



HAL
open science

Matériaux composites Si@C nanostructurés pour anodes de batterie Li-ion à haute densité d'énergie. Relations entre structure/morphologie et mécanismes de dégradation

Antoine Desrues

► To cite this version:

Antoine Desrues. Matériaux composites Si@C nanostructurés pour anodes de batterie Li-ion à haute densité d'énergie. Relations entre structure/morphologie et mécanismes de dégradation. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT: 2019SACLS279 . tel-02614162

HAL Id: tel-02614162

<https://theses.hal.science/tel-02614162v1>

Submitted on 20 May 2020

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.

Matériaux composites Si@C nanostructurés pour anodes de batterie Li-ion à haute densité d'énergie. Relations entre structure/morphologie et mécanismes de dégradation

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 2MIB – Sciences chimiques : Molécules,
Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin, le 13 septembre 2019, par

Antoine DESRUES

Composition du Jury :

Jean-Pierre Pereira-Ramos

Directeur de recherche, CNRS-UPEC – ICMPE UMR 7182

Président du jury

Laure Monconduit

Directeur de recherche, CNRS-Université de Montpellier
– ICGM UMR 5253

Rapporteur

Pascal Tristant

Professeur, Université de Limoges – IRCER UMR 7315

Rapporteur

Cédric Haon

Ingénieur – Chercheur CEA, CEA Grenoble - LITEN

Examineur

Michel Rosso

Directeur de recherche émérite, CNRS-Ecole Polytechnique
– LPMC UMR 7643

Examineur

Jolanta Światowska

Chargée de recherche, CNRS-ENSCP – IRCP UMR 8247

Examineur

Sylvain Franger

Professeur, Université Paris-Sud – ICMMO, UMR 8182

Co-directeur de thèse

Nathalie Herlin-Boime

Directeur de recherche CEA, CEA Paris Saclay – NIMBE UMR 3685

Directeur de thèse

A mon grand-père,

Comment pouvons-nous parler de progrès, alors que nous détruisons
autour de nous les plus belles et les plus nobles manifestations de la vie ?

- *Les Racines du ciel*, Romain Gary

Remerciements

J'aimerais remercier en premier lieu les membres du jury pour la lecture approfondie du manuscrit, suivie de remarques constructives et de questions intéressantes pendant la discussion. Merci à **M. Jean-Pierre Pereira-Ramos** d'avoir accepté de présider le jury. Les rapports de **Mme Laure Monconduit** et **M. Pascal Tristant** sont à ce jour ma plus grande gratification professionnelle pour l'intérêt qu'ils ont montré dans le résultat obtenu après ces trois années de thèse. Je remercie également **Mme Jolanta Światowska** et **M. Michel Rosso** d'avoir examiné ce travail. Merci à Michel d'avoir également accepté d'être membre de mon comité de suivi de thèse, les questions soulevées et les remarques m'ont donné des clés pour améliorer ce travail.

J'adresse ensuite mes remerciements à **Nathalie Herlin-Boime**, co-directrice de thèse, de m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien le projet. Merci pour ta disponibilité de tous les instants, de la première flamme de silane de la thèse à la dernière diapositive de la soutenance, de l'allumage des lasers à 8h20, au dépôt à la gare du Guichet. J'ai le sentiment d'avoir progressé et acquis de nouvelles compétences grâce à ton encadrement. L'éternel optimisme (même aux moments les plus sombres de l'impédance) et le calme en manip (même aux pressions les plus élevées) que tu affiches sont des repères et des exemples dans les moments les plus tourmentés d'une thèse de doctorat. Merci !

Merci à également à **Sylvain Franger**, co-directeur de thèse, pour son aide et son encadrement. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi sur l'exploitation des données d'impédance, un mystère absolu pour moi à mes débuts. Malgré ton emploi du temps *Vice-présidentiel*, tu as pu m'accorder des moments qui ont été pour moi des instants de bonne humeur dans la thèse. Je me souviendrai longtemps de ton sens de l'humour ... génial !

Loin de Saclay mais proche de la thèse, je remercie **Cédric Haon**, encadrant, pour son aide, devenue quotidienne (voire bi-quotidienne) en fin de thèse, particulièrement dans l'exploitation des données de cyclage. J'ai beaucoup appris lors de mes passages à Grenoble, sur les matériaux pour batterie ou sur la montagne, et je sais que nous resterons en contact.

Puisqu'ils étaient présents lors de mon arrivée au laboratoire, je tiens à remercier **Florent Boismain** et **John P. Alper**. L'aide (et la patience) de Florent m'ont permis de prendre en main la pyrolyse laser. Je me souviendrai également de nos discussions agréables pendant les manips, lunettes laser sur le nez, un œil sur la flamme, l'autre sur la pression, le troisième sur le piège froid, le quatrième sur l'IHM, pendant les manips. Si jamais tu veux changer un sac d'aspirateur, ou simplement boire des bols, on se téléphone ! Je remercie John pour m'avoir transmis énormément, et notamment sur les qualités d'un chercheur : le questionnement permanent les résultats et la rigueur dans leur interprétation, ainsi que le soin à apporter à la communication. J'ai apprécié nos discussions, sur la nature, la randonnée, le vélo, bref, sur la Contemplation. Je te souhaite bonne courage pour ta vie professionnelle aux États-Unis.

Je tiens à remercier **Aurélie Habert** pour son dévouement et sa pédagogie dans la transmission de son savoir sur les multiples techniques de caractérisation du laboratoire. J'ai

apprécié ta sympathie et les multiples (et longues) discussions au MEB. Merci d'avoir, de multiples fois, sauvé mes journées de BET en utilisant tes pouvoirs magiques pour faire fonctionner cet appareil formidable. J'aurais aimé vivre mes vieux jours de thèse avec toi dans le labo, mais je sais que tu as trouvé un job qui permet de t'éclater !

Merci également à **Dominique Porterat**, le Papa du labo, à qui aucune panne ne résiste (enfin... sauf celles de l'armoire gaz). La thèse aurait été différente si tu ne nous avais pas consacré du temps à chaque fois que Florent, ou moi, accourions depuis le laboratoire jusqu'à ton bureau où tu savais nous recevoir, toujours avec bonne humeur. Merci pour les instants café, où, à 8h00, tu étais notre phare dans la brume saclaisienne.

J'aimerais remercier également les autres permanents du LEDNA pour tous ces moments pendant les trois années de thèse. Je remercie d'une part **Émeline Charon** pour son aide en spectroscopie Raman et **Guillaume Le Chevallier** et **Charles Rivron**. Je remercie **Martine Mayne l'Hermite** et **Serge Palacin**, respectivement chef d'équipe et de laboratoire.

Je souhaite remercier le duo grenoblois du silicium constitué d'**Éric de Vito** et **Willy Porcher**. Merci à Éric de m'avoir donné du temps pour manipuler avec toi. C'était un plaisir de découvrir l'XPS et j'ai beaucoup apprécié ta disponibilité dans l'interprétation des résultats. La publi arrive ! Merci à Willy pour tes questions toujours pertinentes et tes remarques toujours constructives, en réunion ou en conférences. Promis, je ferai attention aux chiens en montagne !

Je veux aussi remercier **Loïc Assaud** de l'équipe ERIIE de l'ICMMO pour ses remarques constructives lors des nombreuses réunions d'équipe du mercredi soir. Mes remerciements iront également à **Alireza Ranjbari**.

Maintenant, place aux jeunes ! En premier lieu, je me dois d'écrire un *pavé* pour **Raphaëlle** même si je ne sais par où commencer. Le 3 octobre 2016, probablement, date à partir de laquelle, nous avons été plongés dans le grand bain du doctorat. Toujours nous avons su nous serrer les coudes et avancer soudés. J'ai beaucoup aimé partager ton bureau, chanter à partir de 18 h, et je tenais à m'excuser pour le manque de qualité parfois cruel de mes JdM, même si je me sens quitte après ces trois années d'éclaboussures de pamplemousse de ta part. On aura supporté ensemble des moments difficiles : les coups de jus dans la poignée, les sauvages, l'hiver à Saclay, l'attente d'Albatrans, la mort de Johnny. Mais je me souviendrai surtout des grands moments dont l'énumération nécessiterait l'écriture d'un manuscrit à lui seul, ces grands moments qui ont permis de rendre la thèse paisible !

Les vieilles gloires du labo, les anciens comme on dit, doivent être honorés. Merci à **Clarisse** pour tous les cafés pris ensemble, pour ta gentillesse, ton écoute. Si un jour j'ai des murs à démolir je t'appelle ! Merci à **Baptiste** pour ... tout. Tu es le seul du LEDNA qui ait jamais compris toute la subtilité artistique de l'EIS. J'espère qu'un jour nous aurons le bonheur d'aller voir un match du Tours FC quand ils joueront en division départementale (match qui se terminera par une défaite d'ailleurs). Je remercie **Romain**, le grand Romain, le beau Romain et j'espère que tu n'oublieras pas de me contacter lors des campagnes de recrutement de ta grande

entreprise. J'aurais également un mot pour **Fabien** avec qui j'ai aimé discuter, de tout, et partager des moments autour des jeux de société. Merci également à **Nicolas**, l'ancien GO du LEDNA et toujours partie prenante des sauteries bolistiques du soir. Merci à **Marine** de nous avoir toujours accompagnés même après son départ. Mes salutations à **Frank**, qui franchit un pas de plus dans la vie.

J'aurais une pensée particulière pour **Adrien**, dont la qualité du travail a permis de présenter des résultats supplémentaires dans ce manuscrit. Tes valeurs humaines associées ont fait de toi un grand stagiaire et je suis très fier d'avoir pu t'encadrer durant 6 mois.

Ils ont pris le train de ma thèse en route (et se sont installés en voiture bar) et je tiens à les saluer : **Corentin**, le nord-breton, toujours d'un calme olympien et très prude dans son langage (ou pas : « *** ! C'est ma tasse ! ») ; **Marc** (dit Marco), le néo-sartheois, toujours le mot pour faire rire, mais qui n'ose pas entrer dans notre bureau par peur de déranger (ou pas : « Touche pas ma chaise !!! ») ; **Antoine**, l'artiste, j'espère assister à une soutenance de thèse en cinq actes avec alexandrins, rimes riches (mâles et femelles), et césures à l'hémistiche, avec des danseurs, sur une musique baroque (du Bach), agitant leurs bras voluptueux autour de toi, qui sera habillé en costume d'opéra. Il n'est pas thésard, mais c'est comme si, bienvenue à **Pierre**. Tu auras des jeunes à accueillir et j'espère que tu sauras perpétuer cet esprit qui règne entre les jeunes du LEDNA. Attention à la bière par contre, ça fait gonfler !

J'aimerais remercier tous les jeunes que j'ai pu côtoyer à Orsay : **Juan**, merci pour ton aide de tous les instants autour du VMP-3, **Anshu**, j'ai aimé nos échanges. C'était toujours un plaisir de discuter avec toi **Tiphaine**. Félicitations à **Parviz** (le-Français-comme-vous-madame !) et à bientôt ! Merci également aux anciens **Alexandre** (pour tes conseils de Docteur) et **Joumada**. J'aimerais aussi remercier **Caroline** et **Manon**, du CEA-Grenoble, avec qui j'ai pu partager des moments en conférence et autour de quelques manips à Grenoble et à Saclay.

A côté de la thèse, j'ai pu côtoyer des personnes formidables qui m'ont offert des respirations de très bonne facture et bienvenues. Je voudrais remercier mes amis de l'Université **Bixente, Yannick, Amaury, Louis, Kévin, Thomas, Cindy, Guillaume**. J'aimerais également remercier mes ferrailleurs, les combattants, les « Bouchers de Paris 15 » avec qui nous avons gagné des batailles rugbystiques dans toute l'Île-de-France, avec une équipe mélangeant cohésion, solidarité, beau jeu et combat : **Romain** (n°9), **Nico** (n°8), **Yannick** (n°7), **Christian** (n°2), **Alexandre** (n°3 mais n°1), **Aurélien** (n°14 ou n°6 ?), **François** (tous les numéros à l'exception du numéro 10). La France ne sera championne du monde que lorsque Romain sera dans l'équipe.

J'aimerais remercier les membres de ma famille qui me sont proches, et notamment mes cousins et cousines **Vincent, Hélène, Amélie, Lorris, Aline** et **Solène**, pour les bons moments passés depuis toujours, et dont le retour pendant le temps de la thèse m'ont été profitables. Je remercie particulièrement Amélie et Aline pour m'avoir hébergé à Grenoble.

Je voudrais féliciter mon frère **François** pour son nouvel emploi, obtenu après beaucoup de travail. Merci pour tous les moments que l'on a partagé, en France comme ailleurs et tout le soutien pendant ces trois ans, et même avant, et encore après. Je suis fier de toi. Je voudrais aussi remercier **mes parents** pour leur soutien sans faille. J'ai mesuré la fierté qu'ils ressentent, lors de la soutenance. Cette thèse est aussi pour eux, pour leur montrer que l'éducation qu'ils m'ont fournie n'a pas été vaine, que j'ai beaucoup appris de leurs valeurs humaines, de leur ouverture, de leur simplicité. J'ai une pensée pour mon grand-père, qui aurait aimé voir ce manuscrit, et qui m'aurait, à sa manière, montré toute son affection et sa fierté d'avoir un petit-fils docteur.

Mes derniers mots seront pour **Gaëlle**. Avec toi, j'arrête la recherche : pas besoin de rechercher le bonheur puisqu'il est à mes côtés.

Sommaire

Remerciements	5
Sommaire	9
Liste des abréviations	14
Introduction générale	17
Chapitre I. Contexte et Etat de l'art	23
1. La technologie Lithium-ion	24
A. Historique et principe général de fonctionnement	24
B. Les applications des batteries au lithium	26
i. Le stockage stationnaire	26
ii. Le véhicule électrique	27
iii. Les dispositifs portables	28
C. Les limites des batteries au lithium	28
D. Electrode négative : remplacement du graphite	29
i. Matériaux d'intercalation	30
ii. Matériaux de conversion	31
iii. Les alliages	31
2. L'anode de silicium	32
A. Les alliages Li-Si	32
B. Mécanismes de lithiation du silicium	32
i. Première lithiation/délithiation du silicium	33
ii. Lithiations et délithiations suivantes	35
C. Mécanismes de dégradation du silicium	35
i. Instabilité de la SEI	35
ii. Pulvérisation du silicium	36
D. Optimisation du silicium et de l'électrolyte	37
i. Nanostructuration du silicium	37
ii. Modification de l'électrolyte	39
iii. Recouvrement par une coquille de carbone	40
iv. Les alliages silicium-germanium	41
E. Conclusion intermédiaire	44
3. Evolution et stabilité de l'interface anode/électrolyte	44
A. Interface graphite/électrolyte	45
i. Modèle de la SEI sur le graphite	45
ii. Composition chimique de la SEI	46
iii. Mécanisme de croissance de la SEI	47
iv. Effet de la surface de carbone sur la SEI	47
v. Formation et évolution de la SEI en cyclage	48
B. Interface silicium/électrolyte	48
i. Evolution de la composition chimique en fonction de l'état de charge	49
ii. Influence de la variation volumique du silicium sur sa SEI	49
iii. Couche d'oxyde	50
iv. Epaisseur de la SEI	50
C. Interface nanoparticules Si@C/électrolyte	51
D. Conclusion intermédiaire	52
4. Nanocomposites silicium-carbone pour les anodes de batteries Li-ion	52
A. Synthèse par voie solide	53
i. Mécano-synthèse	53
ii. Electro-filage	53
B. Synthèse par voie liquide	54
i. Pyrolyse de précurseurs carbonés	54
ii. Composites multi-échelle	55
iii. Pyrolyse d'aérosol	56
C. Synthèse phase-gaz	57
i. <i>Chemical Vapor Deposition</i> (CVD)	57

ii. <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)</i>	58
D. Pyrolyse laser	58
i. Particules à base de silicium.....	58
ii. Particules à base de carbone.....	59
iii. Pyrolyse laser à double étage.....	59
E. Conclusion intermédiaire	61
5. Objectifs de la thèse	61

Chapitre II. Méthodes : synthèse par pyrolyse laser et caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique63

1. La pyrolyse laser double étage, une méthode adaptée à la synthèse de nanoparticules cœur-coquille	64
A. Mécanismes réactionnels	64
i. Dissociation des précurseurs	64
ii. Nucléation	66
iii. Croissance des germes	68
iv. Coagulation	69
v. Conclusion intermédiaire	70
B. Mesure de la température de flamme.....	70
C. Montage expérimental de pyrolyse laser en simple et double étage.....	71
i. Systèmes optiques – laser et lentille de focalisation.....	71
ii. Gestion des flux de gaz	73
iii. Réacteur en configuration simple étage.....	76
iv. Réacteur en configuration double étage	78
v. Déroulement d'une synthèse par pyrolyse laser.....	79
D. Conclusion intermédiaire	82
2. La spectroscopie d'impédance, caractérisation <i>operando</i> de l'évolution des interfaces dans un système Li-ion	82
A. Généralités – Principe de mesure	83
i. L'impédance, généralisation de la loi d'Ohm.....	83
ii. Condition de pseudo-linéarité du système.....	84
iii. Expression mathématique et représentation du signal d'impédance	84
iv. Gamme de fréquence	85
B. Traitement du signal électrique – Affinement des données	85
i. Modélisation de l'électrolyte	86
ii. Modélisation des phénomènes de transfert de charge	86
iii. Modélisation de la SEI.....	87
iv. Modélisation de la diffusion.....	88
B. Spectroscopie d'impédance résolue en potentiel.....	88
C. Montage expérimental	88
i. Montage à deux électrodes	89
ii. Montage à trois électrodes.....	89
D. Conclusion intermédiaire	89

Chapitre III. Optimisation des caractéristiques des nanoparticules Si et Si@C par la synthèse.....91

1. Taille du cœur de silicium – Etude paramétrique	92
A. Paramètres constants.....	92
i. Pression interne.....	92
ii. Débits de gaz d'entraînement	92
B. Effet des débits de gaz sur la température de flamme.....	92
i. Mesure de la température	92
ii. Dilution constante.....	93
iii. Effet du débit de silane.....	95
iv. Effet du débit d'hélium	96
v. Stratégie de synthèse.....	97
C. Résumé de la gamme de taille des matériaux.....	97

D.	Conclusion intermédiaire	103
2.	Cœur de silicium de 30 nm – Variation de l'épaisseur de la coquille de carbone...	103
A.	Optimisation des conditions expérimentales par modélisation	103
i.	Situation antérieure et injection radiale	103
ii.	Confinement du flux de particules au deuxième étage	106
iii.	Conclusion sur la synthèse de nanoparticules Si ₃₀ @C	107
B.	Caractérisation des nanoparticules Si ₃₀ @C	107
i.	Taille et morphologie des particules	107
ii.	Diffraction des rayons X	109
iii.	Analyse Raman sur les nanoparticules Si ₃₀ et Si ₃₀ @C	110
iv.	Comparaison des états de surface des nanoparticules Si et Si@C	110
v.	Conclusion intermédiaire	112
C.	Evolution des caractéristiques de la couche de carbone	113
i.	Images MET à Haute Résolution (METHR) et STEM-EELS	113
ii.	Etude par spectroscopie Raman	115
iii.	Etude de la porosité de la couche de carbone par BET	116
D.	Conclusion intermédiaire	117
3.	Dépôt de la coquille de carbone sur les cœurs de diamètres supérieurs à 30 nm ...	117
A.	Nanoparticules Si ₈₀ @C : synthèse et caractérisations	117
i.	Synthèse par pyrolyse laser de particules Si ₈₀ @C	117
ii.	Caractérisations physico-chimiques	118
iii.	Caractérisation de la nature du carbone formé	121
iv.	Conclusion intermédiaire	123
B.	Nanoparticules Si ₄₀ @C : synthèse et caractérisations	123
i.	Synthèse des nanoparticules Si ₄₀ @C	123
ii.	Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules Si ₄₀ @C	124
4.	Insertion d'azote dans la coquille de carbone	125
A.	Synthèse des matériaux étudiés	126
B.	Caractérisations des nanoparticules et du dopage à l'azote	127
C.	Conclusion intermédiaire	130
5.	Conclusions du chapitre	130

Chapitre IV. Caractérisations électrochimiques et modélisation de la formation de la SEI au premier cycle.....131

1.	Performances électrochimiques du silicium nanométrique et des composites cœur-coquille	132
A.	Effet de la taille du cœur de silicium	132
i.	Voltamétrie cyclique	132
ii.	Courbes de (dé)charge des premiers et deuxièmes cycles	134
iii.	Cyclage galvanostatique	135
iv.	Augmentation du courant de délithiation	137
v.	Conclusion intermédiaire	138
B.	Effet du taux de carbone	138
i.	Voltamétrie cyclique	139
ii.	Courbes de (dé)charge des deux premiers cycles	140
iii.	Cyclage galvanostatique	141
iv.	Augmentation de la vitesse de cyclage en délithiation	143
v.	Conclusion sur l'effet de carbone	144
C.	Conclusion des performances électrochimiques	144
2.	Formation de la SEI au cycle 1 : comparaison Si₃₀/Si₃₀@C par spectroscopie d'impédance électrochimique	145
A.	Modélisation des phénomènes	145
i.	Configuration en demi-pile	145
ii.	Approximations réalisées dans ce travail	146
B.	Spectres d'impédance bruts	147
i.	Obtention des spectres – Programme électrochimique	147
ii.	Spectres obtenus par un montage à deux électrodes	148

iii. Spectres obtenus par un montage à trois électrodes	150
C. Affinement des résultats – Phénomènes impédants.....	151
i. Extraction des données.....	151
ii. Résistance au transfert de charge	152
iii. Contribution à l'impédance apportée par la SEI.....	152
D. Résistance de transfert de charge en fonction du potentiel	153
E. Résistance de la SEI en fonction du potentiel	154
F. Conclusion intermédiaire	156
3. Comparaison Si / Si@C au premier cycle par XPS	157
A. Préparation des électrodes.....	157
i. Potentiels choisis	157
ii. Programme électrochimique de formation de la SEI.....	158
B. Effet de la formulation et de l'exposition à l'électrolyte	159
i. Etude de l'environnement chimique du silicium.....	159
ii. Etude des orbitales C 1s et O 1s.....	161
iii. Etude des orbitales F 1s, Li 1s et P 2p.....	163
iv. Conclusion intermédiaire	164
C. Evolution des spectres XPS en fonction du potentiel	165
i. Evolution des spectres Si 2p en fonction du potentiel.....	165
ii. Evolution des spectres O 1s en fonction du potentiel.....	167
iii. Evolution des spectres C 1s en fonction du potentiel.....	169
iv. Quantification des éléments présents en surface.....	171
4. Corrélation SIE-XPS pour modéliser la formation de la SEI au premier cycle.....	174
A. Zone I.....	174
B. Zone II.....	175
C. Zone III	176
D. Zone IV	176
5. Conclusions du chapitre	176

Chapitre V. Synthèse et caractérisations d'alliages silicium-germanium179

1. Synthèse et caractérisation des matériaux.....	180
A. Synthèse par pyrolyse laser.....	180
i. Synthèse de nanoparticules de germanium.....	180
ii. Synthèse des alliages SiGe	181
B. Caractérisation structurale des alliages.....	181
i. Etude de la morphologie par imagerie.....	181
ii. Cartographie élémentaire par EDX.....	183
iii. Spectroscopie Raman.....	184
iv. Diffraction des Rayons X.....	186
C. Interprétation de la morphologie SiGe@Si.....	188
D. Conclusion intermédiaire	189
2. Etude électrochimique.....	190
A. Voltamétrie cyclique – courbes de première charge.....	190
i. Voltamétrie cyclique sur le germanium, comparaison avec le silicium.....	190
ii. Voltamétrie cyclique sur les alliages SiGe	191
iii. Courbes de première (dé)lithiation des matériaux étudiés.....	192
B. Performance en cyclage des alliages SiGe@Si	194
i. Cyclage galvanostatique à C/5.....	194
ii. Cyclage galvanostatique à vitesse de cyclage croissante.....	197
iii. Conclusion intermédiaire	198
3. Conclusions du chapitre	199

Conclusion générale.....201

Annexes I : Caractérisations et méthodes usuelles.....207

1. Techniques de caractérisation des matériaux.....	207
--	------------

A.	Analyses physico-chimiques	207
i.	Analyse chimique élémentaire.....	207
ii.	Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	207
iii.	Mesure de la surface spécifique (BET)	208
B.	Diffraction des rayons X.....	209
C.	Spectroscopie Raman.....	211
i.	Principe de la technique	211
ii.	Application à l'analyse du carbone	212
D.	Microscopies	214
i.	Microscopie électronique par transmission	214
ii.	Microscopie à balayage par transmission (STEM)	214
iii.	EELS.....	214
iv.	Analyse dispersive en énergie (EDX)	215
2.	Techniques de caractérisation électrochimiques	215
A.	Préparation des cellules électrochimiques.....	215
i.	Formulation de l'encre	215
ii.	Enduction et pastillage	216
iii.	Assemblage d'une pile-bouton	217
B.	Voltamétrie cyclique.....	218
C.	Cyclage galvanostatique	218
i.	Principe de la mesure	218
i.	Valeur de courant imposé.....	219
ii.	« Floating ».....	219
iii.	Cycle de formation.....	219
iv.	Efficacité coulombique	219
3.	Analyses XPS	220
A.	Principe	220
B.	Préparation des échantillons.....	220
4.	Mesure absolue de la température (DRASC)	221
Annexes II : Effet du dopage à l'azote		222
1.	Voltamétrie cyclique	222
2.	Cyclage galvanostatique	223
Annexes III : Conductivité électronique des nanoparticules		224
1.	Littérature : valeurs des conductivités électroniques	224
2.	Mesure de la conductivité sur une pastille	224
A.	Principe de la mesure et protocole expérimental	224
B.	Mesure sur les nanoparticules	225
3.	Mesure de la conductivité par EFM.....	225
4.	Estimation de la conductivité du carbone	226
Références bibliographiques		227

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> ou Spectroscopie d'électrons Auger
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BET	Brunauer-Elmett-Teller
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> ou Dispositif à Transfert de Charge
C _{dc}	Capacité de la Double Couche
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CFC	Chlorofluorocarbure
CMC	Carboxyméthylcellulose
CNF	<i>Carbon Nanofibers</i> ou Nanofibres de carbone
CPE	<i>Constant Phase Element</i> ou Élément à Phase Constante
C-rate	Vitesse de cyclage
CVD	Chemical Vapor Deposition ou D
DEC	Diéthyle carbonate ou Carbonate de diéthyle
DMC	Diméthyl carbonate ou Carbonate de diméthyle
DRASC	Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente
DRX	Diffraction des Rayons X
EC	Ethyl carbonate ou carbonate d'éthyl
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i> ou Analyse dispersive en énergie
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> ou Spectroscopie par perte d'énergie d'électrons
ERIEE	Equipe de Recherche et d'Innovation pour l'Electrochimie et l'Energie
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
FEC	Fluroéthyl carbonate ou Carbonate de Fluoroéthylène
FMSi	Film Mince de Silicium
GCPL	<i>Galvanostatic Cycling with Potential Limitation</i> ou Cyclage galvanostatique limité en potentiel
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ou Orbitale haute occupée
ic	Courant capacitif
IHM	Interface Homme-Machine
INAC	Institut Nanosciences et Cryogénie
IR	(Spectroscopie) Infrarouge
LMP	Lithium Métal Polymère
LTO	<i>Lithium-Titane-Oxide</i> ou Oxyde de titane lithié
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ou Orbitale Basse Vacante
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MET-HR	Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution
MIT	<i>Massachussets Institut of Technology</i> Institut de Technologie du Massachussets

Abréviation	Signification
NCA	Nickel Cobalt Aluminium
NMC	Nickel-Manganèse-Cobalt
NPs	Nanoparticules
NTSi	Nanotubes de Silicium
OCV ou V _{OC}	<i>Open-Circuit Voltage</i> ou Potentiel à Circuit Ouvert
ONU	Organisation des Nations Unies
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> Hydrocarbures Polycyclique Aromatique
PAN	Polyacrylonitrile
PANI	Polyaniline
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVDF	PolyVinylidène Fluorure ou Poly(fluorure de vinylidène)
PVP	Poly Vinyl Pyrrolidone
QDs	Quantum Dots
RDM	Régulateur de Débit Massique
RF	Radio Fréquence
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
R _{TC}	Résistance de Transfert de Charge
SEI	<i>Solid-Electrolyte Interphase</i> ou Interface Solide-Electrolyte
Si@C	Particules de silicium enrobées de carbone selon une morphologie cœur-coquille
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> ou Microscopie électronique en transmission à balayage
STEP	Station de Transfert d'Énergie par Pompage
VC	Vinyl Carbonate ou Carbonate de vinylidène
VLS	Vapeur-Liquide-Solide
V _{OC} ou OCV	<i>Open-Circuit Voltage</i> ou Potentiel à Circuit Ouvert
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction générale

La Transition énergétique est un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle qui verra le passage d'une économie centrée majoritairement sur la fourniture d'énergie par des ressources carbonées à la fourniture d'énergie par des ressources renouvelables. Cette transition est poussée par plusieurs facteurs environnementaux, économiques ou politiques. La communauté scientifique est unanime sur les effets nocifs de l'utilisation excessive des ressources carbonées sur le climat. Les rapports du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) alertent en effet régulièrement sur l'intensité de la crise climatique qui menace tous les écosystèmes, jusqu'à la santé des êtres humains et la survie des populations¹. De plus, la raréfaction des ressources pétrolières ou gazières entrainera un renchérissement des coûts d'approvisionnement en énergie dont les conséquences pourraient être dévastatrices sur la stabilité du monde².

Plusieurs accords multilatéraux élaborés et négociés sous l'égide de l'ONU ont permis de mettre en place des objectifs chiffrés de réduction des émissions de gaz à effet de serre. En 1997, l'accord de Kyoto visait à réduire de 5 %, entre 2008 et 2012, la quantité de quatre gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, CFC), par rapport aux émissions de 1990. Plus récemment, en novembre 2015, l'accord de Paris sur le climat prévoit le maintien du réchauffement climatique en dessous des 2°C par le biais d'aides au développement durable, des pays du Nord vers les pays du Sud. Néanmoins, le retrait des Etats-Unis en 2017 fragilise cet accord.

Par rapport à la moyenne européenne, la France émet moins de CO₂ par habitant par l'utilisation d'une électricité en majorité produite par énergie nucléaire (7,1 t/an/hab. en France contre 8,7 t/an/hab. dans l'Union Européenne à 28 pays³). La Figure 1 présente le mix énergétique final et les émissions de gaz à effet de serre par secteur économique, en France en 2016^{4,5}.

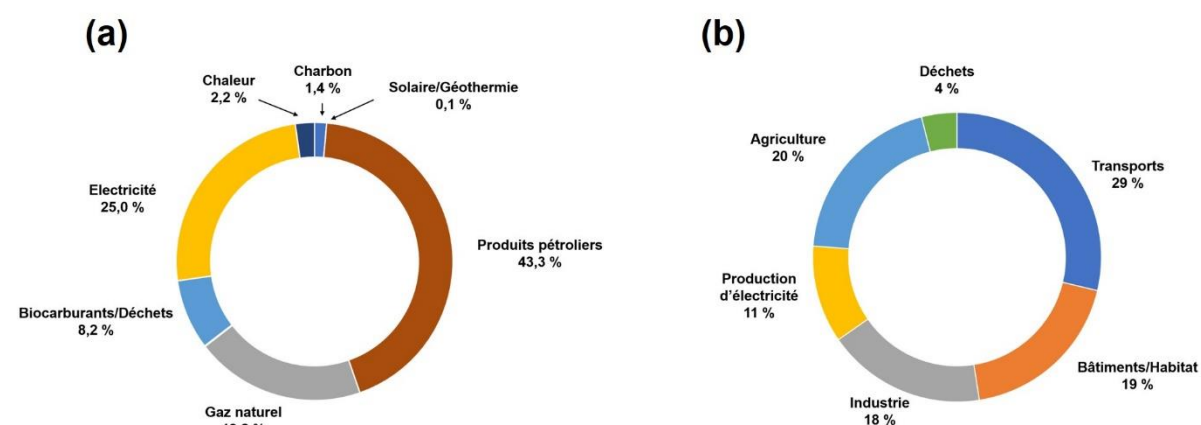


Figure 1 : (a) Mix énergétique final et (b) émissions de gaz à effet de serre en France par secteur économique, en France en 2016^{4,5}.

Même si l'énergie nucléaire permet de diminuer les émissions de CO₂ de la France, le pays utilise en majorité des sources d'énergie carbonées que sont le pétrole, le gaz naturel et le charbon pour se fournir en énergie (64,5 % du total). Les secteurs qui émettent le plus de CO₂ sont les transports, l'habitat et les bâtiments (notamment le chauffage) et l'agriculture. Le

passage à une agriculture utilisant moins de produits chimiques, des bâtiments mieux isolés et des systèmes de chauffage basés sur des ressources renouvelables permettraient d'améliorer l'efficacité énergétique de l'agriculture et de l'habitat. Dans le secteur des transports, outre une utilisation plus importante des transports en commun, deux technologies sont en voie de développement pour diminuer le recours aux carburants fossiles dans les déplacements individuels : l'hydrogène et le stockage électrochimique par batteries.

Le stockage par batteries possède l'avantage d'être aisément miniaturisable, ayant permis à la technologie de pénétrer largement le marché de l'électronique portable dès la fin des années 1990. De plus, l'électricité peut être fournie beaucoup plus facilement aux véhicules grâce au réseau existant, comparativement à l'hydrogène. Parmi toutes les technologies de batteries, la technologie Lithium-ion est aujourd'hui la plus pertinente en termes de densités d'énergie massique et volumique. La Figure 2 présente les différentes technologies de batteries dans un diagramme de Ragone⁶.

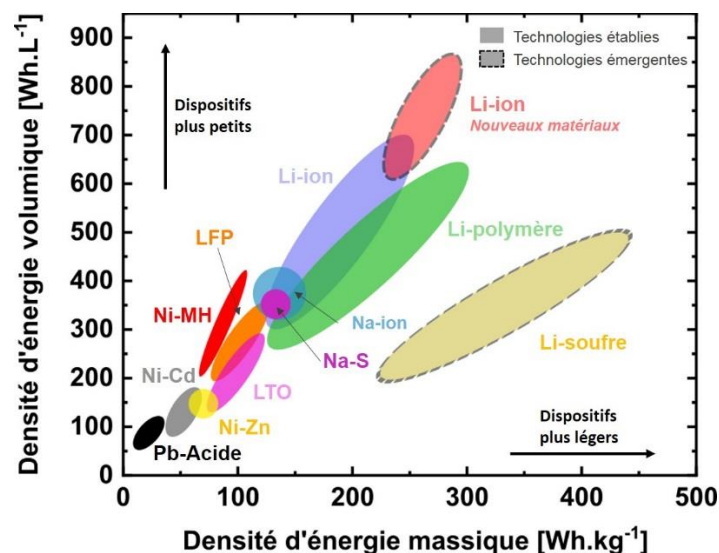


Figure 2 : Diagramme représentant les différentes technologies de batteries selon leurs densités d'énergie volumique et massique⁶.

Grâce à des performances électrochimiques supérieures, la technologie lithium-ion a surpassé les anciennes technologies de type nickel – métal hydrure (Ni-MH), nickel-cadmium (Ni-Cd) et plomb-acide. Les progrès de la recherche permettent aujourd'hui la commercialisation de batteries Li-ion dont la densité d'énergie massique est de 260 à 270 Wh.kg⁻¹ et la densité d'énergie volumique de 600 Wh.L⁻¹. L'autonomie des véhicules électriques peut atteindre entre 300 et 600 km pour les modèles les plus récents, selon la masse de batteries dans l'automobile. Le déploiement massif de la technologie Li-ion dans les transports est néanmoins limité par des densités d'énergie trop faible qui amènent à des dispositifs trop volumineux et trop lourds dans les véhicules.

A l'anode, le graphite possède notamment une densité d'énergie trop faible pour répondre aux enjeux de densité, bien que sa très bonne stabilité permette une longue durée de

vie. Dans l'idéal, les dispositifs remplaçant le graphite devraient pouvoir stocker deux fois plus d'énergie tout en conservant la même stabilité que le graphite. De très nombreux matériaux sont étudiés, notamment le germanium, l'étain ou les oxydes de zinc.

Dans ce contexte, le silicium est l'élément le plus étudié puisqu'il possède une capacité 10 fois supérieure à celle du graphite, qu'il est abondant dans la croûte terrestre, non toxique et que son potentiel de travail est proche de celui du graphite⁷. Cependant, l'utilisation de silicium micrométrique pose deux inconvénients majeurs. Lors de la formation d'alliages avec le lithium, l'expansion volumique est importante, entraînant de fortes contraintes mécaniques. Ces contraintes mènent à la fracture puis à la pulvérisation du matériau⁸. L'autre problème est dû à l'instabilité des électrolytes organiques utilisés dans les batteries, qui se dégradent à bas potentiel, et notamment au potentiel de travail des électrodes de silicium. Une couche de produits de réduction est formée à la surface de la matière active. Elle est désignée par son acronyme anglais de SEI (Solid-Electrolyte Interphase)⁸. La SEI subit également la variation de volume de la matière active pendant les cycles de charge/décharge successifs entraînant des cassures. De nouvelles surfaces de silicium sur lesquelles de l'électrolyte peut en permanence se dégrader sont alors exposées amenant progressivement au remplissage des porosités de l'électrode par la SEI ce qui diminue sa conductivité totale et dégrade les performances de la batterie. Ces obstacles sont des freins au remplacement du carbone graphite dans les batteries.

