivre sur une épaisseur d'environ 20 μm , correspondant à un grammage en silicium de 1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le montage de ces électrodes a été réalisé par l'IMN et le CEA en configuration de cellule complète, opposant l'électrode de silicium à une électrode de NMC (figure V-I-2). Dans ces conditions, la charge correspond à la lithiation de l'anode de silicium et la décharge à la délithiation. L'électrolyte utilisé est un mélange équimassique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyl (EC : DEC 1 :1 wt%) dans lequel 1 M de LiPF_6 est dissous (LP40) et 10 wt% d'additif FEC est ajouté.

b- Cyclage électrochimique

Comme l'illustre la figure V-I-2, des cellules de types Swagelock ont été choisies pour le cyclage électrochimique. Ces cellules, contrairement aux piles boutons, permettent un démontage facile et peuvent accueillir une troisième électrode. Ici une électrode de LFP partiellement délithiée sera utilisée comme électrode de référence, et permettra de suivre le potentiel de l'anode et de la cathode de manière séparée. En décharge, la capacité est limitée à 1200 mAh g^{-1} , jusqu'à ce que l'anode atteigne un potentiel de 5 mV. La charge s'arrête lorsque l'électrode de silicium atteint 1 V et que le potentiel de l'électrode de NMC est supérieur à 2,8 V.

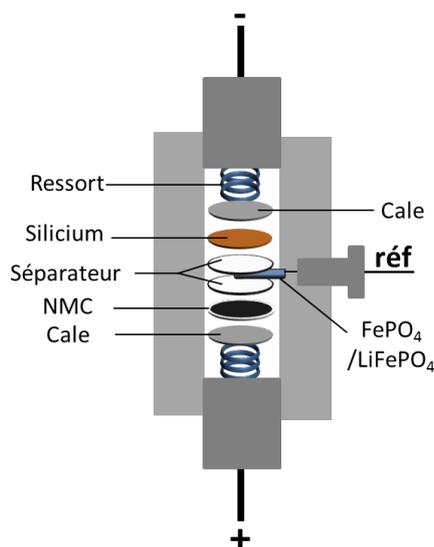


Figure V-I-2 : Vue éclatée d'une pile de type Swagelock, montée dans les configurations de l'étude.

Les profils électrochimiques obtenus sont présentés sur la figure V-I-3-a. Il est clair que les courbes de cyclage du silicium (bleu) évoluent avec le nombre de cycles. Le potentiel de fin de charge augmente, passant de 0,005 V lors de la première lithiation à près de 0,25 V lors de la centième, tandis que la quantité de lithium inséré diminue.

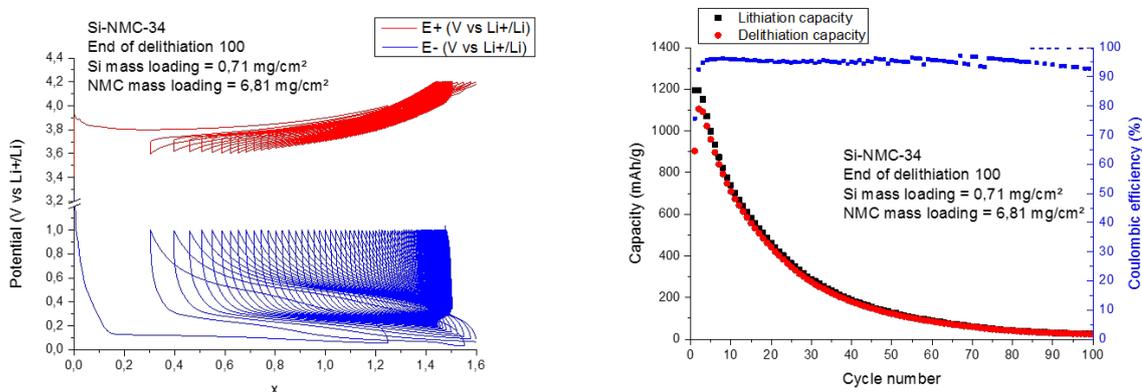


Figure V-I-3 : (Gauche) : profil électrochimique des électrodes de NMC et composite silicium obtenus lors du cyclage à C/2. (Droite) : évolution de la capacité de (dé)lithiation et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage de l'électrode de silicium.

Cette diminution de la quantité de lithium échangé entre l'anode et la cathode conduit à une diminution de la capacité de la cellule comme l'illustre la figure V-I-3. Ce phénomène ne se retrouve pas en demi-cellule dans la mesure où l'électrode de lithium peut fournir des ions lithium de manière quasi infinie.

L'allure des courbes de lithiation est assez similaire à celles décrites dans les chapitres précédents, un plateau est notamment visible lors de la première lithiation

2- Méthodologie

La formation continue de SEI au cours du cyclage, est l'une des causes connues de défaillance des électrodes. La méthodologie décrite dans le chapitre IV, consistant à coupler une coupe FIB dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS, suivie d'une cartographie chimique, a été utilisée.

La figure V-I-4 présente les images en électrons secondaires du cratère et de la section transverse obtenue par FIB à la surface d'une électrode après la première délithiation. Celle-ci présente de nombreuses fissures. Il est difficile de dire si ces fissures sont provoquées par les

changements successifs de volume au cours des cycles ou par les manipulations *post mortem* de l'électrode.

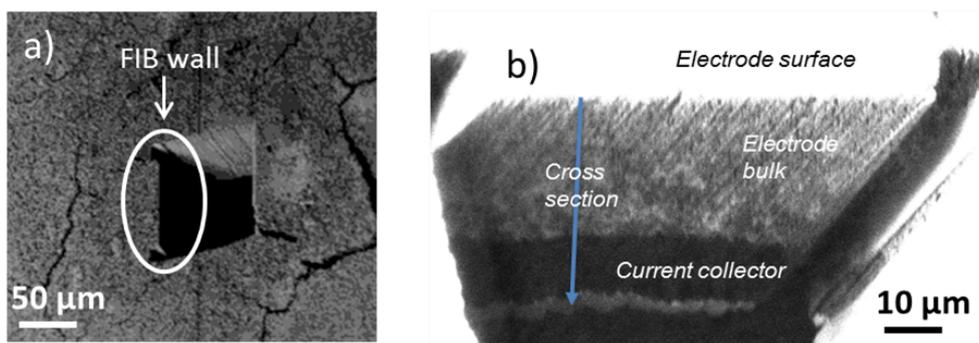


Figure V-I-4 : Imagerie en électrons secondaires (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium après la première délithiation. (a) Vue de dessus. (b) Vue de la section transverse complète.

La figure V-I-4-b permet de distinguer clairement la surface de l'électrode, son volume ainsi que le collecteur de courant. Il est en revanche impossible de distinguer les particules de silicium comme cela était le cas pour les particules micrométriques (figure IV-II-2). Des cartographies chimiques d'électrodes après le premier cycle dans les états lithiés et délithiés ainsi qu'après 100 cycles sont réalisées pour permettre de suivre l'évolution de la composition chimique et analyser la répartition du lithium dans ces électrodes.

Parallèlement, des analyses XPS et des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN), effectuées par les partenaires du projet à l'IMN, permettent d'obtenir plus d'information sur la chimie de ces électrodes, délithiées aux mêmes stades de vieillissement.

3- Premier cycle

Dès la première lithiation, les cartographies chimiques des ions Li^+ , F^- et P^+ , présentées sur la figure V-I-5, révèlent certaines inhomogénéités. Même s'il est impossible de différencier le lithium provenant du silicium lithié de celui provenant de la SEI, les éléments fluor et phosphore sont, eux, associés à la présence de SEI. Ainsi les inhomogénéités constatées, en particulier les plus fortes concentrations proches du collecteur de courant, sont attribuées à une mauvaise dispersion de la SEI sur la profondeur de l'électrode.

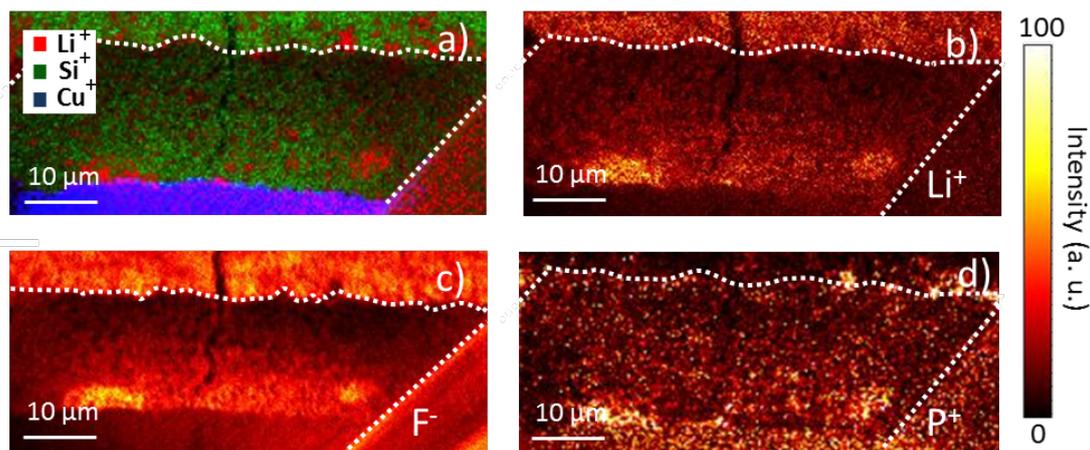


Figure V-I-5 : Cartographies chimiques réalisées par ToF-SIMS de la section transverse d'une électrode à base de silicium après la première lithiation (capacité limitée à 1200 mAh g^{-1}). (a) Superposition des cartographies de Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Cu^+ (bleu) (b) cartographie de Li^+ (c) cartographie de F^- (d) cartographie de P^+ . Les lignes blanches en pointillés délimitent la section transverse.

La cartographie du lithium présentée en figure V-I-6-b montre que la délithiation du lithium s'est faite de manière homogène. Le lithium détecté est attribué à du lithium emprisonné dans la SEI, responsable de la perte de capacité irréversible. La répartition du silicium (figure V-I-6-c) est en revanche marquée par une zone d'intensité hétérogène. Cette irrégularité peut être due à une mauvaise couverture du silicium par la SEI (zone d'intensité élevée) ainsi qu'à la présence de porosités liées à sa dispersion (zone d'intensité faible). La cartographie du phosphore, similaire à celle du lithium, laisse pourtant penser que la SEI est répartie de manière assez homogène.

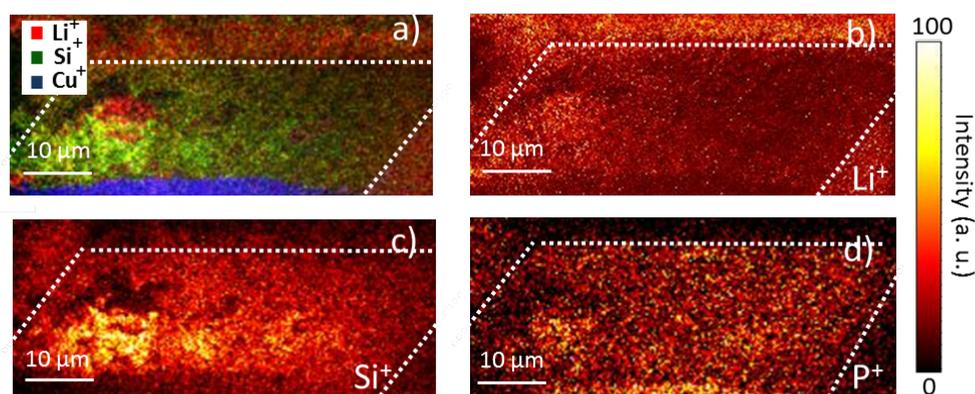


Figure V-I-6 : Cartographies chimiques réalisées par ToF-SIMS de la section transverse d'une électrode à base de silicium après la première délithiation (capacité limitée à 1200 mAh g^{-1}). (a) superposition des cartographies de Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Cu^+ (bleu) ; (b) cartographie de Li^+ ; (c) cartographie de Si^+ ; (d) cartographie de P^+ . Les lignes blanches en pointillés délimitent la section transverse.

La figure V-I-7 présente les résultats RMN obtenus pour ces électrodes. Comme attendu, les spectres du fluor (^{19}F) confirment la présence de SEI à la surface du silicium dès la première lithiation avec la présence d'un pic à -204 ppm correspondant au LiF et du doublet à -72 et -74 ppm pouvant correspondre à du LiPF_6 , piégé dans les porosités de l'électrode. Les espèces fluorées de la SEI se forment donc dès le premier cycle.

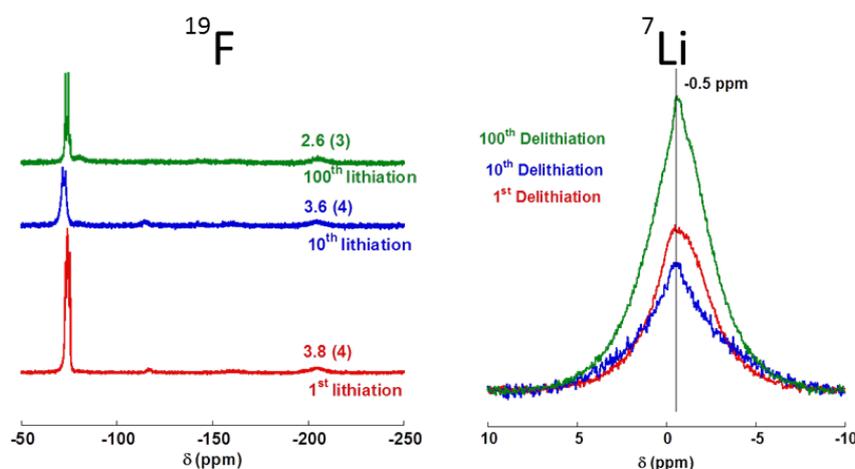


Figure V-I-7 : Spectres MAS RMN normalisés de ^{19}F et ^7Li des électrodes à la fin des 1^{ère}, 10^{ème} et 100^{ème} (dé)lithiations.

Les analyses XPS effectuées sur ces électrodes sont présentées sur la figure V-I-8. A partir des intensités des pics et des facteurs de sensibilité relatifs (implémentés dans le logiciel de traitement Multipack), il est possible d'estimer la proportion de chaque élément présent dans la SEI. Ces calculs ont été réalisés sur la base d'une distribution homogène des éléments dans la couche sondée. A ce stade du vieillissement, la SEI comporte des espèces lithiées, fluorées, carbonées et oxygénées dans des proportions comparables (de 18 % à 30 %). Cette composition reste stable au moins jusqu'au 10^{ème} cycle mais évolue avant d'atteindre le 100^{ème} cycle.

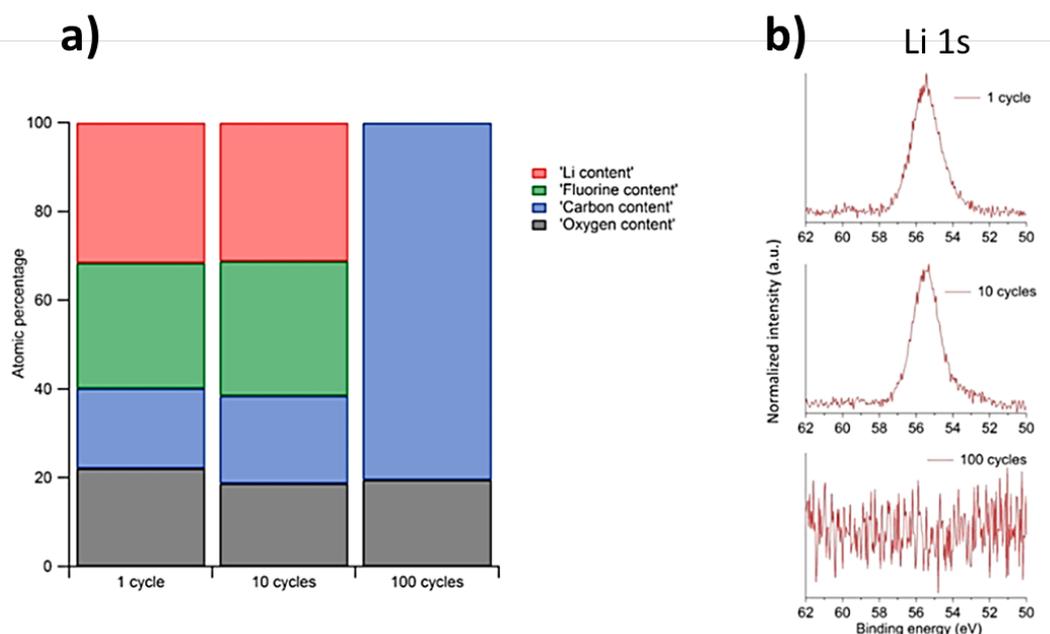


Figure V-I-8 : (a) Evolution des pourcentages atomiques en Li (rouge), C (bleu), O (noir) et F (vert) de la SEI à la surface de l'électrode à la fin de la 1^{ère}, 10^{ème} et 100^{ème} lithiation. Les compositions sont déduites des résultats XPS. (b) Spectre XPS Li 1s après 1, 10 et 100 cycles.

4- Cyclage prolongé

Entre 10 et 100 cycles, les analyses XPS révèlent une évolution des quantités relatives des différents composants de la SEI. Les signaux du fluor et du lithium disparaissent tandis que celui du carbone augmente de 80 %. Ces résultats indiquent donc que les couches externes de la SEI sont constituées de composés carbonatés non lithiés, montrant que tout le lithium cyclable a été consommé. Les couches de carbonates non lithiées, formées à l'extrême surface des particules, sont le résultat de la décomposition des solvants de l'électrolyte après que la plupart du lithium ait déjà été piégé dans les couches internes de la SEI. Ce phénomène n'est pas observable en demi-cellule dans la mesure où l'anode de lithium métal offre un réservoir quasi infini de lithium.

L'analyse des spectres RMN du lithium (^7Li) au fil du cyclage (figure V-I-7) montre au contraire une nette augmentation de la quantité de lithium présente dans les échantillons pourtant dans un état délithié. Le lithium détecté est en grande majorité dans un environnement correspondant à de la SEI. En effet, du lithium dans un alliage Li_xSi formerait un pic à 1,6 ppm,

ce qui ne semble pas être le cas pour la figure V-I-7, même si la largeur du pic centré à $-0,5$ ppm ne permet pas d'exclure radicalement cette hypothèse.

La présence de signal pour le lithium après 100 cycles (figure V-I-7) pourrait paraître surprenante par rapport aux spectres XPS Li 1s (figure V-I-8-b), révélant l'absence de lithium dans la SEI après 100 cycles. Dans le cas de l'XPS, seuls les quelques premiers nanomètres (typiquement 5 nm) de la surface de l'électrode sont sondés suggérant une accumulation d'espèces lithiées dans les zones plus profondes de l'électrode et dans les porosités.

L'intégration des pics RMN du LiF et du LiPF_6 piégé (-74 ppm et -204 ppm) montre qu'au fil des cycles, leur quantité reste stable, prouvant que les espèces fluorées constituant la partie inorganique de la SEI restent stables au cours du cyclage.

En ce qui concerne la SEI, les analyses RMN ont permis de montrer que la partie inorganique fluorée se forme majoritairement lors du premier cycle tandis que des espèces lithiées non fluorées s'accumulent tout au long du cyclage.

Après 100 cycles, les cartographies ToF-SIMS dans les états (dé)lithiés sont présentées en figure V-I-9. A l'état lithié, de fortes inhomogénéités dans la répartition du lithium sont observées. Celles-ci sont attribuées à une SEI très inhomogène et sont particulièrement observables dans les zones les plus profondes de l'électrode.

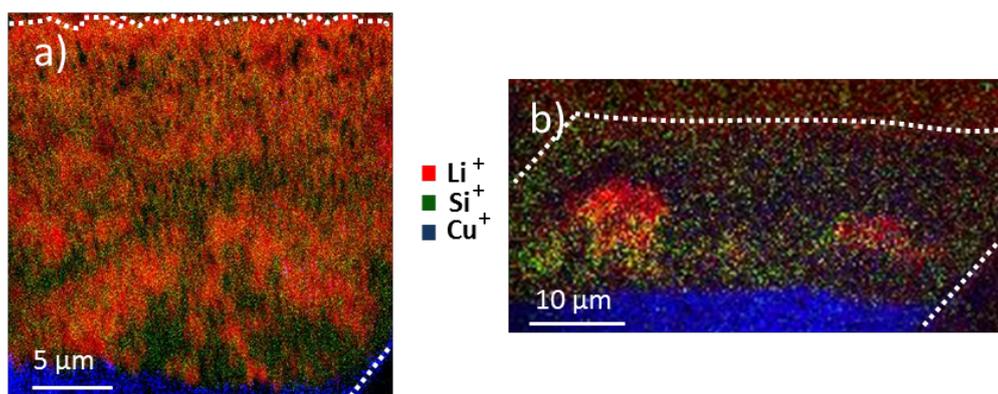


Figure V-I-9 : Superposition des cartographies chimiques de Li^+ (rouge), Si^+ (vert) et Cu^+ (bleu) réalisées par ToF-SIMS sur la section transverse d'une électrode à base de silicium après 100 cycles (capacité limitée à 1200 mAh g^{-1}). (a) état lithié ; (b) état délithié. Les lignes blanches en pointillés délimitent la section transverse.

A l'état délithié (figure V-I-9-b), deux zones plus concentrées en lithium sont observées. Au vu de l'état de cyclage avancé et des mauvaises performances de l'électrode, une mauvaise délithiation de l'électrode est à envisager.

Au regard des résultats XPS et RMN, ces inhomogénéités sont donc associées à de la SEI et à un mauvais recouvrement des particules de Si plutôt qu'à du lithium piégé dans des particules de Si. Ce résultat paraît être en contradiction avec les mécanismes de défaillance observés au chapitre IV (figure IV-III-5) montrant du lithium piégé dans des particules de silicium micrométrique à l'état délithié. Cette différence peut s'expliquer par le changement de taille des particules qui, désormais, sont inférieures à 150 nm, taille critique en deçà de laquelle les particules ne sont pas affectées par la pulvérisation.⁸⁵

5- Proposition d'un modèle

Finalement, l'association de ces techniques permet de conclure que : 1) la SEI n'est pas une couche uniforme ; 2) celle-ci se forme tout au long du cyclage ; 3) les espèces inorganiques lithiées se forment principalement durant les premiers cycles ; 4) les variations de potentiel et le vieillissement naturel des cellules permet à des espèces organiques non lithiées de continuer à se former tout au long du cyclage, même lorsque la cellule ne fonctionne plus correctement.

Une vue schématique de la dégradation d'une électrode en Si en cellule complète est présentée sur la figure V-I-10.