Plusieurs équipes de recherche ont montré que l'utilisation de silicium nanométrique améliore la stabilité du matériau de manière très significative^{9, 10}. Ces particules tolèrent les déformations mécaniques importantes dues à la formation d'alliages avec le lithium sans former de fractures primaires importantes qui précèdent la pulvérisation du matériau. De nombreuses architectures nanométriques de silicium ont été développées, comme des structures poreuses, des nanofilms, des nanofils, des nanotubes ou des nanoparticules et permettent toutes l'obtention de meilleures performances. Le confinement de la matière active vis-à-vis de l'électrolyte est également une approche permettant d'améliorer la stabilité. Le dépôt d'un revêtement conducteur ionique et électronique est une stratégie étudiée^{11, 12}. Le carbone s'est imposé dans ce rôle puisqu'il possède une grande stabilité chimique. Néanmoins, la formation de structures de silicium enrobées de carbone est souvent limitée par le nombre d'étapes de synthèse complexes qui en limitent le développement industriel. Une dernière approche consiste à former des alliages de silicium. La formation d'alliages avec le germanium permet de combiner la bonne capacité du silicium et la stabilité plus importante du germanium¹³⁻¹⁵.

Dans cette thèse, nous avons synthétisé des nanoparticules de silicium revêtues d'une couche de carbone et de morphologie cœur-coquille (Si@C). Ces nanoparticules sont synthétisées en une étape par pyrolyse laser à double étage, une technique développée au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques. C'est une technique en phase gaz, souple et qui permet d'obtenir des poudres monodisperse avec un taux de production important. Nous devons optimiser la synthèse pour déterminer un diamètre optimal des nanoparticules et une épaisseur optimale du revêtement de carbone. Il s'agira de synthétiser une gamme importante de tailles de nanoparticules pour déterminer l'effet de ce paramètre sur la stabilité des électrodes. Des

particules d'un même diamètre de cœur mais avec plusieurs épaisseurs de carbone seront synthétisées pour déterminer l'effet de cette épaisseur.

Le manuscrit présente les résultats de la thèse dans cinq chapitres. Le premier rappelle le contexte autour des accumulateurs Li-ion, présente l'anode de silicium et les moyens permettant de la stabiliser. Un éventail des connaissances sur la formation et l'évolution de la SEI sur le graphite, le silicium et les surfaces de carbone elles-mêmes en surface de silicium est présenté ensuite, avant la présentation de diverses techniques de synthèse de nanoparticules de morphologie Si@C. Ce chapitre est clos par la présentation des objectifs de la thèse.

Le deuxième chapitre présente deux méthodes au cœur de ce travail de thèse : la pyrolyse-laser, la technique de synthèse utilisée, et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La pyrolyse-laser est une technique en phase gaz, souple et qui permet d'obtenir des poudres monodisperse avec un taux de production important. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de caractériser les évolutions de la SEI grâce à un courant électrique.

Le troisième chapitre présente la synthèse des matériaux par pyrolyse-laser. Une première gamme de nanoparticules de silicium, dont la taille varie de 29 nm à 107 nm est synthétisée. Ensuite, les particules de 29 nm sont recouvertes de différentes épaisseurs de carbone, représentant jusqu'à 19 % de la masse totale des particules. Des particules de 40 nm et 80 nm ont ensuite été recouvertes de carbone. L'effet de la quantité de carbone sur sa structuration est présenté pour les différentes tailles de cœur de silicium. Une dernière partie présente la synthèse de nanoparticules Si@C dans la coquille desquels a été ajouté de l'azote.

Le quatrième chapitre présente les caractérisations électrochimiques des matériaux de l'analyse de taille puis celles des nanoparticules de 29 nm recouvertes de différentes épaisseurs de carbone, de manière à déterminer un matériau optimal. L'analyse de la formation de la SEI et de sa composition sur Si et Si@C est présentée ensuite par le couplage entre SIE et XPS, afin d'expliquer les différences observées sur les performances électrochimiques.

Le cinquième chapitre présente les études sur des alliages SiGe synthétisés par pyrolyse-laser. Des techniques de caractérisation physico-chimiques et morphologiques permettront de comprendre la nanostructure de l'alliage. Des électrodes seront assemblées en pile-bouton afin de déterminer l'effet de la composition de l'alliage sur les propriétés électrochimiques.

Les principaux résultats seront résumés dans une conclusion générale, laquelle présentera également les perspectives de ce travail.

Chapitre I. Contexte et Etat de l'art

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux principes théoriques et à la présentation du fonctionnement de la technologie lithium-ion. Les avantages et les limitations de la technique seront présentés. Dans une seconde partie, les caractéristiques de l'anode de silicium ainsi que les voies d'optimisation de ces systèmes seront présentées. Dans la troisième partie, un état des connaissances de l'interface électrode/électrolyte pour les anodes de graphite, de silicium et de nanoparticules Si@C est abordé. La dernière partie présente un état de l'art de la synthèse de nanoparticules Si@C.

1. La technologie Lithium-ion

A. Historique et principe général de fonctionnement

Un accumulateur (ou batterie secondaire) est une cellule électrochimique composée de deux électrodes positive et négative, chacune étant le siège de réactions d'oxydo-réductions réversibles. Il permet la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique pendant la décharge et de l'énergie électrique en énergie chimique pendant la charge. Ces réactions mettent en jeu le lithium comme porteur de charge. Les ions lithium se déplacent de l'électrode positive vers l'électrode négative au cours de la charge et de l'électrode négative vers l'électrode positive au cours de la décharge. Ces deux électrodes sont immergées dans un électrolyte, qui permet le transport des ions lithium.

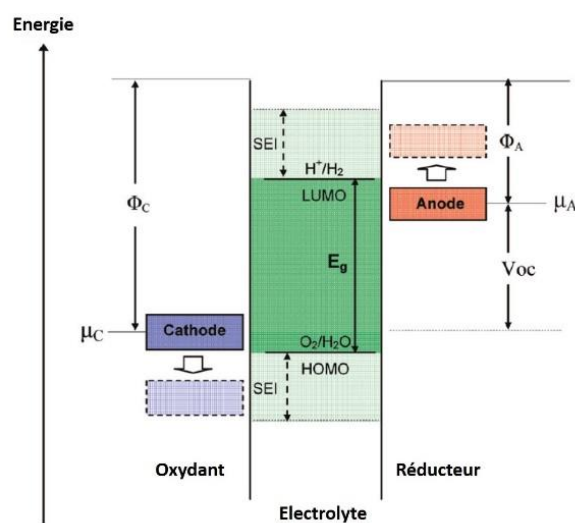


Figure I - 1 : Schéma de principe d'un accumulateur électrochimique à base d'électrolyte aqueux, d'après Goodenough¹⁶

La Figure I - 1 représente un diagramme en énergie pour un accumulateur à électrolyte aqueux. L'anode et la cathode possèdent un potentiel chimique noté respectivement μ_A et μ_C . Le potentiel électrochimique d'équilibre de l'accumulateur est exprimé comme :

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_C$$

V_{oc} (ou OCV) est le potentiel à circuit ouvert de l'accumulateur et e est la charge de l'électron. Les électrolytes ne sont pas stables sur toute la gamme de potentiel des électrodes. Ils sont caractérisés par une HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et une LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*) dont la différence en énergie est définie comme la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Si le potentiel d'une électrode est hors de cette fenêtre de stabilité, l'électrolyte se dégrade. Une couche de passivation, formée des produits de décomposition de l'électrolyte se dépose alors sur le matériau d'électrode : elle est désignée par son acronyme anglais de SEI (*Solid Electrolyte Interphase*)¹⁷.

La densité d'énergie d'un accumulateur électrochimique est définie par QV_{OC} soit le produit entre Q , la capacité réversible des charges transférées entre les électrodes par unité de masse, et V_{OC} . Q est exprimé par l'équation suivante :

$$Q = it = \frac{m}{M} \Delta x \frac{F}{3600}$$

Avec :

- m : la masse d'espèce active ajoutée ($m=1\text{g}$ pour obtenir des mAh.g^{-1})
- M : la masse molaire moléculaire de l'espèce active
- Δx : le nombre de moles d'électrons échangés par mole d'espèce active
- F : la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

La densité d'énergie est un bon indicateur de la performance d'un accumulateur. Cette dernière, ainsi que la densité de puissance, dépendent de nombreux facteurs tels que : le type de matériaux d'électrode, les caractéristiques des électrodes (composition, épaisseur...), la composition de l'électrolyte, ou encore l'architecture de l'accumulateur.

De manière à maximiser la densité d'énergie, les deux principales stratégies consistent à augmenter la capacité spécifique de matériaux actifs et augmenter le potentiel à circuit ouvert de la cellule. Très tôt, l'intérêt s'est porté vers le lithium, le métal le plus électropositif ($-3,04 \text{ V vs. ESH}$), et le plus léger ($0,534 \text{ g.cm}^{-3}$). Le rayon ionique de l'ion Li^+ (76 pm) est également suffisamment petit pour s'insérer dans les structures solides.

La première réalisation d'un accumulateur rechargeable fonctionnant avec du lithium était de type TiS_2/Li . Il est le fruit du travail de l'équipe de Whittingham en 1976¹⁸. Néanmoins, la réduction de l'électrolyte entraînait la formation d'une SEI perméable aux ions lithium, empêchant le dépôt de Li métallique. Ceci favorisait la formation de dendrites lors de la charge, responsables de court-circuit¹⁷. Un nouvel essor des systèmes rechargeables a été permis par le développement de l'anode en graphite par l'équipe de Yazami, sur laquelle la formation de dendrites est fortement réduite par le potentiel de l'électrode de graphite légèrement supérieur.

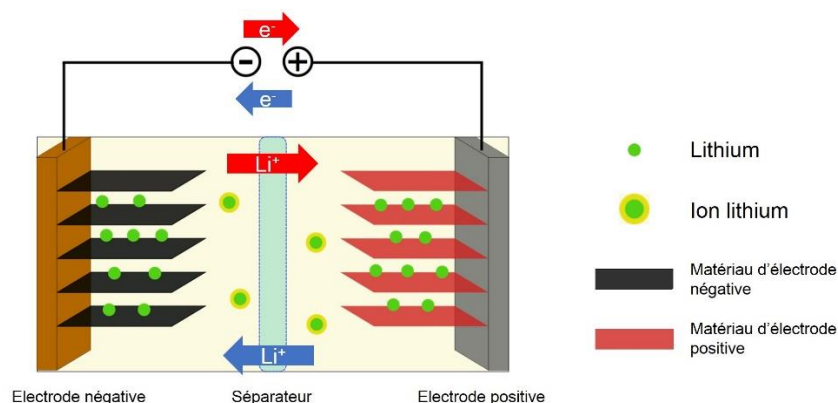


Figure I - 2 : Schéma d'un accumulateur Li-ion en fonctionnement. Les flèches bleues représentent la circulation des porteurs de charge en charge et les flèches rouges en décharge.

Ces deux découvertes ont amené à la démonstration de la première batterie Lithium-ion par Yoshino en 1985¹⁹, et sa commercialisation par Sony à partir de 1991. Ces batteries

fonctionnent par l'intercalation/désintercalation du lithium dans les structures lamellaires du graphite à l'anode, et de LiCoO_2 à la cathode. Un schéma de leur fonctionnement est présenté Figure I - 2. Dans les systèmes Li-ion, le lithium ne se présente donc jamais sous forme métallique, améliorant ainsi la sécurité des systèmes. L'efficacité coulombique, qui représente le rapport entre les charges échangées à la charge et les charges échangées à la décharge, est également très élevée ce qui permet de conserver une densité d'énergie quasiment équivalente durant de nombreux cycles.

B. Les applications des batteries au lithium

Les accumulateurs de technologie lithium-ion présentent donc pour avantage principal une forte densité d'énergie. De nombreux dispositifs nécessitant une quantité importante d'énergie dans un espace restreint ont pu être très rapidement développés grâce à cette technologie. Les batteries au lithium représentent donc aujourd'hui une technologie majeure de stockage électrochimique qui se retrouve dans tous les domaines du stockage d'électricité.

i. Le stockage stationnaire

Le développement inévitable d'énergies propres pour la production d'électricité verra la montée en puissance progressive des énergies solaires et éoliennes en remplacement des énergies fossiles. Néanmoins, le défaut majeur de ces sources d'énergie réside dans leur intermittence. La Figure I - 3 montre la puissance en temps réel fournie par l'énergie éolienne d'une part, les énergies solaires d'autre part, le 15 novembre 2018²⁰. Au-delà de l'alternance jour – nuit pour le soleil, le vent reste localement imprévisible. De tels systèmes doivent être couplés avec des installations de stockage de manière à être capable de restituer les excédents de production lors des pics de consommation.

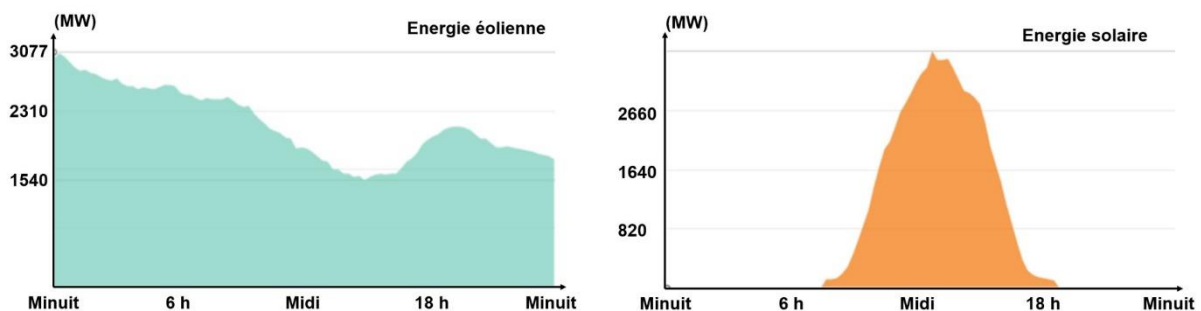


Figure I - 3 : Puissance fournie au réseau électrique français par les énergies éolienne et solaire, le lundi 15 novembre 2018, d'après les données de RTE²⁰

Aujourd'hui, les excédents de production d'électricité sont très majoritairement stockés dans des STEP (Station de Transfert d'Electricité par Pompage). La technologie lithium-ion, par son prix, est très peu utilisée dans les systèmes de stockage stationnaire, pour lesquels l'espace n'est pas restreint. Cependant, le déploiement de systèmes locaux de production d'énergie, tels que des panneaux solaires sur le toit des maisons, espaces à l'environnement contraint, entraîne le besoin en systèmes de stockage denses, ce qui rend pertinent l'utilisation de systèmes Li-ion. La firme Tesla commercialise par exemple Powerwall, une batterie stationnaire qui peut être couplée à une installation photovoltaïque domestique.

ii. Le véhicule électrique

Le remplacement des carburants fossiles pour la mobilité est un enjeu important, dans la mesure où les émissions des véhicules thermiques représentent 22 % des rejets de CO₂ de l'Union européenne²¹. De plus, en 2016, le nombre de décès prématurés lié aux particules fines émises par les moteurs diesel était estimé à 48 000 en France²².

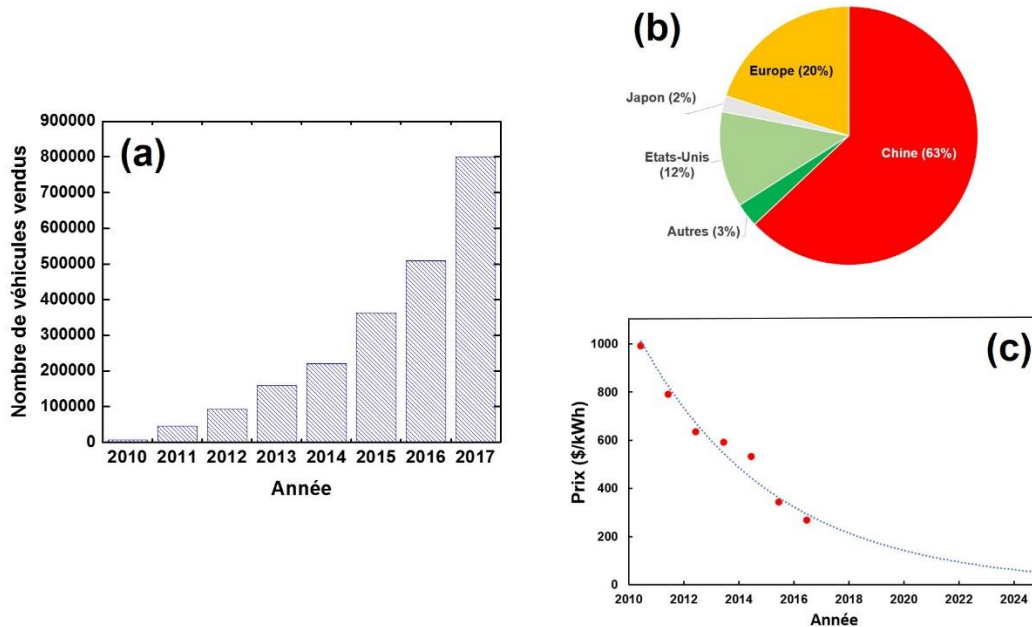


Figure I - 4 : (a) Nombre de véhicules électriques en vente par année dans le monde²³. (b) Répartition des véhicules vendus en 2017 selon les pays. (c) Prix d'un kWh de batterie Li-ion. La courbe de tendance asymptotique est représentée en bleu²⁴

Depuis seulement quelques années, la démocratisation du véhicule électrique est en marche, comme le montrent les chiffres présentés par la Figure I - 4.a. Depuis 2013, les ventes augmentent de manière importante, jusqu'à atteindre une croissance de 55 % entre 2016 et 2017. L'augmentation des ventes est plus marquée en Chine (+ 80 %) qu'en Europe (+ 42 %) ou aux Etats-Unis (+ 12 %)²³. La Figure I - 4.b montre que la Chine (63 %) est le premier acheteur de batteries en 2017, suivi par l'Europe (20 %) et les Etats-Unis (17 %). La progression des ventes est poussée par plusieurs facteurs.

En premier lieu, et comme le montre la Figure I - 4.c, le prix d'un kWh de batterie est en constante diminution et la projection asymptotique montre que cette chute devrait continuer. Ce fait marquant rend la voiture électrique de plus en plus compétitive face aux véhicules conventionnels qui souffrent notamment de la volatilité des prix du carburant. Cette baisse de prix est la conséquence d'une recherche toujours plus importante de nouveaux matériaux, de l'optimisation des composants (électrodes, collecteurs de courant...) et de l'architecture des batteries conduisant à une augmentation de la densité d'énergie. Par exemple, le LiCoO₂ des premières cathodes est remplacé par des cathodes du type NMC (LiNi_xMn_yCo_zO₂, avec $x + y + z = 1$) ou de type NCA (Nickel-Cobalt-Aluminium). De nouveaux systèmes sont également développés comme les batteries de type LMP (Lithium métal Polymère), dans

lesquels la formation de dendrites est supprimée par l'emploi d'un électrolyte polymère. La cathode de ces systèmes LMP est de type LiFePO_4 . La densité d'énergie des systèmes LMP est plus faible que celle des systèmes NMC (150 Wh.kg^{-1} contre 240 Wh.kg^{-1}). De plus, la batterie doit être maintenue à 80°C pour assurer la conduction des ions.

En second lieu, le véhicule électrique bénéficie d'un soutien de plus en plus important de la part des institutions. L'acquisition d'un véhicule électrique est, par exemple, facilitée par des aides gouvernementales à l'achat. Aussi, de plus en plus de pays, situés principalement en Europe, interdisent les véhicules diesels dans les villes les plus polluées²⁵. Ceci pousse également les compagnies de transports urbains à se doter progressivement de véhicules hybrides ou électriques²⁶.

iii. Les dispositifs portables

L'essor de l'électronique portable et la miniaturisation des systèmes de communication a encouragé le développement de dispositifs de stockage toujours plus petits et légers. Aujourd'hui, les téléphones intelligents et les ordinateurs portables font appel à la technologie Li-ion pour la densité d'énergie importante nécessaire. Cependant, la puissance de calcul de ces dispositifs est régulièrement améliorée ce qui entraîne une demande toujours plus importante en énergie électrique. En 2018, les systèmes électroniques portables représentent 20 % des capacités de stockage mondiales (32 GWh)

Tous ces phénomènes poussent la communauté scientifique et les industriels à tenter d'améliorer les capacités de stockage par le remplacement des matériaux d'électrode. Du côté de l'électrode négative, le silicium est un bon candidat pour le remplacement du graphite.

C. Les limites des batteries au lithium

Bien que les technologies Li-ion possèdent de nombreux avantages, elles souffrent de plusieurs limitations. En plus d'un prix élevé, l'utilisation d'électrolytes liquides entraîne des problèmes d'inflammabilité et de sécurité. Un mauvais fonctionnement de la batterie engendre la formation de dendrites de Li puis un court-circuit. L'échauffement qui en résulte peut entraîner l'inflammation de l'électrolyte. Ces électrolytes, à base de solvants carbonates et de sels de fluor, ne sont pas également sans impact sur l'environnement lors de leur fabrication. Les métaux utilisés dans les batteries posent également problème et il n'existe encore que très peu de filières industrielles pour le recyclage des batteries.

En plus du lithium, les systèmes commerciaux actuels sont composés en grande majorité de cathodes de type NMC. Parmi ces quatre éléments, la question de la disponibilité du cobalt et du lithium se pose, d'autant plus que la production du cobalt pour les batteries a augmenté de 14 % en 2014 par exemple. En 2016, environ 40 % de la production mondiale de cobalt et de lithium servait à la fabrication de batteries²⁷. Ces éléments ainsi que le graphite sont sur la liste de la Commission Européenne des éléments dits « en tension » (*Critical raw materials*) qui répertorie les éléments dont la demande et la répartition très localisée sur la planète engendre des risques de tensions géopolitiques²⁸. Par exemple, le lithium est produit principalement en

Amérique du sud, tandis que le plus grand producteur de cobalt est la République démocratique du Congo. Les mines de cobalt y sont principalement situées dans la région du Kivu, en guerre depuis plus de 20 ans²⁹.

En plus de la rareté de ces ressources, l'extraction et le raffinement de ces métaux font souvent appel à des procédés polluants et consommateurs d'énergie tels que la pyrométallurgie. Un rapport de l'ADEME sur le cycle de vie du véhicule électrique montre que la production de CO₂ lors de la fabrication de la batterie est supérieure à la quantité émise pour la fabrication du reste du véhicule³⁰.

Le recyclage des matériaux constituant la batterie est une solution pour éviter l'épuisement des ressources et diminuer l'impact sur l'environnement du cycle de vie de la batterie. Néanmoins, il est difficile d'obtenir un procédé qui soit à la fois neutre d'un point de vue environnemental et rentable. Ces procédés sont également rendus complexes à cause de la pureté qui doit être obtenue pour l'utilisation en batteries. Aujourd'hui le recyclage fait majoritairement appel à des procédés de pyrométallurgie et seuls le cobalt et le nickel sont récupérés. Des procédés plus propres voient cependant progressivement le jour et sont appelés à se développer, poussés par la quantité toujours plus importante de batteries à démanteler³¹.

Aujourd'hui, les véhicules électriques sont uniquement des consommateurs d'électricité. Aussi, le passage d'une flotte de véhicules thermiques à une flotte de véhicules électriques ne semble pas changer le comportement des conducteurs dans la mesure où la voiture est stationnée la majorité du temps au domicile. En modifiant les systèmes de commandes des batteries et de recharge, la batterie du véhicule électrique pourrait être utilisée comme un soutien au réseau pour écrêter la pointe de consommation du soir ou emmagasiner les surplus de production des énergies renouvelables. Dans une étude de 2005, Kempton et Tomic montrent que dans une flotte électrique, 3 % des véhicules pourraient suffire à stabiliser un réseau électrique américain dans lequel la production d'électricité serait réalisée pour moitié par des éoliennes³². Cette complémentarité entre les véhicules et le réseau est appelé *Vehicle to Grid* (V2G)

La seconde vie des batteries de véhicules électriques est également un moyen de prolonger la durabilité des systèmes Li-ion et donc d'amortir un peu plus le coût énergétique de leur fabrication³³. Ce procédé consiste à réutiliser des batteries automobiles, dont la capacité ne serait plus assez importante, comme élément de stockage stationnaire.

Afin d'être pleinement opérationnels, ces deux solutions nécessitent la production et l'utilisation d'une masse critique de batteries et de véhicules électriques.

D. Electrode négative : remplacement du graphite

Le graphite est le matériau d'anode de référence dans les dispositifs commerciaux de batteries au lithium mais sa capacité d'énergie spécifique est faible au regard de la demande en système nécessitant une forte densité d'énergie.

Dans une revue de 2014⁷, Obrovac et Chevrier rappellent à quel point le remplacement du graphite est une tâche ardue puisqu'il possède notamment une capacité spécifique 2,5 fois supérieure à celle de la cathode (LiCoO₂) et il n'est donc pas l'élément limitant. Néanmoins, une anode constituée d'un matériau avec une plus grande capacité spécifique permet d'obtenir une meilleure densité d'énergie globale.

Pour autres avantages, le graphite possède une bonne capacité volumique, un potentiel de travail bas, une tolérance aux courants élevés, une faible capacité irréversible, une efficacité coulombique et une conductivité électronique élevée. Aussi, le graphite est un matériau peu cher et abondant. Il est cependant nécessaire de trouver des alternatives au graphite car lorsque des cathodes de plus grande capacité auront été développées, la capacité du graphite sera limitante. L'intérêt pour un matériau possédant une meilleure capacité spécifique est la possibilité de réduire la masse d'électrodes, ce qui apporte un gain dans la masse totale du pack de batteries.

Dans cette partie, les alternatives au graphite seront discutées. Il existe trois grandes classes de réactions de lithiation :

- les réactions d'intercalation, qui permettent l'intercalation réversible du lithium dans les structures lamellaires
- les réactions de conversion, avec la réduction jusqu'à l'état métallique d'oxydes de métaux de transition
- les réactions d'alliages, formés entre un métal et le lithium.

i. Matériaux d'intercalation

Afin de bénéficier des avantages du carbone graphite en termes de conductivité électronique, l'utilisation de graphène peut s'avérer utile pour faciliter l'insertion du lithium entre les feuillets de largeur fixe et lithier ainsi le matériau en profondeur. La Figure I - 5 montre l'existence de sites d'insertion supplémentaires pour le graphène sans défaut. Néanmoins, il existe peu de solutions bon marché et en grande quantité pour la synthèse d'un graphène sans défaut. La grande surface spécifique de ces systèmes favorise d'autant la formation de la SEI³⁴.

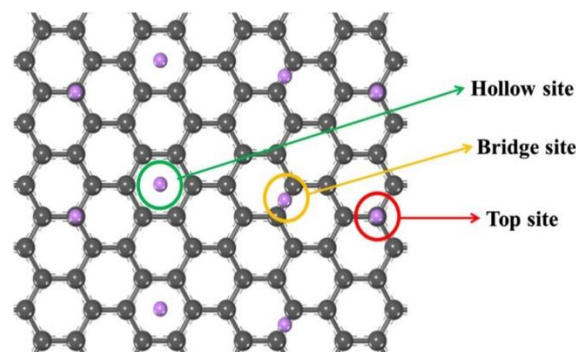


Figure I - 5 : Insertion du lithium dans les feuillets de graphène³⁵

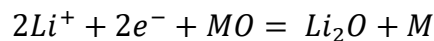
Une autre stratégie consiste à moduler la distance entre les feuillets de graphène. Yoo *et al.* ont intercalé des structures telles que des macromolécules carbonées ou des nanotubes de

carbone. Une capacité réversible de 740 mAh.g^{-1} est obtenue dans le cas où la distance interfeuillet $d = 0,40 \text{ nm}$, ce qui est plus élevé que la distance $d = 0,34 \text{ nm}$ dans le graphite³⁶. Là encore, le coût élevé de ces stratégies basées sur la synthèse chimique, limite le déploiement à plus grande échelle.

Les structures $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), de type spinelle ont également été étudiées car elles apportent un surcroît de stabilité aux systèmes Li-ion^{37, 38}. En effet, ces matériaux ont un potentiel de travail de $1,55 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, auquel la SEI ne se forme pas. Ils offrent également des canaux de conduction suffisamment large pour la circulation du lithium, même à des vitesses de cyclage élevées. Le volume de ces matériaux ne varie pas pendant le cyclage de ces électrodes, ce qui est un avantage pour leur stabilité. Cependant, leur faible capacité spécifique (175 mAh.g^{-1}) et la faible différence de potentiel entraînent une faible densité d'énergie. Ces matériaux trouvent néanmoins leur pertinence pour des applications dans lesquelles la sécurité prime sur la densité de stockage.

ii. Matériaux de conversion

De nombreux métaux sous forme d'oxyde³⁹⁻⁴¹, de sulfures⁴² ou de fluorures⁴³ ont été étudiés pour leur capacité à stocker réversiblement le lithium en se réduisant à l'état métallique. L'équipe de Tarascon fut pionnière en 2000, par la synthèse de nanoparticules de type MO (M = Fe, Ni, Cu ou Co) dont la réaction avec le lithium est la suivante⁴¹ :



La Figure I - 6 présente le mécanisme de lithiation et de délithiation des oxydes métalliques. La capacité spécifique des matériaux de conversion est en général comprise entre 700 et 1300 mAh.g^{-1} et ils disposent d'un potentiel de travail suffisamment bas pour fournir une différence de potentiel élevée. L'inconvénient majeur des matériaux de conversion est la pulvérisation rapide des particules à cause de la variation volumique, les réactions irréversibles au premier cycle, l'hystérésis entre charge et décharge et la grande instabilité de l'interface.

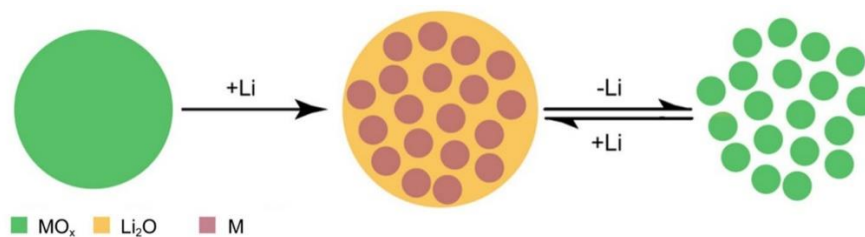
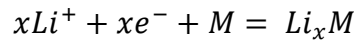


Figure I - 6 : Mécanismes de lithiation et de délithiation basés sur la conversion d'oxydes métalliques

iii. Les alliages

L'étain⁴⁴, le germanium⁴⁵, le silicium^{46, 47} ou l'antimoine⁴⁸ sont des exemples d'éléments qui peuvent former des alliages avec le lithium. Les capacités spécifiques atteintes par ces matériaux varient fortement, de 660 mAh.g^{-1} pour l'étain à 3580 mAh.g^{-1} pour le

silicium, en passant par 1384 mAh.g^{-1} pour le germanium. Les réactions électrochimiques à l'anode sont basées sur la réaction suivante :



La capacité spécifique de ces éléments est d'autant plus grande qu'ils peuvent incorporer plus de lithium et que leur masse molaire est plus faible. L'intérêt du silicium est justifié, par sa grande capacité spécifique, la seconde du tableau périodique derrière le lithium métallique, ainsi que par son abondance naturelle (le deuxième élément de la croûte terrestre) et son absence de toxicité qui le rendent intéressant pour une application industrielle.

2. L'anode de silicium

Les premières études sur l'alliage entre le silicium et le lithium à l'anode de batteries au lithium remontent aux années 1970^{46, 49}. Un nombre important d'études ont lieu dans les années 1990 lorsque la capacité spécifique théorique 10 fois supérieure à celle du graphite promettait des densités d'énergie élevées. Il possède également un potentiel de travail de 0,4 V vs. Li^+/Li qui lui permet d'être intégré dans des systèmes utilisant des cathodes déjà commercialisées.

A. Les alliages Li-Si

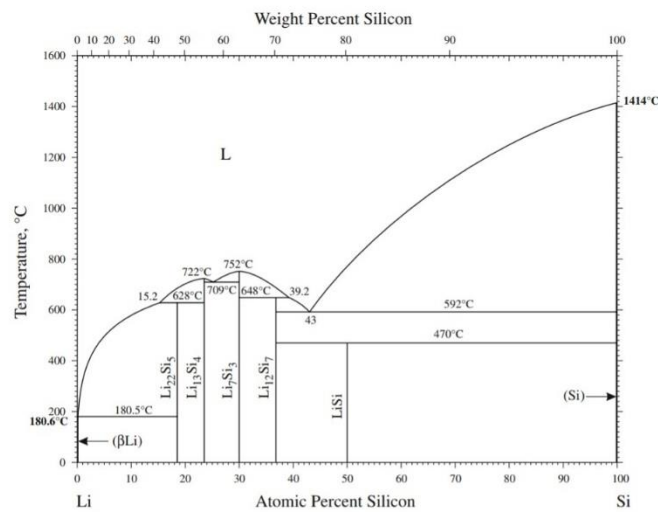


Figure I - 7 : Diagramme de phase du système binaire Li-Si, d'après Okamoto⁵⁰

Le diagramme de phase du système Li-Si présenté par la Figure I - 7 montre que plusieurs compositions d'alliages sont possibles pour ces systèmes : LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Ces alliages correspondent respectivement à 1 ; 1,71 ; 2,33 ; 3,25 et 4,4 atomes de lithium par atome de silicium. A l'exception de LiSi , tous ces alliages peuvent être obtenus électrochimiquement, à 415°C ⁵¹. Néanmoins, Dahn a montré que la composition maximale en silicium dans l'alliage est un alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et que l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ne semble pas pouvoir se former⁵². Ainsi la capacité spécifique théorique du silicium est de 3579 mAh.g^{-1} et non de 4200 mAh.g^{-1} comme l'affirmaient des études plus anciennes.

B. Mécanismes de lithiation du silicium

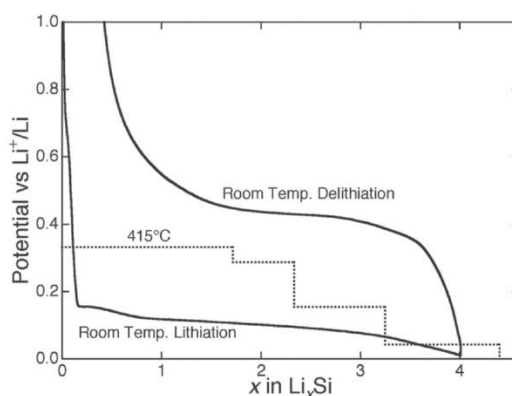
i. Première lithiation/délithiation du silicium

Figure I - 8 : Titrage coulométrique du silicium cristallin à température ambiante (ligne pleine) et à 415 °C (ligne pointillée)⁵³

La courbe de titration coulométrique du silicium cristallin à 415 °C (Figure I - 8) présente 4 plateaux qui correspondent aux 4 alliages Li_xSi_y qui se forment à cette température. A température ambiante, on note l'existence d'un long plateau entre 0,25 V et 60 mV, qui montre l'existence d'une transition de phase. Ce plateau n'est pas régulier en raison des contraintes mécaniques de la lithiation. Il a été mis en évidence par DRX que ce plateau correspond à l'existence d'un mécanisme biphasique⁵² entre le silicium cristallin et une phase amorphe $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$. Cette valeur de x varie entre 2,2 et 3,5 selon les études^{52, 54-56}. La lithiation à plus bas potentiel (en dessous de 60 mV) aboutit à la structure cristalline $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ ⁵². Dans le cas de nanoparticules de silicium, la formation de cette phase n'est pas consensuelle car elle n'est pas observée par tous les auteurs⁷. On remarquera l'hystérèse de 0,2 V entre les potentiels de lithiation et de délithiation. Elle est attribuée à la différence d'énergie d'activation nécessaire pour à la lithiation et à la délithiation des alliages Li-Si^{57, 58}.

L'émergence de techniques d'imagerie à haute résolution a permis l'observation des mécanismes de lithiation du silicium cristallin ou amorphe⁵⁹⁻⁶¹ (Voir Figure I - 9).

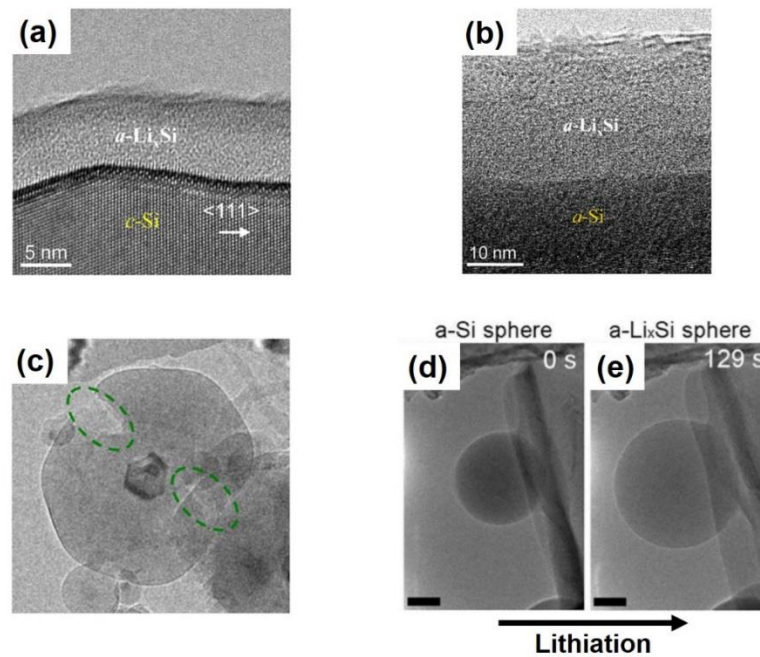


Figure I - 9 : Images MET HR du front de lithiation dans le cas de silicium cristallin (a) et amorphe (b)⁶⁰. (c) lithiation anisotrope du silicium cristallin⁶¹ et (d), (e) isotrope dans le cas du silicium amorphe⁵⁹

La Figure I - 9.a montre la présence d'une fine interface entre l'alliage amorphe et le silicium cristallin. Cette interface est liée à la nécessité d'obtenir une concentration en lithium suffisamment forte pour affaiblir le réseau cristallin. Cette interface est présente dans une moindre mesure dans le cas du silicium amorphe (Figure I - 9.b).

La lithiation du silicium cristallin est anisotrope tandis que la lithiation du silicium amorphe est isotrope. Cette différence peut être observée sur les Figure I - 9.c à e. Dans le cas du silicium cristallin, la différence de conductivité entre chaque face entraîne des cinétiques différentes dans la lithiation, menant à des alliages dans lesquels des fractures peuvent survenir (cercles verts de la Figure I - 9.c). La lithiation amorphe est isotrope, comme le montrent les Figure I - 9.d et e puisqu'une sphère est obtenue à la fin de la lithiation.

Ce système n'est cependant pas représentatif du fonctionnement d'une batterie puisqu'il est impossible d'observer un système complet anode/électrolyte/cathode dans un microscope électronique sous vide pour des raisons d'évaporation de l'électrolyte. Ainsi, la stratégie de lithiation doit être différente et utilise la mise en contact direct entre un morceau de lithium passivé par une couche de Li_2O , stable sous le vide du microscope, et un film mince de silicium. Des potentiels très importants doivent être appliqués, entraînant possiblement une dynamique et une nature différentes des mécanismes de lithiation. D'ailleurs, l'analyse *ex situ* par AES, en plusieurs endroits d'une même particule de silicium, montre des taux de lithium différents en surface, ce qui laisse supposer une lithiation inhomogène dans des systèmes plus proches de l'application⁶².

Dans le cas du silicium amorphe, le plateau est difficilement observable ce qui a conduit la communauté à penser que le mécanisme n'était pas biphasique. Néanmoins, des études par

microscopie ont montré l'existence d'un tel mécanisme entre deux phases a-Li et a-Li_{2,5}Si^{60, 63}. Une fois la formation de cette phase achevée, le système est en équilibre avec une phase a-Li_{3,75}Si qui peut mener à une phase c-Li₁₅Si₄ à bas potentiel.

La première délithiation a été décrite par Zamfir *et al.*⁶⁴. Elle se traduit, sur la courbe de titrage coulométrique, soit par un unique plateau à 0,45 V soit par deux pseudo-plateaux entre 0,3 V et 0,45 V, selon que la phase obtenue en fin de lithiation soit c-Li₁₅Si₄ ou a-Li_{3,75}Si. Dans le premier cas, le plateau correspond à un équilibre entre c-Li₁₅Si₄ et une phase a-Li₂Si. Le lithium est ensuite totalement extrait de manière à obtenir a-Si. Dans le cas de a-Li_{3,75}Si, les deux plateaux correspondent à deux alliages intermédiaires : a-Li₂Si et a-Li_tSi (avec t compris entre 0 et 2), avant extraction complète du lithium.

ii. Lithiations et délithiations suivantes

Obrovac et Krause décrivent la seconde lithiation comme un mécanisme de type solution solide avec deux pseudo-plateaux à 0,3 V et 0,1 V. Ensuite, il apparaît que la délithiation est corrélée à la fin de la lithiation, notamment si la phase c-Li₁₅Si₄ est formée ou non. Selon les auteurs, si elle se forme, alors la délithiation se fera selon le mécanisme traduit par un plateau à 0,45 V. Sinon, la phase amorphe lithiée se délithie progressivement selon le mécanisme de type solution-solide caractérisé par deux pseudo-plateaux à 0,3 V et 0,5 V.

C. Mécanismes de dégradation du silicium

L'inconvénient majeur de l'utilisation d'anodes de silicium est la variation volumique de 280 % lors des lithiations et délithiations successives⁷. Cette variation volumique a deux conséquences qui sont développées dans cette partie. La première est l'instabilité de l'interface entre le silicium et l'électrolyte. De plus, les contraintes mécaniques répétées amènent au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge à la pulvérisation de la matière active. Dans cette partie, les phénomènes rédhibitoires à un large déploiement de ces dispositifs sont discutés.

i. Instabilité de la SEI

Le potentiel de travail du silicium, très proche de celui du lithium, n'évite pas la formation d'une couche de passivation à sa surface en raison de l'instabilité des électrolytes à bas potentiel. L'existence d'une couche de passivation sur les électrodes dans un électrolyte non aqueux a été mise en évidence dès les années 1970, sur les matériaux alcalins⁶⁵. Une des premières études approfondies de cette couche de passivation est due au travail de Peled en 1979 qui montre qu'elle possède les caractéristiques d'un électrolyte solide puisqu'elle est conductrice ionique et isolante électronique. Elle est baptisée Solid-Electrolyte interphase (SEI)¹⁷. Les optimisations successives de la composition des électrolytes a mené à l'utilisation quasi exclusive d'une solution d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) dans un mélange de carbonates d'alkyle tels que l'éthylcarbonate (EC) et le diéthylcarbonate (DEC), avec de nombreuses variantes à ces solvants.

Ces solvants éthers ne sont pas stables dès lors que le potentiel de la cellule décroît sous 0,8V, ce qui amène à la croissance d'une SEI composée de semi-carbonates de lithium,

d'éthylène et de différents polycarbonates, comme le montre la Figure I - 10, extraite du travail de Stevenson⁶⁶.

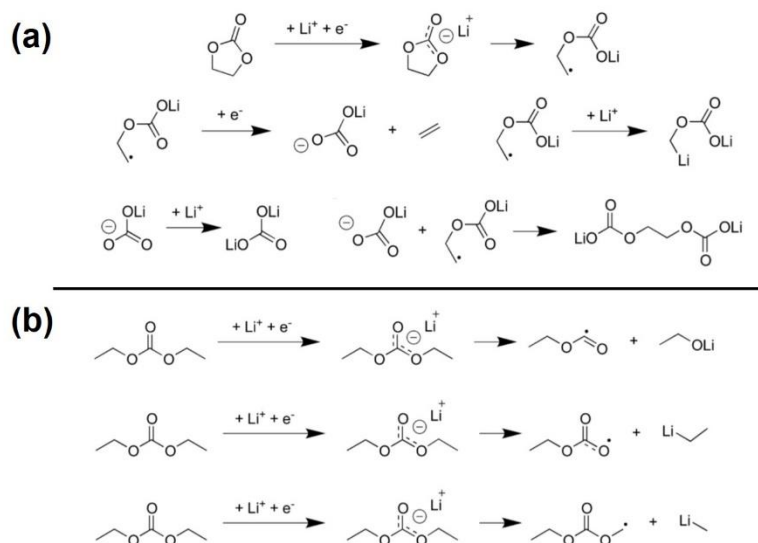
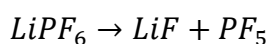


Figure I - 10 : Produits de dégradation de EC (a) et DEC (b), d'après Stevenson⁶⁶

La décomposition de LiPF_6 amène la formation de LiF , un composé peu soluble, selon les réactions suivantes⁶⁷ :



Ce mélange de composés organiques et inorganiques rend la couche de passivation peu homogène et perméable à l'électrolyte, ce qui ne limite pas la dégradation de l'électrolyte. La fragilité de la SEI mène à sa fissuration lors de la contraction volumique en délithiation. Ce phénomène expose en permanence des surfaces fraîches de silicium sur lesquels de la SEI peut donc se former de manière continue. La formation permanente de SEI consomme donc du lithium, diminuant peu à peu la capacité de la batterie.

ii. Pulvérisation du silicium

L'expansion volumique et les transformations de phase décrites dans la partie précédente entraînent des contraintes mécaniques importantes dans le silicium, notamment lorsqu'il se trouve sous la forme de microparticules. Dans ce cas, des fractures primaires se forment, et mènent à la pulvérisation du matériau⁶⁸, comme montré par la Figure I - 11.

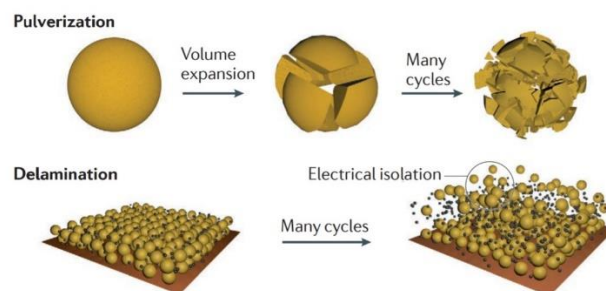


Figure I - 11 : Pulvérisation et délamination de la matière active au cours du cyclage⁸

Sous l'effet répété de ces fractures, de larges portions de matériaux peuvent se retrouver isolées du reste de l'anode (délamination), ce qui en diminue fortement la capacité. Une grande quantité de SEI est alors formée sur les surfaces nues de silicium, s'accumulant dans les porosités de l'électrode.

D. Optimisation du silicium et de l'électrolyte

Plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre pour augmenter la stabilité des systèmes contenant du silicium à l'anode. L'utilisation de silicium nanométrique permet de réduire les contraintes mécaniques. L'ajout d'additifs dans l'électrolyte permet de modifier la composition chimique et la morphologie de la SEI. Les performances peuvent aussi être améliorées par le dépôt d'une coquille de carbone en surface, ou par la synthèse d'alliages silicium-germanium.

i. Nanostructuration du silicium

Une des moyens envisagés pour augmenter la cyclabilité des anodes de silicium consiste à réduire la taille des particules pour diminuer les contraintes mécaniques et les fractures primaires induites par les variations volumiques répétées de la matière active, grâce à la réduction du rapport surface/volume⁶⁹. Les simulations théoriques menées par Wolfenstine montrent cependant que la taille du silicium nécessaire à la suppression totale des fractures du silicium est inférieure à la taille de la maille cristalline⁷⁰. Il a été montré de manière empirique que la nanostructuration du silicium apporte un gain en capacité, en efficacité coulombique et en tolérance aux régimes de cyclage élevé pour de telles anodes^{9, 10, 71}. Cui *et al.* ont montré sur des nanofils de silicium que la perte de capacité irréversible est due à la formation de SEI et non à une pulvérisation du matériau au premier cycle⁷². Liu *et al.* ont déterminé que la taille critique au-dessus de laquelle les fractures sont atténuées est de 150 nm⁷³.

En s'appuyant sur l'essor des techniques de synthèse des nanomatériaux, beaucoup d'équipes ont étudié le silicium nanométrique sous toutes ses dimensions possibles, à savoir du 3D au 0D.

On qualifie les structures poreuses de **silicium de dimension 3D**. Elles sont souvent obtenues par réduction magnésiothermique d'une matrice de SiO₂. La réduction entraîne la formation de canaux et de pores nanométriques qui permettent un transport ionique efficace au sein de l'électrode. Des régimes rapides sont ainsi accessibles, grâce à la grande mouillabilité

des anodes. Kim *et al.* montrent que de telles structures présentent des capacités de l'ordre de 2400 mAh.g⁻¹ au bout de 100 cycles⁷⁴.

Le **silicium de dimension 2D** existe sous la forme de films minces (FMSi). Ces FMSi présentent l'avantage d'être obtenus facilement par pulvérisation magnétron, un procédé industrialisable⁷⁵. A l'instar des NTSi, les films ne nécessitent pas l'ajout d'un liant et d'un conducteur électronique. La synthèse permet généralement d'obtenir des films amorphes⁷⁶. Aurbach *et al.* ont obtenu une capacité de 3000 mAh.g⁻¹ pendant 30 cycles⁷⁷. Le principal inconvénient réside dans la faible surface développée de ces échantillons. Ils sont néanmoins pertinents pour une utilisation en microbatteries grâce à leur tolérance aux vitesses de cyclage élevées.

Les nanotubes et nanofils de silicium sont dits de **dimension 1D**, car leur dimension longitudinale n'est pas nanométrique. Plusieurs équipes ont synthétisé des nanotubes de silicium (NTSi)^{78, 79} et des nanofils (NFSi)^{80, 81}. Les nanotubes de silicium possèdent l'avantage de croître sur le collecteur de courant ce qui permet de ne pas utiliser de liant ou d'ajouter un conducteur électronique. Cependant, la faible densité des tapis empêche l'obtention de densités d'énergie importantes. Les nanofils résolvent une partie de ce problème puisqu'une grande densité d'énergie peut être obtenue. Néanmoins, la synthèse des nanofils par la technique dite VLS (Vapeur-Liquide-Solide)⁶⁴, ne permet pas une synthèse en continu des nanofils.

Le **silicium de dimension 0D** est assimilable à une sphère de dimension nanométrique. En général, deux entités sont considérées selon la taille de la sphère, les « quantum dot » (diamètre inférieure à 10 nm) et les nanoparticules (diamètre inférieur à 10 nm). Les « quantum dot » désignent des objets nanométriques tels que les propriétés quantiques, comme la photoluminescence, sont observées.

En plus des propriétés remarquables du nanocristal de silicium pour son confinement quantique, la résistance mécanique du silicium à cette échelle est particulière. Kim *et al.* ont montré que la longueur caractéristique des fractures responsables de la pulvérisation du matériau est plus grande que le diamètre des quantum dot (QDs). Dans ce travail, les auteurs obtiennent, au bout de 30 cycles, des capacités de respectivement 3000 mAh.g⁻¹ et 2000 mAh.g⁻¹ pour des particules de 5 et 10 nm de diamètre.

L'inconvénient de la synthèse des QDs réside dans leur complexité. Dans le travail de Kim, ils sont obtenus par réduction de SiCl₄ en présence de sodium métallique. Les nanoparticules de diamètre supérieur à 10 nm conservent les propriétés de résistance aux variations volumiques, pour peu que le diamètre soit inférieur à 150 nm⁷³. Ensuite, leur synthèse est facilitée par le grand nombre de techniques disponibles. De nombreux exemples dans la littérature sont décrits, que ce soit en voie liquide par la réduction magnésiothermique^{82, 83} et en phase gaz (CVD⁸⁴, plasma^{85, 86}, micro-onde^{87, 88}). La pyrolyse de silane assistée par laser est également une technique de synthèse de silicium en phase gaz et constitue le cœur de ce travail de thèse, c'est pour cela qu'elle sera décrite plus loin dans ce chapitre.

Même si l'utilisation du silicium pour les anodes est très décrite dans la littérature, il est difficile de déterminer une taille optimale pour les applications en batteries Li-ion. Les comparaisons en taille se basent en général sur une gamme restreinte de tailles de particules. Kim *et al.* considèrent en effet qu'une taille de 10 nm est optimale en prenant en compte des échantillons de 5 à 20 nm⁸⁹, tandis qu'en comparant deux lots d'échantillons de 30-50 nm et 70-130 nm, Schott *et al.* concluent que les particules de 30-50 nm fournissent une meilleure capacité, comme le montre la Figure I - 12⁹⁰.

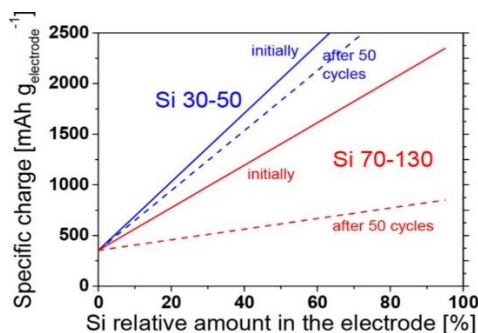


Figure I - 12 : Comparaison des capacités spécifiques de charges pour des particules de 30 à 50 nm d'une part, de 70 à 130 nm d'autre part, en fonction du taux de silicium dans l'électrode⁹⁰

ii. Modification de l'électrolyte

Les inconvénients liés à la formation de la SEI et à son instabilité ont été largement étudiés dans le cas du graphite⁹¹. Différentes stratégies de modification de l'électrolyte avaient été élaborées et les chercheurs ont en premier lieu transposés les résultats obtenus avec le graphite, au cas des anodes de silicium.

En plus de la composition classique de l'électrolyte décrite plus haut, des additifs sont régulièrement ajoutés dans la composition de l'électrolyte afin de réduire l'instabilité de la SEI. Ils agissent sur la composition et la morphologie de la SEI par leur potentiel de réduction plus haut que ceux de EC et DEC par exemple.

Le carbonate de Vinylidène (VC), qui a déjà montré son efficacité sur des anodes de graphite, semble être un bon palliatif à la dégradation de la SEI, comme le montre la Figure I - 13, puisque l'ajout de 1 % de VC permet une meilleure rétention de capacité et une meilleure efficacité coulombique. Des analyses XPS réalisées par les auteurs montrent une réduction de la quantité de LiF. Dalavi *et al.* attribuent l'effet positif du VC à la formation d'une SEI de nature plus polymérique, plus homogène, et donc plus à même de subir les variations volumiques du silicium⁹². Ces polymères sont obtenus par l'ouverture du cycle et sa réduction en différents radicaux polycarbonates.

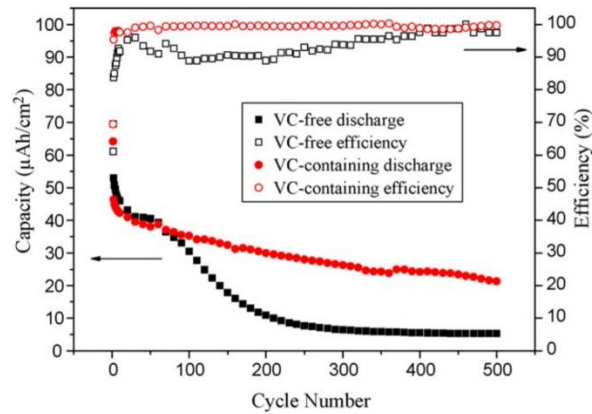


Figure I - 13 : Effet de l'ajout de VC sur la cyclabilité de films de silicium⁹³

L'ajout de carbonate de fluoroéthylène (FEC) comme additif est également un atout pour la stabilisation de la SEI du silicium⁹⁴. La revue de Xu de 2014 met en avant la controverse agitant la recherche quant au rôle de FEC⁹⁵. Il semble néanmoins consensuel que la SEI obtenue par des électrolytes contenant du FEC est constituée d'une couche de LiF en surface, qui se forme à plus haut potentiel, grâce au départ de fluor de la molécule. La couche ainsi formée est uniforme et homogène. Le LiF étant conducteur ionique, il protège la surface de silicium des attaques de l'électrolyte.

Balbuena propose différents mécanismes de dégradations grâce à des simulations numériques. Selon lui, les produits de dégradations obtenus avec VC et FEC sont chimiquement très similaires puisqu'ils proviennent tous deux de la dégradation du VC. Il paraît intéressant de mentionner le travail de Vogl, qui montre que la composition de la SEI au premier cycle varie en fonction de l'ajout de VC ou de FEC, mais que celle-ci tend à s'uniformiser au cours des cycles suivants⁹⁶.

Dans notre travail, un seul électrolyte a été utilisé, contenant des additifs à 2 m% de FEC et 10 m% de VC dans un mélange équimolaire de EC et DEC dans lequel sont dissouts LiPF₆ à 1M

iii. Recouvrement par une coquille de carbone

Le dépôt d'une couche de carbone est une stratégie permettant l'amélioration des performances en cyclage⁹⁷. De nombreuses équipes de recherche ont développé des recouvrements de carbone en s'inspirant des bonnes performances électrochimiques du graphite. La couche de carbone permet également le maintien de la percolation électronique et une meilleure conductivité électronique, tout en étant perméable aux ions lithium. Cette technique de stabilisation des anodes est au cœur de ce travail et sera présentée plus loin dans ce chapitre.

iv. Les alliages silicium-germanium

Les alliages de silicium et de germanium sont développés depuis plusieurs décennies pour la thermoélectricité⁹⁸⁻¹⁰⁰ et l'industrie des semi-conducteurs¹⁰¹⁻¹⁰³. Des travaux de plus en plus nombreux font état de son utilisation dans les batteries au lithium.

Utilisation du germanium pour les anodes de batteries au lithium

Le germanium est un matériau du groupe IV qui possède une grande capacité spécifique qui le rend d'intérêt pour les batteries au lithium. La première utilisation du germanium dans les batteries au lithium est du fait de Yoon *et al.*, en 2008⁴⁵. Il possède plusieurs avantages comparativement au silicium. En effet, la mobilité ionique du lithium y est 400 fois supérieure¹⁰⁴ (à température élevée) tandis que la conductivité électronique est supérieure de quatre ordres de grandeur¹⁰⁵ grâce à une largeur de bande interdite réduite dans le cas du germanium (~0,6 eV), par rapport au silicium (1,12 eV). Sa capacité spécifique théorique (1364 mAh.g⁻¹) reste supérieure à celle de graphite bien qu'inférieure à celle du silicium.

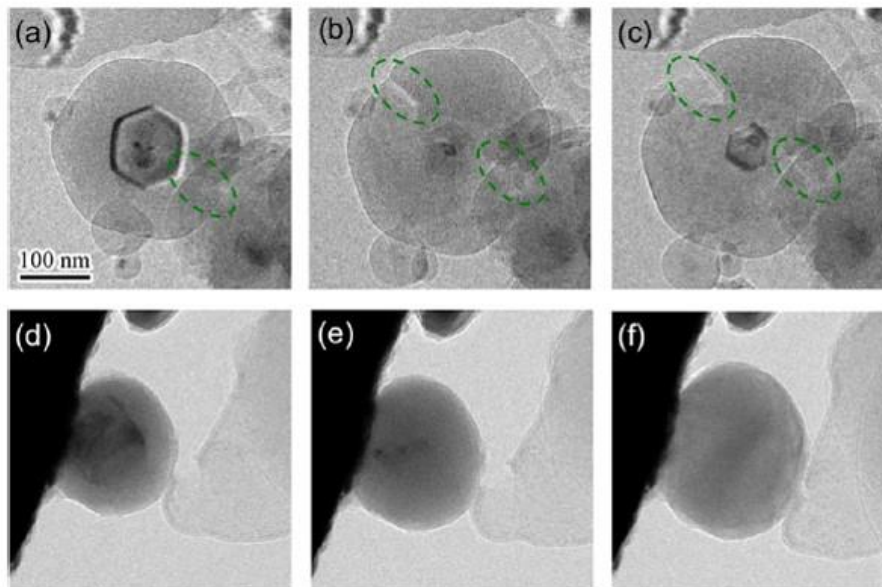


Figure I - 14 : Expansion du silicium (en haut) et du germanium (en bas) lors du cyclage galvanostatique⁶¹. Les images sont toutes à la même échelle. Les cercles vert sur les images (a) à (c) montrent les fractures liées à la lithiation anisotrope du silicium.

La Figure I - 14 montre la lithiation de nanoparticules de silicium et de germanium. On remarque deux comportements en fonction de l'élément. Dans le cas du silicium, la lithiation est anisotrope tandis que la lithiation du germanium est isotrope. Liang *et al.* attribuent cette différence de comportement à la meilleure mobilité du lithium dans le germanium, qui s'insère dans la structure quelle que soit la face cristalline⁶¹. Dans le cas du silicium, cette lithiation n'est favorisée que pour certaines faces, ce qui entraîne des vitesses de lithiation différentes et l'anisotropie de lithiation, et la fragilité de la structure. L'isotropie du germanium permet de stabiliser la lithiation de structures composées de tels éléments.

A l'instar des travaux sur les anodes de silicium, plusieurs équipes ont développé des nanostructures de germanium afin d'améliorer la stabilité des anodes, qu'il s'agisse de nanofilms, de nanofils, ou de nanoparticules. En 2012, Chokla *et al.* ont synthétisé des nanofilms de Ge par voie liquide¹⁰⁶. La grande stabilité de ces systèmes est montrée puisque la rétention de capacité est supérieure à celle du germanium massif dans ce cas. Cette même équipe a également travaillé sur l'intégration en batteries de nanoparticules commerciales, certaines après un recouvrement de carbone. Ils ont montré une bonne stabilité sur près de 2500 cycles, à des régimes aussi importants que 10C. Ces résultats sont montrés par la Figure I - 15.

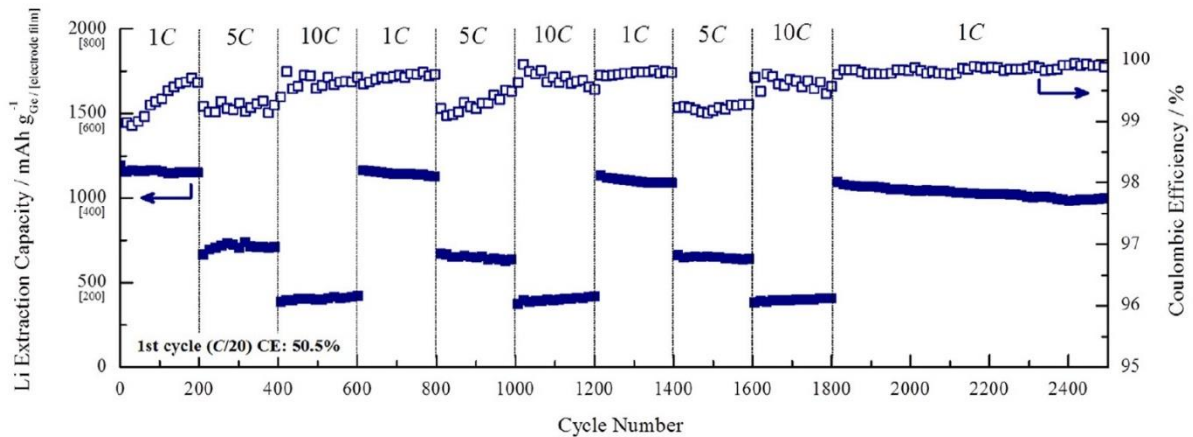


Figure I - 15 : Performances électrochimiques à différentes vitesses de cyclage de nanofils de germanium enrobés de carbone¹⁰⁶.

Les nanostructures SiGe

De manière à augmenter la capacité du germanium, l'équipe de Mullins a étudié l'alliage avec le silicium sous forme de nanofilms¹³. Des films de différentes compositions ont été testés et leur stabilité était meilleure que celle du silicium tandis que leur capacité était meilleure que celle du germanium.

La synthèse de nanofils d'alliages SiGe a été réalisée par voie chimique par Stokes *et al.*¹⁰⁷. L'utilisation de nanofils permet de s'affranchir de l'utilisation de liant ou de conducteurs électroniques. Néanmoins, leur densité d'énergie est trop faible pour envisager une application autre que celle des microbatteries.

En se référant à ces bons résultats électrochimiques, Kim *et al.* ont conçu des structures cœur-coquille avec un cœur de SiGe et une coquille de silicium obtenues à partir de nanofils de SiGe¹⁰⁸.

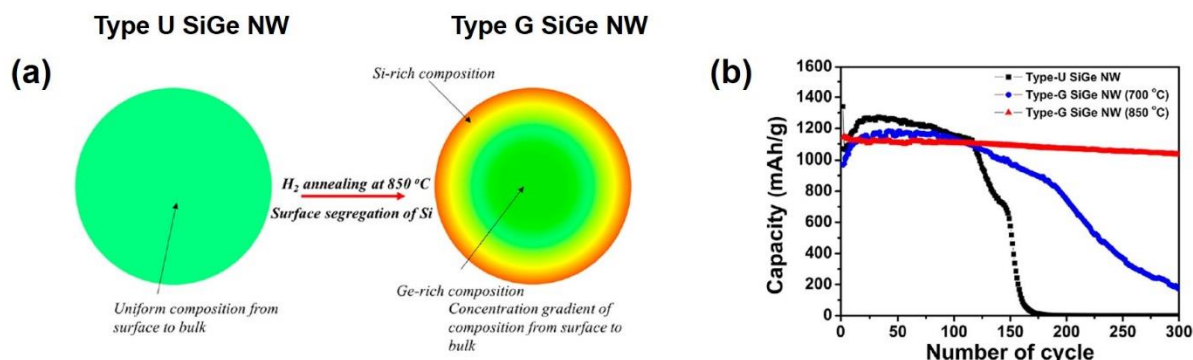


Figure I - 16 : (a) ségrégation de l'alliage SiGe par recuit sous hydrogène, (b) performances électrochimiques des nanofils non recuits et recuits à 750°C et 850°C

Ces nanofils SiGe sont recuits sous H₂, ce qui engendre la ségrégation de l'alliage, la formation d'une coquille de Si et l'apparition d'une phase plus riche en Ge au cœur de la structure, comme le montre la Figure I - 16. La coquille a permis d'améliorer grandement la rétention de capacité. En effet, dans le cas du fil, 90 % de la capacité est retenue après 300 cycles pour un recuit à 850°C quand la capacité du nanofil de composition uniforme chute après 115 cycles.

Duveau *et al.* ont démontré la synergie des propriétés entre le silicium et le germanium¹⁵ sur des particules de taille micrométrique. Dans ce travail, la synthèse de structures SiGe montre que ces alliages possèdent une meilleure capacité que le germanium, tandis que la stabilité surpasse celle du silicium (Figure I - 17.a). Les alliages sont synthétisés par broyage planétaire. Le meilleur compromis est obtenu pour des alliages équimolaires en silicium et germanium (Figure I - 17.b). Néanmoins, les capacités chutent rapidement, du fait de l'utilisation de microparticules. De plus, le broyage planétaire n'est pas un procédé continu, facteur limitant pour un développement éventuel à plus grande échelle.

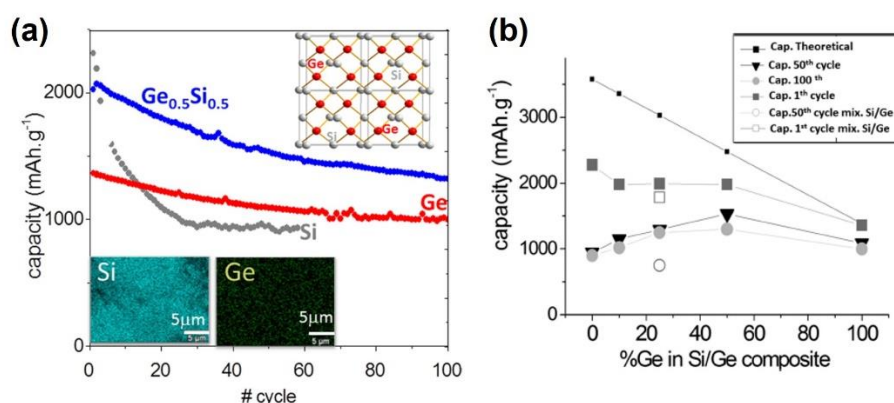


Figure I - 17 : (a) Comparaison de la capacité spécifique de Si, Ge et Si_{0.5}Ge_{0.5} (b) La comparaison de la capacité théorique de l'alliage et des capacités spécifiques obtenues à différents cycles pour différents alliages montre que la composition optimale est Si_{0.5}Ge_{0.5}¹⁵.

La synthèse d'alliages SiGe sous la forme de nanoparticules a été réalisée par pyrolyse laser par Ge *et al.*¹⁴ (Figure I - 18). Ils montrent que des nanoparticules de composition $\text{Si}_{54}\text{Ge}_{46}$ présentent le meilleur compromis entre la capacité et la cyclabilité.

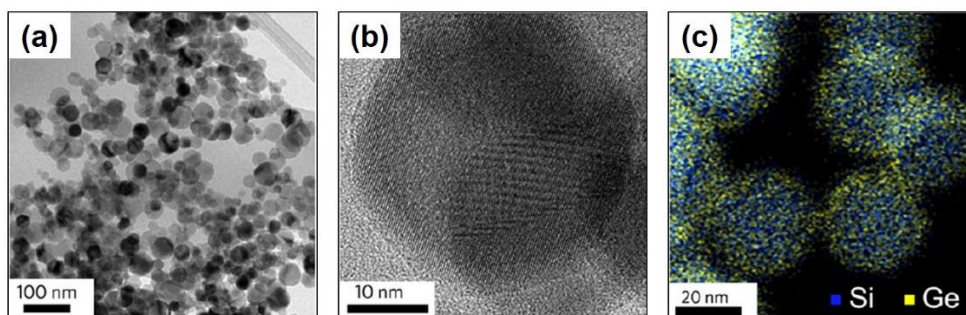


Figure I - 18 : (a) Images MET des nanoparticules obtenues par Ge *et al* (b) agrandissement au MET-HR sur une nanoparticule montrant la structure cristalline (c) composition chimique locale par EDX, qui ne montre pas d'hétérogénéités locales.

Au niveau local, les compositions atomiques ne sont pas homogènes. De manière plus fondamentale, ils démontrent que leurs matériaux subissent une homogénéisation de la composition au cours des différents cycles, aidée par l'extraction du lithium de la structure au cours de la décharge. Plus fondamentalement, Loaiza *et al.* ont montré récemment que la synergie entre le silicium et le germanium est due à la lithiation simultanée de ces deux éléments dans les alliages¹⁰⁹.

E. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, il a été montré comment la nanostructuration du silicium permettait la réduction des contraintes mécaniques liées au mécanisme biphasique et améliorait la rétention de capacité du silicium. Les modifications de l'électrolyte induisent également des changements dans la composition de la SEI en la rendant plus homogène. Le dépôt d'une couche de carbone permet une stabilisation de la capacité par l'amélioration de la conductivité et le maintien de la percolation électronique. Les alliages SiGe présentent des rétentions de capacité très intéressantes pour l'intégration en batteries.

Dans la suite du chapitre, nous ne considérerons plus que le cas de nanoparticules de silicium recouvertes ou non de carbone. Tandis que la partie suivante est consacrée à l'évolution de l'interface anode/électrolyte, la partie 4 sera consacrée aux méthodes de synthèse de nanoparticules silicium-carbone.

3. Evolution et stabilité de l'interface anode/électrolyte

Dans ce chapitre nous nous focaliserons sur quelques articles qui tentent de modéliser la formation et le comportement de la SEI au cours du nombre de cycles, et au cours d'un même cycle électrochimique. Au cours de la thèse, deux techniques ont principalement été utilisées pour cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la spectrométrie par photoélectrons X (XPS). Nous présentons la SEI sur les surfaces carbonées puisque la SEI du silicium en présente les mêmes caractéristiques générales.

Quelle que soit la surface de l'électrode considérée, une « bonne » SEI doit respecter plusieurs caractéristiques :

- (1) Un nombre de transfert électronique $t = 0$, sinon les électrons atteignent la surface de l'électrode par effet tunnel et la SEI se forme en continu par réduction de solvant
- (2) Une bonne conductivité ionique de manière que le lithium puisse atteindre la matière active depuis l'électrolyte
- (3) Une morphologie et une composition chimique uniforme pour une distribution du courant uniforme
- (4) Une bonne adhésion à la surface de l'électrode
- (5) Une bonne résistance mécanique et une souplesse importante de manière à accommoder les variations volumiques
- (6) Etre insoluble dans les électrolytes de manière à éviter sa constante dissolution et la perte de lithium

A. Interface graphite/électrolyte

Les premiers travaux sur la composition, l'évolution de la SEI et sa modélisation remontent aux études sur les électrodes de lithium métallique¹⁷. Il est admis que la composition chimique générale varie peu entre les électrodes de lithium et de graphite, en raison des potentiels de travail très proches⁶⁷. Ainsi les mêmes modèles peuvent être appliqués aux deux types d'électrodes, même si un potentiel doit être appliqué, comme force motrice de la formation de SEI, dans le cas des surfaces carbonées. La SEI joue un rôle protecteur sur ces surfaces puisqu'elle permet de protéger le matériau de la co-intercalation de solvant qui favorise notamment l'exfoliation du graphite.

i. Modèle de la SEI sur le graphite

La structure la plus communément admise pour la SEI est celle d'une couche inorganique dense à proximité de la surface du matériau et d'une couche organique poreuse, située au contact de l'électrolyte^{110, 111}. La Figure I - 19 montre deux représentations de ce modèle dans lequel la couche inorganique est constituée de Li_2O , de LiF et de Li_2CO_3 , tandis que la couche organique est composée de polyoléphines, et de semi carbonates de lithium (ROCOOLi). Des cristaux de LiF sont également présents dans la couche de SEI. Ce modèle structural a été affiné par Aurbach *et al.* à l'aide de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)¹¹². Les auteurs montrent que les données de SIE peuvent être modélisées par cinq circuits RC représentant, l'interface Electrode/SEI et SEI/Electrolyte, l'interface entre les deux couches, et deux circuits RC représentent les propriétés de chacun du volume des couches.