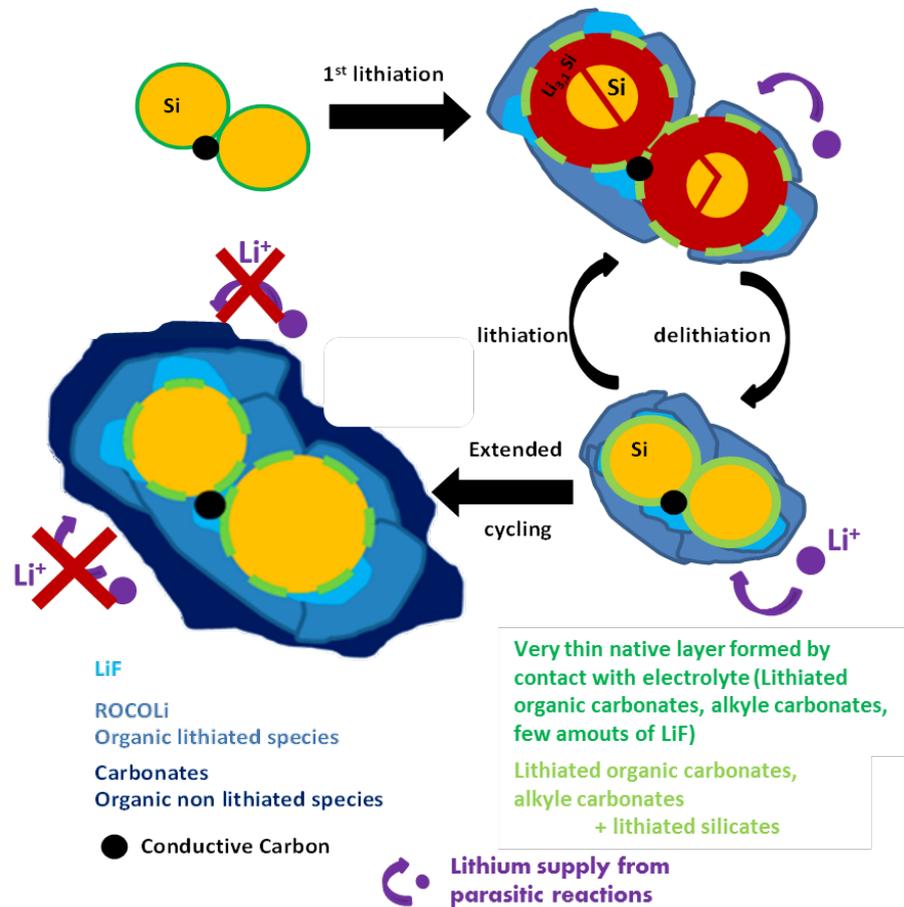


Figure V-I-10 : Schémas décrivant la formation et l'évolution de la SEI à la surface de particules de silicium.

Cette figure est adaptée d'une publication proposant une étude plus complète, notamment des mécanismes de vieillissement sans cyclage électrochimique²¹⁹ et justifiant l'existence, la nature et l'évolution de la couche native.

II- Dégradation d'électrodes pré-industrielles à base de composite Si/C

La seconde partie de ce chapitre concerne l'étude d'électrodes à base d'un matériau composite silicium/carbone fourni par un industriel. Les électrodes présentent des défaillances faisant chuter les performances de la batterie de manière prématurée. Nous proposons d'utiliser la méthode consistant en un couplage entre XPS et imagerie ToF-SIMS de section transverse pour mieux comprendre ces défaillances.

1- Présentation du matériau et problématique

Pour atténuer les pertes de capacité dues aux défaillances du silicium, une solution envisagée est l'utilisation de matériaux composites Si/C. Plusieurs types de structure peuvent être envisagés : les nanoparticules de silicium peuvent être complètement dispersées dans une matrice de carbone²²⁰ ou encore piégées entre des feuillets de graphène.^{121, 221} Dans cette étude, une autre structure a été synthétisée : les nanoparticules de silicium sont dispersées et agrégées par du carbone amorphe à la surface de particules micrométriques de graphite. La figure V-II-1 permet d'accéder à la morphologie de ces électrodes avant cyclage électrochimique.

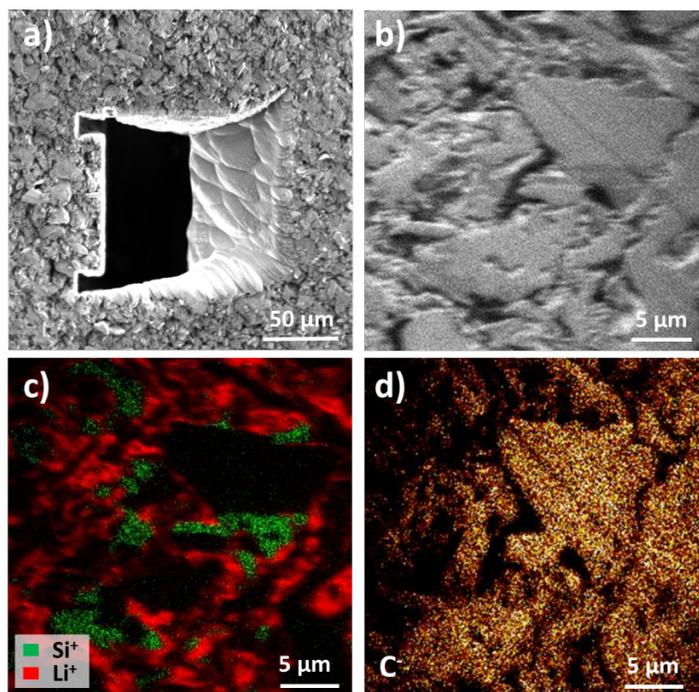


Figure V-II-1 : Cartographie (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode à base de composite Si/C avant cyclage. (a) Vue de dessus en électrons secondaires. (b) Vue de la section transverse en électrons secondaires. (c) Superposition des cartographies de Li⁺ (rouge), Si⁺ (vert). (d) cartographie de C

Sur l'image en électrons secondaires de la section transverse (figure V-II-1-b), des particules de 5 μm à 10 μm sont visibles. La porosité de cette électrode est de l'ordre de 35 % pour 90 wt% de matière active. Les images V-II-1-c et d permettent de distinguer les particules de carbone et de silicium. Même si les particules de silicium sont trop petites pour être observées clairement, des agglomérats sont identifiables (vert) aux abords des particules de carbone (noir du fait de l'absence de signal). Par ailleurs, la matrice qui entoure ces particules apparaît riche en lithium (rouge). Celui-ci provient du LiOH utilisé pour neutraliser l'acide polyacrylique (PAA) utilisé comme liant dans la formulation des électrodes. La présence de carbone dans le PAA empêche de clairement distinguer les particules de carbone sur la cartographie de C. Nous retiendrons de ces cartographies que les nanoparticules de silicium sont présentes sous forme d'agglomérats en bordure des particules de carbone.

Le cyclage électrochimique de ces électrodes a été réalisé dans des cellules de format 18650, (figure V-II-2-a). L'électrode à base de composite Si/C joue le rôle d'électrode négative tandis qu'une électrode de LiCoO₂ est utilisée comme électrode positive. Sans permettre l'obtention de capacités aussi élevées que pour des électrodes à base de silicium pur (530 mAh g⁻¹ de capacité théorique), la figure V-II-2 montre que leur durée de vie est toutefois bien meilleure. A un régime C, après 160 cycles la cellule retient encore 80 % de sa capacité (par rapport au 5^{ème} cycle). A titre de comparaison, les électrodes présentées dans la partie I de ce chapitre atteignaient ce seuil après 10 cycles (figure V-I-3).

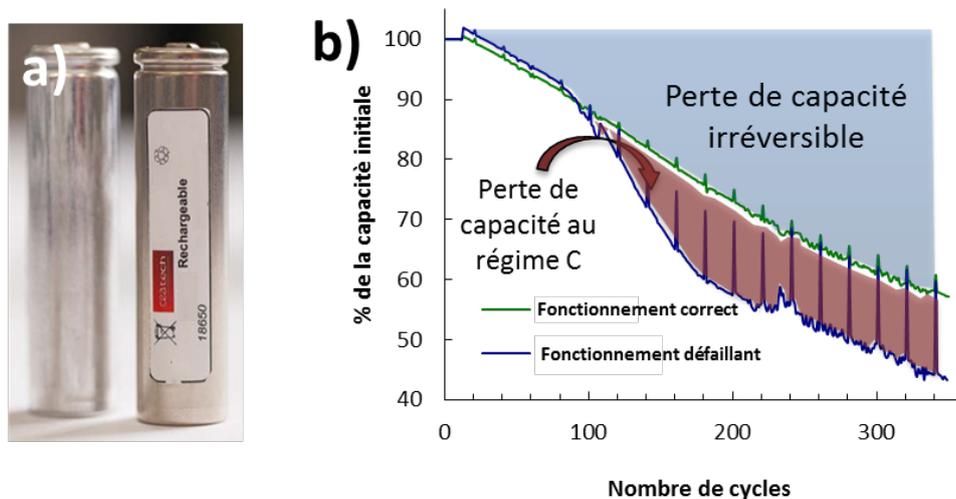


Figure V-II-2 : a) photographie d'une cellule 18650 b) Evolution de la capacité (décharge) en fonction du nombre de cycles, exprimée par rapport à la capacité du 5^{ème} cycle. Les résultats obtenus pour trois cellules sont présentés, deux défaillantes (bleu) et une fonctionnant correctement (vert).

Malgré ces performances correctes, la perte de capacité en vieillissement reste conséquente (matérialisée par la zone bleue) et au bout d'une centaine de cycles, un phénomène particulier apparaît. Environ la moitié des cellules (en bleu sur la figure V-II-2) voient leurs capacités chuter de manière plus brutale que les autres (en vert) lorsqu'elles sont cyclées à un régime C. La perte de capacité entre les deux cas de figure est matérialisée par la zone rouge. Si un cycle est effectué à un régime C/5, les capacités déchargées pour les deux populations de cellules deviennent identiques. Cette étude a donc deux objectifs : mieux appréhender les mécanismes de vieillissement de ce type d'électrode et comprendre ce qu'il advient du lithium qui reste piégé dans l'électrode négative lors des décharges à un régime C, dans le cas des cellules défaillantes (zone rouge).

2- Etude du système en format Li-ion 18650

Cette étude repose sur la méthodologie développée consistant en la réalisation de cartographies ToF-SIMS sur des sections transverses de coupes FIB réalisées *in situ*. Pour pouvoir analyser les électrodes, ces dernières doivent être extraites de la cellule. Contrairement aux montages en pile bouton, les cellules 18650 ne peuvent être ouvertes que dans un état totalement délithié (décharge à potentiel constant jusqu'à atteindre un courant équivalent à C/100), le risque et les conséquences d'un court-circuit étant trop grand.

Des cellules correspondant aux deux cas de figure évoqués précédemment ont été déchargées, ouvertes puis analysées par FIB-ToF-SIMS. Les images correspondantes sont visibles sur les figures V-II-3 et V-II-4. Les images des sections transverses prises en électrons secondaires ne permettent pas de mettre en évidence des différences entre les deux électrodes. Toutes deux montrent, comme pour l'électrode avant cyclage, des particules de taille micrométrique entourées d'une matrice. Les cartographies de C⁻ permettent de mieux distinguer les particules de carbone. Celles-ci sont identifiables en noir (pas de signal) sur la superposition des cartographies de Si⁻ et Li⁻. Ces superpositions (figures V-II-3-c et V-II-4-c) permettent de remarquer que le silicium se trouve moins aux abords des particules de carbone et qu'il est plus dispersé que sur les analyses de l'électrode avant cyclage. Les figures V-II-3-e et V-II-4-e permettent d'analyser la répartition du fluor, associé à la présence de SEI. Sa présence est souvent corrélée à celle du silicium, probablement entouré de SEI. Sur les cartographies de Li⁺, les particules de carbone semblent bien délithiées dans les deux cas et apparaissent en noir.

Cette comparaison, faite pour des cellules totalement délithiées à bas régime, n'a pas permis de mettre en évidence de différences entre les deux électrodes. Cependant la dispersion des particules de silicium peut être une explication à la perte de capacité des cellules lors du cyclage.

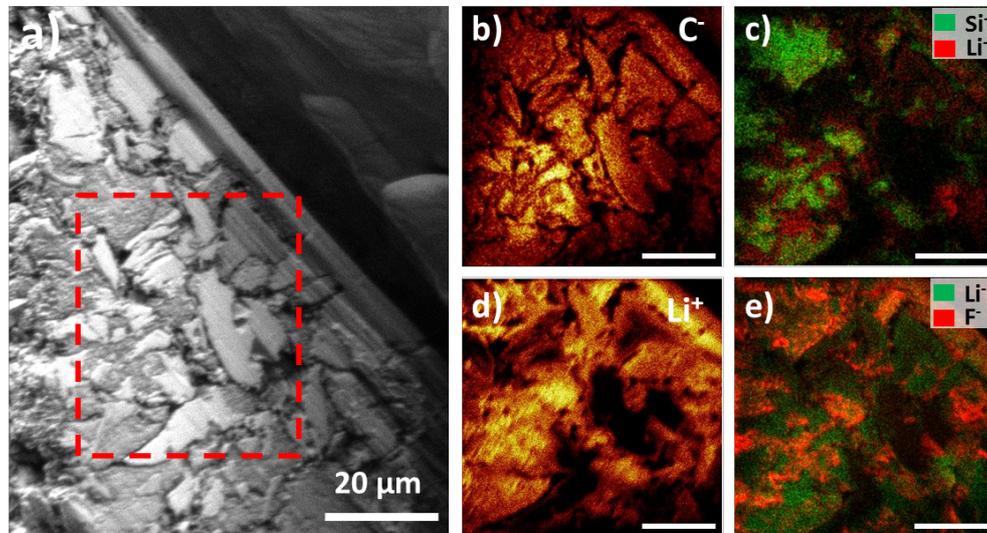


Figure V-II-3 : Cartographies ToF-SIMS d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium fonctionnant correctement, totalement délithiée après 350 cycles. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite ; (b) cartographie de C^- ; (c) Superposition des cartographies de Li^- (rouge), Si^- (vert) ; (d) cartographie de Li^+ ; (e) Superposition des cartographies de Li^- (vert), F^- (rouge). La barre d'échelle correspond à 10 μm .

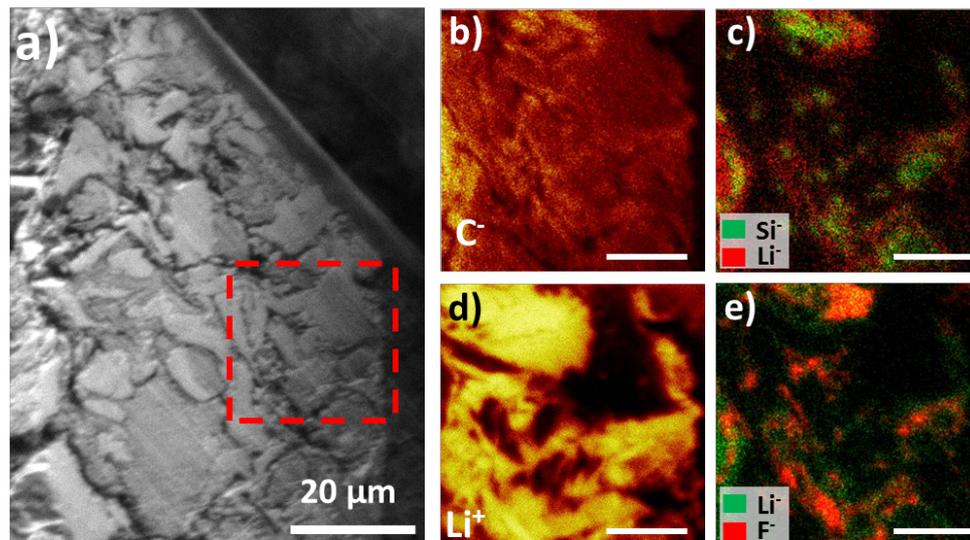


Figure V-II-4 : Images ToF-SIMS d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium défailante, totalement délithiée après 350 cycles. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite ; (b) cartographie de C^- ; (c) Superposition des cartographies de Li^- (rouge), Si^- (vert) ; (d) cartographie de Li^+ ; (e) Superposition des cartographies de Li^- (vert), F^- (rouge). La barre d'échelle correspond à 5 μm .

3- Poursuite du cyclage des même électrodes en piles bouton

a- Protocole de montage en pile bouton d'électrodes extraites des cellules 18650

Pour permettre de réaliser des analyses sur des électrodes délithiées à plus haut régime (C), pour lesquelles des différences ont été observées sur les performances électrochimiques (figure V-II-2), les électrodes en composite Si/C ont été remontées dans des cellules de type pile bouton. Les cellules 18650 ont été démontées à la fin du cyclage et les électrodes Si/C, totalement délithiées, extraites, pastillées et installées dans un montage expérimental similaire à celui présenté dans les chapitres précédents. Le cyclage électrochimique consiste en un premier cycle de lithiation/délithiation effectué à un régime C/10. Pour le second cycle, la lithiation a été conduite à un régime C/10 tandis que l'ultime délithiation a été effectuée à un régime C ou C/5. Chacune des électrodes (défaillante ou non) est ainsi cyclée avant d'être ouverte après une délithiation à des régimes de C et de C/5.

Les analyses XPS ont été réalisées sur une surface carrée de $\sim 200 \mu\text{m}$ de côté sur la surface des électrodes, après 60 min d'abrasion à l'argon monoatomique. Cette dernière permet de retirer la couche de SEI et de pénétrer dans le volume du matériau. Les résultats sont présentés sur la figure V-II-5.

Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées en utilisant le même protocole que précédemment. Pour faciliter la comparaison des résultats, les figures V-II-6 à V-II-9 présentant les résultats de ces analyses ont été regroupées sur une double page.

b- Analyses XPS

Le spectre C 1s de l'électrode avant cyclage a été décomposé à l'aide de quatre composantes. Celles à une énergie de liaison de 289 eV et 283,5 eV sont clairement identifiables comme étant respectivement dues au liant PAA^{125, 222} et au carbone graphite.²²³ Les autres composantes sont plus difficilement identifiables car, dans ces échantillons, le carbone est à la fois présent dans le liant, le carbone amorphe de la matrice et le carbone graphite de la matière active. Dans le cas des électrodes cyclées, une composante à une énergie de liaison de 282 eV doit être ajoutée et correspond au carbone graphite dans un état lithié.¹²⁵

La décomposition du spectre O 1s de l'électrode non cyclée comporte deux composantes attribuées aux liaisons de type OC-R provenant du liant et des divers oxydes natifs présents à

la surface des particules. Après cyclage, le pic à 532 eV devient plus intense, soulignant la prépondérance d'espèces riches en oxygène présentes dans la SEI. De plus, une nouvelle composante à une énergie de liaison de 528 eV est nécessaire pour ajuster les spectres et peut être attribuée à Li_2O .^{68, 224}

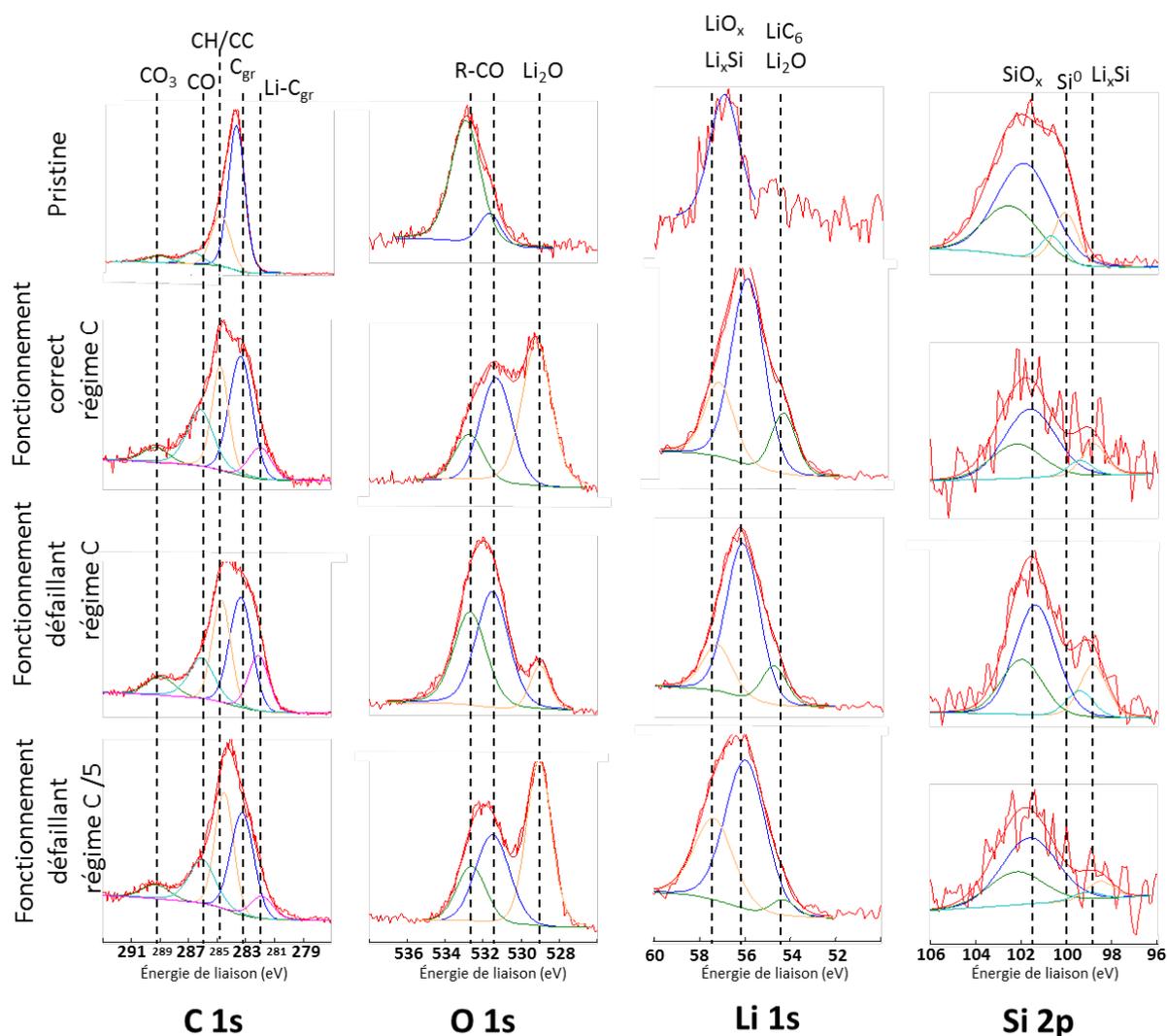


Figure V-II-5 : Spectres XPS résolus de C1s, O1s, Li 1s, Si 2p obtenus après 60 min d'abrasion pour l'électrode avant cyclage, l'électrode fonctionnant correctement déchargée à C, les électrodes défaillantes déchargées à C et C/5.