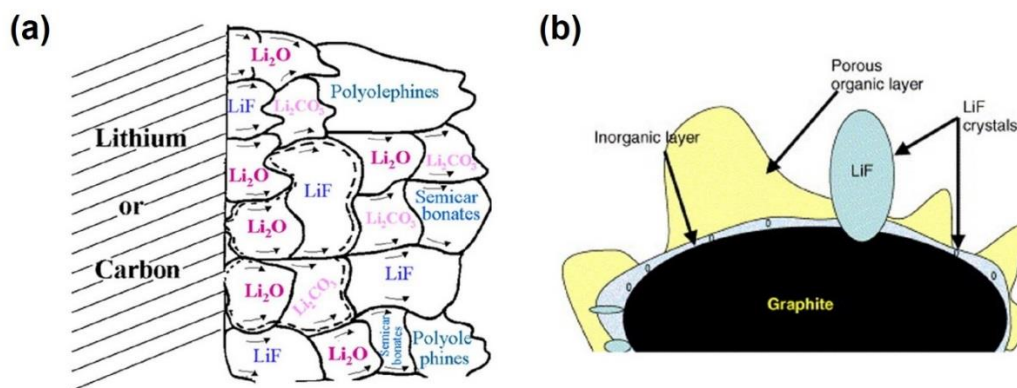


Figure I - 19 : Représentations de la SEI selon Edström¹¹⁰ (a) et Peled¹¹¹ (b)

ii. Composition chimique de la SEI

La composition de la SEI dépend du potentiel auquel est polarisé l'électrode de carbone. D'ailleurs il est à noter que le potentiel auquel débute la formation de la SEI a été assez débattu dans la littérature et que des valeurs allant de 2 V à 0,8 V ont pu être rapportées^{110, 113, 114}. Cette dernière valeur est la plus communément admise¹¹⁵. L'énumération de tous les produits chimiques qui peuvent être présents dans la SEI serait fastidieuse, eu égard à la grande variété d'états de surface, de sels, et de solvants existants. Dans le cas des électrolytes que nous utiliserons (voir paragraphe 2.D.2.ii), les espèces chimiques que l'on retrouve sont :

- Les semi-carbonates de lithium $[(\text{ROCO}_2\text{Li})_2]$ sont formés par la décomposition des solvants de l'électrolyte (EC). Ils sont présents dans la couche de surface de la SEI, en contact avec l'électrolyte.
- Les polycarbonates sont des polymères qui se forment notamment par polymérisation des semicarbonates. Ils sont présents dans la couche organique et contribuent à apporter de la souplesse à la SEI.
- Le LiF, qui se forme à partir de la dégradation du sel LiPF_6 . C'est le principal produit issu de la décomposition des sels de l'électrolyte. Il est formé rapidement, et sa présence est notée dans la couche de produits inorganiques.
- Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) est présent à bas potentiel, dans la couche inorganique. Son origine est conflictuelle, certains auteurs attribuent sa présence à la décomposition des semicarbonates, tandis que d'autres incriminent les conditions d'acquisition des spectres et la contamination de H_2O et de CO_2 pour expliquer sa formation^{110, 116}.
- La présence des oxydes de lithium de type Li_2O est controversée. Certains auteurs affirment qu'il pourrait s'agir d'un produit de décomposition de Li_2CO_3 lors du nettoyage à Ar^+ préalablement aux analyses XPS¹¹⁵.

- Les additifs FEC et VC ont des potentiels de réduction plus élevés et permettent la formation d'une couche homogène de LiF (issu de l'ion F^- du FEC) sur laquelle peut se déposer une couche polymérique (issu de la dégradation de VC) qui apporte une souplesse mécanique à la SEI^{93, 117}.

iii. Mécanisme de croissance de la SEI

La capacité irréversible initiale peut donner une idée de la quantité de SEI formée au premier cycle. Cette capacité irréversible est la différence entre les charges échangées pendant la lithiation et la délithiation au premier cycle. Les charges perdues sont considérées comme ayant servi à la formation de la SEI, même si une partie peut servir à la réduction des couches d'oxydes. Dans une étude de 1995 sur des électrodes de lithium métallique, Kanamura *et al.* observent qu'une couche de LiF se forme en premier lieu sur la surface. Les défauts structuraux de cette couche de LiF, tels que les joints de grain, entraînent l'apport d'électrons à la surface qui peuvent réduire les solvants et mener à la formation d'une couche poreuse et plus polymérique, car constituée de produits de décomposition des éthers cycliques. Les auteurs démontrent donc qu'il est nécessaire de former une couche homogène de LiF afin d'obtenir une SEI perméable aux solvants¹¹⁸. D'ailleurs, le travail d'Aurbach cité dans le paragraphe précédent confirme l'hypothèse de la porosité de la couche par la capacitance importante mesurée pour la couche externe.

iv. Effet de la surface de carbone sur la SEI

Puisque la SEI est une interface entre l'électrolyte et une surface, il est clair que la surface de carbone joue un rôle important dans les propriétés de la SEI résultante. Winter *et al.* ont montré la relation proportionnelle entre la capacité irréversible initiale et la surface spécifique du carbone³⁴. Aussi, Zheng *et al.* ont montré que pour des structures carbonées de surface spécifique identique, la capacité irréversible initiale était différente selon que les échantillons soient graphitiques ou plus proches de charbons moins organisés¹¹⁹. Les bords ou les défauts sur la surface, tels des crevasses sont autant de sites catalysant la réduction de l'électrolyte par les liaisons pendantes et amenant à une grande densité de courant localement¹²⁰.

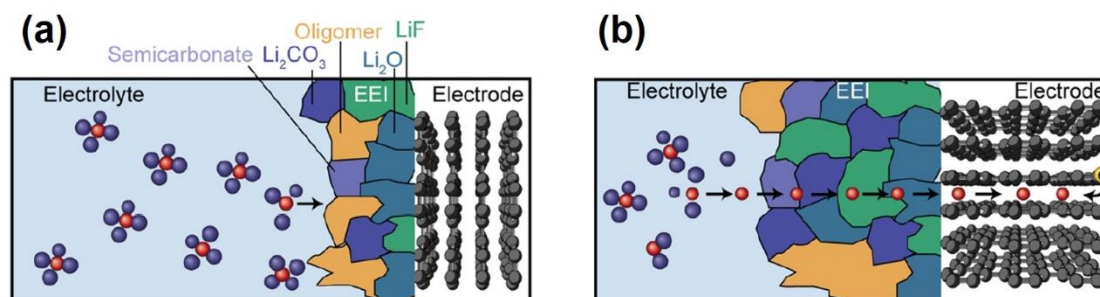


Figure 1 - 20 : Morphologie de la SEI sur la face basale du graphite (a) et sur la section des plans (b)¹²¹

Sur le graphite, la structure de la SEI est différente selon la face considérée. La Figure I - 20 présente la différence d'épaisseur de la SEI selon la face basale ou la section des plans. C'est dans cette dernière orientation que l'insertion du lithium a lieu, apportant des électrons à la surface et permettant la décomposition des électrolytes.

v. Formation et évolution de la SEI en cyclage

L'utilisation de la Spectroscopie d'impédance résolue en potentiel permet le suivi de l'évolution de la SEI de manière *in situ* au cours du cyclage. Song a été l'un des premiers à utiliser la SIE pour déterminer l'évolution des interfaces au cours du cyclage, dans le cas de mesures à deux, ou trois électrodes. Les chercheurs notent la présence d'une boucle inductive lors de la lithiation, qu'ils attribuent à des phénomènes réversibles d'adsorption et de désorption à l'interface¹²².

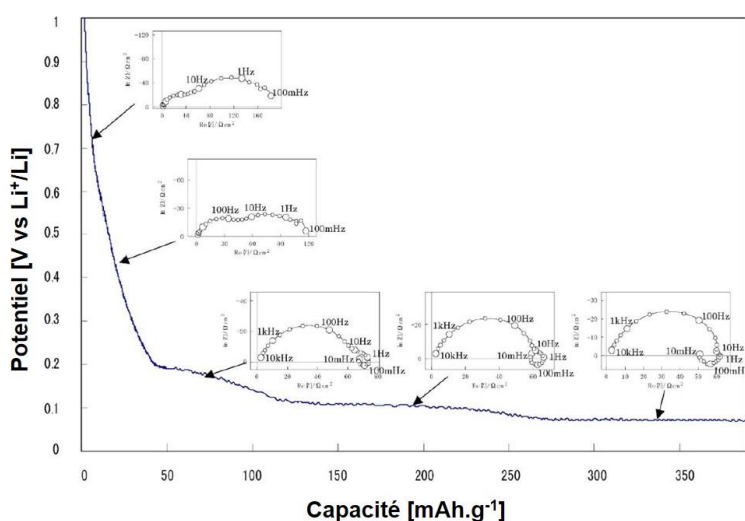


Figure I - 21 : suivi de l'impédance d'une anode de graphite dans un électrolyte avec ajout de VC, à différents potentiels de décharge. Adapté de Itagaki¹²³

Les travaux d'Itagaki en 2004 ont permis le développement d'une méthode d'analyse *in situ* de l'évolution de la SEI sur le graphite, au cours de la lithiation et de la délithiation. La mesure d'impédance est réalisée simultanément à la charge ou à la décharge de l'électrode, comme le montre la Figure I - 21. Cette méthode permet la compréhension des mécanismes de formation de la SEI sur le graphite en corrélant la résistance de la SEI avec l'état de charge de la batterie. Les chercheurs démontrent dans leur article que l'influence du VC peut être déterminée avec les mesures électriques qu'ils proposent. Toutefois, si ces mesures ne sont pas couplées avec des techniques de caractérisation par spectroscopie ou par microscopie (IR, XPS, MET-HR), il peut être difficile d'attribuer les évolutions des signaux électriques obtenus.

B. Interface silicium/électrolyte

Puisque l'électrolyte est similaire dans les systèmes composés d'anodes de graphite ou de silicium, il est attendu que les composés chimiques soient globalement identiques dans la SEI du silicium¹¹¹. Néanmoins, la variation volumique du silicium couplée à la formation de la SEI laisse des zones d'ombre importantes sur la compréhension fine de la formation et de

l'évolution de la SEI du silicium. Le rôle de la couche d'oxyde de surface⁶², la structure, la composition chimique en fonction de l'état de charge, ou l'épaisseur de la SEI doit être éclairci.

Beaucoup d'études ont tenté d'observer les modifications de la SEI au cours du cyclage en utilisant des techniques de caractérisations diverses. Il convient de garder à l'esprit que beaucoup utilisent des matériaux modèles (tels des plaquettes de silicium), et que les observations tirées de ces expériences peuvent être différentes dans un matériau commercial. Aussi, la composition proposée pour la SEI est très dépendante de la technique électrochimique utilisée (voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie ou voltammétrie à balayage contrôlé)⁶⁶.

i. Evolution de la composition chimique en fonction de l'état de charge

Cui *et al.* ont caractérisé, notamment par XPS, la composition de la surface et la morphologie de la SEI formée sur des nanofils de silicium pour des électrolytes composés de LiPF_6 à 1M dans un mélange EC:DEC. Les analyses présentent des compositions chimiques semblables à celles de la SEI du graphite⁷². De plus, la composition chimique de la SEI est identique selon la face de silicium considérée. A 0,5 V, la couche de SEI est composée d'hydrocarbures, d'oligomères polycarbonates, de LiF, Li_xPF_y et de $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$. Ces oligomères et hydrocarbures sont néanmoins instables puisque la quantité de Li_2CO_3 issu de leur décomposition augmente au cours du temps. A 0,1 V, une quantité plus importante de Li_2CO_3 est observée, et la quantité relative de LiF diminue. Lors de la délithiation, les auteurs observent l'augmentation de la quantité d'oligomère polycarbonate et d'hydrocarbures. Ils attribuent cette évolution à l'exposition de surfaces nues lors de la délithiation. La variation volumique subie par la SEI joue un rôle important dans la morphologie de cette dernière.

ii. Influence de la variation volumique du silicium sur sa SEI

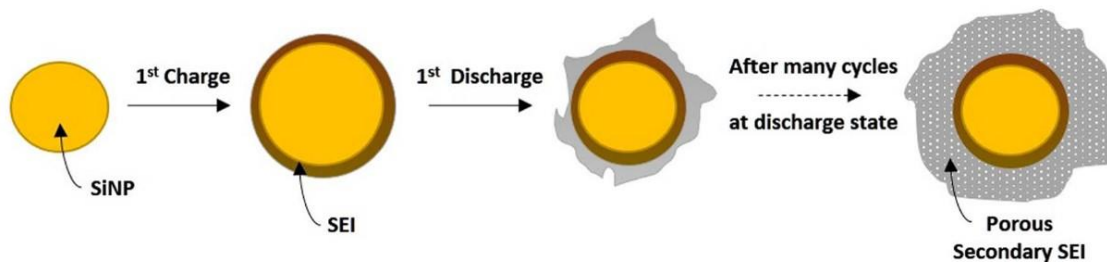


Figure I - 22 : Evolution de la SEI lors du cyclage galvanostatique¹¹¹

La Figure I - 22 montre l'effet de la variation volumique des nanoparticules de silicium sur la SEI. Lors de la lithiation, le volume de l'alliage Li_xSi_y augmente, ce qui mène à la formation d'une couche compacte de SEI. Lors de la délithiation, la surface de silicium décroît, entraînant des fractures dans la SEI et une dissolution partielle de celle-ci⁷². Des fractions de la SEI sont alors repoussées vers l'extérieur, en formant une SEI « secondaire », plus poreuses, et dont les pores sont remplis par l'électrolyte. Au fur et à mesure du nombre de cycles, l'épaisseur de la SEI croît et sa porosité diminue. Le transport des ions est alors limité, limitant le transport des ions vers l'électrolyte et menant à une perte de capacité et de puissance¹¹¹. Les analyses XPS de l'équipe de Cui montrent qu'après cyclage, la SEI est composée de cristaux

inorganiques dispersés dans une matrice organique polymérique⁷². Une analyse par SIE effectuée par Radvanyi *et al.* montre la présence d'une boucle inductive à bas potentiel. Cette boucle est attribuée à la présence d'une SEI instable¹²⁴.

iii. Couche d'oxyde

Les premières études sur la couche d'oxyde SiO₂, présente naturellement en surface du silicium, font état d'une controverse car Saint *et al.* indiquent qu'il y a peu de chance que SiO₂ soit réduit par le lithium¹²⁵ tandis que l'étude par SIE de Lee *et al.* attribue la diminution importante de la résistance de la SEI au premier cycle à la réduction de la couche de silice de surface⁹¹. McDowell *et al.* étudient l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur un système à base de nanofils de silicium¹²⁶. Les auteurs observent que la quantité de réactions parasites au premier cycle est d'autant plus importante que la quantité d'oxyde est élevée ce qui entraîne une capacité irréversible initiale plus élevée. Cependant, la rétention de capacité est meilleure au premier cycle, montrant l'effet des produits de réduction de la couche d'oxyde sur la stabilité de la SEI. Stevenson *et al.* ont étudié l'influence de la couche d'oxyde en dissolvant cette dernière à l'acide fluorhydrique pour certains échantillons. Ils remarquent que la SEI formée est plus épaisse lorsque la couche d'oxyde est dissoute, et qu'elle contient plus d'espèces de type LiO_x. Selon ce travail, la présence de Li₂O n'est pas due à la réduction de la couche d'oxyde. Des analyses XPS ont pu attribuer les produits de réduction de la couche d'oxyde comme étant des siloxanes tels que Li₄SiO₄^{127, 128} ou Li₂Si₂O₅¹²⁹. Cependant, Philippe *et al.* montrent la formation de Li₂O (en plus de Li₄SiO₄) au cours de la lithiation, ce qui souligne une fois de plus les contradictions pouvant exister dans les études concernant la SEI.

iv. Epaisseur de la SEI

Plusieurs techniques d'analyse de surface peuvent être utilisées pour mesurer l'épaisseur de la SEI. Dans leur travail sur des nanofils, Cui *et al.* utilisent l'abrasion couplée à l'XPS pour déterminer la composition chimique en fonction de la profondeur. Par la quantification du silicium dans les spectres XPS au cours du premier cycle, Philippe *et al.* montrent que la quantité de SEI augmente fortement lors de la décharge et diminue beaucoup plus faiblement lors de la charge¹²⁷. Ceci est visible sur la Figure I - 23, qui représente la quantité de silicium dans la surface totale. La diminution de la quantité de silicium est interprétée comme étant la cause de l'atténuation de signal du silicium lié à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI.

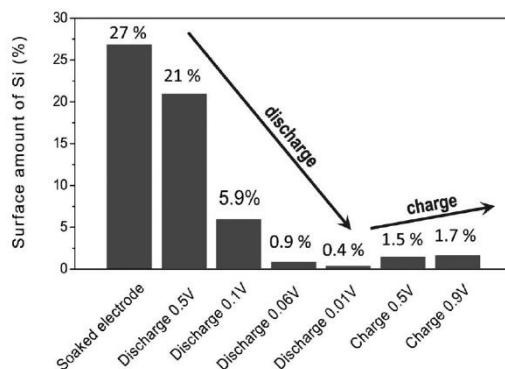


Figure I - 23 : Evolution de la quantité de Si dans les signaux XPS à différents potentiels au cours du premier cycle sur des anodes de silicium¹²⁷

Par la comparaison de technique d'abrasion par Ar^+ couplée à l'XPS et la spectroscopie Auger, Radvanyi *et al.* montre l'inhomogénéité de la formation de la SEI par la présence d'épaisseurs différentes de la SEI sur un même matériau. Leur étude montre dans les deux cas que l'épaisseur de la SEI augmente durant la lithiation et ne diminue que faiblement pendant la délithiation⁶². Veith *et al.* utilisent la réflectométrie de neutrons pour mesurer l'épaisseur de la SEI. Ils en arrivent à des conclusions similaires, avec une SEI dont l'épaisseur varie de 3 à 7,5 nm au cours de la lithiation puis diminue en dessous de 6 nm en délithiation au premier cycle.

C. Interface nanoparticules Si@C/électrolyte

Beaucoup de travaux dans lesquels la synthèse de silicium recouvert de carbone (Si@C) est réalisée utilisent la spectroscopie d'impédance pour déterminer l'influence de la conductivité du carbone organisé sur l'impédance totale du système¹³⁰⁻¹³². A notre connaissance, deux études comparent les propriétés de la SEI entre des particules de silicium recouvertes ou non de carbone.

Yen *et al.* utilisent le MEB et l'XPS pour comparer les SEI formées sur des particules de Si micrométriques, et leurs pendantes recouvertes de carbone par CVD. Les mesures sont effectuées sur les électrodes non cyclées et après les cycles 1 et 20. Ils concluent que la SEI est plus homogène dans le cas du matériau recouvert de carbone. La SEI du matériau revêtu de carbone contient également moins d'espèces fluorées, tandis que des siloxanes sont présents¹³³. Cette étude ne rend pas compte des différences de comportement de la SEI pouvant exister entre les deux types d'échantillons au cours de sa formation.

Le travail de Van Havenbergh *et al.* utilise la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour déterminer l'évolution de la SEI de manière *operando* au cours des deux premiers cycles puis en réalisant des mesures d'impédance à la fin de chaque cycle, jusqu'au 30^{ème}. Les particules utilisées sont du silicium commercial, d'une taille de 50 nm environ et couvertes d'un dépôt de carbone réalisé par la décomposition thermique de toluène. Il est important de préciser qu'une couche de SiO_2 est présente à la surface du cœur de silicium, dans les deux types de poudres.

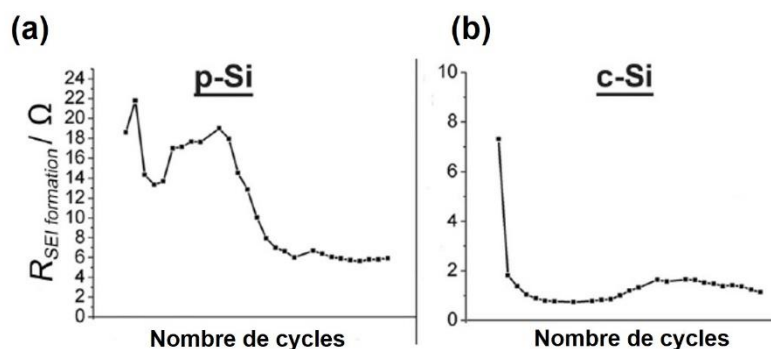


Figure I - 24 : Résistance de formation de la SEI en fonction du nombre de cycles pour le Si non recouvert (a), et pour le matériau recouvert (b), d'après Van Havenbergh¹³⁴

Ces travaux montrent une évolution de la résistance de formation de la SEI qui rend compte de la quantité de SEI formée. La Figure I - 24 montre que cette quantité formée est inférieure dans le cas où le matériau est recouvert de carbone. Les auteurs précisent néanmoins que la résistance de la formation de la SEI ne traduit pas forcément la formation de la SEI sur la couche de carbone. De plus, le recouvrement de carbone par CVD est réalisé après la formation naturelle de la couche d'oxyde SiO_2 . L'intérêt de la couche de carbone peut ainsi être amoindri par la technique de synthèse.

Les études concernant la SEI des systèmes $\text{Si}@\text{C}$ nécessitent d'être approfondies car l'effet de la couche d'oxyde semble être important sur la SEI, même lorsque cette couche est recouverte de carbone. Dans le chapitre IV, nous présenterons une étude de la SEI de nos nanoparticules $\text{Si}@\text{C}$.

D. Conclusion intermédiaire

La maîtrise et la compréhension de la formation de la SEI sont fondamentales pour limiter la dégradation des dispositifs et allonger leur durée de vie. Bien que le recouvrement de particules de silicium par une couche de carbone ait été démontré comme étant bénéfique à la stabilité des systèmes, peu d'études comparent le comportement de la SEI entre des nanoparticules Si et $\text{Si}@\text{C}$. Néanmoins, la quantité de travail effectuée sur le graphite, pourtant étudié depuis plus longtemps, montre que la tâche est complexe. Il est souvent nécessaire de croiser plusieurs techniques de caractérisations, et la condition de préparation des échantillons influe sur les observations.

4. Nanocomposites silicium-carbone pour les anodes de batteries Li-ion

Cette partie décrit la synthèse de nanocomposites silicium-carbone. On entend par nanocomposite, un édifice nanométrique constitué d'un cœur de silicium qui est ensuite recouvert d'une coquille de carbone. Dans cette partie, ce sont les techniques de synthèse de la coquille de carbone autour des particules de silicium qui seront principalement abordées. Dans la suite de ce travail nous désignerons les édifices cœur-coquille silicium-carbone synthétisées comme des nanoparticules. Un nanocomposite désignant plutôt dans notre cas des préparations carbonées réalisées à partir de nos particules.

A. Synthèse par voie solide

Les deux techniques de synthèse par voie solide les plus courantes permettant l'obtention de systèmes nanométriques composites sont la mécano-synthèse et l'électrofilage.

i. Mécano-synthèse

La mécano-synthèse, ou broyage planétaire, est un procédé à haute-énergie qui consiste à réduire la dimension de poudres micrométriques en poudres nanométriques. Le matériau micrométrique est placé dans un conteneur scellé avec des billes de broyage en acier (le plus souvent), en tungstène ou en zircone. C'est le choc entre les poudres et les billes qui permet de réduire la taille des particules. Wang *et al.* utilisent le broyage planétaire pour la synthèse de particules nanométriques amorphes (Figure I - 25.a) à partir de particules micrométriques de silicium et d'acide citrique, suivi par un traitement thermique¹³⁰.

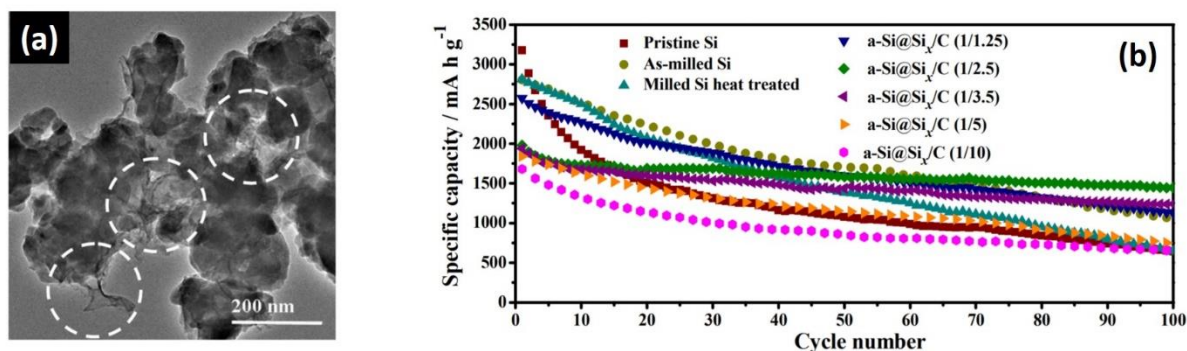


Figure I - 25 : (a) Les cercles blancs sur les clichés MET montrent le mélange intime entre les particules et le carbone. (b) Les performances électrochimiques montrent une meilleure stabilité pour les batteries à base de Si@C¹³⁰

Les auteurs montrent qu'il existe un optimal au mélange silicium/acide citrique de rapport 1/2,5. L'inconvénient de leur technique réside dans le fait que la couche de carbone est très poreuse, au détriment de la première efficacité coulombique. L'utilisation d'acide citrique entraîne également l'oxydation du silicium à l'interface entre le silicium et le carbone.

D'une manière générale, les inconvénients principaux du broyage planétaire sont dus à l'hétérogénéité des particules dans leur distribution en taille et leur morphologie, comme le présente la Figure I - 25.a. Le contact fréquent des parois et des poudres peut entraîner une pollution des poudres.

ii. Electro-filage

L'électro-filage (Electro-spinning) est une technique de synthèse qui permet d'obtenir des fils de polymère à partir d'une solution de ce dernier¹³⁵. En intégrant des nanoparticules au polymère en solution (PVP sur la Figure I - 26.a) et en utilisant un second polymère en solution (PAN), il est possible d'obtenir des fils de composites nanoparticules / polymère enrobés dans un second polymère. Avec une étape de carbonisation, il est possible d'obtenir un tube de carbone contenant un mélange de nanoparticules et de carbone^{136, 137}.

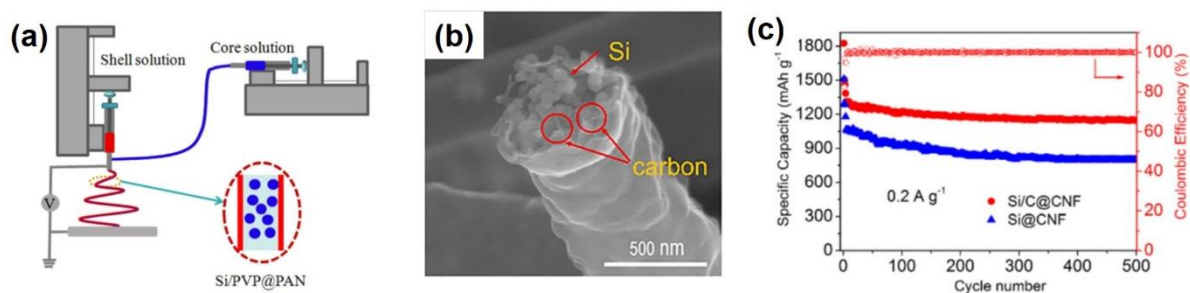


Figure I - 26 : (a) Montage expérimental pour la synthèse de composites Si@C@CNF, (b) image MEB des fibres de carbone renfermant des particules de silicium, (c) performances électrochimiques¹³⁶

La Figure I - 26 présente le travail de Xu dans lequel des nanoparticules sont insérées dans une structure carbonée. Cette méthode est efficace car les particules de silicium sont confinées au sein d'une structure polymérique en une seule étape. Les matériaux synthétisés par électro-filage sont difficilement industrialisables en raison des taux de production assez faibles. Néanmoins, la Figure I - 26.c montre qu'au bout de 500 cycles, la capacité du silicium enrobé de carbone est meilleure (1200 mAh.g^{-1}) comparée à celle du silicium non recouvert (850 mAh.g^{-1}).

B. Synthèse par voie liquide

i. Pyrolyse de précurseurs carbonés

Le dépôt d'un polymère carboné en surface de nanoparticules de silicium, puis sa carbonisation par traitement thermique, est un procédé très utilisé pour sa simplicité de mise en œuvre et son coût faible^{132, 138, 139}. Il consiste à mélanger des particules de silicium préformées avec un polymère carboné de manière à permettre l'adsorption ou la formation de liaisons chimiques entre le silicium et le polymère. Un traitement thermique est ensuite réalisé de manière à n'obtenir que du carbone en surface.

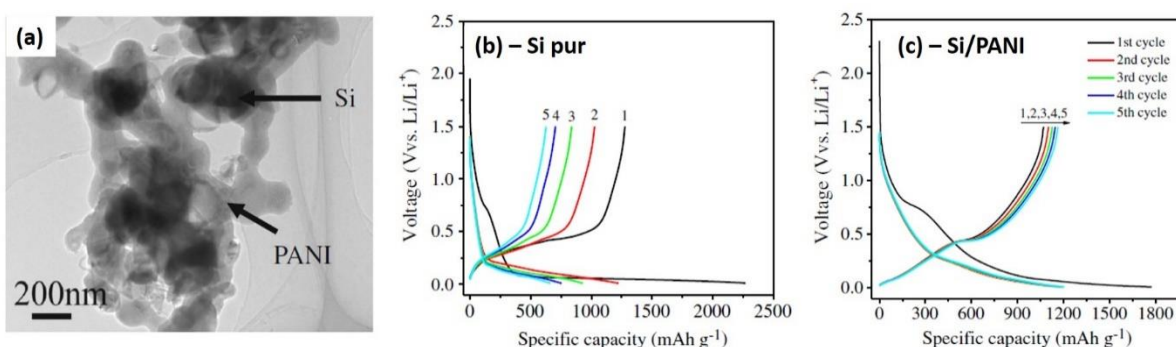


Figure I - 27 : Nanocomposite Si/Polyaniline (PANI) (a), comparaisons des performances électrochimiques entre les nanoparticules de silicium (b) et les particules recouvertes de polymère (c)¹³²

La Figure I - 27.a présente les nanocomposites obtenus, avec des particules de silicium autour d'une matrice désorganisée de carbone, formée par pyrolyse de polyaniline. La stabilité

en cyclage est montrée par les Figure I - 27.b et c puisque la rétention de la capacité spécifique est améliorée.

L'utilisation d'un réacteur de synthèse de grand volume est avantageuse pour l'obtention de grands volumes de particules. Néanmoins, l'obtention de nanocomposites en phase liquide impose de nombreuses étapes de filtration, séchage ou retraitement de solvants, renchérissant d'autant le coût du procédé de synthèse.

ii. Composites multi-échelle

La multiplication des étapes de synthèse et le développement de stratégies bottom-up amène à la réalisation de composites de structures complexes. Des structures Yolk-shell (« jaune-coquille ») ont notamment été développées, à partir de particules de silicium déjà formées^{140, 141}.

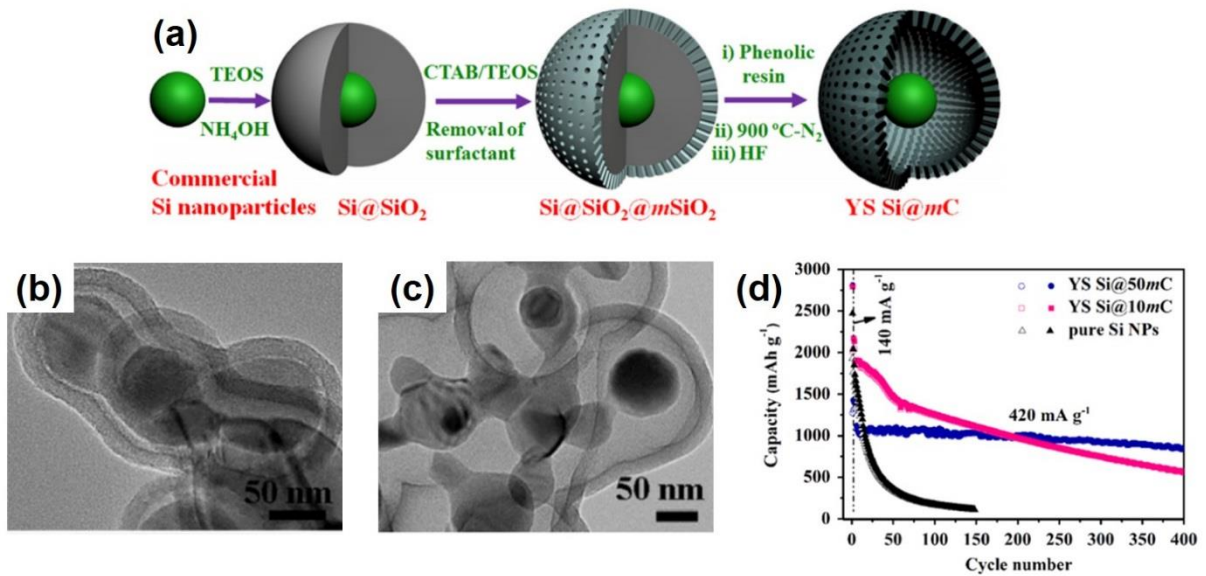


Figure I - 28 : (a) synthèse de structures Yolk-shell, (b) et (c) images MET des matériaux synthétisés, (d) performances électrochimiques des composés synthétisés

La Figure I - 28.a présente la synthèse qui consiste à enrober, de SiO₂, les particules de Si, puis à déposer un polymère autour. Une étape de recuit permet d'obtenir du carbone en surface et une attaque par HF permet de dissoudre le SiO₂, libérant ainsi un espace qui permet l'expansion volumique du silicium Figure I - 28.b et c). La Figure I - 28.d présente les performances électrochimiques, qui sont meilleures pour le matériau avec le vide le plus important puisqu'elles atteignent 1000 mAh.g⁻¹. D'autres travaux sur les matériaux Yolk-shell visent à rendre les procédés plus sûrs, en évitant l'utilisation de HF¹⁴¹.

Certaines structures plus complexes peuvent être élaborées et sont dites « Pomegranate » car elles ont la structure d'une grenade, généralement obtenue à partir de la microémulsion à haute température d'une suspension de nanoparticules de Si et de polymère. La microémulsion permet d'obtenir une grappe de particules enrobées de polymère. Une étape de carbonisation permet d'obtenir une structure pomegranate. Les particules de silicium sont donc protégées de l'électrolyte par un réseau de carbone nanostructuré. Guan *et al.* ont élaboré

une structure alliant Pomegranate et Yolk shell par la microémulsion de particules de type Si@SiO₂ et l'ajout d'une étape de dissolution de la silice sacrificielle.

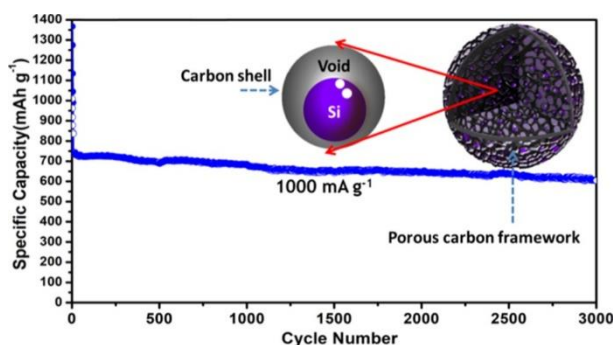


Figure I - 29 : Structure « Pomegranate + Yolk-shell » et performances électrochimiques¹⁴²

Ces travaux montrent une stabilité en cyclage plus importante pour ces édifices, malgré l'application d'un courant important lors du cyclage. La capacité irréversible initiale importante est due à la grande porosité de ces matériaux, qui favorise la formation importante de SEI aux cycles initiaux.

Les synthèses par voie liquide ont néanmoins pour principal défaut de nécessiter un grand nombre d'étapes, ce qui rend ces procédés difficilement industrialisables.

iii. Pyrolyse d'aérosol

La technique de pyrolyse d'aérosol consiste à appliquer un potentiel dans une solution pour générer un aérosol¹⁴³. Pour la synthèse de nanostructures Si@C, Yin *et al.* ont mis en suspension des nanoparticules de silicium dans une solution de polymère de type alginate et obtenu des microgouttelettes constituées de nanoparticules de silicium enrobées de polymère, par electropray¹⁴⁴.

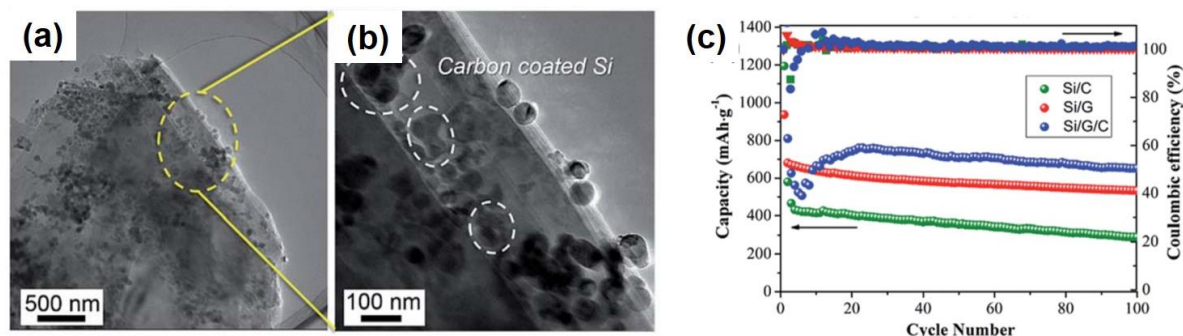


Figure I - 30 : Systèmes Si/C/G obtenus par electropray-pyrolyse (a) avec des particules recouvertes de carbone (b). Performances électrochimiques des systèmes Si/C/G (c) d'après Liu¹⁴³

La Figure I - 30 montre le type de structure pouvant être obtenue par pyrolyse d'aérosol de particules de silicium recouvertes d'alginate, dans lequel des feuillets de graphène ont pu être dispersés. La capacité réversible d'un tel système atteint 700 mAh.g⁻¹, à un régime de 200 mA.g⁻¹¹⁴³. L'avantage de ce matériau est l'obtention de systèmes conducteurs par l'ajout de feuillets de graphène. Néanmoins, les multiples étapes de filtration, rinçage, ou de traitement

thermique limitent une fois encore le développement à plus grande échelle de ces techniques de synthèse.

C. Synthèse phase-gaz

i. Chemical Vapor Deposition (CVD)

Les méthodes CVD consistent principalement à exposer des nanoparticules de silicium à une vapeur de précurseurs carbonés. Barragan *et al.* décrivent l'obtention de particules de silicium de 50 à 100 nm enrobées de carbone à l'aide d'un flux d'acétylène¹⁴⁵.

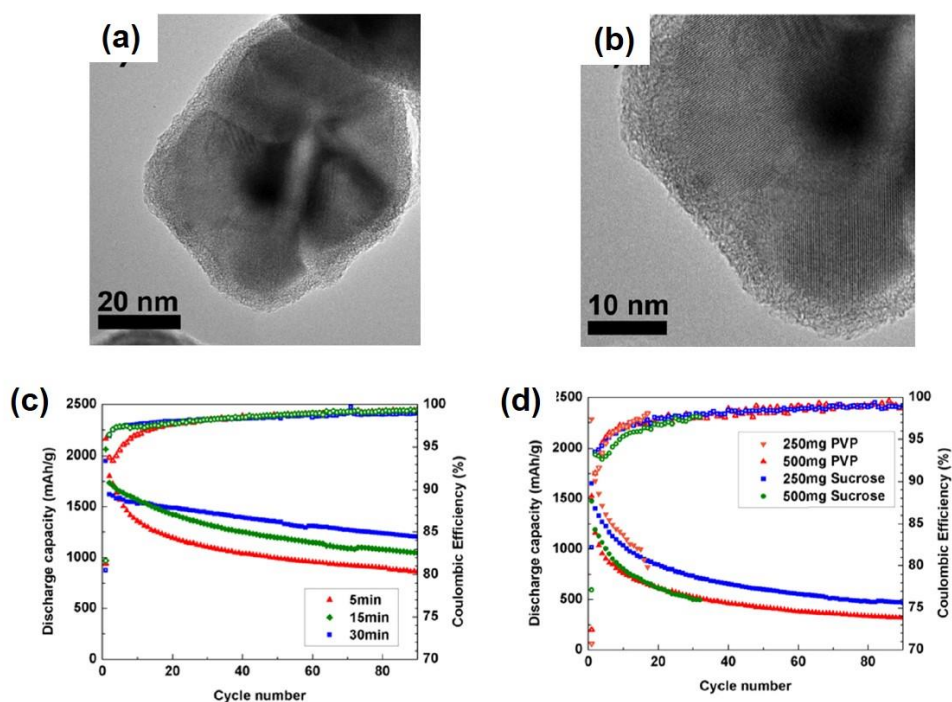


Figure I - 31 : Recouvrement de carbone obtenu sur les nanoparticules de silicium (a) et (b). Performances électrochimiques pour les particules recouvertes par CVD (c) et par pyrolyse de PVP et de sucrose (d)¹⁴⁵

Dans ce travail, les auteurs comparent la CVD avec la technique de pyrolyse d'un précurseur carboné (PVP), présentée dans le paragraphe B.iii. Ils déposent du sucrose et du PVP autour des particules de silicium et démontrent que la CVD permet d'obtenir un dépôt de meilleure qualité. En effet, au bout de 90 cycles, tous les échantillons préparés par CVD présentent une capacité supérieure à 1000 mAh.g^{-1} (Figure I - 31.c), près de deux fois supérieure, à celle des échantillons obtenus par pyrolyse des polymères (Figure I - 31.d). D'autre part, ils étudient l'effet de l'injection d'acétylène. Ils montrent que l'injection durant des temps plus longs apporte une meilleure stabilité des particules. Le taux de carbone de 44 m% est cohérent avec le fait que des particules de carbone isolées sont obtenues, ce qui augmente la conductivité. Yu *et al.* utilisent également un procédé CVD pour obtenir différentes épaisseurs de carbone par le contrôle du temps d'injection de leur précurseur, l'éthylène¹⁴⁶.

Dans ce travail, la coquille de carbone de 12 nm d'épaisseur conduit aux meilleures performances électrochimiques.

L'utilisation de la CVD est avantageuse pour le dépôt d'un recouvrement de carbone de qualité. Néanmoins la synthèse par lots dans un four tubulaire limite le taux de production.

ii. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

La CVD assistée par plasma permet d'envisager la synthèse en une seule étape de composite cœur-coquille Si@C. Chaukulkar *et al.* ont développé un réacteur de synthèse (Figure I - 32.a) dans lequel le silane est décomposé dans une première phase puis l'ajout d'acétylène dans une seconde permet le dépôt d'une coquille de carbone¹⁴⁷. Il s'agit, à notre connaissance, du seul exemple dans la littérature de synthèse en une étape de nanocomposites Si@C.

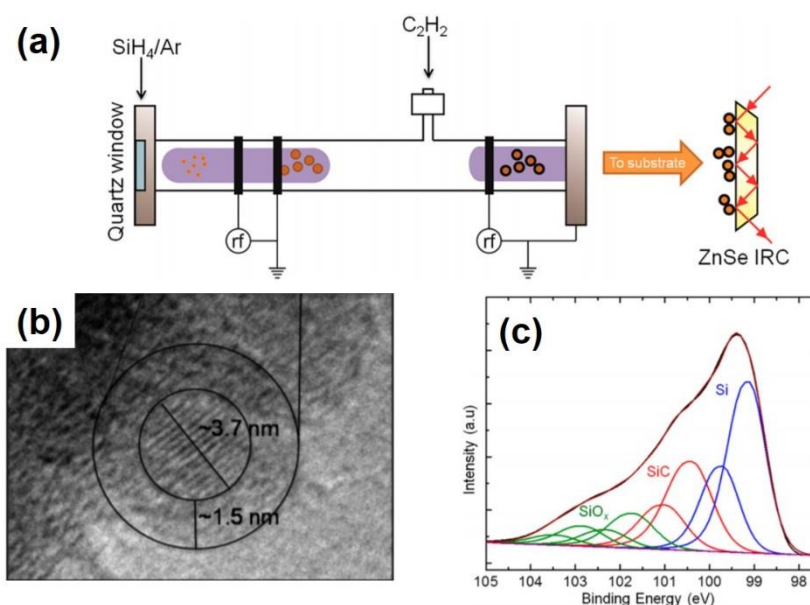


Figure I - 32 : Réacteur plasma permettant la synthèse en une étape (a), particules cœur-coquille obtenues (b) et spectre XPS du silicium pour les composites obtenus, montrant la grande quantité de SiC formé (c)¹⁴⁷

Néanmoins, le taux de dissociation du silane dans la première zone reste faible dans le réacteur, ce qui conduit à la production importante de carbure de silicium dans la seconde (Figure I - 32.c), un matériau isolant électrique et ionique qui dégrade les performances en batteries. Les auteurs estiment par calcul d'après leur diffractogramme des rayons X que les nanoparticules de 3,5 nm sont entourées d'une couche de SiC de 0,7 nm.

D. Pyrolyse laser

Une partie est consacrée à la pyrolyse laser puisqu'il s'agit de la technique de synthèse utilisée au cours de la thèse.

i. Particules à base de silicium

La pyrolyse laser est une technique de synthèse basée sur la décomposition d'un précurseur gazeux, ou aérosol, par un faisceau laser IR (10,6 μm). Elle a été développée dans les années 1980 au MIT, pour la synthèse de céramiques SiC et SiCN à partir de la décomposition de silane, d'éthylène et d'ammoniac, trois gaz qui absorbent la longueur d'onde de la radiation laser^{148, 149}. Le schéma du réacteur utilisé est donné par la Figure I - 33.

La thèse de Marra présente les principaux mécanismes de nucléation croissance du silicium lors de la pyrolyse laser en phase gaz du silane¹⁵⁰. Ces mécanismes seront décrits plus en détails dans le chapitre suivant.

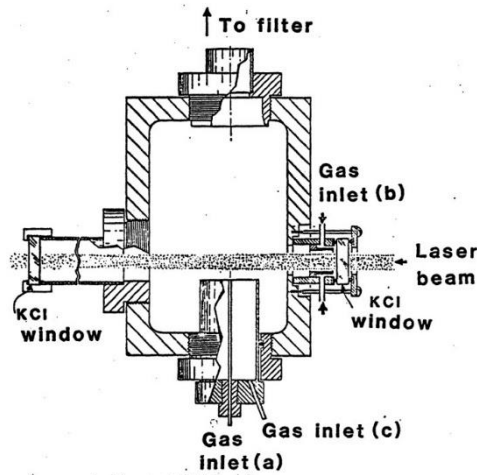


Figure I - 33 : Dessin du réacteur de pyrolyse laser utilisé pour la synthèse de nanopoudres de silicium, par Marra¹⁵⁰

Dans la même période, l'équipe de Cauchetier développe au CEA la synthèse de nanoparticules de silicium et de carbure de silicium par pyrolyse laser du silane et d'éthylène¹⁵¹. Cette technique a été implantée dans plusieurs laboratoires et a montré sa souplesse en termes de composition ou de morphologie¹⁵²⁻¹⁶⁰. Cet effort a été poussé par l'intérêt croissant pour les structures Quantum dots (QDs) et leurs propriétés de photoluminescence.

ii. Particules à base de carbone

La pyrolyse laser de précurseurs carbonés pour la synthèse de particules de carbone a également été développée. En 1993, Huisken *et al.* synthétisent des nanoparticules de carbone à partir de l'éthylène¹⁶¹. Ce type de synthèse a été développé par d'autres équipes de recherche telle que Galvez *et al.*¹⁶² pour la modélisation de la formation des poussières interstellaires, ou Alexandrescu *et al.* pour la synthèse de nanotubes de carbone¹⁶³.

La pyrolyse laser d'un précurseur carboné et d'un précurseur de silicium conduit systématiquement à la formation de nanoparticules de carbure de silicium¹⁶⁴. De manière à synthétiser un composite silicium-carbone en une seule étape, il est nécessaire de dissocier les zones d'interaction. Ceci a conduit le Laboratoire Edifices Nanométriques du CEA à développer un réacteur de pyrolyse laser à double étage pour la synthèse de composites Si@C.

iii. Pyrolyse laser à double étage

Le réacteur de pyrolyse laser à double étage met en jeu deux chambres réactionnelles superposées. Il permet la séparation des zones de réaction du silane, au premier étage, et de l'éthylène, au deuxième étage.

Le réacteur de pyrolyse laser a été développé au Laboratoire Edifices Nanométriques du CEA et amélioré dans le cadre de la thèse de Julien Sourice¹⁶⁵. Un flux de particules de silicium est synthétisé au premier étage par l'interaction d'un faisceau laser CO₂ avec le flux de silane. Les particules sont alors entraînées vers le deuxième étage par un flux d'argon où l'interaction entre le faisceau laser, les nanoparticules de silicium et le flux de précurseurs carbonés entraîne le dépôt d'une couche de carbone par nucléation hétérogène.

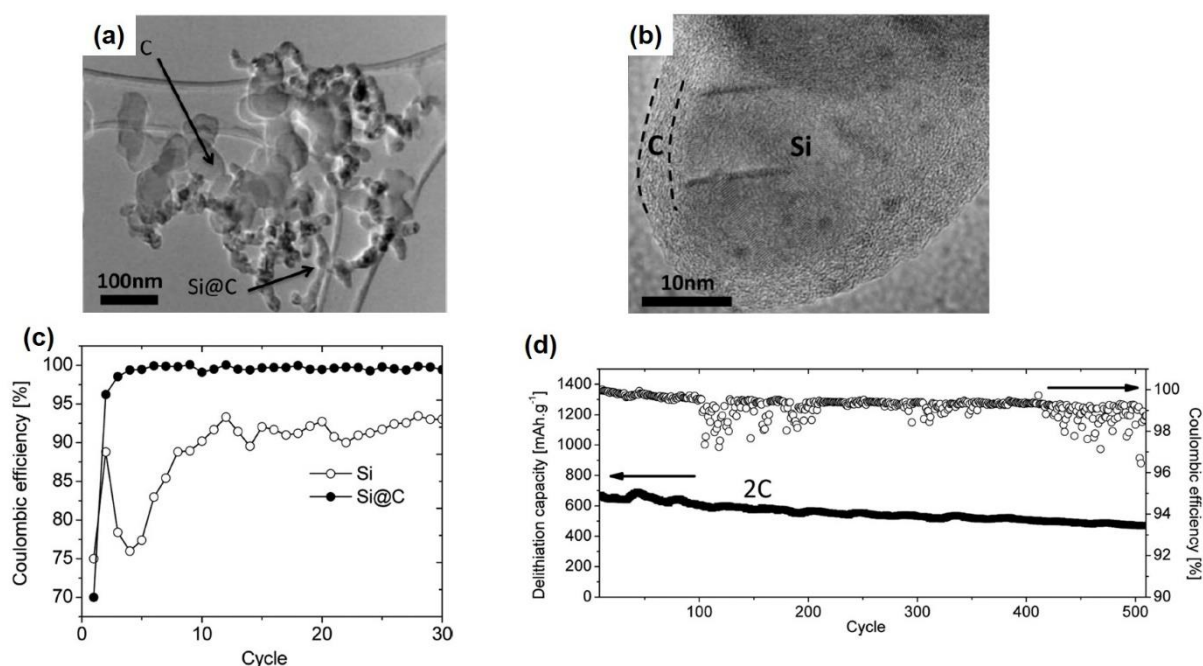


Figure I - 34 : Composites Si@C, présentant des nanoparticules de carbone (a) et un recouvrement homogène des particules de silicium (b), comparaison des efficacités coulombiques aux premiers cycles pour Si et Si@C (c) et cyclage à long terme de Si@C, d'après Sourice et al. (d)¹⁶⁶

La Figure I - 34 présente les composites Si@C qui sont obtenus par pyrolyse laser. Les performances électrochimiques montrent la stabilité qui peut être obtenue par ces composites puisque la capacité est de 500 mAh.g⁻¹ au bout de 500 cycles à une vitesse de cyclage de 2C. Cependant, la capacité initiale est limitée par la quantité de carbone importante dans le matériau. On remarque sur la Figure I - 34 la présence de particules isolées de carbone, formées au deuxième étage du réacteur. Le composite ne contient que 40 % en masse de silicium ce qui limite la capacité maximale qui peut être obtenue. Les particules contenaient également du SiC et le recouvrement des particules était très peu homogène dès que la taille des particules était augmentée.

Dans notre travail, un des prérequis à l'obtention de particules contenant plus de silicium a été l'optimisation du dispositif expérimental par modélisation afin d'éviter la formation de nanoparticules de carbone. Cette étude sera présentée dans les deux chapitres suivants.

E. Conclusion intermédiaire

Cette partie montre la variété des techniques de synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium-carbone. La plupart des techniques par voie solide et liquide souffrent de la faible quantité de production par lot, du grand nombre d'étapes de synthèse, ainsi que du risque important de contamination des particules, tandis qu'il est possible de contrôler la taille, et la distribution de taille par la pyrolyse laser.

Les procédés en phase gaz possèdent également l'avantage de la production en continu mais la formation de SiC peut s'avérer problématique. La pyrolyse-laser à double étage permet une synthèse en continu de nanocomposites silicium-carbone par la séparation des zones de réaction, ce qui limite la formation de SiC. Le dépôt de la coquille de carbone en une étape évite l'exposition à l'air du silicium et empêche la formation d'une couche d'oxyde à sa surface.

La pyrolyse laser est une technique de synthèse utilisée par l'industrie pour la synthèse de nanoparticules. A notre connaissance, seule l'entreprise Nanomakers située à Rambouillet (Yvelines) utilise la pyrolyse laser au niveau industriel en 2019. L'entreprise peut produire des particules de silicium et de carbure de silicium, avec une capacité de production de 10 t/an et 20 t/an respectivement.

5. Objectifs de la thèse

L'étude bibliographique démontre la grande variété de recherches entreprises sur le silicium pour les anodes de batteries. Néanmoins, cet élément souffre de contraintes qui empêchent son déploiement à l'échelle industrielle. Afin de pallier ces défauts rédhibitoires, la synthèse de nanoparticules de silicium par pyrolyse laser est proposée. Cette technique de synthèse en phase gaz permet d'obtenir de grandes quantités de matériau en continu. Nous proposons deux voies de stabilisation pour ces nanoparticules. Un revêtement de carbone est déposé sur les nanoparticules grâce à l'utilisation d'un réacteur de pyrolyse laser à double étage d'une part, et la synthèse d'alliages SiGe est réalisée d'autre part.

En tirant profit de la souplesse de la pyrolyse laser, et en utilisant les techniques de caractérisations adéquates, la thèse tente de répondre aux grandes questions suivantes :

- (1) Quelle est la taille optimale du cœur de silicium pour obtenir la meilleure stabilité en cyclage ?
- (2) Est-il possible d'obtenir un recouvrement homogène de carbone, quelle que soit la taille du cœur de silicium ?
- (3) Quelle est la structure du carbone de coquille, et comment évolue-t-elle en fonction de la quantité de carbone ?
- (4) Existe-t-il une épaisseur optimale de la coquille de carbone pour une même taille de cœur de silicium, en termes de rétention de capacité, de comportement en puissance ?

- (5) Quelles sont les différences dans la formation et le comportement de la SEI au cours du cyclage ?
- (6) Quelles sont les différences dans la formation et le comportement de la SEI entre une anode de silicium, et la même anode de silicium recouvert de carbone ? Quels seraient les phénomènes responsables de ces différences ?
- (7) Quel est la composition optimale en germanium dans des alliages SiGe synthétisé par pyrolyse laser ?

Chapitre II. Méthodes : synthèse par pyrolyse laser et caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'objectif de ce chapitre est de présenter la pyrolyse laser et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La pyrolyse laser est la technique employée pour la synthèse des nanoparticules de silicium et silicium-carbone (Si@C) ainsi que pour la synthèse d'alliages nanométriques SiGe. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est utilisée principalement pour caractériser l'évolution de l'interface entre la matière active synthétisée et l'électrolyte. Les techniques de caractérisation plus communes telles que l'ATG, l'analyse chimique élémentaire, le BET, la DRX, le Raman, la microscopie, l'XPS sont présentées en Annexe, tout comme le procédé de formulation des électrodes pour les caractérisations électrochimiques.

1. La pyrolyse laser double étage, une méthode adaptée à la synthèse de nanoparticules cœur-coquille

Cette partie présente la pyrolyse laser qui est la technique de synthèse utilisée dans ce travail pour la synthèse des matériaux actifs en électrode. Nous détaillerons d'abord les principes théoriques qui permettent de gouverner la synthèse des nanomatériaux avant de présenter le montage expérimental de pyrolyse laser à simple et double étage.

A. Mécanismes réactionnels

La synthèse de nanoparticules en phase gaz est régie par trois événements réactionnels que sont la dissociation de précurseurs gazeux, la nucléation/croissance et la coagulation. La connaissance des mécanismes et des lois physico-chimiques gouvernant ces étapes est nécessaire à la maîtrise du procédé de synthèse.

i. Dissociation des précurseurs

Silane

Le silane (SiH_4) est une molécule à l'état gazeux à température ambiante et constitué d'un atome de silicium dans un état d'hybridation sp^3 entourés de quatre atomes d'hydrogène ($N=5$), ce qui lui confère une symétrie T_d . Son nombre de modes normaux de vibration est donc de $2N - 6 = 4$, qui sont répertoriés dans le Tableau II - 1 :

Tableau II - 1 : Modes de vibration du silane¹⁶⁷

Modes fondamentaux	Symétrie dans le groupe T_d	Actif en IR ?	Nombre d'onde [cm^{-1}]	Longueur d'onde [μm]
ν_1	T_2	non	2187	4,4
ν_2	E	non	970	10,3
ν_3	T_2	oui	2191	4,6
ν_4	A_1	oui	910	11,0

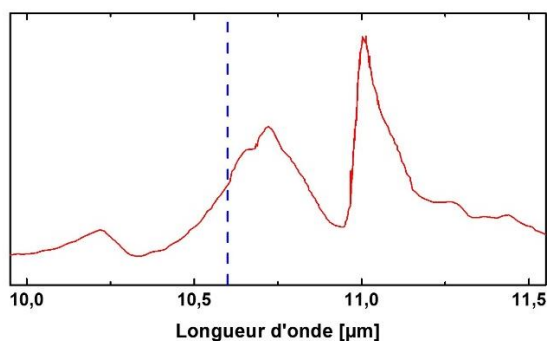


Figure II - 1 : Spectre du silane dans l'infrarouge¹⁵¹. La ligne en tirets indique la longueur d'onde émise par le laser à 10,6 μm

La Figure II - 1 montre que le silane peut absorber la radiation émise par le laser CO₂ dont dispose le laboratoire, à 10,6 μm. Suite à cette absorption multiphotonique, les molécules sont excitées, puis se dissocient, ce qui dégage de l'énergie sous forme de chaleur par la dissociation des liaisons Si-H.

Ethylène

L'éthylène est une molécule plane constituées de deux atomes de carbone hybridés sp² et de quatre atomes d'hydrogène. C₂H₄ (N=6) appartient au groupe de symétrie D_{2h} et possède $3N - 6 = 12$ modes normaux de vibration répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II - 2 : Modes de vibration de l'éthylène¹⁶⁸

Modes fondamentaux	Symétrie dans le groupe Td	Actif en IR ?	Nombre d'onde [cm ⁻¹]	Longueur d'onde [μm]
v ₁	A _g	non	3026	3,3
v ₂	A _g	non	1623	6,2
v ₃	A _g	non	1343	7,4
v ₄	A _u	non	1026	9,7
v ₅	B _{1g}	non	3083	3,2
v ₆	B _{1g}	non	1225	8,2
v ₇	B _{1u}	oui	949	10,5
v ₈	B _{2g}	non	940	10,6
v ₉	B _{2u}	oui	3105	3,2
v ₁₀	B _{2u}	oui	826	12,1
v ₁₁	B _{3u}	oui	2989	3,3
v ₁₂	B _{3u}	oui	1442	6,9

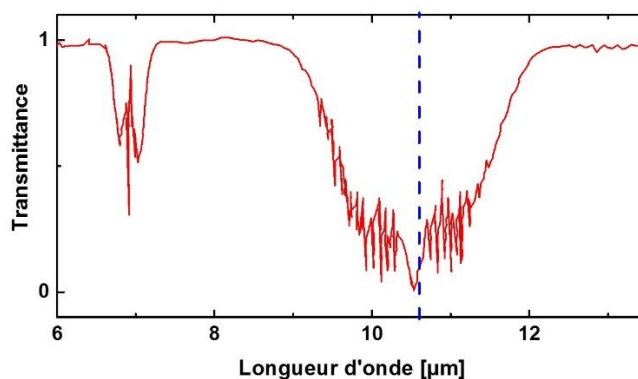


Figure II - 2 : Spectre infrarouge de l'éthylène à la pression atmosphérique¹⁶⁸. La ligne en tirets indique la longueur d'onde émise par le laser.

Le spectre IR ci-dessus montre que l'éthylène absorbe fortement la radiation émise par le laser CO₂ par l'intermédiaire du mode de vibration v₇. D'autres précurseurs carbonés possédant un rapport H/C plus faible pourraient être utilisés, comme par exemple le butadiène. Néanmoins les sous-produits de ces réactions auront tendance à former des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui engendrent une instabilité du procédé de synthèse.

Germane

Au cours de cette thèse, des alliages silicium-germanium ont été synthétisés à partir d'un mélange de silane et de germane (GeH_4) comme précurseurs. A l'instar du silane, le germane est une molécule de symétrie T_d avec $N=5$. Le tableau ci-dessous rappelle les modes de vibration du germane :

Tableau II - 3 : Modes de vibration du germane¹⁶⁹

Modes fondamentaux	Symétrie dans le groupe T_d	Actif en IR ?	Nombre d'onde (cm^{-1})	Longueur d'onde (μm)
ν_1	T_2	non	2110	4,7
ν_2	E	non	930	10,8
ν_3	T_2	oui	2114	4,7
ν_4	A_1	oui	819	12,2

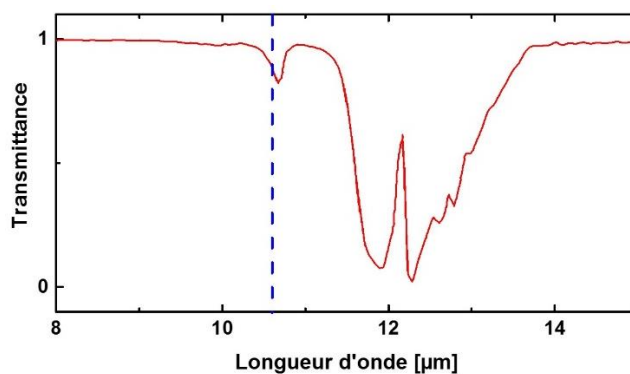


Figure II - 3 : Spectre Infrarouge du germane¹⁶⁹. La ligne en tirets indique la longueur d'onde émise par le laser

Le mode de vibration proche de $10,6 \mu\text{m}$ (ν_2) est inactif en IR, la molécule de germane n'absorbe donc pas le rayonnement du laser CO_2 . Il est cependant possible d'utiliser le germane en l'associant à un gaz sensibilisateur. Ce sensibilisateur absorbe la radiation à $10,6 \mu\text{m}$ et la transmet par collision à l'ensemble du milieu réactionnel. Dans le cas de la synthèse d'alliages SiGe , c'est la molécule de silane qui fait office de sensibilisateur, alors que pour la synthèse de nanoparticules de Ge, c'est l'éthylène qui transmet son excitation.

Mécanismes de dissociation

Après absorption de la radiation laser, la thermalisation est induite par un régime collisionnel en conditions de pression élevées (proche de la pression atmosphérique). Celui-ci permet la répartition égale de l'énergie sur l'ensemble du milieu réactionnel et la dissociation des molécules du précurseur. Ainsi la décomposition thermique assistée par collision des précurseurs silane ou éthylène, entraîne la formation d'une vapeur composée de radicaux ($\text{SiH}_2\cdot$ dans le cas du silane¹⁵²) ainsi que d'espèces intermédiaires et de dihydrogène. Cette vapeur est instable thermodynamiquement, ce qui conduit au phénomène de nucléation.

ii. Nucléation

La nucléation se manifeste dans une vapeur sursaturée, c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur atomique dans la zone de réaction dépasse sa pression de vapeur saturante. La sursaturation est définie selon l'équation ci-dessous comme le rapport de la pression partielle de la vapeur atomique sur sa pression de vapeur saturante :

$$S = \frac{P_{M(g)}}{P_{sat}}$$

Lorsqu'une grande quantité de précurseur est dissociée, la sursaturation prend une valeur supérieure à 1 et les espèces de la phase vapeur condensent pour former une phase condensée thermodynamiquement stable : c'est la nucléation. La nucléation sera d'autant plus rapide et efficace que la sursaturation sera élevée.

Si les espèces formées sont identiques à la composition de la vapeur, alors, on se trouve dans le cas de la nucléation homogène. Si la condensation d'une nouvelle phase a lieu sur des noyaux ou une surface de nature différente, on parle de nucléation hétérogène.

Nucléation homogène

La nucléation homogène est prédominante lorsque le milieu est monophasique. C'est un processus gouverné par le mouvement brownien des espèces dissociées. La vapeur condense sur elle-même pour former des agrégats, ou clusters, sous l'effet de l'agitation thermique par accréation d'espèces dissociées. Il existe un diamètre critique en dessous duquel l'accréation est réversible. Lorsque ce diamètre critique est atteint, on parle de germe, qui est la plus petite entité stable de la phase condensée. La Figure II - 4 est une représentation schématique de ces phénomènes.

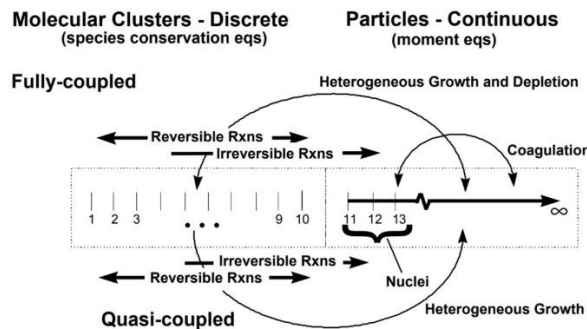


Figure II - 4 : Passage de la phase gaz à la phase solide¹⁷⁰

L'expression de l'énergie libre de formation d'un agrégat de taille critique est donnée par l'équation suivante¹⁷¹ :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT \ln \frac{P_{Si(g)}}{P_{sat}})^2}$$

Dans cette expression, σ est l'énergie interfaciale, v est le volume moléculaire de la phase condensée, k la constante de Boltzmann, T la température de la zone réactionnelle et $\frac{P_{Si(g)}}{P_{sat}}$ la sursaturation.

Diminuer l'énergie libre de formation via une sursaturation importante et une température élevée permet de diminuer le diamètre critique et donc d'engendrer une densité plus importante de germes stables. La pression partielle de la vapeur et la température de la zone de réaction sont des grandeurs physiques accessibles en pyrolyse laser pour contrôler la cinétique de la nucléation en particulier pour la synthèse de silicium nanométrique.

Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est le mécanisme qui permet le dépôt d'atomes de carbone sur des nanoparticules de silicium. Ce processus est en plus énergétiquement favorisé par rapport à la nucléation homogène. En effet, la formation d'agrégats en surface d'un support est favorisée par l'abaissement de la barrière d'énergie nécessaire d'un facteur de forme $f(m)$ qui dépend de cette surface et est compris entre 0 et 1 :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT \ln \frac{P_{Si(g)}}{P_{sat}})^2} \times f(m)$$

La nucléation de carbone sur la surface du silicium est donc un processus énergétiquement favorable, facilitant en théorie la synthèse des composites cœur-coquille. Au cours de la thèse de Julien Sourice¹⁶⁵, il avait été montré que la nucléation homogène de nanoparticules de carbone pouvait entrer en compétition avec la nucléation hétérogène du dépôt de carbone, conduisant à la croissance de ces nanoparticules de carbone.

La condensation des germes entraîne une diminution de la pression de vapeur et donc de la sursaturation. Sans apport de nouveaux germes, la nucléation s'arrête et les germes entrent dans la phase de croissance.

iii. Croissance des germes

La croissance des germes est gouvernée thermodynamiquement par l'abaissement de leur énergie de surface et favorisée cinétiquement par une température élevée qui permet un nombre plus important de collisions par augmentation du mouvement brownien.

Une première étape prend éventuellement place si une partie de la vapeur réactive n'a pas condensé lors de l'étape de nucléation. Cette fraction peut alors recondenser sur les germes de silicium déjà formés, contribuer à leur croissance par accréation de monomères et augmenter le diamètre des germes. Lorsque ce phénomène prend fin, les germes de silicium ont atteint leur taille maximale et sont qualifiés de particules primaires. La condition pour obtenir des échantillons monodisperses est de séparer les étapes de nucléation et de croissance. Plusieurs stratégies sont envisageables pour atteindre cette condition et conserver des particules primaires de silicium de taille nanométrique :

- La condensation complète de la vapeur atomique permet de ne plus avoir d'apport de matière via des espèces moléculaires n'ayant pas réagi ;
- Une trempe en sortie de la zone de nucléation diminue fortement la cinétique de réaction hétérogène de la phase vapeur ;

- Le temps passé par les germes dans la zone de réaction doit être court afin de diminuer leur croissance par accrétion

Le temps de résidence des germes dans la zone de réaction apparaît donc comme une grandeur physique importante. Afin de limiter la croissance des germes dans la zone de réaction, il faudrait former une zone de dissociation très haute en température pour maximiser la sursaturation et la nucléation homogène en premier lieu, puis rapidement effectuer une trempe de la phase condensée.

La pyrolyse laser correspond parfaitement à ces conditions de réaction puisque la zone d'interaction laser/précurseur permet un apport très énergétique localement, et une élévation de la température. La mesure de température effectuée par Marra *et al.* à l'aide d'un micropyromètre est reportée Figure II - 5.

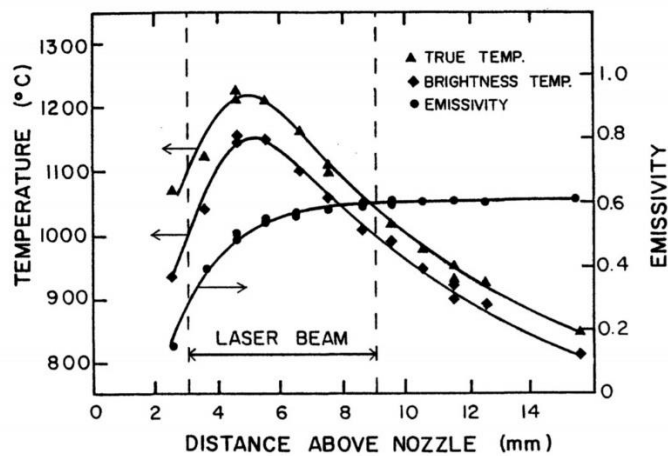


Figure II - 5 : Température (▲) en fonction de la hauteur au-dessus d'une buse en silane¹⁵⁰

Lorsque les germes de silicium atteignent leur taille critique de stabilité, ils deviennent transparents au faisceau IR et la température chute avant la sortie de la zone d'intersection avec le faisceau. Ce phénomène limite l'apport de matière supplémentaire via le silane qui n'aurait pas réagi et qui ne peut pas se dégrader thermiquement.

iv. Coagulation

La coagulation a lieu lorsque la croissance des nanoparticules prend fin en raison de la température trop faible dans la flamme¹⁷². Elle est provoquée par la probabilité demeurant élevée de collisions dans le milieu réactionnel et sa force motrice est la diminution de l'énergie de surface. Deux mécanismes sont en compétition : l'agglomération et la coalescence. La coalescence pouvant être incomplète, un état intermédiaire est également possible. Les procédés en phase gaz ont tendance à former des édifices agglomérés plutôt que des particules sphériques. Ceci est dû au fait que les constantes cinétiques de la coalescence sont plus longues que l'intervalle moyen entre deux collisions de particules¹⁷³.

Lors de la synthèse par pyrolyse laser en phase gaz, le régime de coalescence en situation intermédiaire est souvent obtenu car les nanoparticules sont toujours plus ou moins sous la

forme de chainettes. Cette structure est un avantage indirect de la synthèse par pyrolyse laser puisqu'elle peut être bénéfique aux propriétés électrochimiques en favorisant la percolation électronique.

La densité de nanoparticules primaires est le facteur qui détermine si le régime intermédiaire de la pyrolyse-laser sera plus proche de celui de l'agglomération ou de la coalescence. Une zone de trempe brutale permet l'obtention de particules plus agglomérées. Les particules primaires seront d'autant plus petites que la zone de réaction sera dense en énergie. La dissociation du précurseur sera totale, augmentant alors fortement la sursaturation, ce qui mène à une grande densité en particules primaires.

v. Conclusion intermédiaire

La Figure II - 6 rappelle les étapes réactionnelles rencontrées lors de la synthèse de nanoparticules de silicium au premier étage du réacteur et du dépôt de carbone autour de ces dernières au deuxième étage du réacteur.

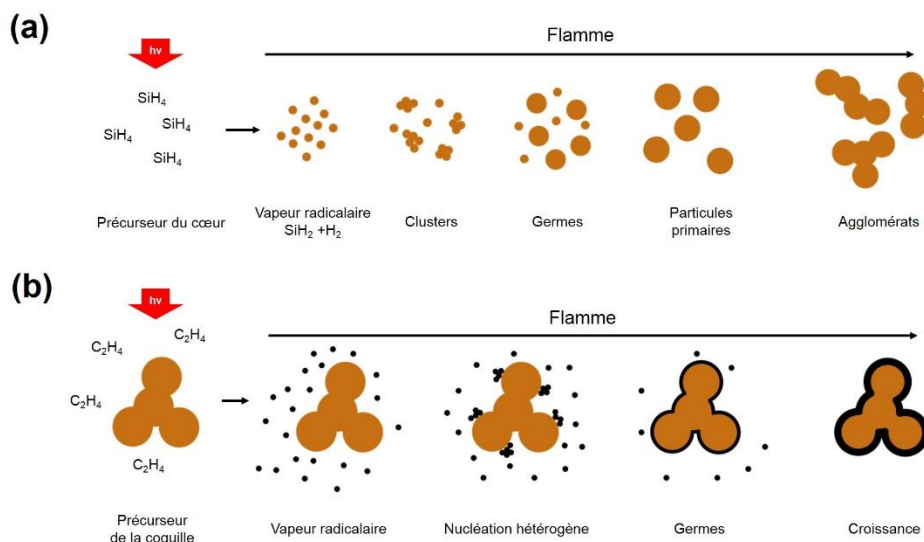


Figure II - 6 : Résumé des différentes étapes conduisant à la formation de chainettes de nanoparticules au premier étage (a) et à la synthèse des coquilles de carbone au deuxième étage (b)

Trois principales grandeurs physiques influent sur les différents mécanismes identifiés : la température des zones de réaction (1^{er} et 2^{ème} étage), la pression partielle des vapeurs atomiques (de silicium et de carbone) et les temps de résidence des germes dans les deux zones de réaction. Nous verrons dans le chapitre suivant que des facteurs expérimentaux tels que la puissance laser ou les débits des précurseurs permettent de jouer sur ces grandeurs physiques et d'obtenir un contrôle sur les mécanismes de croissance.