Le spectre Li 1s de l'électrode avant cyclage est assez bruité mais présente un pic à une énergie de liaison de 57 eV attribué au lithium utilisé pour neutraliser le PAA. Pour les électrodes cyclées, trois composantes sont nécessaires pour ajuster les spectres associés à cette orbitale. L'attribution exacte de ces composantes est délicate, en raison de la grande quantité d'espèces lithiées présentes dans l'échantillon (LiSi , LiC_{gr} , LiC , SEI, LiPAA) et les faibles décalages en énergie engendrés par ces espèces chimiques. La composante à une énergie de

liaison de 54,5 eV peut être due à Li_2O ²²⁴ mais aussi à LiC_6 .²²⁵ Les composantes aux énergies de liaison de 56 eV et 58 eV peuvent correspondre à divers oxydes de lithium mais aussi à du silicium lithié.^{132, 226}

Les derniers spectres de la figure V-II-5 sont ceux de l'orbitale Si 2p. Dans le cas de l'électrode non lithiée, l'interprétation est assez claire : deux composantes à des énergies de liaison de 100 eV et 102 eV sont associées à l'oxyde natif de silicium et au silicium à l'état d'oxydation 0.⁶⁸ Dans les cas des électrodes cyclées, le silicium, en partie recouvert de SEI, produit des spectres très bruités. Des décompositions des spectres avec deux composantes peuvent tout de même être proposées. La composante à 102 eV est toujours associée aux oxydes de silicium (silicates lithiés...). Une composante apparaît à une énergie de liaison 99 eV et est associée à du silicium lithié.^{68, 213} Cette composante, clairement visible dans le cas de l'électrode défaillante délithiée à un régime C, est plus discutable dans les deux autres cas de figure car elle est en partie masquée par le bruit de fond. Nous tiendrons compte de ces réserves dans les interprétations qui vont suivre.

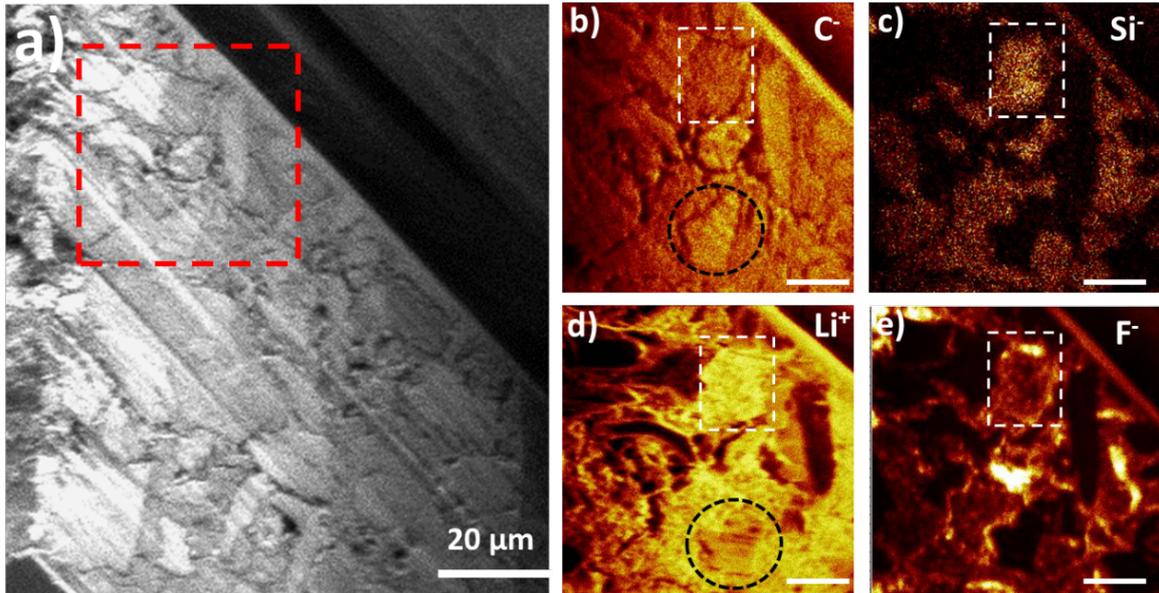


Figure V-II-6 : Images (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium fonctionnant correctement, remontée en pile bouton et délithiée à un régime C. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite. (b) cartographie de C⁻. (c) cartographie de Si⁻. (d) cartographie de Li⁺. (e) cartographie de F⁻. La barre d'échelle correspond à 5 µm.

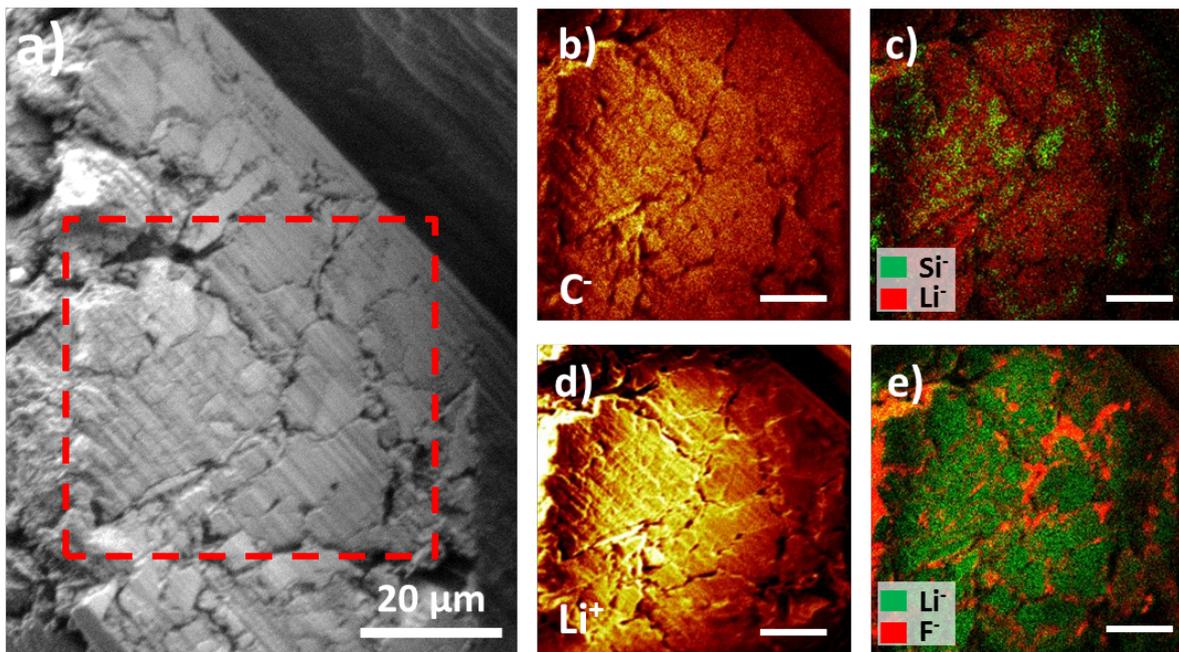


Figure V-II-7 : Images (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium défailante, remontée en pile bouton et délithiée à un régime C. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite. (b) cartographie de C⁻. (c) Superposition des cartographies de Li⁻ (rouge), Si⁻ (vert). (d) cartographie de Li⁺. (e) Superposition des cartographies de Li⁻ (vert), F⁻ (rouge). La barre d'échelle correspond à 10 µm.

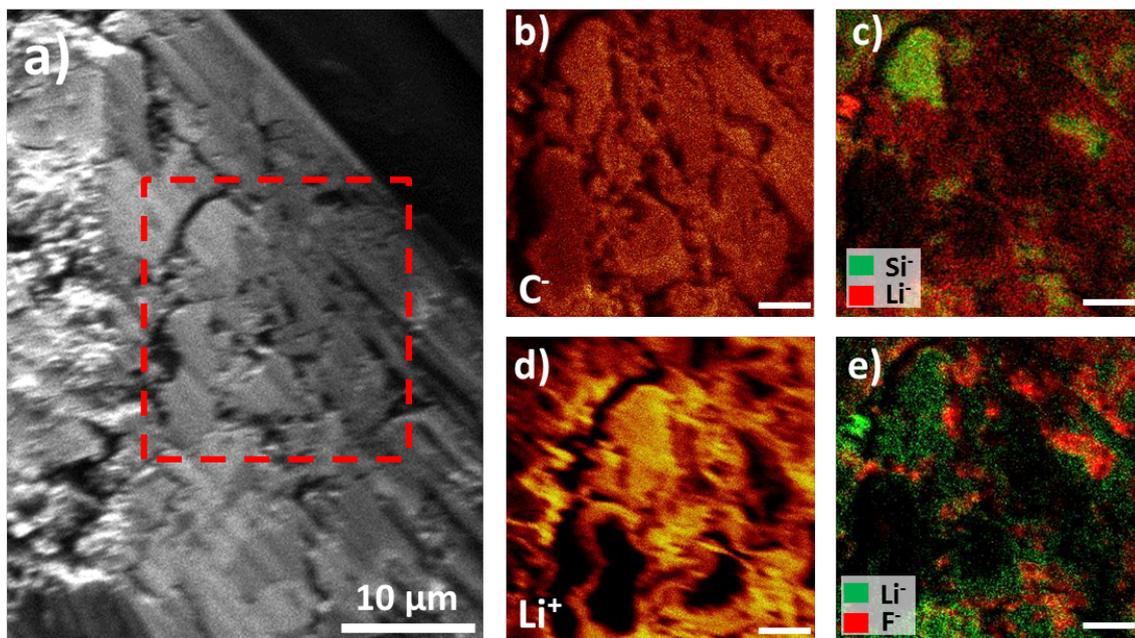


Figure V-II-8 : Images (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium fonctionnant correctement, remontée en pile bouton et délithiée à un régime C/5. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite. (b) cartographie de C. (c) Superposition des cartographies de Li⁺ (rouge), Si⁻ (vert). (d) cartographie de Li⁺. (e) Superposition des cartographies de Li⁻ (vert), F⁻ (rouge). La barre d'échelle correspond à 5 µm.

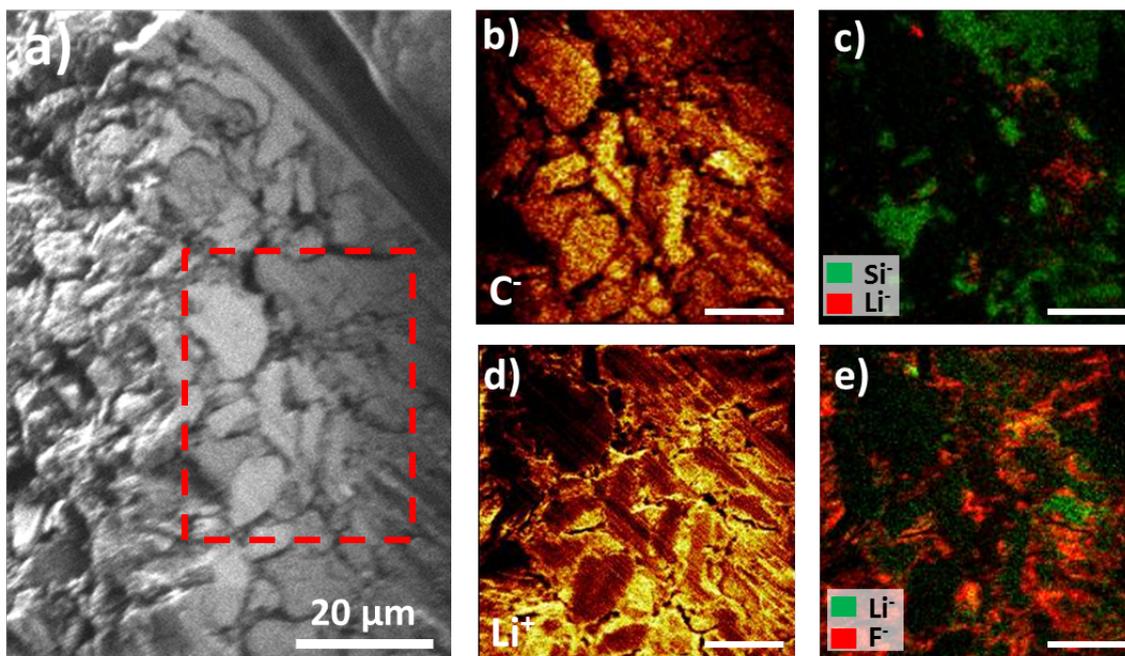


Figure V-II-9 : Images (ToF-SIMS) d'une coupe FIB *in situ* réalisée sur une électrode de silicium défaillante, remontée en pile bouton et délithiée à un régime C/5. (a) Vue de la section transverse en électrons secondaires. Le cadre rouge délimite la zone cartographiée par la suite. (b) cartographie de C. (c) Superposition des cartographies de Li⁺ (rouge), Si⁻ (vert). (d) cartographie de Li⁺. (e) Superposition des cartographies de Li⁻ (vert), F⁻ (rouge). La barre d'échelle correspond à 10 µm.

c- Répartition des particules de silicium

Les analyses ToF-SIMS réalisées sur les coupes FIB permettent d'accéder aux répartitions du silicium et du fluor sur la profondeur des électrodes. La première observation qui peut être faite est l'homogénéité des phénomènes sur la profondeur de l'électrode. Les distributions sont similaires à celles décrites pour les électrodes cyclées en cellule 18650 et analysées après délithiation totale : une grande partie du silicium n'est plus situé en proche périphérie des particules de graphite. De plus, la présence de silicium est souvent corrélée à la présence de fluor. La région encadrée d'un rectangle blanc en pointillé sur la figure V-II-6, montre une région riche en silicium, cerclée de fluor, illustrant bien ce phénomène.

Ces répartitions ne semblent pas évoluer en fonction du régime (C ou C/5). Il est difficile de conclure que ce phénomène participe aux défaillances de l'électrode. En effet, même si du lithium est détecté dans l'environnement de ces particules, la résolution du ToF-SIMS ne permet pas d'affirmer qu'il est piégé en leur sein, il peut provenir de la SEI ou du liant PAA utilisé.

Les résultats d'analyse XPS permettent d'obtenir davantage d'informations. En effet, la présence de la composante associée à Li_xSi dans le spectre Si 2p de l'électrode défaillante délithiée à un régime C, permet de dire que les particules de silicium de cette électrode sont en partie encore lithiées. Lorsque cette électrode est délithiée à plus bas régime, la présence de cette composante est moins nette, masquée dans le bruit. De même, dans le cas de l'électrode fonctionnant convenablement, la présence de cette composante est discutable, mais laisse penser que le silicium contient moins de lithium que dans le cas de l'électrode défaillante. Les particules de Si pourraient donc participer à la perte de capacité de la batterie lors des décharges au régime C.

d- Lithiation des particules de graphite

Les cartographies ToF-SIMS réalisées sur l'électrode fonctionnant correctement déchargée à un régime C (figure V-II-6) permettent de voir que les particules de carbone (identifiables sur la figure b) sont bien délithiées. Une seule particule, indiquée par un cercle noir en pointillé, semble renfermer du lithium. Au contraire, les analyses réalisées sur l'électrode défaillante au même régime C (figure V-II-7), montrent que les particules de carbone contiennent toutes du lithium.

Les analyses XPS de ces électrodes (figure V-II-5) confirment la présence de graphite lithié par l'apparition d'une composante à une énergie de liaison de 282 eV. Les spectres Li 1s ne sont pas exploitables en raison d'un recouvrement des contributions de Li₂O et LiC₆ à 54,5 eV.

Les analyses ToF-SIMS réalisées sur l'électrode délithiée à un régime C/5 (figure V-II-8) montrent que les particules de carbone sont bien délithiées, comme c'était déjà le cas au régime C. Pour l'électrode défaillante, la situation a clairement évolué, les particules de carbone semblent maintenant, elles aussi, bien délithiées (figure V-II-9-c, d, e).

Cette délithiation des particules de graphite est également appréciable sur le spectre XPS C 1s de la figure V-II-5. La composante à 282 eV est en effet plus intense dans le cas d'une décharge de l'électrode défaillante à un régime C.

Après ces observations qualitatives, la figure V-II-10 permet de mieux apprécier les différences de lithiation des particules de carbone pour les différentes électrodes. Pour chacune d'entre elles, des particules de carbone ont été choisies (matérialisées en rouge sur la figure correspondante) et le rapport entre le nombre de coups associé au carbone et celui associé au lithium a été calculé (I_C/I_{Li}). Le rapport le plus faible (~ 7), correspondant aux particules de carbone les moins bien délithiées, est obtenu pour l'électrode défaillante délithiée au régime C. Pour les particules de carbone de l'électrode fonctionnant correctement et délithiées au même régime, le rapport est plus de quatre fois supérieur (~ 29). Lorsque le régime de délithiation est diminué jusqu'à un courant correspondant à C/5, les rapports augmentent pour les deux électrodes pour atteindre des valeurs proches de 50. Comme les comparaisons des figures V-II-7 et V-II-9 le laissent pressentir, l'augmentation du rapport, et donc l'imperfection de la délithiation, est bien plus importante dans le cas de l'électrode défaillante.

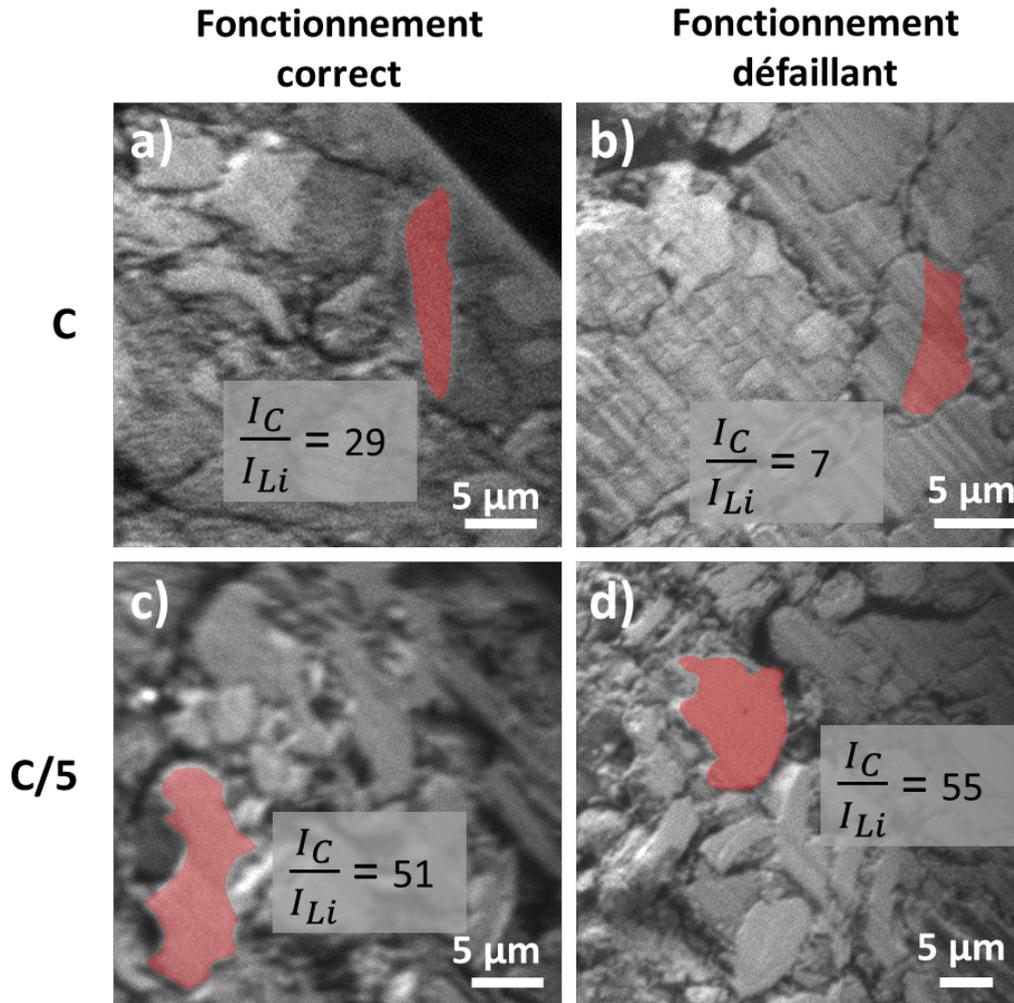


Figure V-II-10 : Calcul du rapport entre le nombre de coups détectés par ToF-SIMS, associés aux ions C^+ , par rapport à ceux associés aux ions Li^+ . Les aires considérées pour le calcul sont matérialisées en rouge.

e- Interprétation des défaillances

La perte de capacité irréversible est classiquement imputée à la formation continue de SEI sur les particules de silicium et à la déconnexion de certaines particules de silicium.

La perte de capacité des cellules défaillantes, récupérable lors de décharge à un courant plus faible, est principalement imputée au piégeage du lithium dans les particules de graphite. Le rôle des particules de silicium dans cette défaillance n'est pas écarté par ces analyses mais la résolution latérale du ToF-SIMS et les signaux XPS du silicium trop bruités ne permettent pas de l'affirmer sans ambiguïté.

L'exploitation des spectres XPS O 1s (figure V-II-5) permet de proposer une explication à cette perte de capacité réversible. En effet la composante associée à Li_2O sur le spectre O 1s, est du même ordre de grandeur pour l'électrode fonctionnant correctement, délithiée à un régime C, et pour l'électrode défaillante, délithiée à un régime C/5. En revanche quand l'électrode défaillante est délithiée à un régime C, cette composante est bien moins intense. Dans les modèles de SEI stratifiée, abordés dans le premier chapitre, le Li_2O est souvent détecté dans les couches internes inorganiques. En effet sur les particules de Si, le Li_2O se forme directement dans la couche d'oxyde natif.⁶⁸ Dans le cas du graphite, la couche interne inorganique contient du Li_2CO_3 qui se décompose en Li_2O sous l'effet de l'abrasion argon ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$).²²⁷ Dans le cas de l'électrode défaillante, l'épaississement d'une couche organique (contenant OC-R) recouvrant une couche inorganique (contenant Li_2O), pourrait expliquer la diminution du rapport $I(\text{Li}_2\text{O}) / I(\text{OC-R})$. Cette couche organique rendrait l'extraction du Li des particules de graphite plus difficile. Lorsque la décharge est effectuée à plus bas régime, la couche organique aurait plus de temps pour se dissoudre, permettant au Li de mieux s'extraire des particules de graphite.