B. Mesure de la température de flamme

La partie précédente montre l'importance de la mesure de la température de la flamme de pyrolyse laser. Nous avons pu aborder cette problématique par l'utilisation d'une caméra thermique.

Quelques expériences de mesure de température ont pu être menées lors de la pyrolyse laser du silane. La mesure de température a été effectuée à l'aide d'une caméra Pyroview 512N. La caméra fonctionne en mesurant l'émissivité du corps noir (IR), qui est liée à la température (Loi de Wien). La Figure II - 7 montre les informations qui peuvent être obtenues par le profil en température

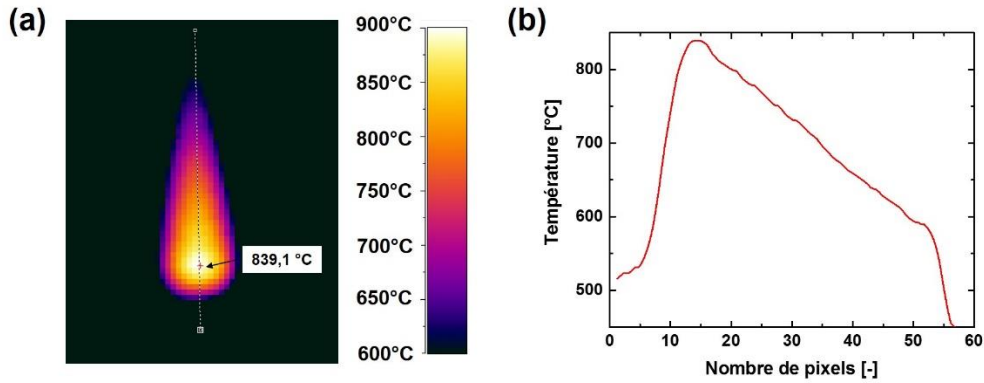


Figure II - 7 : (a) distribution de température au sein d'une flamme de pyrolyse laser, la température en insert représente le point la plus chaud de la flamme. Le trait pointillé est la trace du profil en température montré par la figure (b) en fonction du nombre de pixels dans le sens vertical.

Cependant, les flammes constituent un mauvais corps noir puisque leur densité est faible. Aussi, sur toute l'épaisseur de la flamme, la température peut ne pas être identique. La caméra mesure une émissivité moyenne, donnant une valeur de température plus faible que la température réelle au centre de la flamme. Cependant, la caméra mesure la variation de température lors du changement de conditions expérimentales. Les mesures effectuées serviront à déterminer l'influence des différents paramètres sur la température de flamme.

Des mesures DRASC ont été réalisées au laboratoire lors de la thèse de Frédéric Lacour¹⁷⁴. Cette technique permet une mesure absolue de la température par la quantification des niveaux de rotation de la molécule H₂. Quelques résultats ont été repris dans ce travail de thèse et seront présentés dans le chapitre suivant. Une description plus détaillée de la technique est disponible en Annexes I.

C. Montage expérimental de pyrolyse laser en simple et double étage

Cette partie présente les différents éléments nécessaires à la réalisation d'expériences de pyrolyse laser à simple et double étage. Le déroulement typique d'une expérience de simple et double étage est également décrit.

i. Systèmes optiques – laser et lentille de focalisation

Laser

Deux lasers CO₂ PRC 2200 et PRC 2800 (Figure II - 8.a) sont utilisés afin de générer un rayonnement à 10,6 μm. Une décharge radio-fréquence (RF) dans une cavité remplie de

dioxyde de carbone, d'azote et d'hélium permet l'obtention d'un faisceau laser présentant un profil gaussien en sortie de cavité, qui est matérialisée par la marque laissée par le laser dans un bloc de PMMA présenté par la Figure II - 8.b.

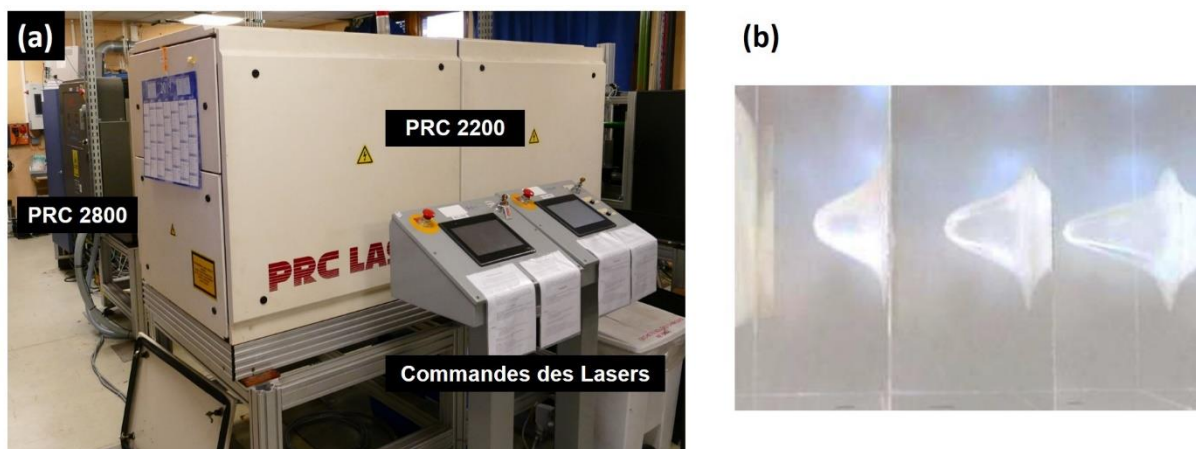


Figure II - 8 : (a) photographie des deux lasers et de leurs consoles de commande. Le laser PRC 2800 est en gris ; (b) impacts du faisceau laser, selon un temps croissant, dans le PMMA

La modulation, ou non, de cette décharge permet de travailler avec un faisceau pulsé ou continu. Pour les synthèses réalisées dans ce travail, des puissances importantes sont demandées, ce qui pousse à préférer le mode continu. Dans ce cas, le réglage s'effectue via l'intensité du courant de la décharge RF : 100 % correspondant à 2200 W pour le modèle PRC 2200 et à 2800 W pour le laser PRC 2800. Des commandes déportées permettent l'allumage du laser puis l'ouverture d'un obturateur de sécurité permettant la sortie du faisceau de la cavité.

Lentilles de focalisation

La synthèse de certains matériaux impose d'atteindre des densités d'énergie surfaciques plus élevées que celles disponibles sur le faisceau délivré par l'appareil. Pour résoudre ce problème, la focalisation du faisceau laser est une solution efficace et souple. Parmi les différents types de lentilles existantes, une lentille cylindrique en ZnSe a été utilisée dans les situations requérant une densité d'énergie élevée.

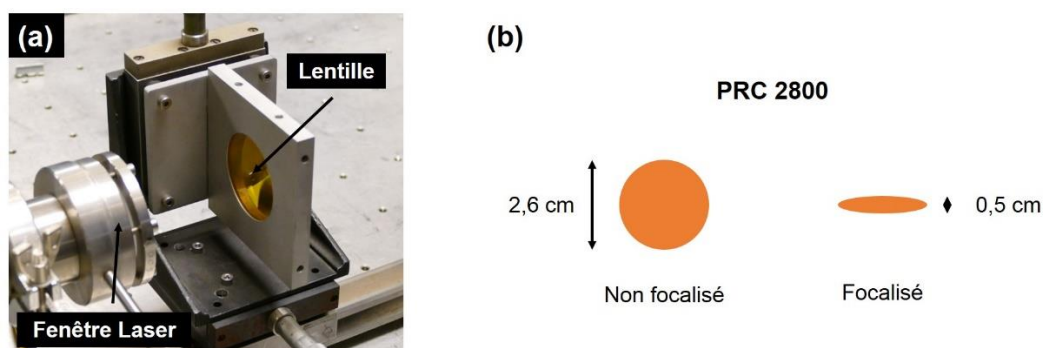


Figure II - 9 : (a) La lentille utilisée pour la focalisation du faisceau laser ; (b) hauteurs des tâches non focalisée, et focalisée

La Figure II - 9 montre la lentille utilisée et les dimensions du faisceau avec ou sans focalisation. La focalisation du laser change la taille de la tâche, qui adopte la forme d'une ellipse. Le grand axe mesure 2,6 cm et le petit axe est de 0,5 cm. La surface de l'ellipse est donc de 1,02 cm². Dans la majorité des synthèses de ce travail de thèse, la puissance fournie au premier étage par le laser est de 1050 W, ce qui correspond à une densité de puissance de 198 W.cm⁻² lorsque le laser n'est pas focalisé, et à 1000 W.cm⁻² lorsque le laser est focalisé. Au deuxième étage, c'est le laser PRC 2200 qui est utilisé, toujours dans une configuration non-focalisée. La surface de la section du faisceau laser est de 2,27 cm², pour une puissance de 1390 W. La densité de puissance est donc de 612 W.cm⁻².

Toutes les puissances laser indiquées ici sont les puissances mesurées en sortie du réacteur, avant l'envoi des gaz précurseurs, qui absorbent une partie de la radiation laser. Cette absorption est de 50 W pour le silane et de 300 à 400 W pour l'éthylène, selon le débit. Dans le chapitre suivant, les puissances indiquées seront les puissances mesurées avant l'envoi des gaz.

ii. Gestion des flux de gaz

Régulateur de débit massique

Afin de contrôler la quantité massique de précurseur ou de gaz neutre entrant dans le réacteur, chaque flux de gaz traverse un régulateur de débit massique (RDM). Le débit est calculé par différence de pression entre une voie principale et un capillaire. Le RDM module l'ouverture de la voie principale afin de régler la quantité massique de gaz sortante selon la consigne appliquée. Les RDM sont étalonnés en usine à partir d'un flux d'azote. Avant de commencer une séquence d'expériences, il est nécessaire de vérifier cet étalonnage en utilisant un flux de gaz neutre (de l'argon le plus souvent), passant à travers un volumètre à bulle de savon. Le débit d'argon est ramené au débit du gaz voulu en utilisant les facteurs de conversion, présentés ci-dessous.



Gaz	Facteur de conversion (f_{gaz})
Ar	1,395
N ₂	1,000
He	1,386
SiH ₄	0,625
C ₂ H ₄	0,619
GeH ₄	0,649

(c)

$$D_{\text{gaz}} = D_{\text{Ar}} \times \frac{f_{\text{gaz}}}{f_{\text{Ar}}}$$

Figure II - 10 : (a) photographie d'un régulateur de débit massique, la flèche indique le sens du gaz ; (b) facteur de conversion massique des gaz utilisés dans ce travail de thèse ; (c) débit d'un gaz donné par rapport à celui de l'argon.

Il arrive parfois qu'un écart entre la consigne donnée au RDM et un écart dans le taux de production soit constaté, notamment dans le cas du silane. Cela est dû à une dérive du dispositif, qui peut être pollué par la silice formée par de l'eau ou de l'oxygène de contamination. Les RDM sont régulièrement vérifiés et étalonnés si besoin afin d'assurer la répétabilité des mesures. Au cours de la thèse, la livraison d'une armoire de gestion des lignes de gaz a permis de limiter en grande partie les dérives des RDM.

Armoire de gestion des flux de gaz

L'armoire de distribution des flux de gaz centralise l'ensemble des arrivées et des départs de gaz précurseurs et de gaz neutres depuis leurs bouteilles respectives vers le réacteur. Elle est présentée portes ouvertes par la Figure II - 11.a. Cette armoire remplit également une fonction de sécurité puisque les bouteilles de gaz réactifs sont placées à l'intérieur. Les spécifications de l'armoire permettent de contenir un éventuel incendie pendant une demi-heure environ.

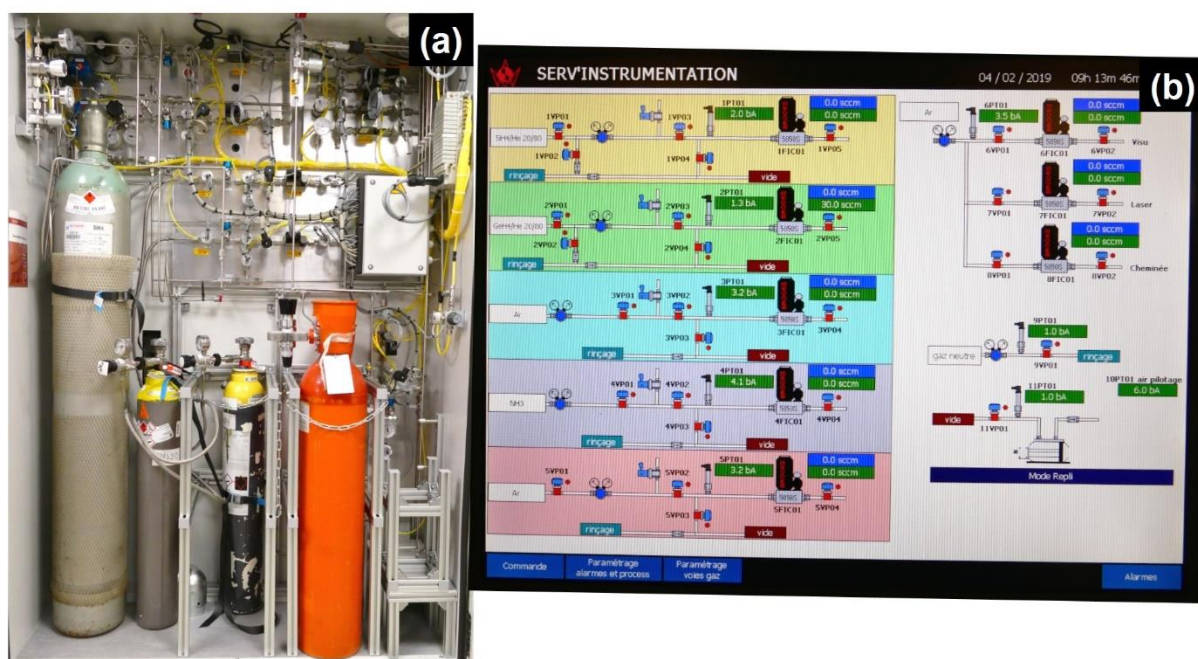


Figure II - 11 : (a) L'armoire gaz (portes ouvertes) avec les bouteilles et les différents systèmes de distribution des gaz ; (b) l'Interface Homme-Machine commandant la distribution des gaz depuis l'armoire

L'armoire est pilotée par une Interface Homme-machine (IHM) (Figure II - 11.b), permettant le pilotage des expériences avec les portes de l'armoire fermées. Chaque gaz dispose au sein de l'armoire de sa propre voie de circulation associée à un numéro. De la bouteille vers le réacteur, le gaz rencontre un détendeur, une vanne de sécurité, une vanne vers la voie de purge, un RDM, puis est dirigé vers le réacteur. La voie de purge est reliée à l'argon et au système de vide par pompage et permet de débarrasser les résidus de gaz réactifs dans ces lignes, par rinçage successifs. Les purges, les vannes, les consignes de débits, sont toutes commandées par le biais de l'IHM. Les vannes de sécurité permettent de couper le passage des gaz lorsqu'une anomalie est détectée par l'IHM, par exemple un incendie, une surpression dans la ligne de gaz,

ou un écart entre le débit mesuré et la consigne donnée au RDM. Ces vannes ne s'ouvrent pas si le réacteur n'est pas sous une circulation d'argon et que des purges des lignes de gaz n'ont pas été effectuées préalablement.

Les voies 1 et 2 sont associées respectivement au silane et au germane, elles possèdent la particularité d'avoir leur vanne de sécurité placée avant le détendeur. Celui-ci peut donc également être purgé afin de le débarrasser des gaz réactifs qui, en se décomposant, pourraient l'endommager.

Collecteurs et barrières microporeuses

Tout au long de l'expérience de pyrolyse laser, les matériaux synthétisés sont entraînés par un système de pompage, vers le haut du réacteur, grâce à un flux de gaz neutre. Le flux obtenu est alors un écoulement laminaire permettant de limiter la recirculation chaotique de poudre dans le réacteur. Lorsque les particules quittent le réacteur, il est nécessaire de les collecter pour les récolter facilement en fin d'expérience. En pratique, il est idéal de pouvoir obtenir plusieurs types de matériaux lors d'une unique expérience, en changeant un paramètre expérimental et en disposant de plusieurs zones de collecte. On utilise alors une pièce en inox en forme de tulipe (Figure II - 12.a), qui permet de diriger le flux de poudres vers trois sorties différentes, chacune reliée à un couple collecteur/barrière.

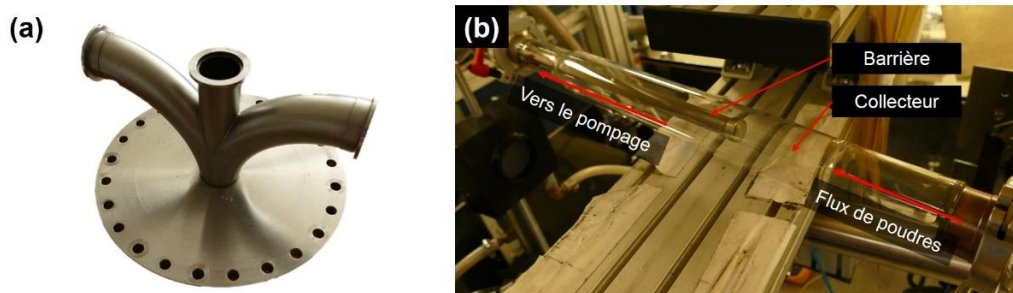


Figure II - 12 : (a) tulipe contenant 3 échappements permettant de brancher trois collecteurs ; (b) couple collecteur/barrière

En sortie de réacteur, les poudres sont stockées sur des filtres poreux appelés « barrières ». Ces barrières sont positionnées dans des pièges en verre ou en métal dans lesquels s'accumulent les poudres. Le verre présente l'avantage de permettre la visualisation. Les nanomatériaux, tirés au vide à travers l'une de ces barrières, se déposent à leur surface tandis que le flux de gaz est pompé au travers

La sortie de chacun des bras de la tulipe est munie d'une vanne afin de sélectionner l'un des trois couples collecteur/barrière (Figure II - 12.b). En général, le premier d'entre eux est constitué d'un collecteur en verre de façon à pouvoir directement observer la quantité et la couleur du matériau qui se dépose sur la barrière microporeuse. Cette voie, simplement appelée « poubelle », est utilisée soit en début de synthèse pour la détermination préliminaire des différents paramètres, soit lors de la modification d'un paramètre expérimental en cours de synthèse. Ensuite, on bascule vers l'un des deux couples collecteur/barrières disponibles afin de commencer la synthèse d'un matériau dans les conditions expérimentales définies.

Système de pompage

Afin d'entraîner le flux laminaire de matériaux vers les collecteurs, l'ensemble du réacteur est soumis à un pompage continu. Ce pompage est réalisé par une pompe à bec (Busch) capable d'aspirer de grands volumes de gaz ainsi que d'éventuelles poudres ou résidus chimiques. Avant toute nouvelle expérience, le réacteur est mis sous vide. Une pompe à palettes est alors utilisée pour atteindre un vide plus faible ($< 10^{-2}$ Torr). Aussi, en début d'expérience, un test consiste à amener le réacteur à son vide le plus poussé, dit vide limite, et à assurer après arrêt du pompage que la remontée en pression ne dépasse pas $1 \text{ Torr}\cdot\text{min}^{-1}$. Une remontée plus importante est le signe de la présence d'une fuite.

Piège froid

Un piège cryogénique en verre borosilicaté (Figure II - 13) est situé en aval du réacteur et interposé sur la ligne de pompage entre les collecteurs et les pompes. Celui-ci est immergé dans un Dewar d'azote liquide et permet de recueillir les condensats des gaz réactifs, notamment de silane et d'éthylène avant qu'il n'atteigne les pompes.



Figure II - 13 : Le piège froid, intercalé entre les collecteurs et le système de pompage

Le passage de silane dans la pompe à palette peut induire la formation de particules de silice sur les pales, ce qui est nuisible à son fonctionnement à long-terme. Lorsque l'expérience de synthèse est terminée, le piège est progressivement remis à température ambiante et les résidus de gaz réactifs peuvent être évacués à l'aide d'un flux d'hélium vers un bec type Bunsen sous la sorbonne.

iii. Réacteur en configuration simple étage

La Figure II - 14 schématise le réacteur de pyrolyse laser à simple étage. Le réacteur est utilisé dans une telle configuration pour la synthèse de nanoparticules de silicium (NPs Si) ou de nanoparticules d'alliage silicium-germanium (NPs SiGe), sans coquille de carbone. La zone de réaction est confinée dans un réacteur cylindrique en acier inoxydable. Ce réacteur est étanche à l'atmosphère extérieure et est maintenu à une pression très légèrement inférieure à la pression atmosphérique ($P_{\text{réacteur}} = 740 \text{ Torr}$ et $P_{\text{atm}} = 760 \text{ Torr}$), de manière que l'air extérieur entre dans le réacteur en cas de fuite, plutôt que l'inverse, qui poserait des problèmes de sécurité.

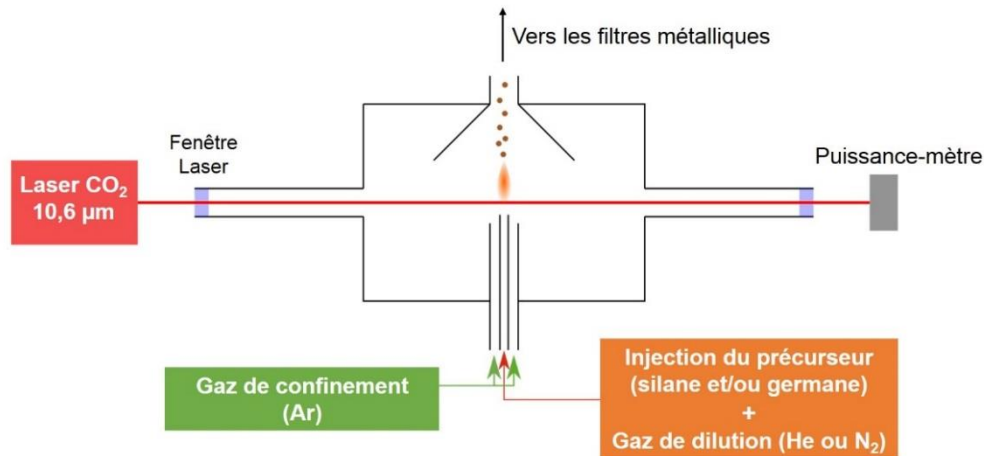


Figure II - 14 : Schéma du réacteur de pyrolyse laser à simple étage en fonctionnement

Avant la synthèse, le réacteur est placé sous vide primaire afin de vérifier le vide limite et donc l'absence de fuites. Un vide limite de 1,5 Torr est considéré comme suffisant pour réaliser la synthèse. Ensuite, plusieurs purges sont réalisées. Celles-ci sont nécessaires pour la synthèse de NPs Si et SiGe car des traces d'oxygène et d'eau présentes dans le réacteur pourraient amener à la production de SiO_2 et de GeO_2 . De plus le silane est un gaz hautement réactif dont la combustion est spontanée à température ambiante en présence d'oxygène. Les mêmes propriétés caractérisent le germane, dont les produits de combustion sont toxiques.

Une buse à la base du réacteur entraîne le gaz réactif dans la zone d'interaction avec le faisceau laser. Cette buse est choisie à 2 mm ou 4 mm en fonction du temps de résidence que l'on souhaite obtenir dans la flamme. Ce paramètre sera discuté dans le Chapitre III. Une « cheminée » concentrique à cette buse, d'un diamètre de 24 mm, maintient le flux de précurseur dans une enveloppe d'argon. Le silane est ainsi confiné, ce qui maintient un écoulement laminaire, c'est-à-dire sans turbulence, permettant de réduire au maximum la circulation de poudres en dehors de son axe de transfert vers le haut du réacteur. Il est possible d'observer directement la flamme grâce à deux fenêtres situées sur les côtés du réacteur. Deux cylindres en inox sont situés de part et d'autre du réacteur. Leur extrémité est obturée par des fenêtres en KCl, transparent au faisceau IR. Les fenêtres sont éloignées le plus possible (50 cm) de la zone du centre du réacteur où le faisceau est potentiellement focalisé, limitant leur détérioration. Enfin, une pièce conique en acier inoxydable est située au-dessus de la zone de réaction afin de faciliter l'extraction des matériaux synthétisés vers les collecteurs.

Au cours de la synthèse, les fenêtres de visualisation ainsi que les fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau laser sont sous balayage d'argon. Cette stratégie vise à éviter le dépôt par recirculation des poudres sur les fenêtres. Dans le cas des fenêtres de visualisation, le dépôt entraîne une gêne pour l'observation de la flamme. Les fenêtres en KCl deviennent de plus en plus opaques au fur et à mesure de leur utilisation à cause de l'humidité de l'air et absorbent mieux la radiation à 10,6 μm ce qui les chauffe et rend nécessaire leur refroidissement. De

plus, la circulation d'argon depuis les fenêtres vers l'intérieur du réacteur permet d'éviter le dépôt de particules sur leur face interne qui peuvent entraîner la formation d'un point chaud. La durée de vie des fenêtres est ainsi prolongée.

iv. Réacteur en configuration double étage

Dans le but de synthétiser des matériaux cœur-coquille, la configuration double étage du réacteur de pyrolyse laser est utilisée. Cette configuration est obtenue par la superposition d'un second étage de réaction sur le réacteur de configuration simple étage. Le schéma du réacteur est montré par la Figure II - 15.

Cette configuration, développée au laboratoire dans le cadre de la thèse de Julien Sourice, permet la synthèse de NPs Si ou de NPs SiGe au premier étage, et par dissociation puis nucléation hétérogène d'un précurseur carboné, de les recouvrir d'une coquille de carbone au second. En pratique, un faisceau laser passe au-dessus de la cheminée de jonction entre les deux chambres de réaction et crée une seconde zone d'interaction, cette fois entre le flux de précurseur carboné et les nanoparticules de silicium provenant du premier étage.

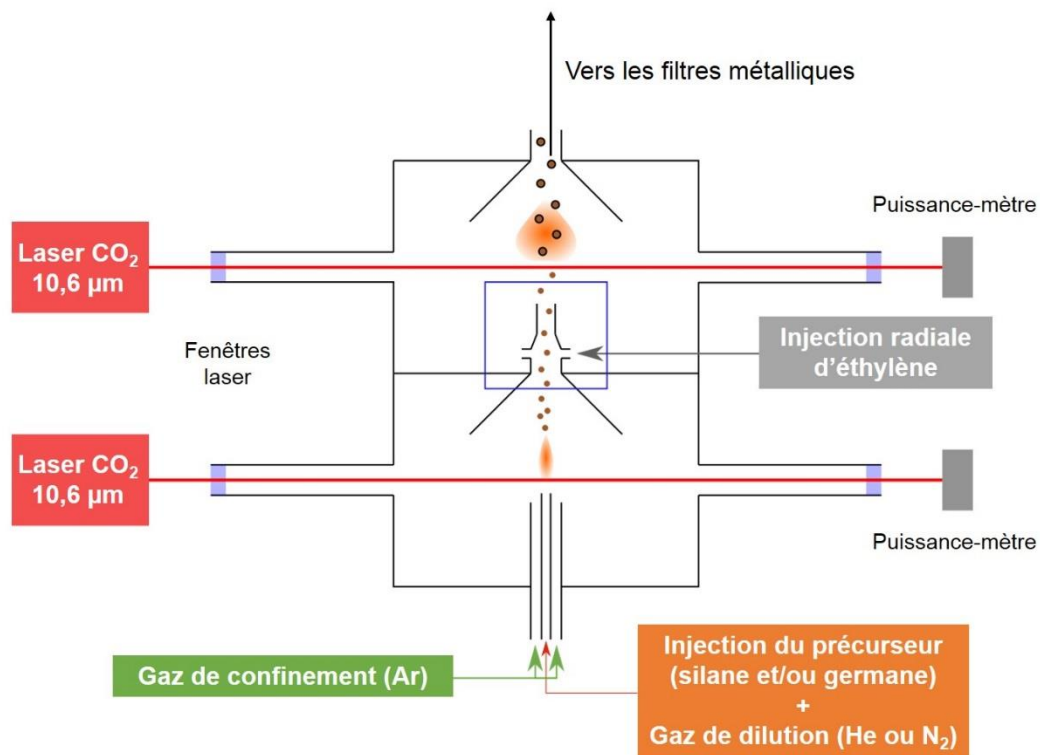


Figure II - 15 : Schéma du réacteur de pyrolyse laser à double étage en fonctionnement

Au cours de la thèse, chaque étage du réacteur a été doté d'un laser CO₂. Le laser PRC 2800 a été placé en bas car le diamètre plus large de son faisceau permet d'assurer la dissociation totale du silane. En effet, le silane résiduel pourrait réagir et former du carbure de silicium au deuxième étage

Insertion radiale de l'éthylène

L'insertion de l'éthylène constitue un défi majeur dans la stabilité du réacteur en configuration double étage. La zone entre les deux étages du réacteur doit être dimensionnée de manière à pouvoir assurer un recouvrement homogène de carbone autour des cœurs. Elle doit donc permettre un bon mélange entre les cœurs et l'éthylène et ce, sans trop induire de perturbations dans le flux des particules. Ces perturbations pourraient entraîner le dépôt de silicium dans le deuxième étage au lieu d'entraîner les particules vers les barrières métalliques.

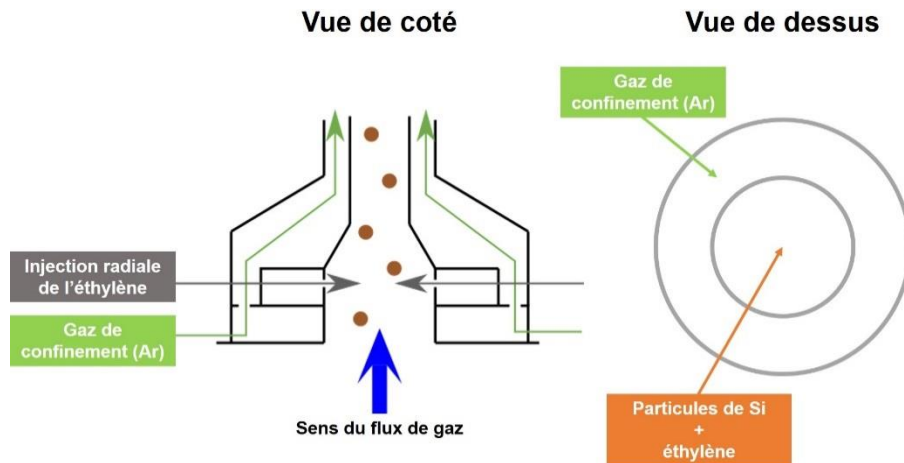


Figure II - 16 : Schéma de l'injection du deuxième étage dans la configuration optimisée. La vue de côté et la vue de dessus sont présentées.

La Figure II - 16 présente l'injection de l'éthylène dans sa version la plus optimisée pendant la thèse. L'optimisation de l'injection par l'analyse des résultats de synthèse et par modélisation sera présentée dans le chapitre suivant. Dans cette configuration, l'éthylène est injecté de manière radiale ce qui induit de la perturbation dans le flux laminaire vertical venant du premier étage. Cette perturbation permet le mélange entre les particules et l'éthylène. Une double enveloppe dans laquelle un flux laminaire d'argon est injecté permet de maintenir confinée la perturbation et de diminuer les recirculations de poudres

v. Déroulement d'une synthèse par pyrolyse laser

Préparation

Le laser doit être mis en fonctionnement. Une première étape consiste à ce que la cavité du laser soit purgée et mise sous vide. Ensuite, la cavité est allumée, obturateur du laser fermé, pour la mettre en chauffe pendant une heure environ, à la puissance désirée pendant la réaction.

Dans un premier temps, il est nécessaire de mettre le réacteur sous vide pour tester son étanchéité. Ensuite, il faut s'assurer que les cycles de rinçage des lignes de gaz sont effectués, et que les débits de gaz précurseur sont entrés dans l'IHM. Le piège froid est alimenté en azote liquide et les différentes circulations de gaz neutres sont activées afin d'établir une pression dynamique de 740 Torr dans le réacteur. La capacité de chaque couple barrière/collecteur à réguler la pression en conditions dynamiques est déterminée, de manière à s'assurer que la pression n'augmente pas soudainement dans le réacteur au cours de la synthèse. Ceci est réalisé en imposant un débit d'argon et en vérifiant que la vanne de régulation arrive à maintenir un

débit d'argon. Les vannes en amont des collecteurs sont fermées à l'exception de la vanne du collecteur poubelle.

Synthèse

Les flux d'argon balayant les fenêtres et de cheminée fixés, le pompage s'effectue initialement au travers du couple « poubelle » barrière/collecteur. L'obturateur du laser est ouvert et la puissance en sortie de réacteur (appelée « puissance argon ») est relevée. Elle correspond au maximum de puissance effectivement disponible pour la réaction. La puissance argon est plus faible que la puissance délivrée en sortie du laser, une partie étant absorbée par les différents éléments présents sur le trajet optique (lentilles et fenêtre laser). Les vannes de distribution du silane peuvent être ouvertes, ce qui représente le temps $t=0$ de la synthèse. La flamme de synthèse peut mettre plusieurs minutes pour apparaître, puisque les débits utilisés pendant la réaction sont parfois très faibles et que la distance à parcourir depuis les bouteilles est de plusieurs mètres. Dès que la flamme est apparue et stabilisée, on bascule vers un collecteur propre. Chaque étape de la synthèse (allumage/extinction des flammes, changement des conditions, incident, etc) est reportée sur un cahier de laboratoire afin de pouvoir calculer les temps de manipulation et éventuellement les rendements de productions.

Si l'expérience consiste en la synthèse d'un composite cœur-coquille, la circulation d'éthylène vers le second étage est activée. Il faut néanmoins que les conditions expérimentales le permettent : flamme du premier étage stable, absence de turbulence, pression stable à 740 Torr. L'absence de flamme au deuxième étage lorsque l'éthylène n'est pas injecté est une condition qui doit être vérifiée pour s'assurer que le SiC ne soit pas formé pendant la réaction. Après apparition et stabilisation de la deuxième flamme de synthèse, la circulation du flux de poudre est basculée depuis le couple barrière/collecteur « poubelle » vers un couple propre. La Figure II - 17.a est un cliché du réacteur double étage, tandis les Figure II - 17.b et c représentent les flammes typiques au deuxième et au premier étage, respectivement.

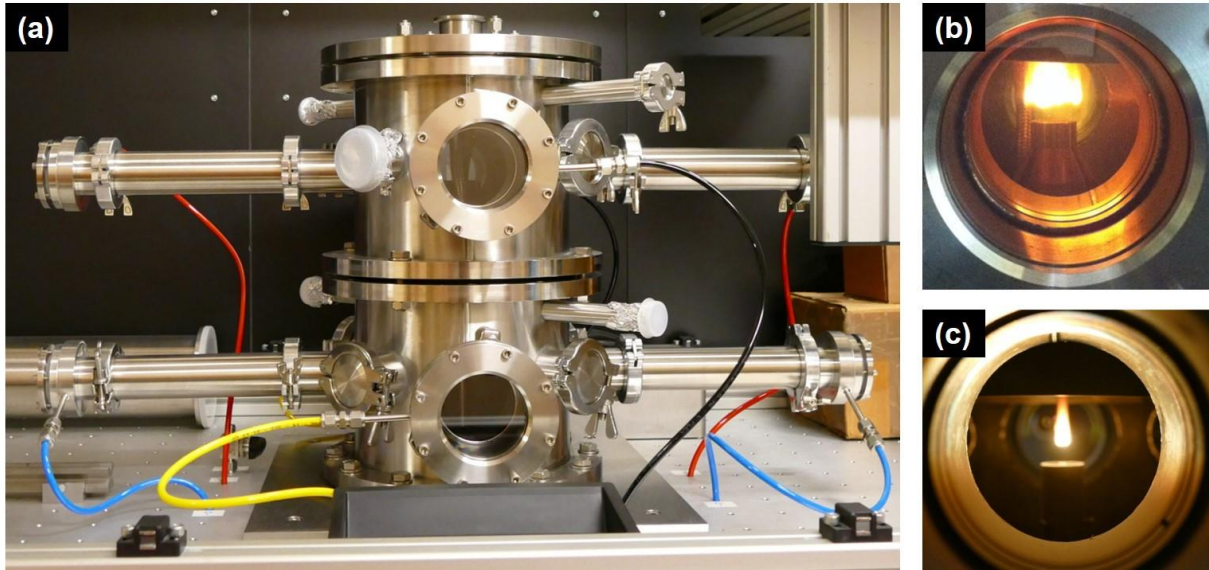


Figure II - 17 : (a) Photo du réacteur de synthèse de pyrolyse laser à double étage ; (b) flamme typique de pyrolyse laser d'éthylène au deuxième étage avec un débit de $600 \text{ cm}^3/\text{min}$; (c) flamme typique de pyrolyse laser du silane au premier étage avec un débit de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$

La puissance laser absorbée par la ou les zones de réaction est calculée par différence avec la puissance argon notée au début de l'expérience. Pour la plupart des expériences, 2 à 3 g de matériau sont suffisants. Ils sont obtenus en des temps variables, en fonction du débit de silane précurseur. Pour changer de conditions de synthèse et effectuer une seconde expérience, le flux de poudre est basculé sur le collecteur poubelle, le temps d'établir des conditions de synthèse stables après modification d'un paramètre expérimental. Un second couple collecteur/barrière peut être utilisé à son tour.