Cette hypothèse doit cependant être vérifiée, en faisant varier par exemple les concentrations en FEC ou répéter les caractérisations pour des cellules dont la délithiation a été stoppée à différents potentiels.

Conclusion

Contraint par la résolution spatiale du ToF-SIMS, les travaux présentés dans ce chapitre se sont éloignés de l'étude des mécanismes de lithiation des particules et a replacé l'étude à l'échelle de l'électrode. Pour tirer des conclusions sur les mécanismes de dégradation, souvent en rapport avec la SEI, les apports conjugués de la RMN et de l'XPS se sont alors révélés indispensables.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la SEI est une couche dynamique qui évolue au cours de la vie de la cellule. Dans le cas d'une utilisation en cellule Li-ion, les espèces inorganiques fluorées se forment majoritairement lors du premier cycle et l'appauvrissement progressif en lithium cyclable se traduit par la formation d'une couche externe dépourvue de lithium. Le ToF-SIMS a en particulier permis de montrer que cette couche est inhomogène et ne recouvre parfois que partiellement les particules de Si.

Par ailleurs, l'étude d'électrodes à base d'un matériau pré-industriel composite Si/C a permis de mieux comprendre les défaillances survenant pour certaines électrodes utilisant ce matériau. Bien que leur fonctionnement soit homogène sur toute la profondeur de l'électrode, à haut régime de décharge (C), le lithium ne parvient pas à s'extraire complètement des particules de graphite. Lorsque le régime est diminué (C/5), les particules de graphite sont délithiées correctement. Une hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène serait la formation d'une couche de SEI organique superficielle qui s'opposerait à une bonne extraction du lithium des particules de graphite.

Chapitre VI : Perspectives

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence les possibilités du ToF-SIMS pour l'étude des mécanismes de lithiation des anodes en silicium. Certaines possibilités liées au ToF-SIMS n'ont cependant pas été évoquées. C'est le cas par exemple de l'imagerie 3D ou encore de la capacité à séparer les isotopes d'un même élément par leur masse. Nous proposons ici quelques pistes d'étude, dans la continuité des travaux déjà entrepris. Ces idées sont illustrées d'expériences préliminaires pour évaluer leur faisabilité.

I- Tomographie 3D : couplage ToF-SIMS et microscopie à rayons X

La réalisation de cartographie chimique ToF-SIMS en 3 dimensions est une extension naturelle de l'étude menée dans le chapitre IV qui traite des mécanismes de lithiation de particules de silicium micrométrique. Deux approches ont été mises en œuvre sur une électrode non cyclée, similaire à celle utilisée dans le chapitre IV, pour effectuer ces cartographies 3D.

La première méthode, illustrée sur la figure VI-I-1-a, consiste à coupler les faisceaux d'abrasion Cs et d'analyse Bi pour réaliser des cartographies chimiques à différentes profondeurs et ensuite reconstituer chimiquement le volume sondé.

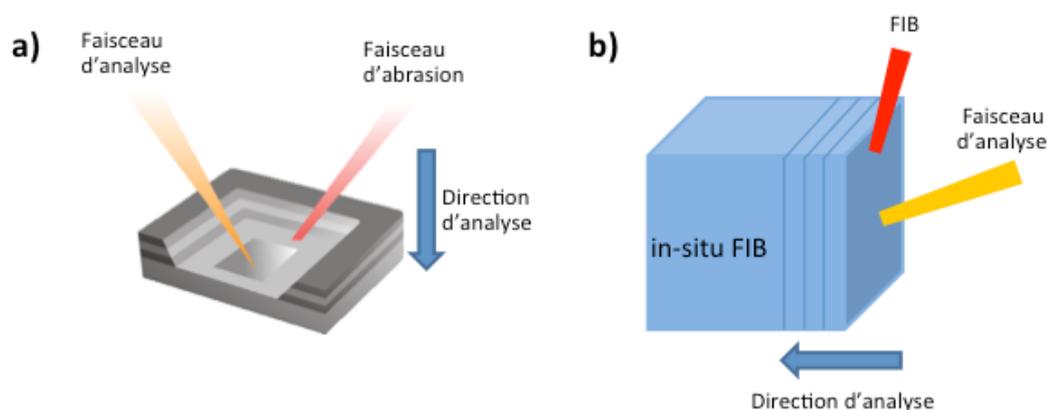


Figure VI-I-1 : Schémas des deux méthodes d'imagerie 3D ToF-SIMS.

Le résultat (obtenu à Chimie ParisTech) est présenté en figure VI-I-2-a. La cartographie 3D du silicium ainsi obtenue y est présentée sous deux angles différents. Les particules de silicium sont assez clairement identifiables.

Dans la seconde méthode, illustrée sur la figure VI-I-1-b, le faisceau d'abrasion Cs^+ est remplacé par le faisceau FIB. La région d'analyse est située sur la section transverse et la direction d'analyse est alors perpendiculaire au plan de l'échantillon. Le résultat obtenu est présenté sur la figure VI-I-2-b. Là aussi, les particules de silicium sont bien visibles.

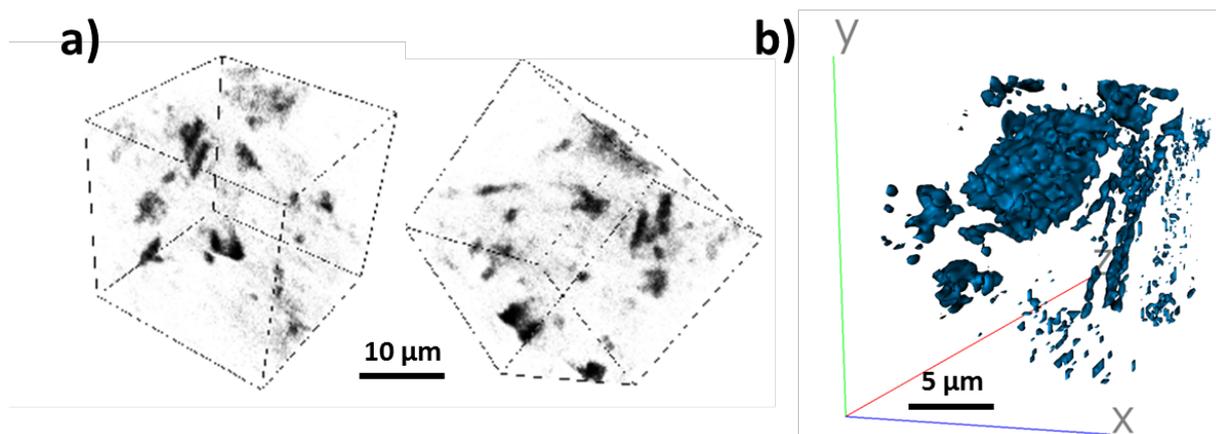


Figure VI-I-2 : Cartographies chimiques ToF-SIMS en 3 dimensions de Si^+ d'une électrode à base de particules de silicium micrométrique, avant cyclage, obtenues en utilisant a) le faisceau d'abrasion Cs ; b) le FIB.

Même si les deux méthodes semblent pouvoir donner de bons résultats, l'utilisation du FIB *in situ* permet de minimiser les artefacts dans le cas des matériaux d'électrodes souvent rugueux et poreux. Il rend également possible l'analyse de particules de silicium situées dans la profondeur de l'électrode, comme nous l'avons fait dans le chapitre IV. En revanche, l'utilisation du faisceau Cs permet d'atteindre une résolution en profondeur d'une dizaine de nanomètres à comparer avec une centaine de nanomètres pour le FIB.

Une telle étude reproduite sur des échantillons partiellement lithiés permettrait de mieux visualiser la structure cœur coquille des particules mais aussi d'analyser les changements structuraux des particules. A l'échelle de l'électrode, l'évolution des porosités pourrait être étudiée, en amont de l'analyse ToF-SIMS, par une analyse non destructive à base de rayons X. Pour montrer les possibilités qu'offre une telle méthode, la même électrode a été analysée en utilisant un XuM qui permet de réaliser des tomographies rayons X, avec une résolution proche du micromètre. Les résultats de l'analyse sont présentés en figure VI-I-3. Les particules de silicium ainsi que les porosités de l'électrode sont visibles, pour tout le volume d'électrode analysé. L'analyse d'électrodes lithiées est beaucoup plus problématique dans la mesure où pour être optimale, cette méthode requiert une préparation plasma-FIB, instrument pour lequel aucun moyen de transfert protégé n'est actuellement mis en place.

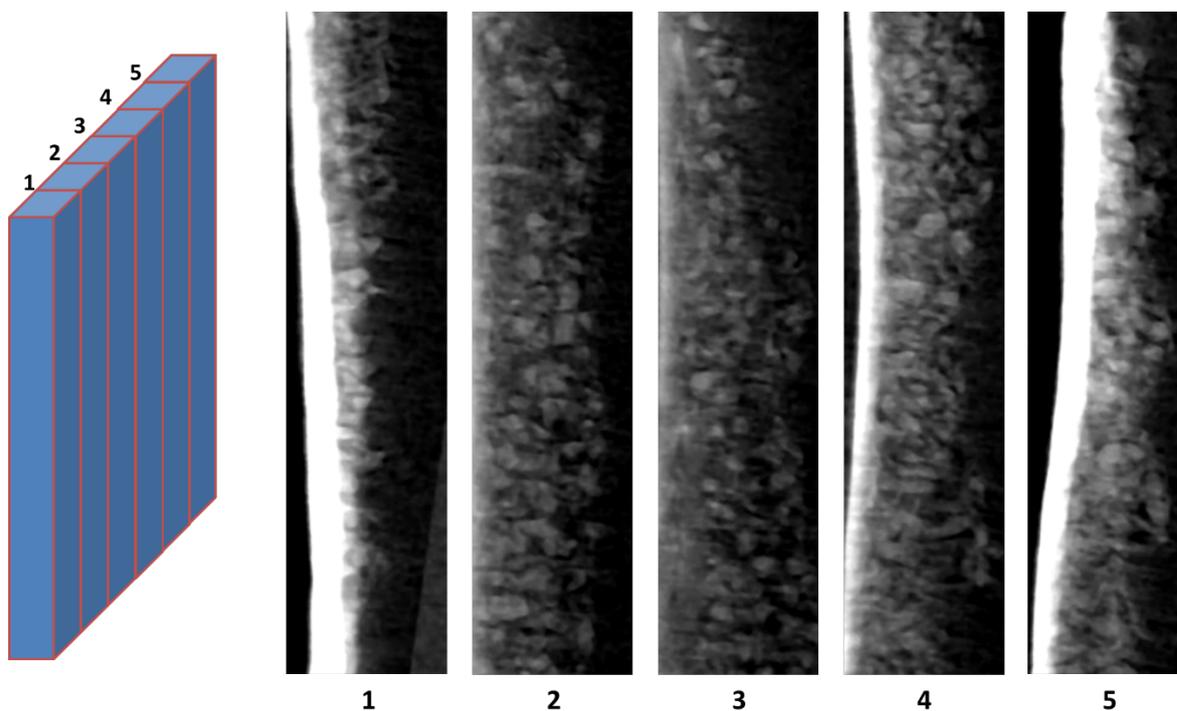


Figure VI-I-3 : Sections transverses pour différentes profondeurs, tirées de l'imagerie 3D X μ m d'une électrode à base de particules de silicium micrométrique, avant cyclage.

II- Couplage TEM-ToF-SIMS

Dans le chapitre V, le couplage entre ToF-SIMS, XPS et RMN a permis d'obtenir des résultats intéressants concernant la SEI. Cependant, leurs résolutions latérales, limitées, ne rend pas ces techniques d'analyse adaptées à l'étude de l'insertion du lithium à l'échelle d'un grain de silicium nanométrique. L'utilisation du MET, dont la résolution latérale est proche de l'angström, semble plus pertinente. Un couplage entre MET-EELS et ToF-SIMS permettrait de donner à la fois des informations détaillées sur la structure des particules de silicium (MET) et une vision globale de la répartition du lithium sur la profondeur de l'électrode (ToF-SIMS). La préparation d'échantillons ainsi que la partie MET-EELS sont effectuées par l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC).²²⁸

La méthode développée consistant à réaliser une coupe FIB dans la chambre d'analyse ne permet pas d'analyser la même zone d'un échantillon en ToF-SIMS et en MET. Un nouveau protocole a ainsi dû être développé. Tout d'abord une lame mince MET est préparée par FIB Ga (ZEISS Nvision 40) et soudée au Pt à une grille MET (comme montré sur l'image en électrons secondaires de la figure VI-II-1). Une partie de la lame mince est polie plus finement

(comme décrit au chapitre 2) pour l'observation par MET (elle est cerclée de rouge sur la figure VI-II-1-b.)

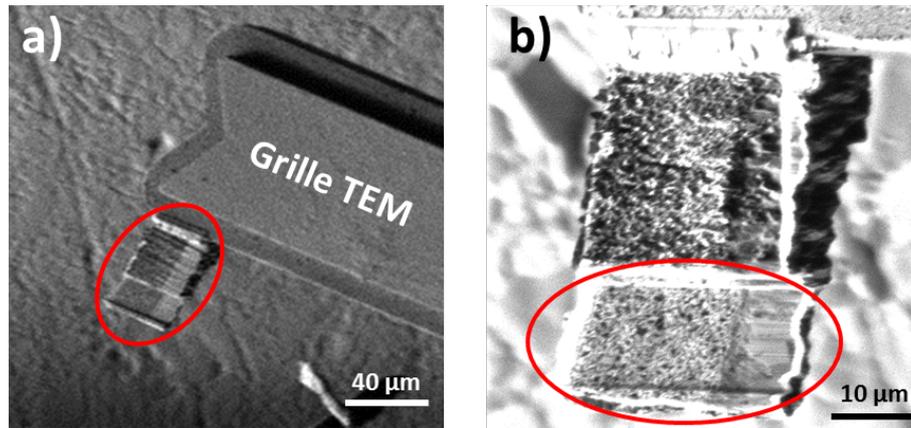


Figure VI-II-1 : Imagerie en électrons secondaires (ToF-SIMS) de la lame mince soudée à une grille MET.

L'échantillon est ensuite transféré en boîte à gants grâce à une capsule de transfert dédiée. Le MET infligeant des dégâts plus localisés (chapitre II, figure II-III-V) que le ToF-SIMS (implantation de gallium sur toute la surface), l'échantillon est d'abord transféré sur le MET par le biais d'une canne de transfert adaptée. Une fois l'analyse MET-EELS terminée, l'échantillon est rétro-transféré vers la boîte à gants puis jusqu'au ToF-SIMS par les moyens décrits au chapitre II. Ce protocole est, comme on peut le deviner, particulièrement lourd à mettre en œuvre.

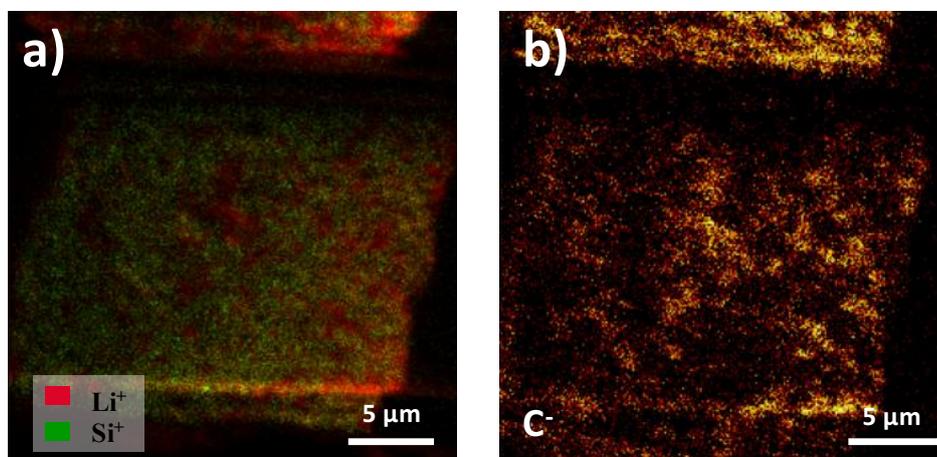


Figure VI-II-2 : Cartographies ToF-SIMS d'une lame mince préparée par FIB à partir d'une électrode lithiée à base de silicium nanométrique après 10 cycles.

La figure VI-II-2 présente les cartographies ToF-SIMS de C^- , Li^+ et Si^+ obtenues pour une électrode lithiée après 10 cycles. L'électrode et les conditions de cyclage sont similaires à celles utilisées dans le chapitre V-I. La répartition du lithium semble indiquer une plus forte concentration d'espèces lithiées et carbonées vers le bas de l'électrode. Cependant, comme c'était le cas dans le chapitre V, la résolution spatiale du ToF-SIMS nous empêche de savoir de manière certaine si le lithium détecté est dans les particules de lithium ou dans la SEI. L'utilisation du MET EELS sur ce même échantillon devrait permettre de lever ce doute. La figure VI-II-3 présente les cartographies MET-EELS obtenues sur la même lame mince analysée en ToF-SIMS.

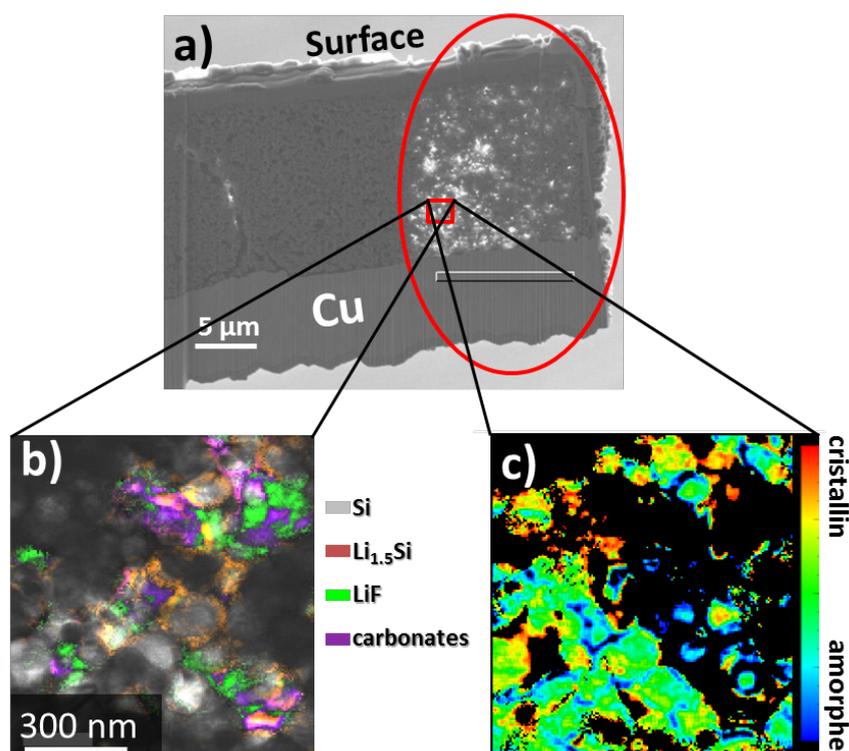


Figure VI-II-3 : Lame mince préparée par FIB à partir d'une électrode lithiée à base de silicium nanométrique après 10 cycles. (a) Image en électrons secondaires ; (b) (c) cartographie EELS.

Sur l'image VI-II-3-b, les particules de silicium nanométrique sont bien visibles (gris). La SEI est également identifiable, marquée par les espèces carbonatées (violet). Autour des particules de silicium, une coquille lithiée est souvent visible (orange) et permet d'accéder à la structure du modèle cœur coquille à cette échelle. La quantification de la phase lithiée donne des valeurs proche de $Li_{0,5}Si$, beaucoup trop basse par rapport aux valeurs attendues. La

préparation d'échantillon est probablement responsable de cet écart, laissant l'échantillon trop épais par endroit ou dégradant l'état de surface de l'échantillon. L'image VI-II-3-c qui permet de différencier les zones cristallines des zones amorphes confirme que les coquilles des particules sont amorphes et donc ont donc bien été lithiées.

A terme, l'objectif serait d'optimiser la préparation d'échantillons pour obtenir des images similaires à la figure VI-II-4, tirée des travaux de M. Boniface²²⁸.

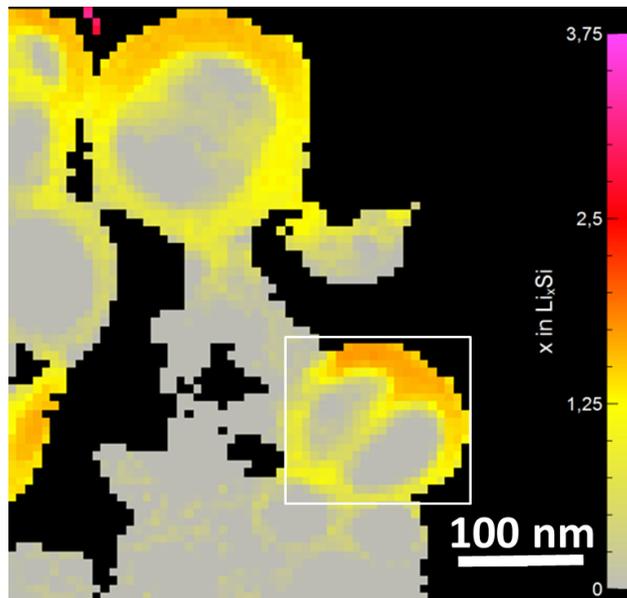


Figure VI-II-4 : Cartographies EELS du lithium dans des particules de silicium issues d'une électrode lithiée à un tiers de sa capacité, après 10 cycles, préparée par grattage.²²⁸

Sur cette image, la répartition du lithium dans les particules est exploitable. La particule encadrée par un rectangle blanc présente une structure similaire à celle des particules micrométriques. Elle est biphasée avec un cœur de silicium non lithié et une coquille de silicium lithié. Le cœur de silicium est traversé par une inclusion de silicium lithié, probablement situé sur un des joints de grains évoqués dans la figure V-I-1. La quantification de la phase lithiée donne une valeur moyenne de x dans Li_xSi de l'ordre de 1,3. Cette valeur, inférieure à celles communément trouvée dans la littérature (3,1) révèle sans doute des inhomogénéités de lithiation à l'échelle de l'électrode. Cette image révèle également des inhomogénéités à l'intérieur même de la coquille, ce qui semble différer des résultats obtenus pour les particules micrométriques.