Fin de synthèse

Lorsque l'on veut arrêter la synthèse, le flux est basculé une dernière fois sur le collecteur poubelle. Les arrivées d'éthylène et de silane sont coupées et remplacées par des flux d'argon afin de vider les lignes des traces de réactifs. A l'extinction des flammes de réaction, l'obturateur du laser peut être fermé. Les opérations de rinçage des lignes de gaz peuvent ensuite être démarrées depuis l'IHM. Les lignes sont tirées au vide en aval du détendeur pour les lignes autres que celles du silane et du germane. Pour ces dernières, le détendeur est également tiré au vide.

L'ensemble des vannes en amont des collecteurs sont ouvertes et de l'argon est laissé en balayage sur toutes les barrières pendant une quinzaine de minutes avant une mise sous vide de l'ensemble des collecteurs et du réacteur. Cette opération a pour but d'éliminer les éventuelles traces de silane adsorbées dans le volume des poudres déposées sur la barrière qui, lors de la collecte et de la remise à l'air, sont susceptibles de s'enflammer spontanément et de dégrader irrémédiablement les matériaux obtenus. Enfin, une pression statique atmosphérique d'argon est établie dans le réacteur.

Le piège froid est réchauffé progressivement à température ambiante et un flux d'hélium emmène les condensats vers le bec type bunsen sous sorbonne.

Récolte des matériaux

L'étape de récolte des matériaux est effectuée sous sorbonne, l'expérimentateur étant muni d'une combinaison cagoulée à pression positive. Celle-ci permet de l'isoler de l'air extérieur grâce à une ventilation constante de la combinaison au travers de filtres HEPA et permet d'éviter toute exposition respiratoire aux nanoparticules. Les collecteurs sont démontés du réacteur et transportés sous sorbonne afin d'être ouverts. Les barrières sont désassemblées des cylindres en verre et les matériaux sont décollés par simples frottements. Ils sont placés dans des conteneurs pour être pesés et placés en boîte à gants, afin de limiter l'exposition à l'air. Les barrières sont placées dans un bain d'acétone, aux ultrasons, de manière à enlever le maximum de nanoparticules dans leurs microporosités. Elles sont ensuite séchées par un flux de gaz, de l'intérieur vers l'extérieur, ce qui permet de détecter d'éventuels bouchages. Les parois internes du réacteur ainsi que les vitres des fenêtres de visualisation sont nettoyées, d'abord grâce à un aspirateur muni de filtres pour les nanomatériaux, puis rincées à l'éthanol. Les joints toriques, assurant l'étanchéité des différents éléments entre eux sont également nettoyés à l'éthanol.

D. Conclusion intermédiaire

Le réacteur de synthèse de pyrolyse laser, associé à un puissant laser CO₂, constitue un moyen souple de production de nanoparticules de silicium ou d'alliages silicium/germanium en configuration simple étage, ou de nanocomposites cœur-coquille en configuration double étage. De nombreux contrôles sont offerts par la gestion des débits des gaz précurseur, du débit ou de la nature du gaz de dilution, de la puissance laser ou de la focalisation du faisceau. Des grandes quantités de poudres peuvent être obtenues dans des temps de réaction courts. Néanmoins ces temps de réaction doivent être pondérés par les temps nécessaires à la préparation, la récolte ou le nettoyage. Au total, il faut compter au maximum 4 h de synthèse pour que la préparation, la synthèse, la récolte et le nettoyage tiennent dans le temps d'une journée de travail.

2. La spectroscopie d'impédance, caractérisation *operando* de l'évolution des interfaces dans un système Li-ion

La méthode de suivi de processus électrochimiques basée sur les mesures d'impédance¹⁷⁵ s'appliquait historiquement à l'étude de la corrosion¹⁷⁶. Un nombre croissant d'études fait état de son utilisation dans le cas des supercondensateurs¹⁷⁷, des batteries¹⁷⁸ ou même dans le domaine des biocapteurs pour des applications médicales¹⁷⁹. Dans les batteries, l'impédance permet notamment d'étudier l'évolution du comportement des interfaces avant, pendant ou après le cyclage galvanostatique^{124, 134}. Cette partie décrit les principes physiques généraux de la spectroscopie d'impédance et présente les techniques d'affinement des données obtenues pour l'extraction des valeurs de résistance de la SEI et du transfert de charge, qui permettent de suivre l'évolution du matériau.

A. Généralités – Principe de mesure

i. L'impédance, généralisation de la loi d'Ohm

La résistance électrique est la faculté d'un composant électrique à s'opposer au courant qui le traverse. Cette résistance est définie en termes de relation tension-courant par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I}$$

Cependant, cette relation est limitée au seul cas du conducteur ohmique parfait, c'est-à-dire qui vérifie les propriétés suivantes :

- Proportionnalité, quelle que soit la valeur du courant I et de la tension E ;
- Relation d'indépendance entre la valeur de la résistance R et la fréquence du signal traversant le conducteur ohmique en régime alternatif ;
- En régime alternatif, courant et tension sont en phase.

Beaucoup de composants électriques montrent des comportements plus complexes. Cela a conduit à définir le concept plus élaboré d'impédance et à abandonner le concept, trop restrictif, de résistance. L'impédance n'est ainsi pas limitée aux seuls conducteurs ohmiques dans la mesure où elle rend compte de la difficulté du courant à traverser un composant électrique, quel qu'il soit.

Concernant la mesure de l'impédance, la réponse à une perturbation sinusoïdale est une sinusoïde de même fréquence mais décalée en phase comme sur la Figure II - 18.

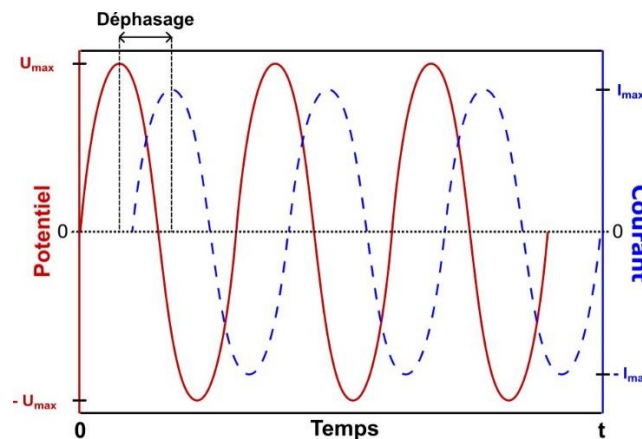


Figure II - 18 : Perturbation en potentiel, suivie d'une réponse en courant. Le déphasage correspond à l'impédance

L'impédance électrochimique est habituellement mesurée par l'application d'un signal alternatif (courant ou tension) à une cellule électrochimique et par la mesure de la réponse en sortie (respectivement tension ou courant). La réponse à cette perturbation alternative est un signal alternatif contenant la fréquence d'excitation et ses harmoniques. Ce signal de sortie peut

donc être analysé comme une somme de fonctions sinusoïdales, en série de Fourier. Néanmoins ce cas n'est valable que lorsque le système est pseudo-linéaire.

ii. Condition de pseudo-linéarité du système

Le prérequis fondamental à une mesure d'impédance est la linéarité du système électrochimique. Les cellules électrochimiques ne sont pas des systèmes linéaires puisque multiplier le potentiel par deux n'augmente pas nécessairement le courant d'un facteur deux. En effet, les processus faradiques (réactions d'oxydo-réductions aux électrodes), par exemple, obéissent à des lois non linéaires, comme la loi de Butler-Volmer¹⁸⁰. D'ailleurs, les courbes courant-tension relatives à la plupart des systèmes électrochimiques montrent des comportements non-linéaires.

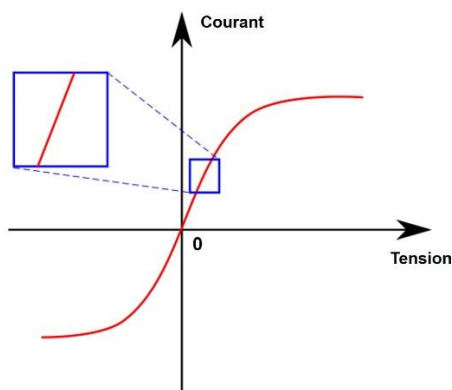


Figure II - 19 : Courbe courant-tension. Le confinement à une petite zone permet la réalisation de la mesure dans des conditions pseudo-linéaires

La Figure II - 19 montre un exemple de courbe courant-tension typique, qui n'est pas linéaire. Par contre, si l'on regarde sur une petite zone de cette courbe, le système apparaît comme linéaire. Pour pouvoir faire cette approximation et donc se confiner dans une zone pseudo-linéaire du système électrochimique, il convient d'appliquer un signal perturbateur de faible amplitude (entre 5 et 20 mV). En effet, si l'amplitude est trop élevée, le système n'est plus linéaire et la réponse collectée contient alors les harmoniques de la fréquence d'excitation.

iii. Expression mathématique et représentation du signal d'impédance

L'expression de l'impédance, calquée sur la loi d'Ohm, est :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{et} \quad \omega = 2\pi f$$

Où ω est la pulsation qui dépend de la fréquence f . Dans le cas où l'on applique un potentiel et que l'on obtient un courant en sortie, l'expression de l'impédance devient :

$$Z(\omega) = \frac{E(t) \times \cos(\omega t)}{I(t) \times \cos(\omega t + \varphi)}$$

Ici, φ est le déphasage. En notation complexe, cette dernière expression devient :

$$Z(\omega) = Z' - jZ''$$

Cette expression fait intervenir deux contributions : une partie réelle (Z') et une partie imaginaire ($-Z''$). Si l'on reporte, dans le plan complexe, $-Z''$ en fonction de Z' , on obtient la représentation de Nyquist, comme sur la Figure II - 20.a. Chaque point de la courbe $-\text{Im}(Z) = \text{Re}(Z)$ représente donc l'impédance du système à une fréquence donnée.

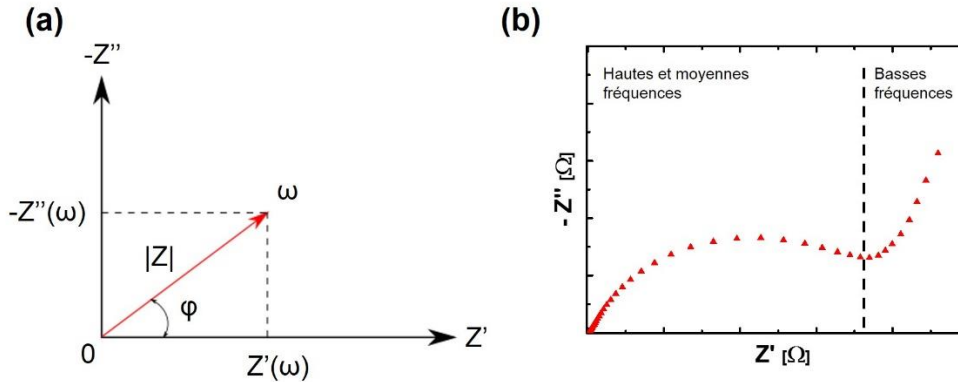


Figure II - 20 : (a) Plan de Nyquist ; (b) allure générale du spectre d'impédance dans le cas des batteries (b)

Dans le cas des batteries, l'allure des spectres de SIE est assez souvent similaire à celle de la Figure II - 20.b, présentant un demi-cercle aux plus hautes fréquences (transfert de charge et SEI) et une droite aux plus basses fréquences (phénomènes de diffusion). La conductivité de l'électrolyte est incluse dans la valeur de la résistance du point d'origine aux très hautes fréquences.

iv. Gamme de fréquence

La mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique prend du temps (parfois plusieurs heures) car on explore un domaine de fréquences pouvant être très large afin de discerner les différents phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface électrode - électrolyte ainsi qu'au sein de la matière active. Chaque phénomène étant défini par une constante de temps, si cette dernière est très grande, le phénomène est cinétiquement très lent. Pour l'observer, il faudra donc explorer les très basses fréquences. Le système étudié doit donc être dans un état d'équilibre pendant toute la durée de la mesure. Par exemple, il ne doit pas y avoir de dérive du potentiel trop importante pendant l'enregistrement du spectre. Dans notre cas, la gamme de fréquence appliquée est située entre 123 kHz et 93 mHz.

B. Traitement du signal électrique – Affinement des données

Afin d'extraire les données de résistance liés à chaque interface de la batterie, il est nécessaire d'affiner les données par l'intermédiaire d'un circuit électrique modèle. Les systèmes électrochimiques sont modélisés par des circuits électriques équivalents composés de résistances et de condensateurs en série ou en parallèle. La Figure II - 21 présente les éléments électriques principaux utiles à l'affinement des données d'une demi-pile à électrolyte liquide.

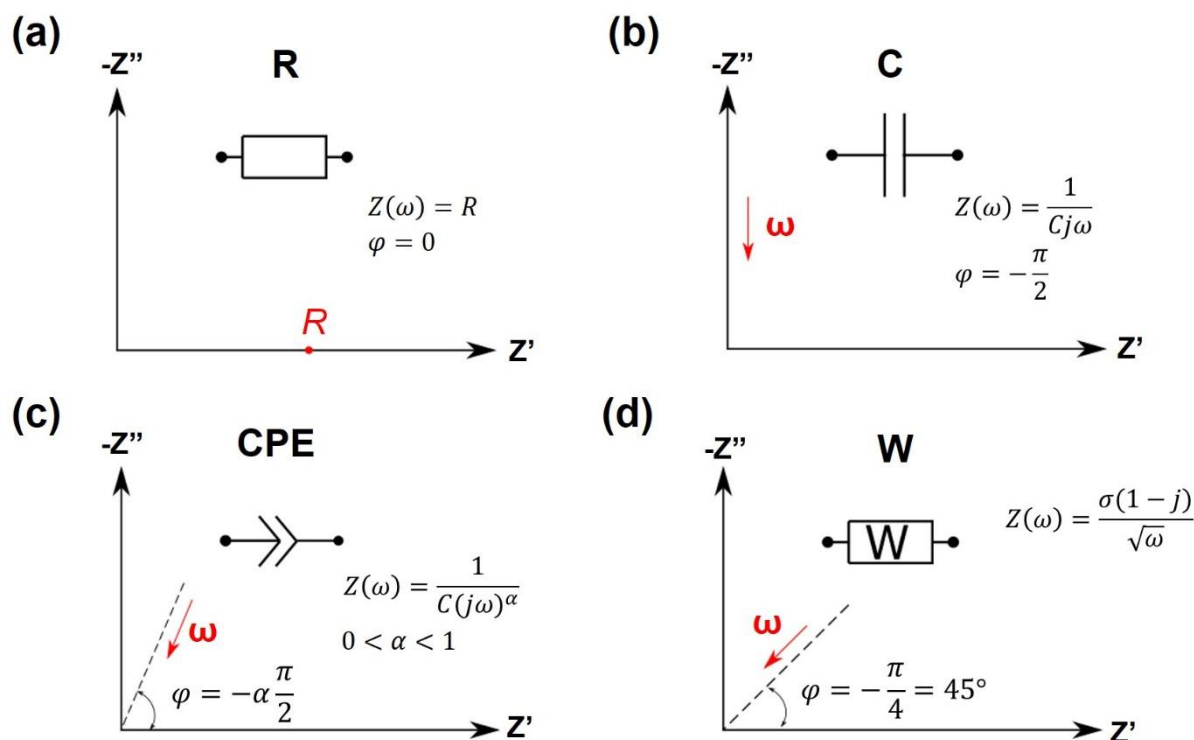


Figure II - 21 : Représentation de dipôles électriques modélisant les spectres d'impédance : (a) les résistances, (b) les condensateurs plans, (c) les éléments à phase constante et (d) la diffusion de Warburg

Chaque phénomène électrochimique, comme la résistance du transfert de charge ou la charge de la double couche électrochimique, est ainsi décrit par un assemblage plus ou moins complexe des éléments de circuits ci-dessus.

i. Modélisation de l'électrolyte

L'électrolyte est modélisé par une seule résistance, puisque un sel dissous dans un mélange de solvants organiques se comporte essentiellement comme un conducteur ohmique.

ii. Modélisation des phénomènes de transfert de charge

La résistance du transfert de charge (R_{TC}) découle des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes lors de l'application d'un potentiel. La cellule est traversée par un courant faradique (i_F), dont la relation générale est décrite par la loi de Butler-Volmer.

A l'interface de cette électrode et de l'électrolyte, une double couche existe. Elle est formée suite à l'apparition d'un front d'ions provenant de la solution électrolytique à la surface de l'électrode. Ce plan d'ions et le plan de l'électrode constituent les armatures d'un pseudo-condensateur (C_{dc}), d'épaisseur très mince. La valeur de la capacité de double couche dépend de nombreuses variables telles que la température, la concentration des ions en solution, la rugosité de l'électrode, l'adsorption ou la formation d'un film à la surface de l'électrode. La valeur de sa capacitance est néanmoins considérée comme inférieure à $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lorsque

l'électrode est portée à un potentiel E , hors équilibre, l'interface est donc traversée par un courant capacitif (i_c), dont la valeur décroît en fonction du temps selon l'expression suivante :

$$i_c(t) = \frac{E}{R_e} e^{\frac{-t}{R_e C_{dc}}}$$

La décroissance du courant capacitif i_c est d'autant plus rapide que la constante de temps $R_e C_{dc}$ est petite. Les processus capacitifs voient donc leur importance diminuer considérablement lorsque R_e décroît (cas d'un électrolyte plus conducteur) ou lorsque C_{dc} décroît (cas d'une électrode de petite surface). Cela laisse donc apparaître des éléments de stratégie suivant l'étude visée, pour exacerber ou amoindrir les courants capacitifs par rapport aux courants faradiques.

Bien que les courants capacitif et faradique ne soient pas totalement indépendants, il est d'usage de les associer en parallèle, par souci de simplification.

iii. Modélisation de la SEI

Les interfaces électrode-électrolyte, notamment la SEI, sont modélisées par des circuits RC. Dans le cas de la SEI apparaissant dans les systèmes à électrolyte organique, ce type de circuit modélise la formation d'un film mince semi-conducteur, qui permet toujours le transfert de charge des espèces électroactives. En effet, la SEI permet aux ions lithium de traverser, ce qui maintient les processus de charge et de décharge mais empêche les molécules de l'électrolyte de dégrader la surface de silicium : la SEI agit (au moins au début de sa formation) comme une couche de protection du matériau.

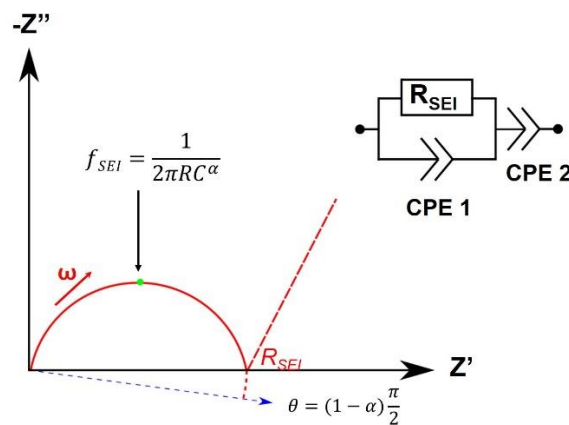


Figure II - 22 : Modélisation de la SEI par un circuit RC dans les conditions expérimentales. Les éléments à phase constante décrivent la rugosité de la surface de l'électrode

Cependant, dans le cas de nos expériences, la capacitance de la SEI est incomplètement modélisée par l'utilisation d'un condensateur plan. Ce sont donc des éléments à phase constante (*Constant Phase Element*, CPE, en anglais) qui permettent de modéliser cette couche en tenant compte de la rugosité de la surface ou de l'inhomogénéité chimique et structurale de la SEI¹⁸¹. En effet, cette rugosité entraîne une répartition inhomogène des constantes de temps. Expérimentalement, ce phénomène se traduit par l'obtention de demi-cercles aplatis, dont le diamètre forme un angle θ avec l'axe des abscisses. Cet angle dépend d'un coefficient α ,

compris entre 0 et 1 qui traduit physiquement la répartition de ces constantes de temps. En réalité, la modélisation n'a de sens physique que si ce coefficient est supérieur à 0,7.

iv. Modélisation de la diffusion

La diffusion de Warburg (Figure II - 21.d) est un cas particulier d'élément à phase constante qui modélise la diffusion des espèces chimiques à l'intérieur de la matière active. La diffusion est concomitante à la résistance de transfert de charge et à l'existence d'une double couche électrochimique. Elle se caractérise par une droite d'angle 45° dans les basses fréquences. Au cours de ce travail de thèse, il a été décidé de ne pas affiner les données liées aux phénomènes diffusionnels et de se concentrer sur la résistance de transfert de charge et les phénomènes liés à la SEI. Seul le pseudo demi-cercle présent à haute et moyenne fréquence est ainsi traité.

B. Spectroscopie d'impédance résolue en potentiel

L'évolution de la résistance des interfaces au cours des charges et des décharges peut ensuite être déterminée par des mesures d'impédance effectuées par pas de potentiel. Une coulométrie contrôlée (c'est-à-dire à courant et à temps constants), est appliquée afin d'insérer une quantité fixe de lithium dans le matériau. Puis une pause de 10 minutes est imposée, de manière à s'assurer que l'électrode revient à un état d'équilibre. Cette opération est répétée plusieurs fois de manière à enregistrer 50 spectres pendant une charge et/ou une décharge. La Figure II - 23 présente l'évolution des spectres d'impédances pour des matériaux Si et Si@C de 30 nm au cours de la première lithiation. L'évolution de la largeur du demi-cercle aux hautes fréquences peut ainsi être observée.

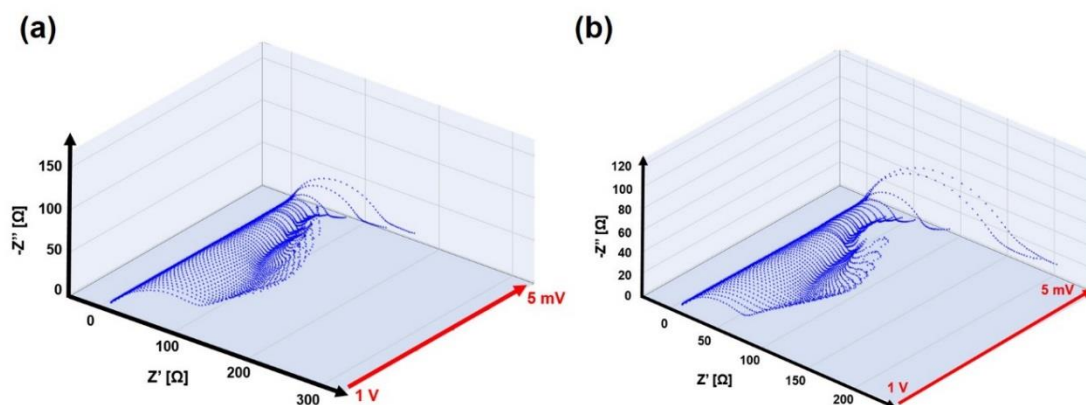


Figure II - 23 : évolution des spectres d'impédance en fonction du potentiel pour des nanoparticules de silicium (a) et des composites Si@C (b) d'un diamètre de 30 nm

C. Montage expérimental

Deux types de cellules électrochimiques sont utilisés, à deux et à trois électrodes. Les mesures sont effectuées, dans un premier temps, sur des piles boutons, dans un montage à deux électrodes. Ensuite, des mesures ont été faites dans des cellules à trois électrodes afin de minimiser la contribution de la contre-électrode.

Ces expériences sont réalisées au sein du groupe ERIIE au laboratoire ICMMO à Orsay, sur un VMP-3 de Biologic situé dans une pièce climatisée.

i. Montage à deux électrodes

Les mesures de spectroscopie d'impédance à deux électrodes sont effectuées sur des piles boutons classiques, telles que celles utilisées pour les études de cyclage galvanostatique dans le reste du travail. Il suffit d'appliquer le protocole de mesure sur le VMP et de traiter les données. Les mesures sont simples à réaliser mais leur inconvénient majeur est que l'affinement des données est rendu plus compliqué par la présence dans le signal de la contribution de la contre-électrode en lithium. La résistance de la SEI du lithium est telle (par son épaisseur) que le signal peut être « noyé » par cette résistance et, au final, gêner l'accès aux informations de l'interface silicium/électrolyte, comme cela sera présenté dans le chapitre IV.

ii. Montage à trois électrodes

L'utilisation d'un montage à trois électrodes permet de réduire l'inconvénient lié à la contribution de la SEI du lithium. La mesure de l'impédance est réalisée entre une électrode de référence et l'électrode de travail mais le cyclage galvanostatique s'opère toujours entre la contre électrode et l'électrode de travail. L'électrode de référence est également en lithium métallique.

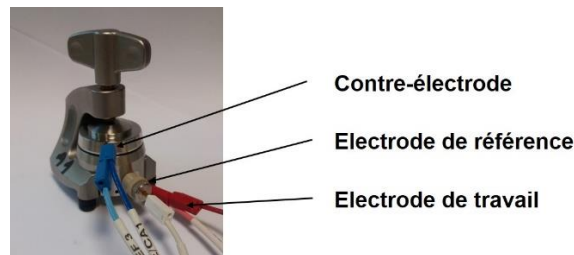


Figure II - 24 : photographie du dispositif ECC Pat-Core utilisé.

La Figure II - 24 présente le dispositif expérimental utilisé. Il s'agit d'une cellule de mesure El-Cell qui permet l'insertion d'une troisième électrode. Le même programme de mesure est utilisé que pour le montage à deux électrodes.

D. Conclusion intermédiaire

La spectroscopie d'impédance est une technique qui permet d'analyser l'évolution des interfaces du système électrochimique grâce au traitement du signal électrique. Il s'agit donc d'une technique *in situ*, non destructive.

Pour toutes les expériences de la thèse, c'est une perturbation en potentiel de 10 mV qui a été appliquée. Cinquante pas de potentiel entre 1 V et 5 mV vs. Li⁺/Li, ont été réalisés, permettant l'obtention de 51 spectres d'impédance pour analyser une lithiation ou une délithiation. Chacun de ces spectres est réalisé entre des fréquences de 123 kHz et 93 mHz. Un pas de 10 min est imposé entre chaque cycle pendant lequel le potentiel est maintenu. Cette durée est portée à 36 min lorsque le cycle analysé est le premier de manière à correspondre aux

vitesses de cyclage utilisée en cyclage galvanostatique. Le traitement des signaux d'impédance sera présenté plus en détail dans le chapitre IV.

Chapitre III. Optimisation des caractéristiques des nanoparticules Si et Si@C par la synthèse

Le troisième chapitre présente les expériences de synthèse et les caractérisations des différentes nanoparticules. Nous montrerons que la pyrolyse laser à double étage permet de varier efficacement les caractéristiques des nanoparticules Si et Si@C. Dans un premier temps, l'impact des débits de gaz sur la température de flamme est présenté. En se basant sur cette étude, une gamme de cœurs de Si avec un large éventail de taille est synthétisée et ses caractéristiques physico-chimiques sont détaillées. Les deux parties suivantes présentent les évolutions du réacteur qui ont permis la synthèse de nanoparticules Si@C de différentes tailles. Une étude physico-chimique des caractéristiques de la coquille de carbone en fonction du pourcentage massique de carbone dans la particule est présentée. La dernière partie montre la possibilité d'introduire des atomes d'azote dans la coquille lors de la synthèse de nanoparticules Si@C.

1. Taille du cœur de silicium – Etude paramétrique

Dans cette partie, nous montrerons la pertinence de la pyrolyse laser pour la synthèse de nanoparticules de silicium de différents diamètres. L'effet de la modification de certains paramètres de synthèse, tels que la dilution ou les débits de silane, sur la température de la flamme de pyrolyse et donc sur la morphologie et la taille des particules sera étudié. Une dernière partie présente les caractérisations morphologiques et structurales des particules dans le but de les corrélérer aux performances électrochimiques.

A. Paramètres constants

i. Pression interne

Dans le chapitre précédent, il a été montré qu'une pression de travail plus basse favorise la sursaturation. Ceci entraîne une modification de la densité de germes dans le milieu, et a une influence directe sur la morphologie des poudres obtenues. Dans ce travail de thèse, nous avons décidé de maintenir la pression de travail à 740 Torr et de moduler d'autres paramètres pour agir sur la morphologie des particules. De plus, le système de pompage ne peut pas maintenir une pression stable pendant de grandes durées de synthèse si la pression de consigne est faible (300 Torr par exemple).

ii. Débits de gaz d'entraînement

Le confinement de la cheminée du premier étage sert à maintenir laminaire le flux de particules formées. Ce confinement permet de maintenir le flux de silane dans un « manteau » d'argon et de limiter les turbulences et la recirculation de poudres. Le débit d'alimentation en argon de la cheminée du premier étage avait été fixé à $5000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ par des simulations sur les écoulements dans le réacteur, antérieures à ce travail de thèse. Ce débit élevé est nécessaire pour entraîner les particules vers le second étage du réacteur.

Les fenêtres laser du premier et du deuxième étage sont balayées par des débits d'argon fixés à $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, établis lors de précédentes simulations.

B. Effet des débits de gaz sur la température de flamme

Dans cette section, les mesures de la température de flamme de pyrolyse laser du silane à l'aide d'une caméra thermique sont présentées. L'effet du changement de débits de silane et d'hélium sur la température de la flamme de pyrolyse est présenté ainsi que l'impact sur la morphologie des poudres.

i. Mesure de la température

Des mesures de température par la méthode DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) ont été effectuées au laboratoire lors d'une thèse précédente afin de mesurer la température absolue de la flamme de pyrolyse laser du silane¹⁷⁴. La technique est brièvement présentée en Annexes I. La Figure III - 1.a présente la température de flamme du silane en

fonction du facteur de dilution He/Si tandis que la Figure III - 1.b indique le positionnement de la mesure, à 7 mm du haut de la buse.

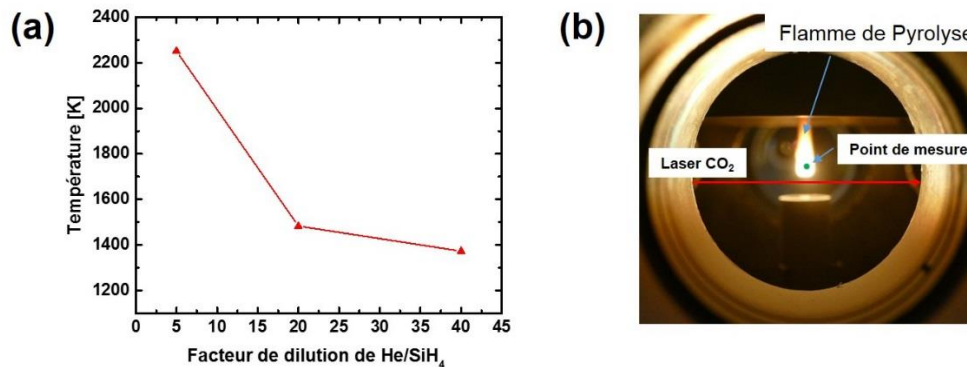


Figure III - 1 : (a) Température de flamme en fonction de la dilution de l'hélium mesurée par la technique DRASC ; (b) photo de la flamme de pyrolyse laser du silane sur laquelle le point de mesure à 7 mm de la buse est indiqué.

Plusieurs facteurs de dilution ont été utilisés pour la synthèse de silicium nanométrique. Pour des taux de dilution He/Si de 5, 20 et 33, qui entourent la gamme des matériaux synthétisés, les températures de flamme de pyrolyse sont de 1978°C, 1207°C et 1098°C. Ces températures peuvent être comparées à la température de fusion du silicium, de 1414°C.

Les températures de flammes mesurées et les images acquises dans la suite du travail ont été obtenues par l'utilisation de la caméra thermique décrite plus précisément dans le chapitre II. L'évolution de la température avec les conditions de synthèse peut être suivie et les mesures par caméra thermique sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre que les mesures par DRASC, nécessitant l'emploi de plusieurs lasers. Néanmoins, la mesure de la température à la caméra thermique est relativement peu précise car la focalisation sur la flamme est aléatoire et dépend de l'opérateur. De plus, la mesure de l'émissivité, dont dépend la température, est difficile car la flamme n'est pas homogène dans son épaisseur, c'est une moyenne sur l'épaisseur qui est donnée par la caméra.

Toutes les températures présentées dans la suite de cette partie, ainsi que les images de répartition de la température dans la flamme sont obtenues par la caméra thermique.

ii. Dilution constante

La première expérience a consisté à maintenir le rapport entre le débit d'hélium et de silane à une valeur de 20. Deux débits de silane ont été choisis, à 30 et 50 cm³.min⁻¹ et les débits d'hélium ont été déterminés en conséquence. La puissance laser mesurée après le réacteur, avant la synthèse est de 1050 W pour une tâche laser de 5,3 cm² environ (laser non focalisé), ce qui donne une puissance surfacique de 198 W.cm⁻². La buse d'injection du silane est de diamètre 2 mm. Le Tableau III - 1 résume les conditions de débit de ces deux analyses et la température de flamme obtenue est indiquée. La différence de température de près de 100°C entre les deux flammes illustre la capacité de l'hélium à refroidir la flamme par transfert thermique. Le temps de séjour dans la flamme, qui dépend des débits, a un effet sur les températures de flamme. La

Figure III - 2 présente la répartition en température au sein des flammes de pyrolyse laser du silane.

Tableau III - 1 : Conditions de débit de silane et d'hélium, et température de flamme pour les matériaux étudiés

Conditions	Débit SiH ₄ [cm ³ .min ⁻¹]	Débit He [cm ³ .min ⁻¹]	Température de flamme [Caméra]
1	50	1000	744°C
2	30	600	833°C

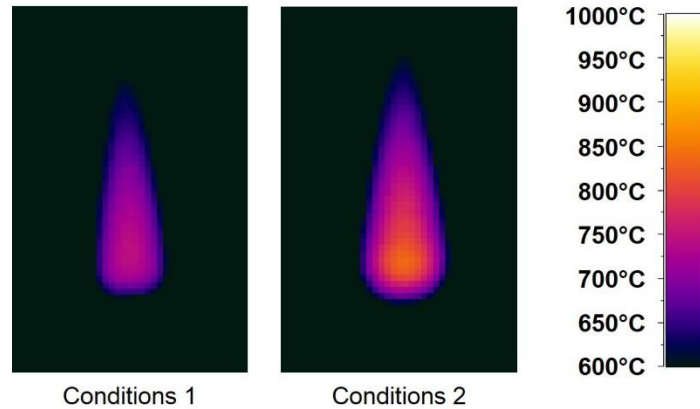


Figure III - 2 : Flamme de pyrolyse laser du silane à rapport He/SiH₄ constant mais à débits de silane et d'hélium différents. L'échelle a été conservée constante entre 600 et 1000°C entre les images. La densité de puissance laser est de 198 W.cm⁻².

La flamme de pyrolyse laser est plus effilée dans le cas où le débit d'hélium est plus élevé car la vitesse du flux de gaz est plus importante. La Figure III - 3 présente le profil de la température dans l'axe du flux de gaz. Dans le cas de la flamme obtenue avec un débit de 630 cm³.min⁻¹ (30 cm³.min⁻¹ de silane), la température atteint sa valeur maximale puis chute plus rapidement.

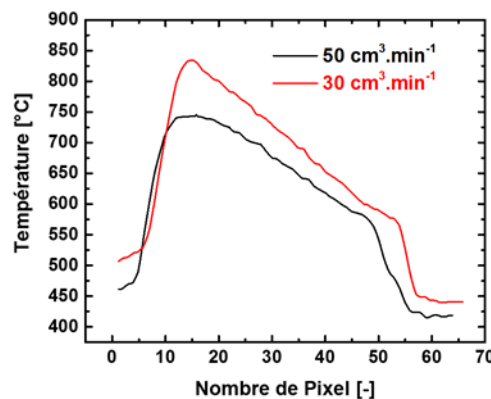


Figure III - 3 : Profil en température pour les flammes de pyrolyse laser de 30 et 50 cm³.min⁻¹, dans l'axe des poudres

Dans le cas du mélange de gaz contenant 30 cm³.min⁻¹ de silane, on remarque que la chute de température est plus rapide le long de l'axe puisque la pente de la courbe est plus

importante entre 15 et 50 pixels que dans le cas du mélange de gaz contenant $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de silane. Ceci montre une moins bonne répartition de la température au sein de la flamme qui peut être expliquée par deux phénomènes : le coefficient de dissipation thermique élevé pour l'hélium qui permet la meilleure répartition de l'hélium à quantité élevée, ou la vitesse de passage plus élevée lorsque la somme des débits est plus importante. Il existe une compétition entre le flux laminaire et le mouvement brownien des particules. Lorsque le débit total est faible, le mouvement brownien est majoritaire, ce qui permet l'observation d'une flamme plus large. Lorsque le débit est plus élevé, le flux laminaire l'emporte et la flamme s'affine. La trempe est moins efficace dans ce cas, ce qui s'observe dans le cas de la flamme obtenue à partir du débit total de $1050 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, puisque la chute de la température est moins importante (Figure III - 3).

iii. Effet du débit de silane

La Figure III - 4 présente des mesures de températures effectuées sur des flammes de pyrolyse laser à débits croissants de silane, de 120 à $175 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La puissance laser est la même pour les trois échantillons, à $198 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, et le débit d'hélium est maintenu constant à $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Les gaz sont introduits par la buse de 2 mm . Les flammes ont une forme carrée à leur sommet. Ceci est dû à la présence du cône de jonction entre les deux étages du réacteur qui coupe l'image à une hauteur d'environ 40 mm du haut de la buse.