La meilleure qualité de la cartographie est liée à la nature de la préparation d'échantillon. Dans ce cas, l'électrode a simplement été grattée ce qui permet une analyse directe des

particules de Si, sans préparation FIB. Ce type de préparation empêche toutefois l'analyse des particules en fonction de leur position au sein de l'électrode. Après un travail d'optimisation de la préparation FIB, il devrait être possible d'obtenir des cartographies d'aussi bonne qualité.

III- Etude de la dynamique de la SEI par enrichissement isotopique

Le ToF-SIMS permet de distinguer les isotopes d'un même élément. Cette possibilité n'a pas été exploitée dans ce manuscrit mais peut s'avérer être un outil efficace, notamment pour l'étude de la SEI. Dans cette optique deux expériences ont été menées, l'une utilisant l'isotope ^{13}C et l'autre le ^6Li .

1- Enrichissement en ^{13}C

Remplacer l'électrolyte standard utilisé dans le chapitre V (EC-DEC) par un électrolyte enrichi en ^{13}C permettrait de distinguer le carbone provenant de l'électrolyte (formant la SEI) du carbone utilisé comme agent conducteur, notamment dans le cas d'électrodes à base de particules nanométriques. Les électrodes étudiées sont identiques à celles de la première partie du chapitre V (électrodes composites à base de silicium nanométrique). Le but de ce marquage isotopique est de pouvoir différencier le carbone provenant de la SEI (et donc de l'électrolyte) de celui utilisé en tant que percolateur électronique (super P, VGCF...).

Une cartographie de la section transverse d'une électrode cyclée avec un électrolyte enrichi en ^{13}C a été réalisée mais n'a pas donné le résultat escompté. En effet, les masses du ^{13}C (13,0028 u) et du CH (13,0073 u) sont très proches. Cette proximité ne poserait pas un réel problème dans les modes de spectrométrie de masse mais rend difficile la distinction des deux fragments ioniques secondaires dans un mode d'imagerie. Pour contourner ce problème, des tests ont été menés en utilisant un mode d'analyse (« bunched mode ») permettant d'améliorer la résolution en masse tout en conservant un temps d'analyse et une résolution latérale corrects. Les résultats de cette expérience sont présentés en figure VI-III-1. Sur la série de 10 pics montrés (issus de la décomposition en 10 pulses du faisceau primaire), deux pics sont observables, l'un apparaissant en vert et l'autre en gris. Même si cet écart peut être lié à la légère différence de masse entre ^{13}C et CH, la reconstruction (figure VI-III-1) révèle que celui-ci provient en réalité de la topographie créée lors de la réalisation de la coupe FIB. Il semble en effet que les fragments d'ion provenant de la surface aient un temps de vol légèrement inférieur

à ceux issus de la section transverse et masquent la différence de temps de vol due à l'écart de masse, ce qui empêche la bonne exploitation des données.

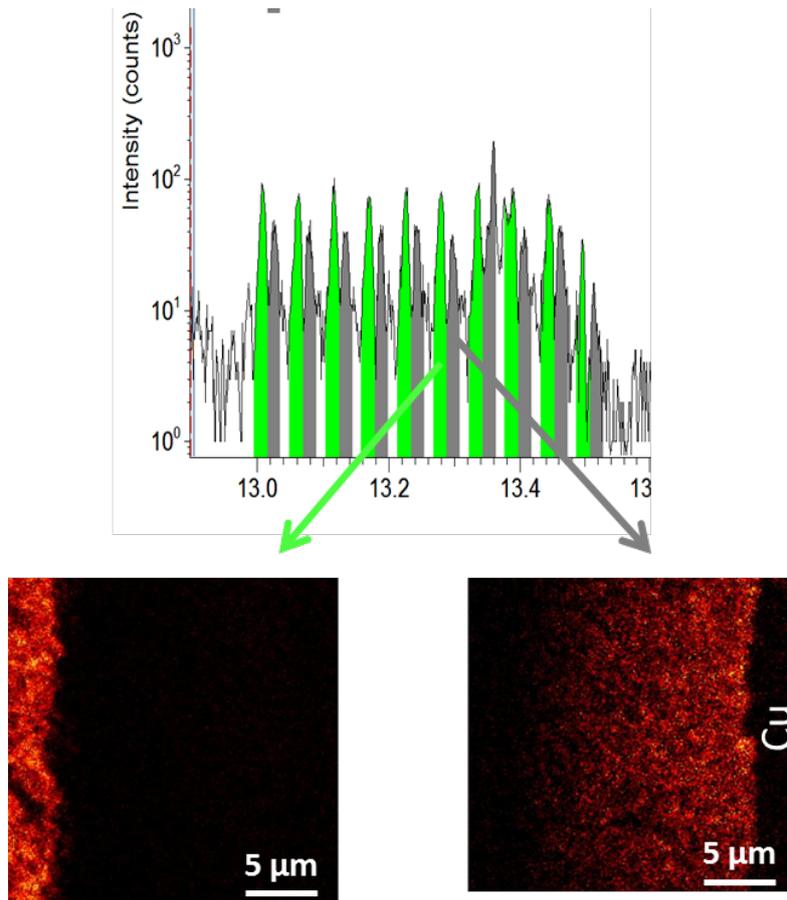


Figure VI-III-1 : Extrait de spectre de masse et cartographies de la section transverse d'une électrode à base de silicium nanométrique lithiée dans un électrolyte enrichi en ^{13}C .

2- Enrichissement en ^6Li

Une autre option est d'utiliser du ^6Li comme marqueur isotopique. Cette fois ci, le but sera non plus de pouvoir distinguer le carbone de l'électrolyte de l'agent conducteur mais de comprendre la dynamique de la SEI. Pour simplifier l'étude, le modèle de la couche mince a été utilisé. Le ^6Li est contenu dans l'électrolyte sous forme de $^6\text{LiPF}_6$. Les électrodes ont été cyclées en cellule de type « swagelock » face à une anode en Li métal.

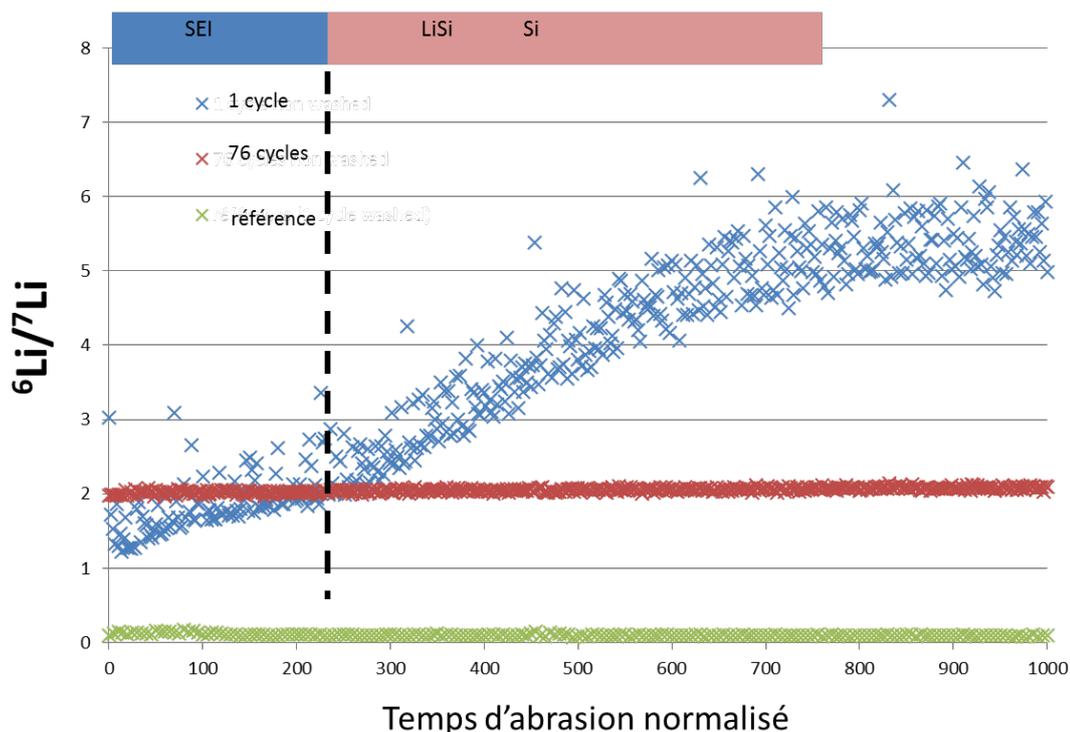


Figure VI-III-2 : Profils en profondeur du ratio ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ de l'électrode de silicium en couche mince cyclée face à du lithium métal (vert), face à une électrode de NMC enrichie en ${}^6\text{Li}$ après 1 cycle (bleu) et après 76 cycles (rouge).

Les profils en profondeurs du ratio ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, obtenus pour une électrode de référence et deux électrodes cyclées dans l'électrolyte enrichi, après 1 et 76 cycles, sont présentés sur la figure VI-III-2. La première observation évidente est que le ratio ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ est bien plus élevé dans le cas où les électrodes ont été cyclées dans l'électrolyte enrichi, ce qui valide l'approche proposée.

De plus, les profils du ratio ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ semblent évoluer au cours du cyclage. Lors du premier cycle, dans les premières minutes d'abrasion (jusqu'à 200), un plateau est observable, avec un rapport ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ de 2. Lorsque la SEI est traversée, le ratio augmente avant de se stabiliser à environ 5,5. Ceci montre que le lithium présent dans le silicium, à ce stade, provient principalement de l'électrolyte. La SEI formée est moins riche en ${}^6\text{Li}$. Après 76 cycles, le profil est totalement différent et se présente sous la forme d'un plateau continu. Ceci indique que le ${}^6\text{Li}$ est désormais autant présent dans la SEI que dans le silicium. En comparant avec le profil obtenu au premier cycle, ces spectres illustrent qu'au cours du cyclage, le lithium issu de la SEI et celui de l'électrode positive se mélangent et participent sans distinction à la formation de la SEI et à la lithiation du silicium.

Cette évolution des rapports isotopiques pourrait également être liée au phénomène d'échange isotopique. En effet, après un temps long, les rapports isotopiques évoluent vers un équilibre thermodynamique commun à tout le système. Ce phénomène, supposé cinétiquement plus lent que les autres phénomènes en jeu (diffusion et migration des espèces électroactives) a été négligé mais mériterait une étude préalable. Par exemple, l'électrolyte enrichi en ${}^6\text{Li}$ pourrait être mis en contact avec du ${}^7\text{Li}$ métal et laissé au repos comme illustré sur la figure VI-III-3. Le suivi par ICP-MS de la quantité de ${}^7\text{Li}$ présent dans l'électrolyte après différents temps (comparables au temps nécessaire à la réalisation du cyclage électrochimique) permettrait ainsi d'estimer la cinétique d'échange isotopique et de la prendre en compte dans l'interprétation des évolutions de rapports ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ dans l'électrode.

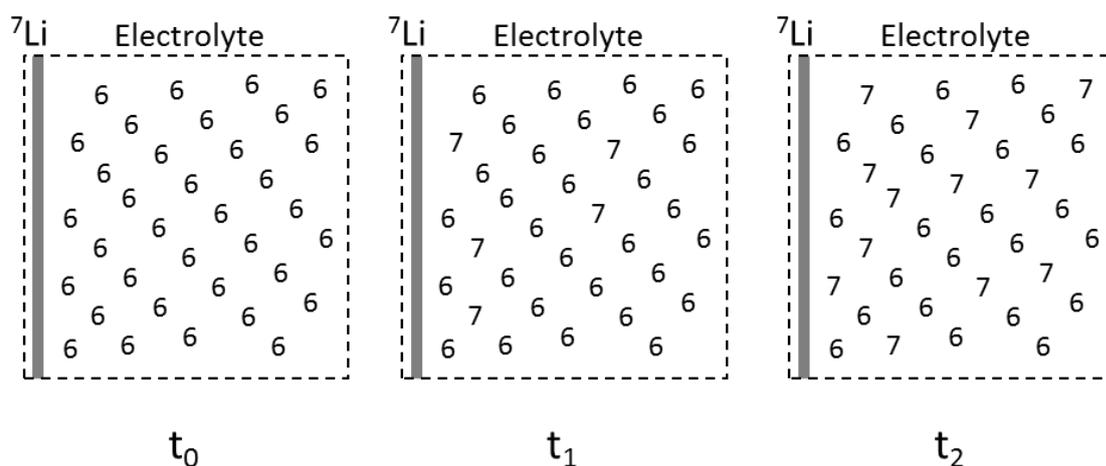


Figure VI-III-3 : Représentation schématique de l'évolution de la répartition en isotopes dans l'électrolyte.
 $t_0 < t_1 < t_2$

Pour aller plus loin dans cette étude, il serait aussi intéressant de démarrer le cyclage dans un électrolyte standard et au bout d'un nombre de cycles fixé (typiquement 2, 5, 10 et 50) changer l'électrolyte pour un électrolyte enrichi en ${}^6\text{Li}$. Ceci permettrait de mieux comprendre la dynamique et la formation des différentes couches de SEI au cours des cycles, ce qui, comme nous l'avons montré dans le chapitre V, est un enjeu critique.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont mis à contribution différents moyens d'analyse de surface pour progresser dans la compréhension des mécanismes de lithiation et de dégradation d'électrodes à base de silicium.

En premier lieu, des protocoles spécifiques à l'analyse de matériaux d'électrodes particulièrement sensibles à l'oxydation ont été développés et optimisés. En assurant des transferts à l'abri de l'air entre tous les instruments utilisés et en maîtrisant les conditions expérimentales, des analyses fiables ont pu être obtenues pour plusieurs types d'électrodes : couche mince de silicium, électrode composite à base de poudre de silicium micrométrique puis nanométrique et enfin électrode composite à base de composite Si/C. Ce manuscrit s'est attaché à révéler tout l'intérêt que revêt le couplage de plusieurs techniques de caractérisation.

L'association des spectroscopies ToF-SIMS et XPS appliquée à une couche mince de silicium déposée sur un collecteur de courant en cuivre a permis de mieux comprendre certains aspects méconnus des mécanismes de la première lithiation du silicium. En accord avec la littérature, nous avons montré que la lithiation débute par un mécanisme biphasé. Après 70 % de lithiation, le mécanisme devient similaire à celui d'une solution solide. Cependant la présence d'inclusions riches en lithium au cœur de la couche mince de silicium a été mise en évidence. Ces inclusions, observées dès 10 % de lithiation, sont identifiées comme étant la conséquence de chemins de diffusion rapides pour le lithium. Ces derniers sont liés à des défauts dans la structure de la couche mince, qui se forment au cours du dépôt. Les chemins de diffusion rapides se sont révélés former un second front de lithiation du silicium. De la même manière, la présence d'une phase riche en lithium à l'interface entre la couche mince de silicium et le collecteur de courant en cuivre a été mise en évidence. Cette phase participe au vieillissement prématuré de l'électrode en favorisant la délamination du matériau actif. Cette observation souligne la nécessité des travaux d'optimisation et de texturation des collecteurs de courant.

Un couplage entre le FIB-ToF-SIMS et l'AES a ensuite permis l'étude des électrodes composites à base de poudre de silicium micrométrique. Cette méthode rend possible l'analyse de particules situées dans la profondeur de l'électrode. Le mécanisme de lithiation, homogène sur la profondeur de l'électrode, est similaire au modèle proposé pour la lithiation des couches minces. Des chemins de diffusion rapide sont également mis en évidence. Dans ce cas les raisons de leur formation sont différentes, et des sous-joints de grains sont supposés en être à l'origine. Ces chemins de diffusion rapide pour le lithium entraînent des inhomogénéités de

lithiation qui pourraient accélérer les défaillances des électrodes, en participant à la pulvérisation des particules.

Egalement observée dans la littérature pour des particules nanométriques, l'existence de ces chemins de diffusion rapide semble être généralisable à l'ensemble des structures en silicium. Ainsi minimiser la présence de défauts pourrait favoriser la durée de vie des électrodes. C'est sans doute pour cette raison que les nanoparticules de silicium amorphe présentent de meilleures performances que les particules de silicium nanométrique polycristallines, ou que la taille critique de fracturation des particules cristallines est inférieure à celle des particules amorphes.

L'analyse des électrodes composites après plusieurs cycles (réalisés en capacité limitée), a permis de mettre en évidence la présence de particules de silicium encore lithiées alors que l'électrode était totalement délithiée. Cela illustre un autre mécanisme de vieillissement des électrodes : la décohésion des particules de l'électrode. En se séparant du réseau conducteur, des particules ou fragments de particules piègent du lithium de manière irréversible.

Le cinquième chapitre a permis d'appliquer la méthodologie présentée ci-dessus à des électrodes contenant des particules de silicium nanométrique de taille caractéristique inférieure à la résolution latérale du ToF-SIMS. L'analyse des mécanismes de lithiation à l'échelle d'une particule n'étant plus possible, l'étude s'est concentrée sur des phénomènes à l'échelle de l'électrode. Nous avons ainsi montré que dans le cas d'électrodes composites à base de poudre de silicium nanométrique, une SEI hétérogène se formait tout au long du cyclage, même lorsque la cellule cesse de fonctionner correctement. Plusieurs espèces chimiques la composant ont pu être identifiées : des espèces organiques fluorées se formant majoritairement lors du premier cycle et des couches plus externes se formant après un cyclage prolongé, dépourvues de lithium.

Par ailleurs, l'analyse de composite Si/C utilisé comme matière active d'électrode a permis d'identifier le piégeage du lithium dans les particules de graphite comme étant la raison principale des défaillances des cellules lorsque celles-ci sont cyclées au régime C. Les analyses XPS suggèrent que les difficultés d'extraction du lithium pourraient être causées par la présence d'une couche organique dans la SEI.

De nombreuses perspectives sont envisageables à partir de ces travaux. Tout d'abord, une continuation directe de l'étude des mécanismes de lithiation est envisageable grâce aux progrès des outils de caractérisation, et certaines propositions ont été détaillées dans le dernier chapitre. Au-delà de la simple compréhension des mécanismes de lithiation, la méthode développée peut être appliquée pour assister plus directement la mise au point d'électrodes à base de silicium efficace. La mise au point de méthode de pré-lithiation des électrodes à base de

silicium ou la synthèse de nouveaux matériaux pourraient bénéficier de ces caractérisations de pointe.

Au-delà des débouchés centrés sur le silicium, la méthode développée pourrait être appliquée à d'autres matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie comme les électrodes positives de type lamellaire, l'étude de batteries tout solide, d'électrolytes polymères ou même de composants de pile à combustible.

Annexes

Annexe A – Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)^{185, 229-230}

La technique XPS est une technique de caractérisation particulièrement populaire dans le domaine d'application des batteries grâce à sa capacité à donner des informations qualitatives et quantitatives sur la composition élémentaire de l'extrême surface d'un échantillon. Elle permet également de révéler l'environnement chimique dans lequel l'élément sondé se trouve, ce qui se révèle indispensable pour éclaircir la structure chimique de la SEI.

A1-Principe

a-Principe général

La spectroscopie de photoélectrons consiste à étudier la distribution en énergie des électrons expulsés d'un échantillon par effet photoélectrique. L'échantillon est irradié par une source de rayons X, et un atome isolé d'énergie initiale E_i passe dans un état excité d'énergie $h\nu + E_i$ où $h\nu$ est l'énergie du photon incident. Un photoélectron va décoller avec une énergie cinétique E_c laissant un ion dans un état d'énergie final E_f . La situation est résumée sur la figure A1.

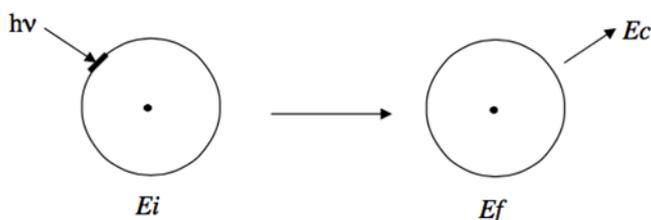


Figure A1 : Schémas de principe de la photoémission

La conservation de l'énergie donne ensuite l'équation (E1) :

$$h\nu + E_i = E_c + E_f \quad (E1)$$

Soit (E2) :

$$h\nu - E_c = E_f - E_i = E_L \quad (E2)$$

$h\nu$ étant connu (=1486,7 eV pour une source de laboratoire Al $K\alpha$), la mesure de E_c permet d'estimer l'énergie de liaison du photoélectron éjecté.

Les pics visibles sur les spectres XPS sont formés par les électrons parvenant à sortir de la matière sans avoir subi de collision. Ainsi, la probabilité qu'un électron généré à la profondeur z soit détecté suit une loi de décroissance exponentielle (E3):

$$I(z) = I^{\infty}(1 - \exp(-z/\lambda_{\text{imfp}}\sin\Theta)) \quad (\text{E3})$$

Où Θ est l'angle de collection des électrons émis par rapport à la surface de l'échantillon, z la profondeur de provenance des électrons et λ_{imfp} le libre parcours moyen inélastique des électrons dans le matériau. A $z = 3 \cdot \lambda_{\text{imfp}}$, la contribution des électrons émis au-delà de cette profondeur est négligeable (5 %), ce qui fait de l'XPS une technique de caractérisation d'extrême surface. Certains électrons ayant subi au moins une collision inélastique et ayant réussi à sortir de l'échantillon forment le fond continu.

b- Sensibilité à l'environnement chimique

L'XPS permet de connaître l'environnement chimique dans lequel se trouve un élément. En effet, pour le même niveau d'énergie d'un même élément, l'énergie de liaison pour laquelle le pic va se former dépendra notamment de l'électronégativité des atomes qui l'entourent. En effet, la différence d'électronégativité provoque une dilatation ou une contraction des niveaux électroniques, ce qui a pour effet de diminuer ou d'augmenter l'énergie de liaison des électrons. L'amplitude de ces décalages en énergie dépend de la transition étudiée et peut être de quelques dixièmes d'eV à plusieurs eV.

A2-Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un pic XPS est donnée par l'équation (E4)

$$I^{\infty} = J \cdot c_a \cdot \sigma \cdot T \cdot \lambda_{\text{imfp}} \quad (\text{E4})$$

Avec : - J : flux incident de rayons X

- c_a : concentration de l'atome dans le volume de l'échantillon émettant les photoélectrons
- σ : section efficace d'ionisation (probabilité de photoémission)
- T : facteurs liés à l'instrument, comme la fonction de transmission
- λ_{imfp} : libre parcours moyen du photoélectron (profondeur d'information).

A3-Dispositif instrumental

La figure A2 schématise le montage classique pour la réalisation d'analyses sous ultra vide. L'échantillon est d'abord placé dans la chambre d'introduction et une pompe sèche (vide primaire) relayée par une pompe turbomoléculaire (vide secondaire) procurent un vide de

l'ordre de 10^{-5} Pa. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre d'analyse dans laquelle un vide de l'ordre de 10^{-7} Pa est en permanence maintenu par une pompe ionique.

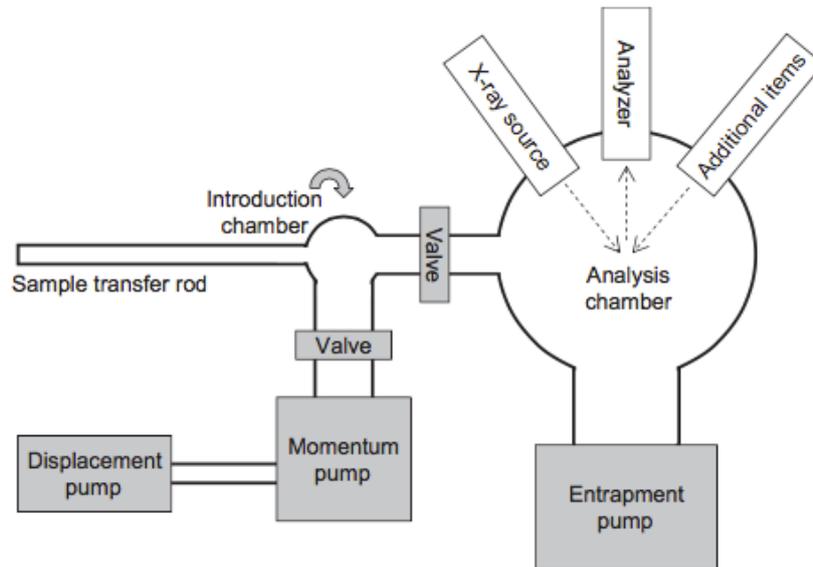


Figure A2 : Architecture classique d'un instrument de caractérisation sous ultra-vide.

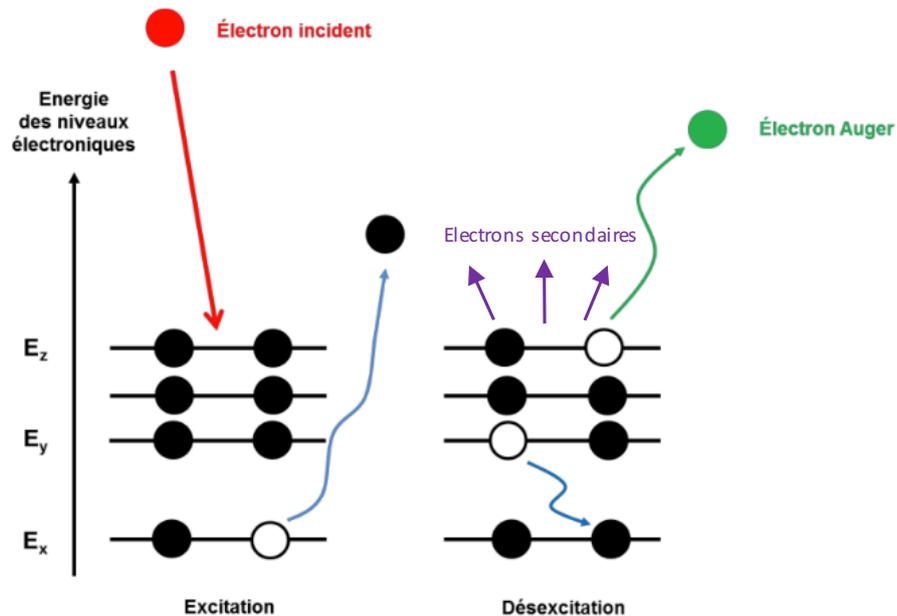
Dans cette étude, l'instrument utilisé est un VersaProbe II (PHI). La source de rayons X a été obtenue par l'émission sous bombardement électronique d'une anode Al dont la raie $K\alpha$ est sélectionnée ($h\nu = 1486,7$ eV). Le faisceau est rendu monochromatique après son passage par un cristal de quartz. La taille minimale de ce faisceau (~ 10 μm) limite la résolution spatiale des analyses. L'énergie cinétique évoquée dans l'équation (E2) est mesurée par l'intermédiaire d'un analyseur hémisphérique. La neutralité de la surface est assurée par un canon ionique ainsi qu'un canon d'électrons à basse énergie (double compensation de charge). Pour permettre la réalisation de profils, des canons à argon monoatomique ou polyatomique sont implémentés dans la chambre d'analyse.

Annexe B – Spectroscopie des électrons Auger (AES)^{185, 230}

La spectroscopie Auger est plus rarement utilisée pour l'étude des systèmes électrochimiques. Cependant, en raison d'une meilleure résolution spatiale comparée à celle de l'XPS, il est possible de réaliser des cartographies chimiques en plus d'analyses spectroscopiques standards et de profilométries.

B1-Principe**a-Principe général**

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique assez similaire à l'XPS, mais elle utilise un faisceau électronique au lieu de rayons X comme source d'excitation. Un faisceau d'électrons, plus facilement focalisable, permet d'atteindre une résolution latérale ultime proche de 8 nm. Le faisceau secondaire analysé est constitué d'électrons Auger. Le mécanisme de production de cet électron est décrit sur la figure A. Un électron incident éjecte un électron d'énergie de liaison E_x (figure A3). Suite à cette émission, une lacune apparaît et est comblée par un électron provenant d'un niveau électronique supérieur (E_y). En comblant celle-ci, il libère un excédent d'énergie susceptible d'être transféré à un troisième électron. Ce dernier est éjecté et est appelé électron Auger.

**Figure A3 : Principe de l'émission Auger**

L'énergie cinétique de l'électron Auger éjecté est fournie par l'équation (E5) :

$$E_c \sim E_x - E_y - E_z \quad (E5)$$

L'énergie E_c peut être directement mesurée par un analyseur (similaire à celui de l'XPS ou spécifique). Passer le seuil d'énergie nécessaire à l'ionisation, E_c est indépendante de l'énergie de la particule incidente et est caractéristique d'un élément. La relation (E5) présente une légère approximation : elle néglige les perturbations induites par le changement de l'interaction électrostatique et de l'interaction spin-orbite lors de l'ionisation.

b- Pics Auger

Les transitions Auger sont en général désignées par les niveaux d'énergie impliqués dans l'émission Auger (K, L, M...) précédé du symbole de l'élément en question. Lorsque le niveau électronique évoqué se trouve dans la bande de valence, il sera souvent noté V (par exemple O KLL ou Si LVV).

Leur position dépend de l'atome émetteur, mais pour les mêmes raisons qu'en XPS, l'énergie cinétique de l'électron Auger varie selon l'environnement chimique dans lequel l'atome se trouve.

B2-Analyse semi-quantitative

L'intensité du pic est donnée par l'équation générique (E6). Elle est assez similaire à celle utilisé en XPS mais prend en compte en plus un terme de probabilité d'émission Auger γ_A , complémentaire du terme de probabilité d'émission de rayons X γ_X

$$I^\infty = J \cdot c_a \cdot \sigma \cdot T \cdot \gamma_A \cdot \lambda_{imfp} \quad (E6)$$

Avec : - J : flux incident de rayons X

- c_a : concentration de l'atome dans le volume de l'échantillon émettant les photoélectrons
- σ : section efficace d'ionisation (probabilité de photoémission)
- γ_A : Probabilité d'émission Auger
- T : facteurs liés à l'instrument, comme la fonction de transmission
- λ_{imfp} : libre parcours moyen du photoélectron (profondeur d'information).

D'un point de vue pratique, l'analyse se fera à partir des spectres dérivés pour s'affranchir du bruit de fond important provoqué par l'émission simultanée d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La loi d'atténuation est également similaire à celle présentée en XPS (E3).

B3-Dispositif instrumental

L'appareillage AES utilisé est un Phi 700 Xi de PHI. Son architecture est similaire à celle présentée en figure A2. La figure A4, représentant la chambre d'analyse, montre que le canon à électrons et l'analyseur cylindrique sont placés en géométrie coaxiale, ce qui permet de minimiser les effets d'ombrage. Un canon d'abrasion Ar (monoatomique) pouvant faire office, à basse énergie, de neutraliseur de charges est également implémenté dans la chambre d'analyse.

La résolution en énergie $\Delta E/E$ est de l'ordre de 0,5 %.

Le porte-échantillons permet de réaliser des rotations Zalar, utilisées pour améliorer l'homogénéité des cratères obtenus lors de l'abrasion.

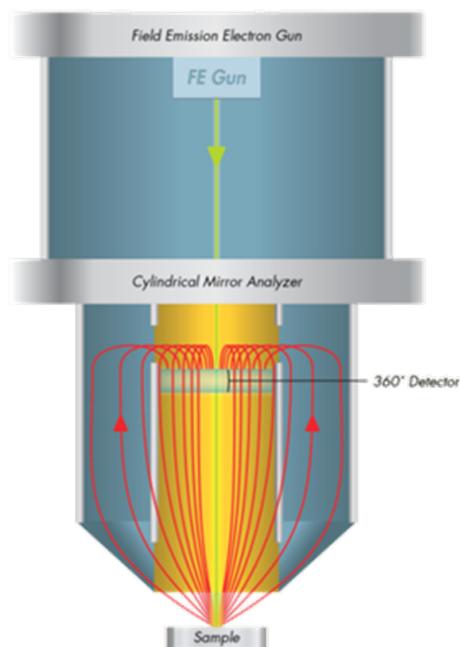


Figure A4 : Schéma de la chambre d'analyse du Phi 700 XI

Annexe C – FIB-ToF-SIMS²³¹⁻²³²

C1-Principe

Un faisceau d'ions pulsé (typiquement Bi^+) bombarde l'échantillon, ce qui provoque l'arrachement d'atomes ou de fragments moléculaires des toutes premières couches de la surface (pour des conditions de ToF-SIMS statique). Certaines de ces espèces, sont émises sous forme d'ions pouvant ainsi être extraites puis accélérées en direction d'un analyseur à temps de vol permettant de déterminer leur masse. Ce principe de fonctionnement est schématisé sur la figure A5.

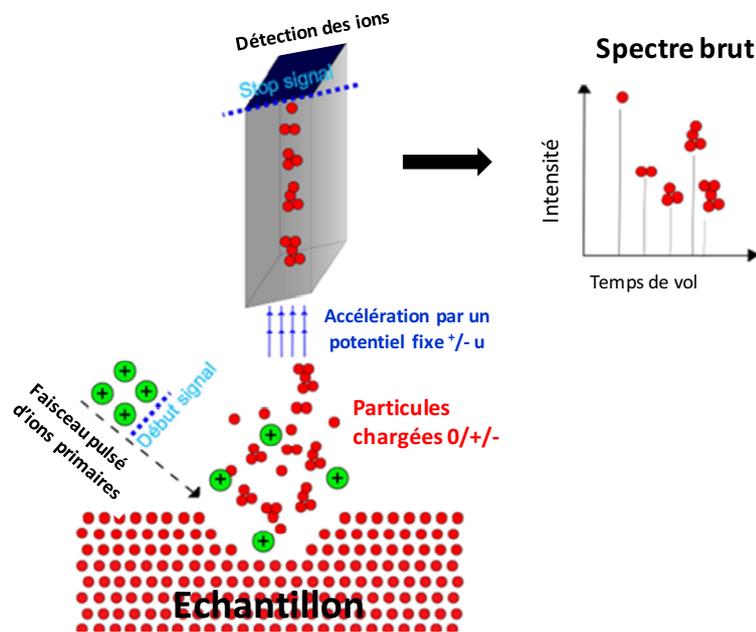


Figure A5 : Principe du ToF-SIMS.

La mesure du temps de vol des fragments ionisés par l'analyseur permet de remonter au rapport m/z grâce à l'équation (E7) :

$$t_{\text{ToF}} = L \cdot (m / 2z \cdot (E_0 + U))^{1/2} \quad (\text{E7})$$

- Où
- t_{ToF} : temps de vol de l'ion,
 - L : longueur de la chambre de détection,
 - U : potentiel d'extraction,

- E_0 : énergie initiale de l'ion (après ionisation et avant extraction),
- m : masse de l'ion,
- z : charge de l'ion.

La longueur de la chambre de détection et le potentiel d'extraction sont connus. E_0 est quant à lui inconnu et participe à la largeur du pic (résolution en masse). Pour compenser la différence d'énergie cinétique initiale entre deux ions de même rapport m/z , la chambre de vol libre est équipée d'un « réflectron ». Celui-ci consiste en un miroir électrostatique constitué d'une série d'électrodes portées à des potentiels croissants qui vont repousser les ions et refocaliser ceux ayant un même rapport m/z . Deux ions de même rapport m/z mais d'énergies cinétiques initiale différente seront réfléchis différemment pour finalement arriver en même temps sur le détecteur, améliorant ainsi la résolution en masse.

En outre, la résolution en masse $m/\Delta m$ dépend fortement de la largeur de « pulse » du faisceau d'ions primaire, provoquant l'émission d'ions à différents instants. C'est notamment la variation de ce temps de pulse qui différencie les modes d'acquisition (spectroscopie ou imagerie). Le mode « bunched » cité dans le chapitre VI repose sur la diminution de la largeur de pulse, en les comprimant dans le temps par un ralentissement ou une accélération temporaire du front d'ion primaire provoqués par l'utilisation d'un courant électrique. L'activation du « buncher » est indispensable dans les modes de spectrométries mais réduit de manière considérable la focalisation du faisceau. Il sera donc désactivé dans les modes d'imageries comme ceux utilisés dans ces travaux. Cela se traduit par une détérioration de la résolution en masse des spectres de masses comme l'illustre la figure A6.

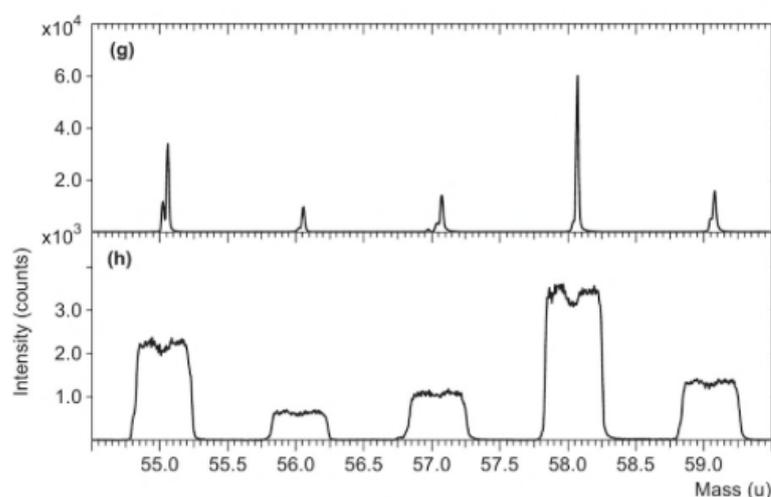


Figure A6 : Exemple de différences de spectres de masse obtenu (g) en mode spectroscopie en activant le « buncher » (h) en mode imagerie en désactivant le buncher.²³³

Enfin la résolution en masse est également limitée par la distribution des ions dans l'espace (cf chapitre VI).

La résolution latérale est, elle, dictée par la focalisation du faisceau primaire dans l'espace. Celle-ci est assurée par une succession de par une succession de lentilles « d'Einzel », composées de trois électrodes annulaires porté à des tensions ajustables selon la distance du point image.

L'intensité d'un pic est donnée par l'équation (E8) :

$$I_m = I_p \dot{y}_m \alpha \Theta_m \eta \quad (E8)$$

- Où
- I_m : intensité du pic correspondant à l'espèce m
 - I_p : dose d'ions primaires
 - \dot{y}_m : taux de pulvérisation
 - α : probabilité d'ionisation
 - Θ_m : concentration de l'espèce m
 - η : rendement de transmission de l'instrument (généralement proche de 95 %).

La dose d'ions primaires et la fonction de transmission de l'instrument sont connues mais les taux de pulvérisation et la probabilité d'ionisation peuvent fortement varier selon l'environnement dans lequel se trouve l'espèce et rendent l'analyse semi-quantitative des résultats ToF-SIMS difficile.

C2-Dispositif instrumental

L'instrument utilisé dans cette étude est un ToF-SIMS⁵ d'Ion-ToF. L'architecture globale est similaire à celle décrite sur la figure A2.

La géométrie de la chambre d'analyse est décrite plus en détail sur la figure A6. Elle comporte un canon à ions à métal liquide (LMIG) qui produit les ions Bi. Divers canons d'abrasion sont également implémentés : Ar monoatomique, (GCIB), Cs⁺, Xe⁺, O⁻, Ga⁺ (FIB).

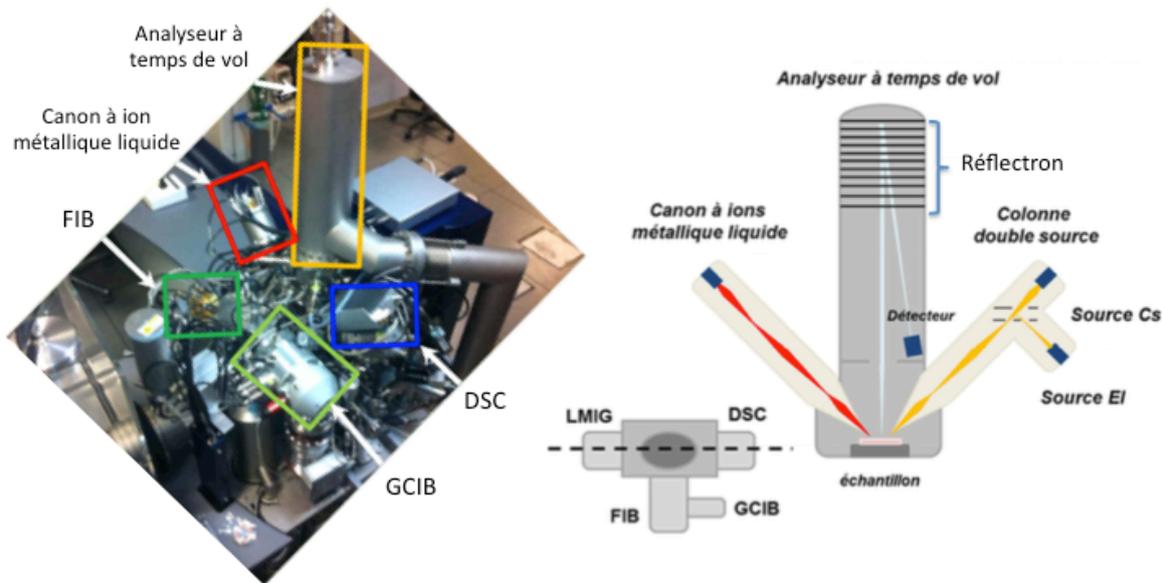


Figure A6 : Photographie et schématisation du ToF-SIMS⁵ d'Ion-ToF.

Le principe d'une source d'ions à métal liquide est décrit sur la figure A7. Ce type de source est utilisé pour produire les ions Bi (mono ou poly-atomiques) du faisceau d'analyse ainsi que les ions Ga du FIB. La masse des ions primaire est sélectionnée à l'aide d'un filtre de Wien déviant tous les ions dont la vitesse (et donc la masse) ne correspond pas à ceux souhaité.

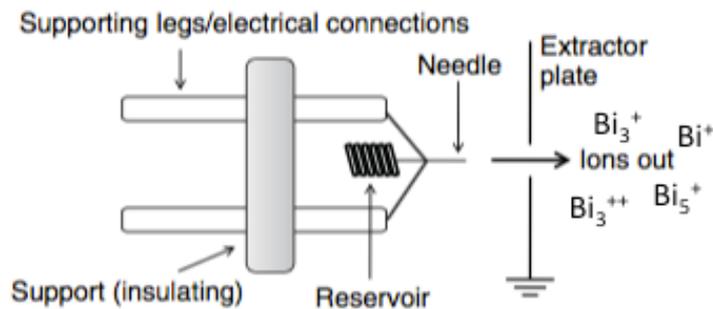


Figure A7 : Schéma de la production d'ion Bi par LMIS.

L'aiguille (needle) est recouverte d'une très faible quantité de métal, rendu liquide par le filament chauffant, qui libère des ions positifs sous l'effet du champ électrostatique créé par l'extracteur placé à un potentiel de -5 kV. Ces ions sont ensuite filtrés par des plaques de déflexion pour obtenir un seul type d'agrégat dans le faisceau.

Références

- (1) National Centers for Environmental Information, State of the Climate: Global Analysis for June 2016. <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201606> published online **July 2016**.
- (2) ONU, Accord De Paris. http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/french_paris_agreement.pdf **2016**.
- (3) Site Web du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Français **2016**.
- (4) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D., Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (9), 3243-3262.
- (5) Scrosati, B.; Garche, J., Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. Power Sources* **2010**, 195 (9), 2419-2430.
- (6) Doublet, M.-L., Batteries Li-Ion: Conception Théorique. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales* **2009**, (AF6612).
- (7) Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, 414 (6861), 359-367.
- (8) Yoshino, A. S., K; Nakajima, T; , Japanese Patent 1989293. **1985**.
- (9) Panasonic, <https://Industrial.Panasonic.Com/Cdbs/Www-Data/Pdf2/Aca4000/Aca4000ce417.Pdf>. **2016**.
- (10) Liu, W.; Liu, N.; Sun, J.; Hsu, P.-C.; Li, Y.; Lee, H.-W.; Cui, Y., Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers. *Nano Lett.* **2015**, 15 (4), 2740-2745.
- (11) Yang, T.; Li, Y.; Chan, C. K., Enhanced Lithium Ion Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate Solid Electrolyte Nanowires Prepared by Electrospinning. *J. Power Sources* **2015**, 287, 164-169.
- (12) Lombardo, L.; Brutti, S.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Reale, P., Mixtures of Ionic Liquid–Alkylcarbonates as Electrolytes for Safe Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, 227, 8-14.
- (13) Baril, D.; Michot, C.; Armand, M., Electrochemistry of Liquids Vs. Solids: Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics* **1997**, 94 (1), 35-47.
- (14) Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J., The Importance of the Lithium Ion Transference Number in Lithium/Polymer Cells. *Electrochem. Acta* **1994**, 39 (13), 2073-2081.
- (15) Gray, F. M., *Solid Polymer Electrolytes*. VCH New York etc.: **1991**.
- (16) Speirs, J.; Contestabile, M.; Houari, Y.; Gross, R., The Future of Lithium Availability for Electric Vehicle Batteries. *Renew. and Sustain. Energy Reviews* **2014**, 35 (0), 183-193.
- (17) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S., Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (23), 11636-11682.
- (18) Armand, M.; Tarascon, J. M., Building Better Batteries. *Nature* **2008**, 451 (7179), 652-657.

- (19) Zhao, H.; Li, F.; Liu, X.; Xiong, W.; Chen, B.; Shao, H.; Que, D.; Zhang, Z.; Wu, Y., A Simple, Low-Cost and Eco-Friendly Approach to Synthesize Single-Crystalline LiMn₂O₄ Nanorods with High Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, 166, 124-133.
- (20) Shen, Y. F.; Yuan, D. D.; Ai, X. P.; Yang, H. X.; Zhou, M., High Capacity and Cycling Stability of Poly (Diaminoanthraquinone) as an Organic Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, 53 (4), 235-238.
- (21) Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J., Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2 (7), 742-769.
- (22) Novák, P.; Müller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O., Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (1), 207-282.
- (23) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W., Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J. of Phys. Chem. Letters* **2010**, 1 (14), 2193-2203.
- (24) Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J.-C.; Patoux, S. b.; Alloin, F., Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **2012**, 84 (9), 3973-3980.
- (25) Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; Li, Y.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H., Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium–Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Lett.* **2011**, 11 (7), 2644-2647.
- (26) Yamin, H.; Peled, E., Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell. *J. Power Sources* **1983**, 9 (3), 281-287.
- (27) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J., Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *J. Power Sources* **2007**, 163 (2), 1003-1039.
- (28) Boulineau, A.; Simonin, L.; Colin, J.-F.; Bourbon, C.; Patoux, S. b., First Evidence of Manganese–Nickel Segregation and Densification Upon Cycling in Li-Rich Layered Oxides for Lithium Batteries. *Nano Lett.* **2013**, 13 (8), 3857-3863.
- (29) Thackeray, M. M.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Li, N.; Hackney, S. A., Advances in Manganese-Oxide 'Composite' Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (23), 2257-2267.
- (30) Lim, J.-H.; Bang, H.; Lee, K.-S.; Amine, K.; Sun, Y.-K., Electrochemical Characterization of Li₂MnO₃–Li [Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂–LiNiO₂ Cathode Synthesized Via Co-Precipitation for Lithium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2009**, 189 (1), 571-575.
- (31) Li, W.; Yao, H.; Yan, K.; Zheng, G.; Liang, Z.; Chiang, Y.-M.; Cui, Y., The Synergetic Effect of Lithium Polysulfide and Lithium Nitrate to Prevent Lithium Dendrite Growth. *Nat Commun* **2015**, 6.
- (32) Seng, K. H.; Park, M. H.; Guo, Z. P.; Liu, H. K.; Cho, J., Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (23), 5657-5661.
- (33) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3 (1), 31-35.
- (34) Larcher, D.; Beattie, S.; Morcrette, M.; Edstrom, K.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M., Recent Findings and Prospects in the Field of Pure Metals as Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (36), 3759-3772.

- (35) Zhang, W.-J., A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196 (1), 13-24.
- (36) Obrovac, M. N.; Christensen, L., Structural Changes in Silicon Anodes During Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7 (5), A93-A96.
- (37) Nave, R., Abundances of the Elements in the Earth's Crust. *Georgia State University* **2012**.
- (38) Yang, Y.; McDowell, M. T.; Jackson, A.; Cha, J. J.; Hong, S. S.; Cui, Y., New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy. *Nano Lett.* **2010**, 10 (4), 1486-1491.
- (39) Gauthier, M.; Mazouzi, D.; Reyter, D.; Lestriez, B.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L., A Low-Cost and High Performance Ball-Milled Si-Based Negative Electrode for High-Energy Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (7), 2145-2155.
- (40) Ge, M.; Rong, J.; Fang, X.; Zhou, C., Porous Doped Silicon Nanowires for Lithium Ion Battery Anode with Long Cycle Life. *Nano Lett.* **2012**, 12 (5), 2318-2323.
- (41) Cho, J., Porous Si Anode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (20), 4009-4014.
- (42) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotech* **2008**, 3 (1), 31-35.
- (43) Baranchugov, V.; Markevich, E.; Pollak, E.; Salitra, G.; Aurbach, D., Amorphous Silicon Thin Films as a High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries in Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9 (4), 796-800.
- (44) Maranchi, J. P.; Hepp, A. F.; Kumta, P. N., High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6 (9), A198-A201.
- (45) Jung, H.; Park, M.; Yoon, Y.-G.; Kim, G.-B.; Joo, S.-K., Amorphous Silicon Anode for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **2003**, 115 (2), 346-351.
- (46) Ohara, S.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Takamura, T., Attainment of High Rate Capability of Si Film as the Anode of Li-Ion Batteries. *Electrochemistry* **2003**, 71 (12), 1126-1128.
- (47) Okamoto, H., The Li-Si (Lithium-Silicon) System. *J. of Phase Equil.* **1990**, 11 (3), 306-312.
- (48) von Schnering, H. G.; Nesper, R.; Curda, J.; Tebbe, K. F., Li₁₂Si₇, a Compound Having a Trigonal Planar Si₄ Cluster and Planar Si₅ Rings. *Angewandte Chemie Int. Ed. in Eng.* **1980**, 19 (12), 1033-1034.
- (49) Okamoto, H., Li-Si (Lithium-Silicon). *J. of Phase Equil. and Diff.* **2009**, 30 (1), 118-119.
- (50) Johari, P.; Qi, Y.; Shenoy, V. B., The Mixing Mechanism During Lithiation of Si Negative Electrode in Li-Ion Batteries: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Nano Lett.* **2011**, 11 (12), 5494-5500.
- (51) Limthongkul, P.; Jang, Y.-I.; Dudney, N. J.; Chiang, Y.-M., Electrochemically-Driven Solid-State Amorphization in Lithium-Silicon Alloys and Implications for Lithium Storage. *Acta Mater.* **2003**, 51 (4), 1103-1113.
- (52) Obrovac, M. N.; Krause, L. J., Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (2), A103-A108.

- (53) Zhang, W.-J., Lithium Insertion/Extraction Mechanism in Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196 (3), 877-885.
- (54) Huggins, R. A., Lithium Alloy Negative Electrodes. *J. Power Sources* **1999**, 81–82 (0), 13-19.
- (55) Li, J.; Dahn, J. R., An in Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (3), A156-A161.
- (56) Hatchard, T.; Dahn, J., In Situ Xrd and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (6), A838-A842.
- (57) 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., Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 709-715.
- (58) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y., In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres. *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 758-764.
- (59) Wang, C.-M.; Li, X.; Wang, Z.; Xu, W.; Liu, J.; Gao, F.; Kovarik, L.; Zhang, J.-G.; Howe, J.; Burton, D. J., In Situ Tem Investigation of Congruent Phase Transition and Structural Evolution of Nanostructured Silicon/Carbon Anode for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2012**, 12 (3), 1624-1632.
- (60) 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., In Situ Atomic-Scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7 (11), 749-756.
- (61) Trill, J.-H.; Tao, C.; Winter, M.; Passerini, S.; Eckert, H., Nmr Investigations on the Lithiation and Delithiation of Nanosilicon-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15 (2), 349-356.
- (62) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y., 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (36), 4966-4985.
- (63) Danet, J.; Brousse, T.; Rasim, K.; Guyomard, D.; Moreau, P., Valence Electron Energy-Loss Spectroscopy of Silicon Negative Electrodes for Lithium Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (1), 220-226.
- (64) Key, B.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P., Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries: Understanding the (De)Lithiation Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 133 (3), 503-512.
- (65) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P., Real-Time Nmr Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9239-9249.
- (66) Hüger, E.; Jerliu, B.; Dörrer, L.; Bruns, M.; Borchardt, G.; Schmidt, H., A Secondary Ion Mass Spectrometry Study on the Mechanisms of Amorphous Silicon Electrode Lithiation in Li-Ion Batteries. *Z. Phys. Chem.* **2015**, 229 (9), 1375-1385.
- (67) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K., Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – a Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (3), 394-404.

- (68) Philippe, B.; Dedryvère, R. m.; Allouche, J.; Lindgren, F.; Gorgoi, M.; Rensmo, H. k.; Gonbeau, D.; Edström, K., Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (6), 1107-1115.
- (69) Nie, M.; Abraham, D. P.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L., Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (26), 13403-13412.
- (70) Arreaga-Salas, D. E.; Sra, A. K.; Roodenko, K.; Chabal, Y. J.; Hinkle, C. L., Progression of Solid Electrolyte Interphase Formation on Hydrogenated Amorphous Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (16), 9072-9077.
- (71) Chan, C. K.; Ruffo, R.; Hong, S. S.; Cui, Y., Surface Chemistry and Morphology of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Nanowire Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Power Sources* **2009**, 189 (2), 1132-1140.
- (72) Philippe, B.; Hahlin, M.; Edström, K.; Gustafsson, T.; Siegbahn, H.; Rensmo, H., Photoelectron Spectroscopy for Lithium Battery Interface Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (2), A178-A191.
- (73) Radvanyi, E.; De Vito, E.; Porcher, W.; Danet, J.; Desbois, P.; Colin, J.-F.; Larbi, S. J. S., Study of Lithiation Mechanisms in Silicon Electrodes by Auger Electron Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (16), 4956-4965.
- (74) Lee, S. W.; McDowell, M. T.; Choi, J. W.; Cui, Y., Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation. *Nano Lett.* **2011**, 11 (7), 3034-3039.
- (75) 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., Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires During Lithiation. *Nano Lett.* **2011**, 11 (8), 3312-3318.
- (76) Goldman, J. L.; Long, B. R.; Gewirth, A. A.; Nuzzo, R. G., Strain Anisotropies and Self-Limiting Capacities in Single-Crystalline 3D Silicon Microstructures: Models for High Energy Density Lithium-Ion Battery Anodes. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (13), 2412-2422.
- (77) Wang, F.; Wu, L.; Key, B.; Yang, X.-Q.; Grey, C. P.; Zhu, Y.; Graetz, J., Electrochemical Reaction of Lithium with Nanostructured Silicon Anodes: A Study by in-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3 (10), 1324-1331.
- (78) Gu, M.; Wang, Z.; Connell, J. G.; Perea, D. E.; Lauhon, L. J.; Gao, F.; Wang, C., Electronic Origin for the Phase Transition from Amorphous LixSi to Crystalline Li₁₅Si₄. *ACS Nano* **2013**, 7 (7), 6303-6309.
- (79) Iaboni, D. S. M.; Obrovac, M. N., Li₁₅Si₄ Formation in Silicon Thin Film Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (2), A255-A261.
- (80) Misra, S.; Liu, N.; Nelson, J.; Hong, S. S.; Cui, Y.; Toney, M. F., In Situ X-Ray Diffraction Studies of (de)Lithiation Mechanism in Silicon Nanowire Anodes. *ACS Nano* **2012**, 6 (6), 5465-5473.
- (81) Zamfir, M. R.; Nguyen, H. T.; Moyen, E.; Lee, Y. H.; Pribat, D., Silicon Nanowires for Li-Based Battery Anodes: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (34), 9566-9586.
- (82) Chevrier, V. L.; Dahn, J. R., First Principles Studies of Disordered Lithiated Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (4), A392-A398.

- (83) Laaziri, K.; Kycia, S.; Roorda, S.; Chicoine, M.; Robertson, J.; Wang, J.; Moss, S., High Resolution Radial Distribution Function of Pure Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82 (17), 3460.
- (84) Beaulieu, L. Y.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R., Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by in situ AFM. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (11), A1457-A1464.
- (85) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y., Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, 6 (2), 1522-1531.
- (86) Choi, Y. S.; Pharr, M.; Oh, K. H.; Vlassak, J. J., A Simple Technique for Measuring the Fracture Energy of Lithiated Thin-Film Silicon Electrodes at Various Lithium Concentrations. *J. Power Sources* **2015**, 294, 159-166.
- (87) Jerliu, B.; Hüger, E.; Dörrer, L.; Seidlhofer, B. K.; Steitz, R.; Oberst, V.; Geckle, U.; Bruns, M.; Schmidt, H., Volume Expansion During Lithiation of Amorphous Silicon Thin Film Electrodes Studied by in-Operando Neutron Reflectometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (18), 9395-9399.
- (88) Soni, S. K.; Sheldon, B. W.; Xiao, X.; Verbrugge, M. W.; Dongjoon, A.; H., H.; Huajian, G., Stress Mitigation During the Lithiation of Patterned Amorphous Si Islands. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 159 (1), A38-A43.
- (89) Obrovac, M. N.; Christensen, L.; Le, D. B.; Dahn, J. R., Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (9), A849-A855.
- (90) Yoon, I.; Abraham, D. P.; Lucht, B. L.; Bower, A. F.; Guduru, P. R., In Situ Measurement of Solid Electrolyte Interphase Evolution on Silicon Anodes Using Atomic Force Microscopy. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 12 (6),.
- (91) Choi, J. W.; Aurbach, D., Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1, 16013.
- (92) Pharr, M.; Suo, Z.; Vlassak, J. J., Variation of Stress with Charging Rate Due to Strain-Rate Sensitivity of Silicon Electrodes of Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, 270, 569-575.
- (93) Rhodes, K.; Dudney, N.; Lara-Curzio, E.; Daniel, C., Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (12), A1354-A1360.
- (94) Liu, X. H.; Liu, Y.; Kushima, A.; Zhang, S.; Zhu, T.; Li, J.; Huang, J. Y., In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2 (7), 722-741.
- (95) Lee, S. W.; McDowell, M. T.; Berla, L. A.; Nix, W. D.; Cui, Y., Fracture of Crystalline Silicon Nanopillars During Electrochemical Lithium Insertion. *Proceed. of the Nat. Acad. of Sci.* **2012**, 109 (11), 4080-4085.
- (96) Teki, R.; Datta, M. K.; Krishnan, R.; Parker, T. C.; Lu, T.-M.; Kumta, P. N.; Koratkar, N., Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries. *Small* **2009**, 5 (20), 2236-2242.
- (97) Ebner, M.; Marone, F.; Stampanoni, M.; Wood, V., Visualization and Quantification of Electrochemical and Mechanical Degradation in Li Ion Batteries. *Science* **2013**, 342 (6159), 716-720.
- (98) Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G., Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2010**, 2 (11), 3004-3010.

- (99) Oumellal, Y.; Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupre, N.; Gaubicher, J.; Moreau, P.; Soudan, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D., The Failure Mechanism of Nano-Sized Si-Based Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (17), 6201-6208.
- (100) Kim, H.; Seo, M.; Park, M.-H.; Cho, J., A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (12), 2146-2149.
- (101) Kwon, Y.; Park, G.-S.; Cho, J., Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Electroactive Surface-Stabilized Silicon Quantum Dots. *Electrochim. Acta* **2007**, 52 (14), 4663-4668.
- (102) Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Reale Hernandez, C.; Jimenez Manero, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B., Critical Roles of Binders and Formulation at Multiscales of Silicon-Based Composite Electrodes. *J. Power Sources* **2015**, 280, 533-549.
- (103) Liu, W.-R.; Yang, M.-H.; Wu, H.-C.; Chiao, S.; Wu, N.-L., Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8 (2), A100-A103.
- (104) Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P., Study of Styrene Butadiene Rubber and Sodium Methyl Cellulose as Binder for Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, 161 (1), 617-622.
- (105) Li, J.; Lewis, R. B.; Dahn, J. R., Sodium Carboxymethyl Cellulose: A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10 (2), A17-A20.
- (106) Lestriez, B.; Bahri, S.; Sandu, I.; Roué, L.; Guyomard, D., On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9 (12), 2801-2806.
- (107) Komaba, S.; Shimomura, K.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Yui, H.; Konno, K., Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (27), 13487-13495.
- (108) Bridel, J. S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Larcher, D., Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 1229-1241.
- (109) Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D., Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12 (11), A215-A218.
- (110) Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupré, N.; Moreau, P.; Cerbelaud, M.; Bridel, J.; Badot, J.-C.; De Vito, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B., Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (31), 17318-17331.
- (111) Menkin, S.; Golodnitsky, D.; Peled, E., Artificial Solid-Electrolyte Interphase (SEI) for Improved Cycleability and Safety of Lithium-Ion Cells for EV Applications. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11 (9), 1789-1791.
- (112) Koo, B.; Kim, H.; Cho, Y.; Lee, K. T.; Choi, N.-S.; Cho, J., A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (35), 8762-8767.
- (113) Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G., A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries. *Science* **2011**, 334 (6052), 75-79.

- (114) Campion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L., Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (12), A2327-A2334.
- (115) Jeong, Y. K.; Kwon, T.-w.; Lee, I.; Kim, T.-S.; Coskun, A.; Choi, J. W., Hyperbranched B-Cyclodextrin Polymer as an Effective Multidimensional Binder for Silicon Anodes in Lithium Rechargeable Batteries. *Nano Lett.* **2014**, 14 (2), 864-870.
- (116) Reyter, D.; Rousselot, S.; Mazouzi, D.; Gauthier, M.; Moreau, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D.; Roué, L., An Electrochemically Roughened Cu Current Collector for Si-Based Electrode in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, 239, 308-314.
- (117) Mazouzi, D.; Reyter, D.; Gauthier, M.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B., Very High Surface Capacity Observed Using Si Negative Electrodes Embedded in Copper Foam as 3D Current Collectors. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4 (8).
- (118) Lee, S.; Oh, E.-S., Performance Enhancement of a Lithium Ion Battery by Incorporation of a Graphene/Polyvinylidene Fluoride Conductive Adhesive Layer between the Current Collector and the Active Material Layer. *J. Power Sources* **2013**, 244, 721-725.
- (119) Lestriez, B.; Desaeve, S.; Danet, J.; Moreau, P.; Plée, D.; Guyomard, D., Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12 (4), A76-A80.
- (120) Nguyen, B. P. N.; Kumar, N. A.; Gaubicher, J.; Duclairoir, F.; Brousse, T.; Crosnier, O.; Dubois, L.; Bidan, G.; Guyomard, D.; Lestriez, B., Nanosilicon-Based Thick Negative Composite Electrodes for Lithium Batteries with Graphene as Conductive Additive. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3 (10), 1351-1357.
- (121) Eom, K.; Joshi, T.; Bordes, A.; Do, I.; Fuller, T. F., The Design of a Li-Ion Full Cell Battery Using a Nano Silicon and Nano Multi-Layer Graphene Composite Anode. *J. Power Sources* **2014**, 249, 118-124.
- (122) Datta, M. K.; Kumta, P. N., Silicon and Carbon Based Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, 158 (1), 557-563.
- (123) Tao, H.-C.; Fan, L.-Z.; Mei, Y.; Qu, X., Self-Supporting Si/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Films as Anode for Lithium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13 (12), 1332-1335.
- (124) Lee, J. K.; Smith, K. B.; Hayner, C. M.; Kung, H. H., Silicon Nanoparticles-Graphene Paper Composites for Li Ion Battery Anodes. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (12), 2025-2027.
- (125) Malmgren, S.; Ciosek, K.; Lindblad, R.; Plogmaker, S.; Kühn, J.; Rensmo, H.; Edström, K.; Hahlin, M., Consequences of Air Exposure on the Lithiated Graphite SEI. *Electrochim. Acta* **2013**, 105, 83-91.
- (126) Peled, E., The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—the Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126 (12), 2047-2051.
- (127) Gauthier, M.; Carney, T. J.; Grimaud, A.; Giordano, L.; Pour, N.; Chang, H.-H.; Fenning, D. P.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Bauer, C.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P.; Shao-Horn, Y., Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, 6 (22), 4653-4672.

- (128) Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A., Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2005**, 147 (1), 269-281.
- (129) Radvanyi, E.; Porcher, W.; De Vito, E.; Montani, A.; Franger, S.; Larbi, S. J. S., Failure Mechanisms of Nano-Silicon Anodes Upon Cycling: An Electrode Porosity Evolution Model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (32), 17142-17153.
- (130) Young, B. T.; Heskett, D. R.; Nguyen, C. C.; Nie, M.; Woicik, J. C.; Lucht, B. L., Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Investigation of the Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2015**, 7 (36), 20004-20011.
- (131) Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Chagnes, A.; Gohier, A.; Zanna, S.; Seyeux, A.; Tran-Van, P.; Cojocaru, C.-S.; Cassir, M.; Marcus, P., Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications Upon Cycling. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (6), 2919-2928.
- (132) Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Chagnes, A.; Ozanam, F.; Gohier, A.; Tran-Van, P.; Cojocaru, C.-S.; Cassir, M.; Marcus, P., Interphase Chemistry of Si Electrodes Used as Anodes in Li-Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 266 (0), 5-16.
- (133) Choi, N.-S.; Yew, K. H.; Lee, K. Y.; Sung, M.; Kim, H.; Kim, S.-S., Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Interfacial Properties of Silicon Thin-Film Electrode. *J. Power Sources* **2006**, 161 (2), 1254-1259.
- (134) Xu, C.; Lindgren, F.; Philippe, B.; Gorgoi, M.; Björefors, F.; Edström, K.; Gustafsson, T., Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (7), 2591-2599.
- (135) Bordes, A.; Eom, K.; Fuller, T. F., The Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive Content on the Formation of the Solid-Electrolyte Interphase and Capacity Fade of Li-Ion Full-Cell Employing Nano Si–Graphene Composite Anodes. *J. Power Sources* **2014**, 257 (0), 163-169.
- (136) Etacheri, V.; Haik, O.; Goffer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D., Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir* **2011**, 28 (1), 965-976.
- (137) Profatilova, I. A.; Stock, C.; Schmitz, A.; Passerini, S.; Winter, M., Enhanced Thermal Stability of a Lithiated Nano-Silicon Electrode by Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate. *J. Power Sources* **2013**, 222, 140-149.
- (138) Dalavi, S.; Guduru, P.; Lucht, B. L., Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (5), A642-A646.
- (139) Schroder, K.; Alvarado, J.; Yersak, T. A.; Li, J.; Dudney, N.; Webb, L. J.; Meng, Y. S.; Stevenson, K. J., The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (16), 5531-5542.
- (140) Chen, X.; Li, X.; Mei, D.; Feng, J.; Hu, M. Y.; Hu, J.; Engelhard, M.; Zheng, J.; Xu, W.; Xiao, J.; Liu, J.; Zhang, J.-G., Reduction Mechanism of Fluoroethylene Carbonate for Stable Solid–Electrolyte Interphase Film on Silicon Anode. *ChemSusChem* **2014**, 7 (2), 549-554.
- (141) Chen, H.; Dong, Z.; Fu, Y.; Yang, Y., Silicon Nanowires with and without Carbon Coating as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14 (10), 1829-1834.

- (142) Gao, P.; Fu, J.; Yang, J.; Lv, R.; Wang, J.; Nuli, Y.; Tang, X., Microporous Carbon Coated Silicon Core/Shell Nanocomposite Via in Situ Polymerization for Advanced Li-Ion Battery Anode Material. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (47), 11101-11105.
- (143) Sourice, J.; Quinsac, A.; Leconte, Y.; Sublemontier, O.; Porcher, W.; Haon, C.; Bordes, A.; De Vito, E.; Boulineau, A.; Jouanneau Si Larbi, S.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C., One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2015**, 7 (12), 6637-6644.
- (144) Liu, Y.; Wen, Z.; Wang, X.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Takeda, Y., Electrochemical Behaviors of Si/C Composite Synthesized from F-Containing Precursors. *J. Power Sources* **2009**, 189 (1), 733-737.
- (145) Hwang, T. H.; Lee, Y. M.; Kong, B.-S.; Seo, J.-S.; Choi, J. W., Electrospun Core–Shell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Lett.* **2012**, 12 (2), 802-807.
- (146) Tao, H.-C.; Yang, X.-L.; Zhang, L.-L.; Ni, S.-B., Polyaniline Encapsulated Silicon Nanocomposite as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 18 (7), 1989-1994.
- (147) Cui, L.-F.; Yang, Y.; Hsu, C.-M.; Cui, Y., Carbon– Silicon Core– Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2009**, 9 (9), 3370-3374.
- (148) Wu, H.; Cui, Y., Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *Nano Today* **2012**, 7 (5), 414-429.
- (149) Hertzberg, B.; Alexeev, A.; Yushin, G., Deformations in Si– Li Anodes Upon Electrochemical Alloying in Nano-Confined Space. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (25), 8548-8549.
- (150) Yao, Y.; McDowell, M. T.; Ryu, I.; Wu, H.; Liu, N.; Hu, L.; Nix, W. D.; Cui, Y., Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.* **2011**, 11 (7), 2949-2954.
- (151) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y., A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. *Nano Lett.* **2012**, 12 (6), 3315-3321.
- (152) Liu, N.; Lu, Z.; Zhao, J.; McDowell, M. T.; Lee, H.-W.; Zhao, W.; Cui, Y., A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9 (3), 187-192.
- (153) Fuller, T. F., Batteries: Bigger and Better. *Nature Energy* **2016**, 1, 16003.
- (154) Li, Y.; Yan, K.; Lee, H.-W.; Lu, Z.; Liu, N.; Cui, Y., Growth of Conformal Graphene Cages on Micrometre-Sized Silicon Particles as Stable Battery Anodes. *Nature Energy* **2016**, 1, 15029.
- (155) Liu, L.; Lyu, J.; Li, T.; Zhao, T., Well-Constructed Silicon-Based Materials as High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Nanoscale* **2016**, 8 (2), 701-722.
- (156) Mi, H.; Li, F.; Xu, S.; Li, Z.; Chai, X.; He, C.; Li, Y.; Liu, J., A Tremella-Like Nanostructure of Silicon@Void@Graphene-Like Nanosheets Composite as an Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano. Research Lett.* **2016**, 11 (1), 1-9.
- (157) Mi, H.; Li, F.; He, C.; Chai, X.; Zhang, Q.; Li, C.; Li, Y.; Liu, J., Three-Dimensional Network Structure of Silicon-Graphene-Polyaniline Composites as High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Acta* **2016**, 190.

- (158) Ji, L.; Zheng, H.; Ismach, A.; Tan, Z.; Xun, S.; Lin, E.; Battaglia, V.; Srinivasan, V.; Zhang, Y., Graphene/Si Multilayer Structure Anodes for Advanced Half and Full Lithium-Ion Cells. *Nano Energy* **2012**, 1 (1), 164-171.
- (159) Zhang, L.; Guo, H.; Rajagopalan, R.; Hu, X.; Huang, Y.; Dou, S. X.; Liu, H. K., One-Step Synthesis of a Silicon/Hematite@ Carbon Hybrid Nanosheet/Silicon Sandwich-Like Composite as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**.
- (160) Liebl, H., Ion Microprobe Mass Analyzer. *J. Appl. Phys.* **1967**, 38 (13), 5277-5283.
- (161) Macfarlane, R. D.; Torgerson, D. F., 252cf-Plasma Desorption Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Internat. J. of Mass Spectro. and Ion Phys.* **1976**, 21 (1), 81-92.
- (162) Chait, B. T.; Standing, K. G., A Time-of-Flight Mass Spectrometer for Measurement of Secondary Ion Mass Spectra. *Internat. J. of Mass Spectro. and Ion Phys.* **1981**, 40 (2), 185-193.
- (163) Ahrenkiel, R.; Dunlavy, D.; Greenberg, D.; Schlupmann, J.; Hamaker, H.; MacMillan, H., Electron Mobility in P-Gaas by Time of Flight. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (10), 776-778.
- (164) Tempez, A.; Legendre, S.; Barnes, J.-P.; Nolot, E., Combining Plasma Profiling ToFms with ToF-SIMS Depth Profiling for Microelectronic Applications. *J. of Vac. Sci. & Tech. B* **2016**, 34 (3), 03H120.
- (165) Mirhashemihaghighi, S.; Swiatowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Klein, L. H.; Salmi, E.; Ritala, M.; Marcus, P., Interfacial Native Oxide Effects on the Corrosion Protection of Copper Coated with Ald Alumina. *Electrochim. Acta* **2016**, 193, 7-15.
- (166) Mills, P.; Sullivan, J. L., A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its Three Oxides by Means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1983**, 16 (5), 723.
- (167) Noël, C.; Houssiau, L., Hybrid Organic/Inorganic Materials Depth Profiling Using Low Energy Cesium Ions. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2016**, 1-9.
- (168) Bertazzo, S.; Maidment, S. C.; Kallepitis, C.; Fearn, S.; Stevens, M. M.; Xie, H.-n., Fibres and Cellular Structures Preserved in 75-Million-Year-Old Dinosaur Specimens. *Nat. commun.* **2015**, 6.
- (169) Li, J.-T.; Swiatowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Huang, L.; Sun, S.-G.; Marcus, P., XPS and ToF-SIMS Study of Electrode Processes on Sn–Ni Alloy Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (14), 7012-7018.
- (170) Li, J.-T.; Swiatowska, J.; Seyeux, A.; Huang, L.; Maurice, V.; Sun, S.-G.; Marcus, P., XPS and ToF-SIMS Study of Sn–Co Alloy Thin Films as Anode for Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2010**, 195 (24), 8251-8257.
- (171) Ota, H.; Akai, T.; Namita, H.; Yamaguchi, S.; Nomura, M., XAFS and ToF–SIMS Analysis of SEI Layers on Electrodes. *J. Power Sources* **2003**, 119, 567-571.
- (172) Nakai, H.; Kubota, T.; Kita, A.; Kawashima, A., Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formed by Fluoroethylene Carbonate on Si Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (7), A798-A801.
- (173) Lee, J. T.; Nitta, N.; Benson, J.; Magasinski, A.; Fuller, T. F.; Yushin, G., Comparative Study of the Solid Electrolyte Interphase on Graphite in Full Li-Ion Battery Cells Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, and Electron Microscopy. *Carbon* **2013**, 52, 388-397.
- (174) Veryovkin, I.; Tripa, C.; Zinovev, A.; Baryshev, S.; Li, Y.; Abraham, D., ToF-SIMS Characterization of SEI Layer on Battery Electrodes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2014**, 332, 368-372.

- (175) Myung, S.-T.; Sasaki, Y.; Sakurada, S.; Sun, Y.-K.; Yashiro, H., Electrochemical Behavior of Current Collectors for Lithium Batteries in Non-Aqueous Alkyl Carbonate Solution and Surface Analysis by ToF-SIMS. *Electrochim. Acta* **2009**, 55 (1), 288-297.
- (176) Lu, P.; Harris, S. J., Lithium Transport within the Solid Electrolyte Interphase. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13 (10), 1035-1037.
- (177) Lu, P.; Li, C.; Schneider, E. W.; Harris, S. J., Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films During Formation in Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (2), 896-903.
- (178) Shi, S.; Lu, P.; Liu, Z.; Qi, Y.; Hector, L. G.; Li, H.; Harris, S. J., Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (37), 15476-15487.
- (179) Schroder, K. W.; Dylla, A. G.; Harris, S. J.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J., The Role of Surface Oxides in the Formation of Solid Electrolyte Interphases at Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2014**.
- (180) Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Rosso, M.; Ozanam, F.; Seyeux, A.; Gohier, A.; Tran-Van, P.; Cassir, M.; Marcus, P., Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2014**, 6 (15), 13023-13033.
- (181) Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Chagnes, A.; Gohier, A. I.; Zanna, S.; Seyeux, A.; Tran-Van, P.; Cojocar, C.-S.; Cassir, M.; Marcus, P., Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications Upon Cycling. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (6), 2919-2928.
- (182) Lepke, M.; Dörrer, L.; Jerliu, B.; Borchardt, G.; Schmidt, H., Secondary Ion Mass Spectrometry Studies on the Lithiation of Amorphous Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *LiBD meeting, Arcachon* **2013**.
- (183) Sui, T.; Song, B.; Dluhos, J.; Lu, L.; Korsunsky, A. M., Nanoscale Chemical Mapping of Li-Ion Battery Cathode Material by Fib-Sem and Tof-Sims Multi-Modal Microscopy. *Nano Energy* **2015**, 17, 254-260.
- (184) Takanashi, K.; Yoshida, M.; Sakamoto, T.; Ono, N.; Tanaka, Y.; Owari, M.; Nihei, Y., Elemental Distribution Analysis of Positive Electrode Material for a Nickel Metal Hydride Battery. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 203, 609-613.
- (185) Van der Heide, P., *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons: **2011**.
- (186) Schroder, K. W.; Celio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J., Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (37), 19737-19747.
- (187) Radvanyi, E., Compréhension des Mécanismes de Lithiation et de Dégradation d'électrodes de Silicium pour Accumulateur Li-Ion et Etude des Facteurs Influent. *These de doctorat* **2014**, Université Grenoble Alpes.
- (188) Wu, M.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wang, X.; Huang, L., Electrochemical Behaviors of a Li₃N Modified Li Metal Electrode in Secondary Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196 (19), 8091-8097.
- (189) Davis, L.; MacDonald, N. C.; Palmberg, P. W.; Riach, G. E.; Weber, R. E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries: **1976**.

- (190) Robert, D., Etude Multi Échelle des Mécanismes de Lithiation et de Dégradation d'Electrodes à Base de LiFePO_4 et de Silicium pour Accumulateurs Li-Ion. *Thèse de doctorat* **2014**, Univerité Grenoble Alpes.
- (191) Aurbach, D.; Weissman, I.; Schechter, A.; Cohen, H., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **1996**, 12 (16), 3991-4007.
- (192) Tanuma, S.; Powell, C.; Penn, D., Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surf. Interface Anal* **1993**, 21, 165-176.
- (193) Egerton, R.; Li, P.; Malac, M., Radiation Damage in the Tem and Sem. *Micron* **2004**, 35 (6), 399-409.
- (194) Wang, F.; Graetz, J.; Moreno, M. S.; Ma, C.; Wu, L.; Volkov, V.; Zhu, Y., Chemical Distribution and Bonding of Lithium in Intercalated Graphite: Identification with Optimized Electron Energy Loss Spectroscopy. *ACS nano* **2011**, 5 (2), 1190-1197.
- (195) Egerton, R. F.; McLeod, R.; Wang, F.; Malac, M., Basic Questions Related to Electron-Induced Sputtering in the Tem. *Ultramicroscopy* **2010**, 110 (8), 991-997.
- (196) Pantano, C. G.; Madey, T. E., Electron Beam Damage in Auger Electron Spectroscopy. *Appl. of Surf. Sci.* **1981**, 7 (1), 115-141.
- (197) Tamura, M.; Shukuri, S.; Moniwa, M.; Default, M., Focused Ion Beam Gallium Implantation into Silicon. *Appl. Phys. A* **1986**, 39 (3), 183-190.
- (198) McCaffrey, J. P.; Phaneuf, M. W.; Madsen, L. D., Surface Damage Formation During Ion-Beam Thinning of Samples for Transmission Electron Microscopy. *Ultramicroscopy* **2001**, 87 (3), 97-104.
- (199) Rubanov, S.; Munroe, P. R., Fib-Induced Damage in Silicon. *J. of Microscopy* **2004**, 214 (3), 213-221.
- (200) Anders, C.; Heinig, K.-H.; Urbassek, H. M., Polyatomic Bismuth Impacts into Germanium: Molecular Dynamics Study. *Physical Review B* **2013**, 87 (24), 245434.
- (201) Brown, A. M.; Ashby, M. F., Correlations for Diffusion Constants. *Acta Metall.* **1980**, 28 (8), 1085-1101.
- (202) Betz, G., Alloy Sputtering. *Surf. Sci.* **1980**, 92 (1), 283-309.
- (203) Ho, P. S.; Lewis, J. E.; Chu, W. K., Preferred Sputtering on Binary Alloy Surfaces of the AlPdSi System. *Surf. Sci.* **1979**, 85 (1), 19-28.
- (204) Seah, M. P., Pure Element Sputtering Yields Using 500–1000 Ev Argon Ions. *Thin Solid Films* **1981**, 81 (3), 279-287.
- (205) Pireaux, J. J.; de Meulemeester, R.; Roberfroid, E. M.; Grégoire, C.; Chtaïb, M.; Novis, Y.; Riga, J.; Caudano, R., Excimer Laser ($\lambda = 193$ Nm) Versus Al $K\alpha$ X-Ray Damages on Polymer Surfaces: An XPS (Core and Valence Levels) Analysis of Polytetrafluoroethylene, Polypropylene and Polyethylene. *Nucl. Instru. and Meth. in Phys. Research Sect. B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1995**, 105 (1–4), 186-191.
- (206) Morales, J., Etude Operando des Accumulateurs au Lithium par Couplage Spectroscopie à Photoémission des Rayons X et Spectroscopie d'impédance. *Thèse de doctorat* **En préparation**, Université Grenoble Alpes .

- (207) Ulldemolins, M.; Le Cras, F.; Pecquenard, B.; Phan, V. P.; Martin, L.; Martinez, H., Investigation on the Part Played by the Solid Electrolyte Interphase on the Electrochemical Performances of the Silicon Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2012**, 206 (0), 245-252.
- (208) Panjan, P.; Čekada, M.; Panjan, M.; Kek-Merl, D., Growth Defects in Pvd Hard Coatings. *Vacuum* **2009**, 84 (1), 209-214.
- (209) Wilson, R. G.; Stevie, F. A.; Magee, C. W., *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*. Wiley-Interscience: **1989**; p 2.3 and app. F.
- (210) Cheng, J.; Wucher, A.; Winograd, N., Molecular Depth Profiling with Cluster Ion Beams. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (16), 8329-8336.
- (211) Shiraishi, S.; Kanamura, K.; Takehara, Z.-i., Study of the Surface Composition of Highly Smooth Lithium Deposited in Various Carbonate Electrolytes Containing Hf. *Langmuir* **1997**, 13 (13), 3542-3549.
- (212) Kim, K. J.; Unger, W. E. S.; Kim, J. W.; Moon, D. W.; Gross, T.; Hodoroaba, V. D.; Schmidt, D.; Wirth, T.; Jordaan, W.; van Staden, M.; Prins, S.; Zhang, L.; Fujimoto, T.; Song, X. P.; Wang, H., Inter-Laboratory Comparison: Quantitative Surface Analysis of Thin Fe-Ni Alloy Films. *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44 (2), 192-199.
- (213) Radvanyi, E.; De Vito, E.; Porcher, W.; Larbi, S. J. S., An XPS/AES Comparative Study of the Surface Behaviour of Nano-Silicon Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, 29 (6), 1120-1131.
- (214) Pal, S.; Damle, S. S.; Kumta, P. N.; Maiti, S., Modeling of Lithium Segregation Induced Delamination of a-Si Thin Film Anode in Li-Ion Batteries. *Comput. Mater. Sci.* **2013**, 79 (0), 877-887.
- (215) Stournara, M. E.; Xiao, X.; Qi, Y.; Johari, P.; Lu, P.; Sheldon, B. W.; Gao, H.; Shenoy, V. B., Li Segregation Induces Structure and Strength Changes at the Amorphous Si/Cu Interface. *Nano Lett.* **2013**, 13 (10), 4759-4768.
- (216) Wang, H.; Hou, B.; Wang, X.; Xia, S.; Chew, H. B., Atomic-Scale Mechanisms of Sliding Along an Interdiffused Li-Si-Cu Interface. *Nano Lett.* **2015**.
- (217) Project BACCARA., <http://project-baccara.eu/>.
- (218) Dupré, N.; Moreau, P.; De Vito, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Bordes, A.; Rudisch, C.; Bayle-Guillemaud, P.; Guyomard, D., Baccara Periodic Report. **2015**.
- (219) Dupré, N.; Moreau, P.; De Vito, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Bordes, A.; Rudisch, C.; Bayle-Guillemaud, P.; Guyomard, D., Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (8), 2557-2572.
- (220) Liu, Y.; Hanai, K.; Yang, J.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y., Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7 (10), A369-A372.
- (221) Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Choucair, M.; Liu, H.-K.; Stride, J. A.; Dou, S.-X., Enhanced Reversible Lithium Storage in a Nanosize Silicon/Graphene Composite. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12 (2), 303-306.
- (222) Kanamura, K.; Tamura, H.; Takehara, Z.-i., XPS Analysis of a Lithium Surface Immersed in Propylene Carbonate Solution Containing Various Salts. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 333 (1), 127-142.

- (223) Edström, K.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O., The Cathode–Electrolyte Interface in the Li-Ion Battery. *Electrochim. Acta* **2004**, 50 (2), 397-403.
- (224) Nyten, A.; Stjerndahl, M.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Armand, M.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Thomas, J. O., Surface Characterization and Stability Phenomena in Li₂FeSiO₄ Studied by PES/XPS. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (34), 3483-3488.
- (225) Kanamura, K.; Shiraishi, S.; Takezawa, H.; Takehara, Z.-i., XPS Analysis of the Surface of a Carbon Electrode Intercalated by Lithium Ions. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (8), 1797-1804.
- (226) Grehk, T.; Johansson, L.; Gray, S.; Johansson, M.; Flodström, A., Adsorption of Li on the Si (100) 2× 1 Surface Studied with High-Resolution Core-Level Spectroscopy. *Physical Review B* **1995**, 52 (23), 16593.
- (227) Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P., A New Look at the Solid Electrolyte Interphase on Graphite Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, 153 (2), 380-384.
- (228) Boniface, M., *Thèse de doctorat En préparation*, Université Grenoble Alpes.
- (229) Martin, J.-F. Évolution de la Surface de Matériaux d'électrode Positive pour Accumulateurs au Lithium au Cours du Vieillissement et du Cyclage Electrochimique. **2008**.
- (230) Briggs, D.; Grant, J. T., *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM publications: **2003**.
- (231) Van der Heide, P., *Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons: **2014**.
- (232) Vickerman, J. C.; Briggs, D., *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*. IM: **2001**.
- (233) Grice, k, *Principles and Practice of Analytical techniques in Geosciences*. Royal Society of Chemistry, **2014**

Résumé : Le silicium est un matériau étudié depuis plusieurs années comme une sérieuse alternative au graphite dans les batteries Li-ion. Doté d'une capacité spécifique massique importante (10 fois celle du graphite), son expansion volumique lors de l'insertion de lithium induit cependant de nombreuses défaillances conduisant à la chute rapide des performances. Ce travail de thèse vise à développer des approches alternatives et complémentaires à celles déjà existantes afin de mieux comprendre les mécanismes de lithiation et de dégradation. L'analyse croisée entre plusieurs techniques, principalement FIB-ToF-SIMS, Auger, XPS et FIB-MEB, point central de l'étude, nécessite la mise en place de protocoles spécifiques prenant en compte la forte réactivité des échantillons lithiés. En premier lieu, un couplage entre ToF-SIMS et XPS sur des couches minces de silicium, permet de mettre en évidence la présence d'une phase riche en lithium ségréguée à l'interface entre la couche de matériau actif et le collecteur de courant en cuivre. Un mécanisme particulier de lithiation du silicium, basé sur l'existence de chemins de diffusion rapide pour le lithium, est suggéré. La réalisation de coupes FIB effectuées *in situ* dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS sur des électrodes à base de poudre micrométrique de Si permet ensuite de proposer un mécanisme de lithiation analogue à celui mis en évidence précédemment. Grâce à l'apport du MET, la nature des défauts à l'origine de chemins de diffusion rapide dans les grains de Si est identifiée comme étant des sous-joints de grain. En outre, la présence de grains déconnectés du réseau percolant de l'électrode au cours du cyclage et piégeant le lithium est mise en évidence et contribue à la défaillance rapide de la batterie. Enfin, la méthodologie développée est appliquée à l'étude d'électrodes composées de Si nanométrique et de composite Si/C. Elle participe, malgré la faible taille des particules impliquées, à l'établissement d'un modèle de croissance de SEI à la surface de grains de silicium nanométriques et permet d'identifier les raisons de la défaillance de ces électrodes.

Mots clés : accumulateurs Li-ion, silicium, anode, mécanismes de lithiation, mécanismes de dégradation, ToF-SIMS, FIB, XPS, AES

Investigation of lithium insertion mechanisms in silicon based anodes by using surface analysis techniques (XPS, AES, ToF-SIMS)

Abstract: Silicon is a serious option to replace graphite in anodes for Li-ion batteries since it offers a specific capacity almost ten times higher. However, silicon anodes suffer from a drastic capacity fading, making it unusable after a few cycles. The work presented here aims at the development of new alternative and complementary approaches to those currently used, in order to better understand lithiation and degradation mechanisms. These methods are based on cross-analysis between several surface characterizations techniques, including FIB-ToF-SIMS, AES, XPS and FIB-MEB, which require specific procedures to deal with the extreme sensitivity of lithiated materials. Coupling XPS and ToF-SIMS on silicon thin films revealed the presence of a Li-rich phase segregated at the interface between silicon and Cu current collector. A mechanism based on fast diffusion paths for lithium is suggested. *In situ* FIB milling, performed in the analysis chamber of the ToF-SIMS on anodes using micrometer-sized silicon particles, revealed a similar mechanism involving fast diffusion paths for lithium. Additional TEM observations suggest that, in the case of micrometer-sized particles, these paths result from sub-grain boundaries. Additionally, the presence of Li trapped in Si particles which are disconnected from the conductive grid along cycling is shown, contributing to the poor battery lifespan. Finally, the developed method has been applied to electrodes based on nanometer-sized silicon particles and Si/C composite. Despite of the small size of the involved particles, it is possible to get information about SEI growth on the surface of nano-sized silicon particles and to identify causes of failure for those electrodes.

Keywords: Li-ion batteries, silicon, anode, lithiation mechanisms, degradation mechanisms, ToF-SIMS, FIB, XPS, AES