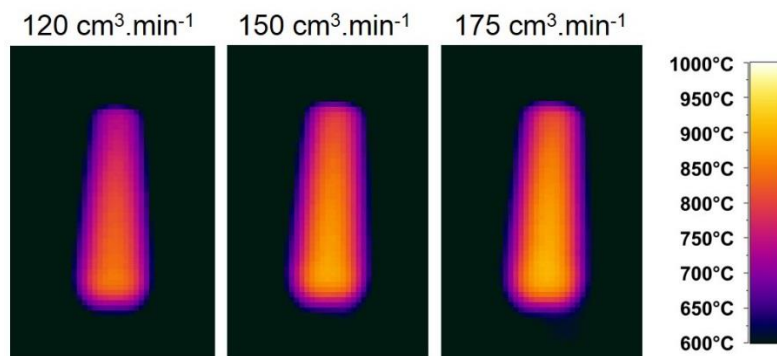


Figure III - 4 : Répartition de la température au sein de flammes de pyrolyse laser du silane. Le débit d'hélium est fixé à $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et la puissance laser à $198 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les températures de flamme présentée par la figure montrent que l'augmentation du débit de silane entraîne une augmentation de la température de flamme. La zone chaude semble également plus étendue horizontalement. La Figure III - 5.a présente les températures des flammes de la Figure III - 4 au point le plus chaud. Les températures de synthèse restent dans le même ordre de grandeur et la quantité de silane influe peu sur la température des flammes. Les profils en température montrent sa lente décroissance en fonction du nombre de pixels (donc de son éloignement de la zone de réaction). Le temps de résidence des particules primaires dans la flamme de pyrolyse pendant des durées plus importantes permet la formation de plus grosses particules de silicium.

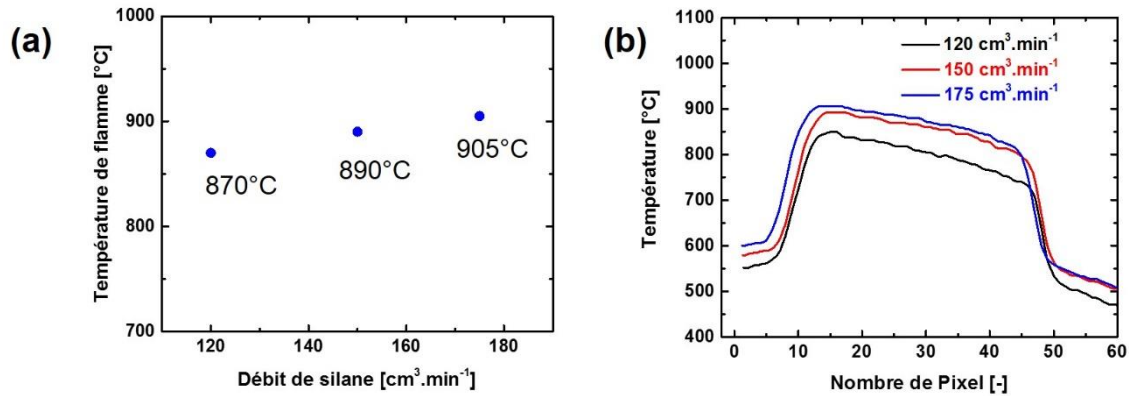


Figure III - 5 : Température (a) et profil en température (b) pour des flammes formées par un débit de $120 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ à $175 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

Des expériences précédentes ont montré que l'augmentation du débit de silane avait un impact sur la taille des particules¹⁶⁵. Dans le cas d'un débit de silane croissant, le phénomène expliquant l'augmentation de la taille des particules peut également être expliqué par l'augmentation de la quantité de germes dans la zone de réaction qui prolonge l'étape de nucléation par le maintien de conditions de sursaturation.

iv. Effet du débit d'hélium

L'effet de la variation du débit d'hélium a été observé en l'augmentant par incrément de $200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ entre 400 et $1000 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ tout en conservant le débit de silane fixe à $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. La puissance laser est également fixée à 198 W.cm^{-2} à partir d'une puissance de sortie de 1050 W . La Figure III - 6 présente la cartographie de la flamme selon sa température pour ces débits croissants.

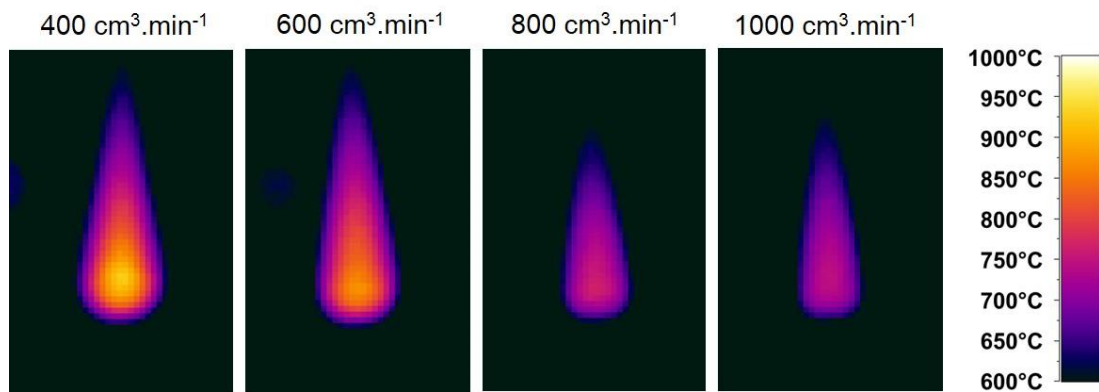


Figure III - 6 : Répartition en température de flamme de pyrolyse laser du silane lors de la variation du débit d'hélium. L'échelle en pixel et en température est la même pour toutes les flammes. La puissance laser est fixée à 198 W.cm^{-2} et le débit de silane est de $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$

Au fur et à mesure de l'ajout d'hélium, la température diminue et la flamme s'affine. L'affinement est lié au débit plus grand qui augmente la vitesse de passage des particules dans la zone chaude. La température de la zone de réaction est réduite à cause du plus faible temps

de résidence dans la zone chaude et de la diminution de la probabilité des collisions entre les germes de silicium.

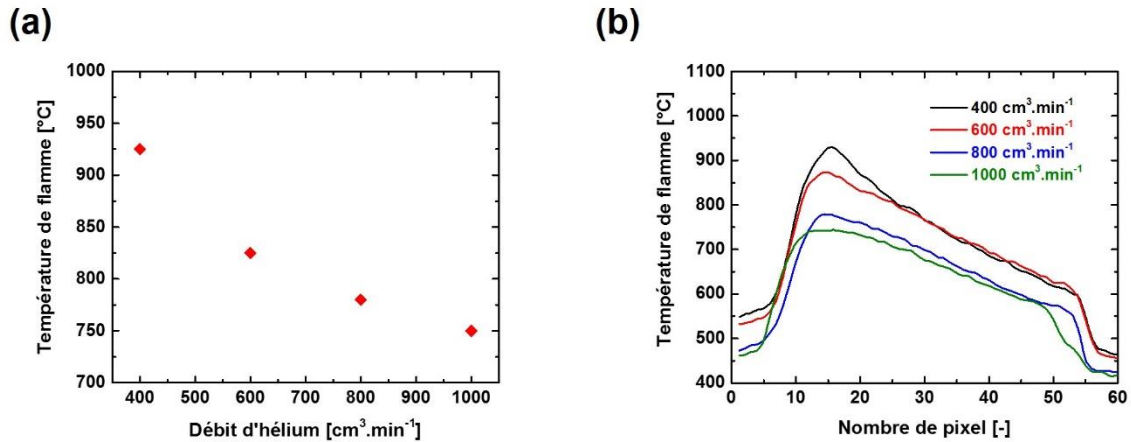


Figure III - 7 : (a) Température de la flamme de pyrolyse laser du silane en fonction du débit d'hélium, à débit de silane constant ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ; (b) Profil en température dans l'axe du flux pour les flammes correspondantes.

La Figure III - 7.a présente la température de flamme en fonction du débit d'hélium. Le profil en température au sein des flammes de pyrolyse présentées par la Figure III - 7.b montre que le fort coefficient de diffusion thermique induit la diminution et l'homogénéisation de la température de la zone de réaction à débit plus élevé. Le temps de séjour dans la flamme est également plus faible. Ces facteurs influent fortement sur la morphologie des particules.

v. Stratégie de synthèse

L'étude de la température de flamme sur les différents débits de silane et d'hélium montre que l'augmentation du débit d'hélium a plus d'effet que la diminution du débit de silane pour le refroidissement de la flamme. Le changement du débit d'hélium change la dilution au sein de la flamme et influe certainement sur la morphologie des nanoparticules de silicium obtenues par la modification du temps de résidence dans la flamme. Dans la suite de ce travail nous souhaitons changer la taille des particules. Il nous semble plus pertinent d'agir sur le débit de silane afin de ne pas trop modifier la répartition de la température dans la flamme qui jouerait certainement beaucoup sur la morphologie. Notons aussi que l'augmentation du débit de silane revêt un intérêt pratique puisqu'il est plus aisé d'obtenir des rendements importants. C'est donc cette dernière stratégie qui est employée dans la synthèse de nanoparticules de différentes tailles, présentée dans la partie suivante.

C. Résumé de la gamme de taille des matériaux

L'étude paramétrique a permis d'optimiser les conditions de synthèse des nanoparticules de silicium en variant principalement les débits de silane, et dans une moindre mesure, ceux de l'hélium. La gamme des échantillons synthétisée est la plus large possible afin d'étudier l'impact de cette caractéristique sur les propriétés électrochimiques. En effet, d'autres

équipes ont pu déterminer une taille considérée comme optimale mais sur des gammes restreintes, comme discuté dans le chapitre I.

Le Tableau III - 2 présente les différents paramètres de synthèse ainsi que les rendements en silicium pour les matériaux étudiés. Les matériaux ont tous été synthétisés en utilisant le réacteur de pyrolyse laser à simple étage.

Tableau III - 2 : Résumé des conditions de synthèse des particules pour l'étude de taille. Les matériaux seront désignés par leur diamètre dans la suite du travail. Le matériau Si₃₀ est le seul pour lequel le faisceau laser n'est pas focalisé.

Matériau	Débit de silane [cm ³ .min ⁻¹]	Débit de gaz neutre [cm ³ .min ⁻¹]	Diamètre de la buse	Puissance laser [W]	Puissance surfacique [W.cm ⁻²]	Rendement	Taille BET [nm]
Si ₁₀₇	234	N ₂ : 344	4 mm	940	895	79 %	107
Si ₈₇	200	He : 900	2 mm	1240	1171	68 %	87
Si ₇₁	150	He : 1000	2 mm	1240	1171	78 %	71
Si ₅₃	100	He : 1067	2 mm	830	781	146 %	53
Si ₄₃	100	He : 1115	2 mm	830	781	86 %	43
Si ₃₀	50	He : 1000	2 mm	1050	198	94 %	29

Le diamètre des particules est déterminé à partir de la surface BET, en considérant les particules comme des sphères distinctes. Ces diamètres sont reportés dans le Tableau III - 2. Les valeurs reportées dans le tableau montrent que la diminution de la taille des particules est corrélée avec la diminution du débit de silane.

Les valeurs de puissance laser sont mesurées avant le passage des gaz réactifs par un puissance-mètre positionné à l'arrière du réacteur. Les puissances surfaciques, qui sont normalisées par rapport à la surface de la zone d'interaction avec le laser, sont également présentées. Les valeurs de surface sont beaucoup plus faibles lorsque le laser est focalisé (voir Chapitre II). Le matériau Si₃₀ est le seul pour lequel le laser n'est pas focalisé, ce qui explique la faible densité de puissance.

Si l'on compare les conditions de synthèse pour les matériaux Si₈₇ et Si₇₁, on remarque que le paramétrage du laser et la taille de la buse sont identiques. La diminution du débit de silane entraîne bien la diminution de la taille des particules. En plus de la diminution du débit de silane, le débit d'hélium a été augmenté pour diminuer encore la taille des particules. Pour les matériaux Si₅₃ et Si₄₃, le débit de silane est identique, ainsi que les valeurs de puissance laser et de diamètre de buse. La quantité d'hélium plus faible pour la synthèse de Si₄₃ permet la diminution de la taille des particules de ce matériau.

Le cas de la synthèse de Si₅₃ constitue un cas typique de dérive du régulateur de débit massique (RDM), phénomène expliqué dans le chapitre II. La quantité de poudre pesée à la fin de la synthèse était supérieure à la quantité théorique, calculée en prenant en compte les débits de gaz. La pollution du RDM, probablement liée à une exposition à l'air des gaz restants dans le débitmètre, a entraîné son ouverture plus importante et l'injection d'un débit plus important.

Le débit supplémentaire de silane injecté joue probablement sur la taille des particules en plus de la diminution du débit d'hélium précédemment décrite.

Pour les quatre matériaux synthétisés avec une buse de 2 mm et pour lesquels les valeurs de rendement sont cohérentes (Si_{87} , Si_{71} , Si_{43} et Si_{30}), l'injection d'un débit de silane plus faible augmente le rendement de la synthèse puisqu'il passe de 68 % à 94 %. L'adjonction d'un volume plus important de silane diminue l'efficacité de la dissociation de la molécule lors de son interaction avec le faisceau laser. Même si la puissance laser est plus faible pour Si_{30} , et que la puissance laser est plus faible dans la zone d'interaction faisceau/gaz, il faut rappeler que le laser n'est pas focalisé, ce qui augmente l'interaction entre les molécules de silane et le faisceau.

Le matériau Si_{107} constitue une expérience pour laquelle plusieurs paramètres ont été modifiés pour obtenir la taille de particules la plus importante possible. La stratégie a également consisté à modifier la largeur de la buse en doublant son diamètre ce qui a pour effet de réduire la vitesse du flux de gaz et donc d'augmenter le temps de résidence des espèces réactives dans la flamme. Le changement du gaz diluant de l'hélium à l'azote permet aussi de changer la température de la flamme. Le coefficient de transfert thermique de l'azote étant plus faible que celui de l'hélium, la température de la flamme peut être augmentée, par le choix de l'azote, toutes choses égales par ailleurs.

La Figure III - 8 montre les images de microscopie des matériaux introduits ci-dessus. Le grossissement est identique pour toutes les images. La morphologie en « chainettes » des nanoparticules est caractéristique des matériaux synthétisés par pyrolyse laser. C'est un régime de coalescence dit « intermédiaire » qui a lieu et qui se caractérise par une chute brutale de la température en sortie de flamme, comme expliqué plus en détail dans le chapitre précédent. Des particules plus sphériques peuvent être distinguées au fur et à mesure de l'augmentation de la taille moyenne du matériau. En effet, les particules Si_{107} , Si_{87} et Si_{71} présentent des quasi-sphères accolées tandis qu'il est plus difficile de distinguer des sphères dans le cas des plus petites particules (Si_{30} , Si_{43} , Si_{53}).

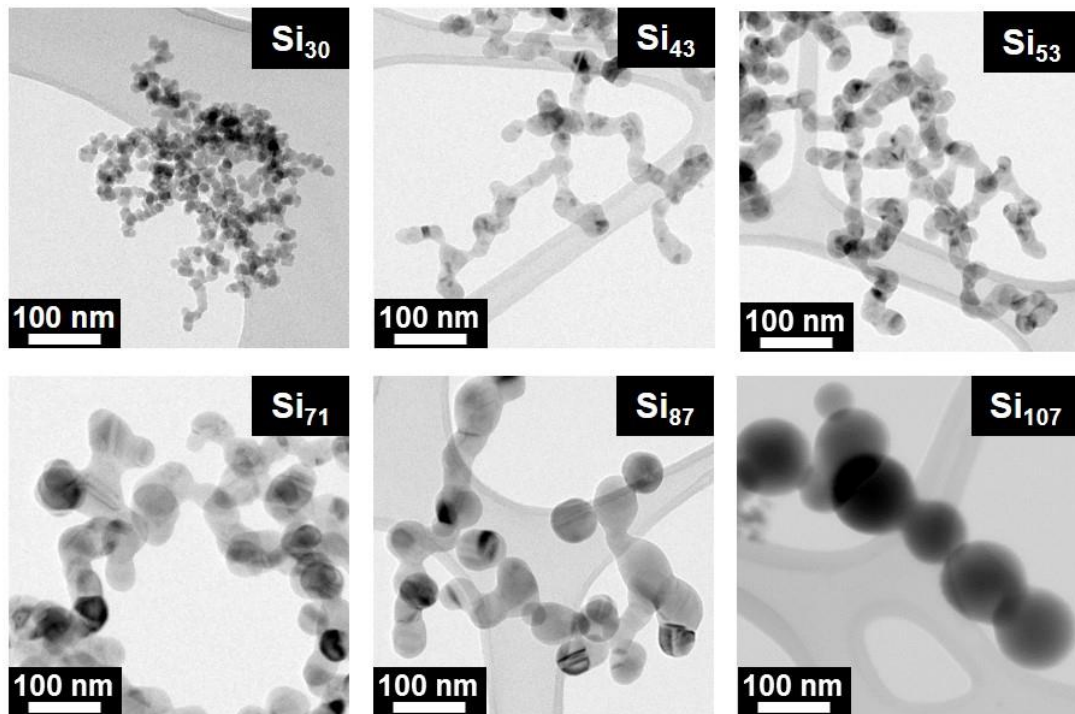


Figure III - 8 : Images MET des échantillons sélectionnés pour l'analyse de la taille des nanoparticules.

La répartition en taille des particules, mesurée sur plusieurs images MET, est montrée par la Figure III - 9. Chaque graphique montre aussi la courbe de répartition normale et la taille moyenne des particules. Cette taille est indicative car cette moyenne est calculée sur une centaine de particules. Bien que cette taille MET puisse être différente de la mesure issue de la surface BET, c'est cette dernière qui sera utilisée car elle est effectuée sur l'échantillon dans son ensemble. Nous n'avons pas attribué de courbe de répartition normale pour l'échantillon Si₁₀₇ dans la mesure où il est possible d'observer une distribution bimodale des particules, centrée sur 50 nm et sur 150 nm.

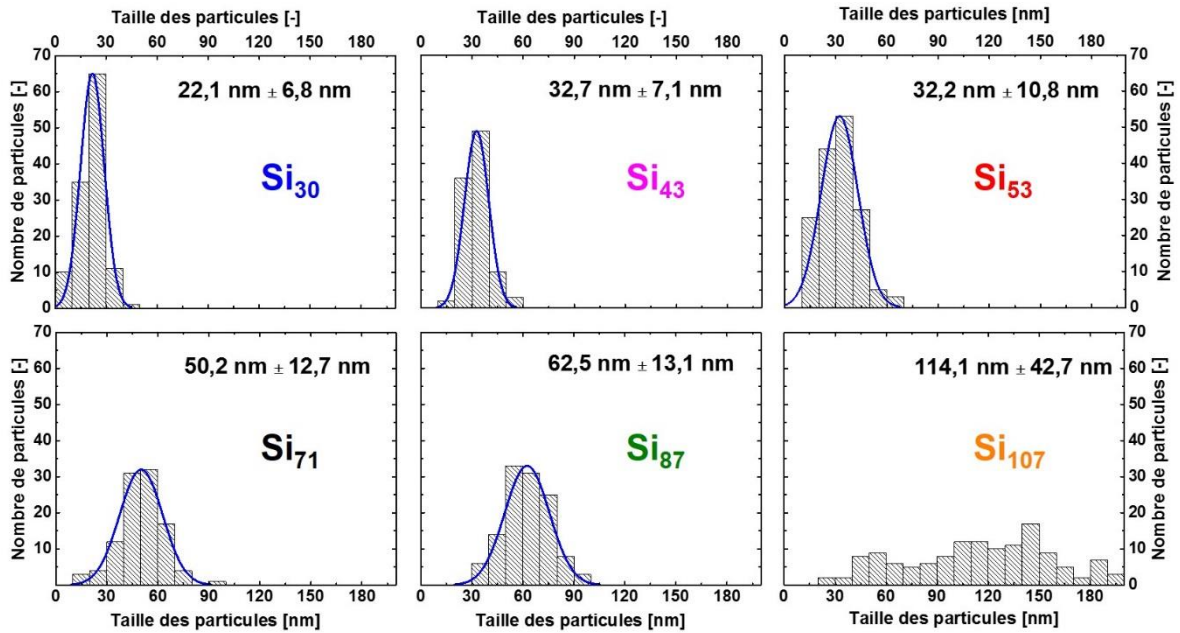


Figure III - 9 : Histogramme de répartition en taille pour les particules étudiées. Le diamètre d'une centaine de particules a été mesuré pour chaque matériau. Tous les histogrammes présentent la courbe de répartition normale, sauf celui du matériau Si₁₀₇ dont la distribution en taille est plutôt bimodale, et la taille moyenne des particules.

A part pour l'échantillon Si₁₀₇, le diamètre mesuré sur les images MET est systématiquement inférieur au diamètre BET. Cette différence s'explique par le fait que les particules sont considérées comme des sphères parfaites et distinctes pour le calcul du diamètre BET. En réalité la morphologie des particules en chaînette fait qu'une partie de la surface des particules est « cachée », ce qui sous-estime la surface et donc surestime le diamètre, l'un et l'autre étant inversement proportionnels. Les images de Si₁₀₇ ont été acquises sur un STEM, ce qui ne permet pas d'obtenir une bonne résolution sur les petites particules qui sont présentes dans ce matériau. Cette mauvaise résolution peut entraîner une erreur sur la mesure.

La diffraction des rayons X est présentée par la Figure III - 9. Les diffractogrammes montrent tous les pics caractéristiques de la structure diamant du silicium cristallin qui sont indexés sur la figure. La structure diamant est constituée d'une maille cubique à face centrées (cfc) dans laquelle la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés. En plus des pics caractéristiques de la structure diamant, le matériau Si₄₃ présente un pic aux alentours de 50°. C'est un pic caractéristique d'une phase orthorhombique du silicium (Groupe d'espace Bmm – Fiche ICDD n° 01-084-9855). Cette phase est observable pour ce matériau Si₄₃ dans la mesure où l'acquisition de son diffractogramme a été réalisée sur un appareil qui ne possède pas le filtre de la raie K α_2 . Ce filtre a pour autre caractéristique de diminuer la sensibilité de la mesure. Notre hypothèse est que cette phase cristalline est également présente pour les autres matériaux mais dans des proportions telles qu'elle ne peut pas être détectée. Le léger décalage observé avec le diffractogramme théorique pour Si₃₀ peut être expliqué par la hauteur de l'échantillon sur le support, qui perturbe la diffraction lors de la mesure. Les orientations différentes des cristallites au sein de ces échantillons polycristallins peuvent expliquer la différence dans les

intensités relatives des pics de diffraction observée entre le diffractogramme théorique et les diffractogrammes expérimentaux.

Les diffractogrammes présentent une largeur à mi-hauteur plus importante au fur et à mesure de la diminution de la taille des particules, ce qui signifie également que les domaines cristallins (ou cristallites) sont moins étendus.

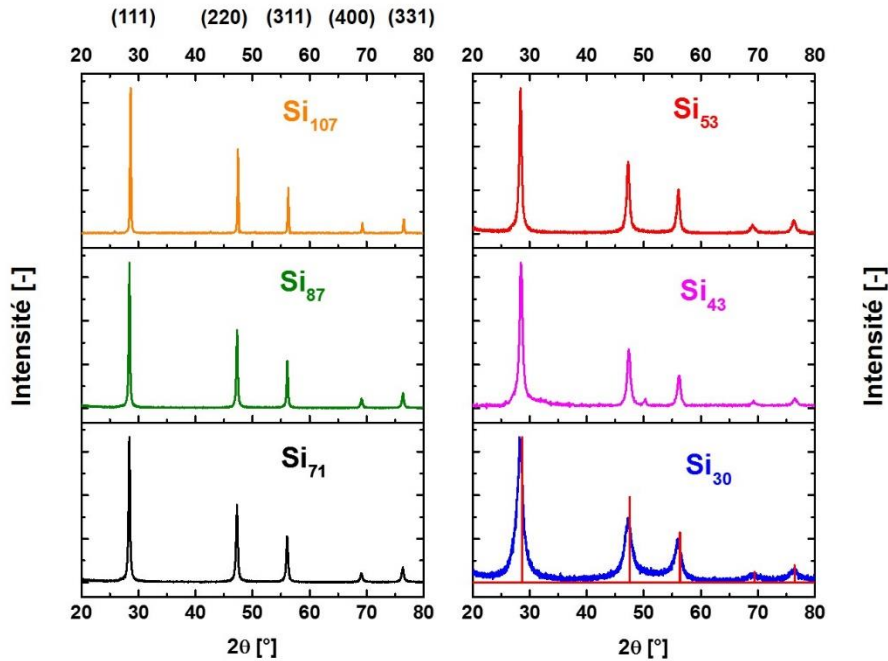


Figure III - 10 : Diffraction des rayons X pour les échantillons de l'étude sur l'effet de taille du silicium. Les indices des raies de diffraction sont indiqués sur le diffractogramme de Si₁₀₇ et le diffractogramme théorique est superposé au diffractogramme de Si₃₀.

Le Tableau III - 3 présente le diamètre des cristallites pour les différentes nanoparticules de silicium et le rapport entre ce diamètre et le diamètre BET des nanoparticules. La formule de Scherrer appliquée sur le pic (111) du silicium permet de calculer le diamètre des cristallites. Il s'agit d'une valeur moyenne calculée en considérant les cristallites sphériques et de structure cubique.

Tableau III - 3 : Taille des cristallites et rapport entre la taille des particules et la taille des cristallites

Matériau	Taille de cristallites [nm]	Rapport D_{part}/D_{crist}
Si ₁₀₇	63,3	1,7
Si ₈₇	43,6	2,0
Si ₇₁	35,2	2,0
Si ₅₃	18,8	2,8
Si ₄₃	14,4	3,0
Si ₃₀	6,5	4,6

Le diamètre des cristallites décroît lorsque la taille des particules diminue. Cependant, le rapport entre le diamètre d'une cristallite et la taille des particules augmente à mesure que les

particules diminuent en taille, ce qui montre qu'elles sont de plus en plus polycristallines. L'augmentation du rapport, et donc la diminution de la cristallinité, est en accord avec la température de flamme qui est d'autant plus faible que le débit de silane est faible.

D. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser de façon contrôlée par pyrolyse laser, des particules de silicium avec une grande variété de taille. C'est l'ajustement des débits de silane et d'hélium, qui, en jouant en particulier sur la température de la flamme permet de faire varier les tailles. L'effet des différentes tailles sur les propriétés électrochimiques des cœurs de silicium sera évalué dans le chapitre suivant. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études sur une gamme de taille aussi large.

2. Cœur de silicium de 30 nm – Variation de l'épaisseur de la coquille de carbone

Cette partie décrit la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nanoparticules cœur-coquille, de cœur cristallin, Si@C. Le dépôt de la couche de carbone a d'abord été réalisé sur les cœurs de 30 nm, dont la synthèse était la plus maîtrisée au laboratoire en début de thèse. Un des premiers objectifs a été d'optimiser l'injection de l'éthylène entre le premier et le second étage pour obtenir des particules contenant une grande quantité de carbone et d'en évaluer l'effet.

A. Optimisation des conditions expérimentales par modélisation

i. Situation antérieure et injection radiale

La synthèse de nanoparticules Si@C de morphologie cœur-coquille a été étudiée au cours de la thèse de Julien Sourice. Dans ce travail, l'insertion d'éthylène conduisait à des turbulences dans le réacteur et ne permettait pas son utilisation durant de longues durées de synthèse. Le montage expérimental consistait en une injection concentrique de l'éthylène avec une buse située au centre du flux de nanoparticules de silicium en provenance du premier étage (Figure III - 11.a). La simulation sur le logiciel Flow EFD montre la répartition de l'éthylène dans le réacteur (Figure III - 11.b).

On voit que la répartition de l'éthylène est hétérogène. L'éthylène reste au centre du flux, ce qui mène à un mauvais mélange avec les particules. La nucléation homogène de nanoparticules de carbone est ainsi favorisée. La Figure III - 11.c est une image MET du matériau obtenu, avec des nanoparticules de carbone isolées en quantité importante. L'échantillon présenté ici montre aussi la présence d'une coquille de carbone autour des cœurs de silicium mais la grande quantité de carbone apportées par les particules isolées (62 m% ici) réduit d'autant la teneur en silicium et donc les capacités spécifiques des matériaux dans les cellules électrochimiques.

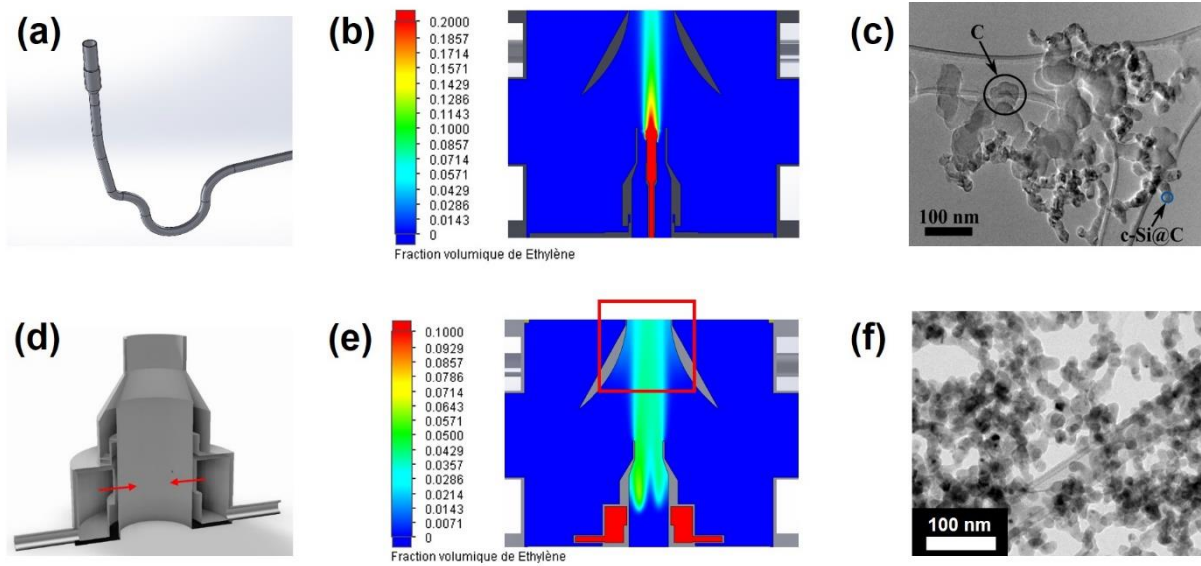


Figure III - 11 : Initialement, une buse concentrique permettait l'injection de l'éthylène (a). La simulation montre le mauvais mélange de l'éthylène (b) et les composites obtenus présentent de grandes quantités de carbone (c). L'injection radiale, matérialisé par les flèches rouges, (d) montre un meilleur mélange par simulation (e) et la morphologie obtenue est celle de particules en chainettes, sans particules de carbone (f).

La solution qui a ensuite été développée dans notre travail est celle d'une injection radiale de l'éthylène, comme le montrent les flèches rouges sur la Figure III - 11.d. Le flux laminaire de particules en provenance du premier étage passe au travers d'un anneau, et l'éthylène est injecté par les trous situés dans cet anneau. La simulation (Figure III - 11.e) montre une répartition homogène de l'éthylène grâce à l'injection perpendiculaire. Les particules doivent ainsi nécessairement passer à travers une zone contenant plus d'éthylène, ce qui favorise la nucléation hétérogène par la probabilité des collisions entre les germes de carbone et les particules de silicium formées au premier étage. En contrôlant le débit d'éthylène, des particules de silicium en chainettes sans particules de carbone peuvent être obtenues, comme montré par la Figure III - 11.f.

Avec un débit plus important, on remarque l'existence de turbulences en haut du réacteur, dans la zone où les particules le quittent (cadre rouge de la Figure III - 11.e). Des turbulences importantes peuvent entraîner une recirculation de poudres dans le second étage, qui peuvent se déposer sur les parois du réacteur. Le deuxième étage se trouble, ce qui peut perturber la diffusion linéaire du laser et peut modifier la zone de réaction. La flamme présentée par la Figure III - 12 est obtenue pour un débit de $600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Le fait que la flamme soit visible sur la photographie montre que la recirculation de poudres au deuxième étage du réacteur reste limitée.

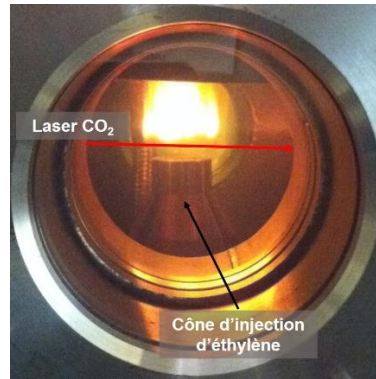


Figure III - 12 : Photographie de la flamme d'éthylène au deuxième étage du réacteur de pyrolyse laser avec le cône d'injection radiale et le passage du laser CO₂. Le débit d'éthylène est de 600 cm³.min⁻¹.

Afin d'étudier les limites du réacteur, plusieurs expériences à débit croissant en éthylène, ont été menées. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques des synthèses des particules. Au premier étage, les débits de silane et d'hélium ont été gardés constants à 50 cm³.min⁻¹ et 1000 cm³.min⁻¹. La puissance en sortie du réacteur est fixée à 1050 W et le faisceau n'est pas focalisé. La densité de puissance est donc de 198 W.cm⁻², valeur gardée constante pour tous les matériaux de cette étude. Au second étage, la puissance laser en sortie de réacteur est fixée à 1390 W pour permettre la dissociation de l'éthylène. Le laser n'est pas non plus focalisé, ce qui donne une densité de puissance laser de 612 W.cm⁻². Les faisceaux lasers n'ont pas été focalisés pour ces expériences puisque la quantité de silane est suffisamment faible pour que tout le gaz soit dissocié lors de l'interaction avec le faisceau laser au premier étage, et la puissance laser au deuxième étage nous semble suffisamment élevée pour que la majorité de l'éthylène puisse être dissocié.

Tableau III - 4 : Caractéristiques des synthèses de Si₃₀@C avec injection radiale de carbone.

Matériau	Dilution He/SiH ₄	Débit C ₂ H ₄ [cm ³ .min ⁻¹]	Pourcentage massique de carbone [m%]	Durée de la synthèse
Si ₃₀	20	0	0	2h
Si ₃₀ @C	20	500	5,8	1h30
Si ₃₀ @C	20	600	6,8	3h
Si ₃₀ @C	20	700	6,7	3h

Le débit de C₂H₄ n'a pas été augmenté au-delà de 700 cm³.min⁻¹ dans la mesure où les perturbations au deuxième étage du réacteur dans ce cas de figure étaient déjà significatives. On note tout de même que le réacteur est stable dans ces configurations puisque les durées de synthèse sont importantes. Toutes les nanoparticules synthétisées contiennent du carbone et les pourcentages de carbone présentés dans le Tableau III - 4 ont été obtenus par analyse chimique élémentaire, comme la moyenne pour trois mesures (Voir Annexes I).

Pour la synthèse de cœur de silicium à partir d'un débit de silane de 50 cm³.min⁻¹, le taux de production théorique est de 3,5 g.h⁻¹. Les masses obtenues pour deux heures de synthèse sont de 6,5 g environ. Le rendement est calculé à partir des masses de poudre récoltées et s'élève

à 93 %. Il est en réalité encore plus élevé si l'on considère que des particules sont perdues dans le réacteur lors de la collecte. Dans le cas des nanoparticules $\text{Si}_{30}\text{@C}$, le rendement en ne tenant compte que du silicium est moins élevé que pour la synthèse de Si_{30} car les pertes dues aux recirculations dans le réacteur sont plus importantes. De plus, le débit d'éthylène est très élevé par rapport à la masse de carbone déposée. Par exemple, dans le cas du composite $\text{Si}_{30}\text{@C}$ à $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ d'éthylène, et qui présente une teneur massique en carbone de 6,7 m%, le taux de production total est de $3,35 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, ce qui correspond à une quantité de carbone déposée sur les particules de l'ordre de $0,22 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Ramenée à la masse de carbone introduite par les molécules d'éthylène, cette valeur donne un rendement de 0,9 %. Ce très faible rendement en carbone est dû à la formation de nombreuses espèces volatiles, telles que les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), à la suite de la dissociation de l'éthylène¹⁸².

ii. Confinement du flux de particules au deuxième étage

L'objectif a été ensuite d'augmenter la quantité d'éthylène en optimisant encore davantage la zone du réacteur située entre les deux étages. Puisque l'injection radiale d'éthylène entraîne une perturbation du flux laminaire de nanoparticules, la solution retenue a été d'ajouter un flux de confinement à l'argon, comme présenté par la Figure III - 13.a afin de maintenir un flux laminaire sur une grande gamme de débits d'éthylène. La Figure III - 13.b est un schéma de l'écoulement des gaz éthylène et argon à partir de cette cheminée à double enveloppe. La manière dont l'éthylène est injecté n'est pas modifiée mais de l'argon est envoyé de manière verticale à travers cette double enveloppe, en suivant le sens des particules.

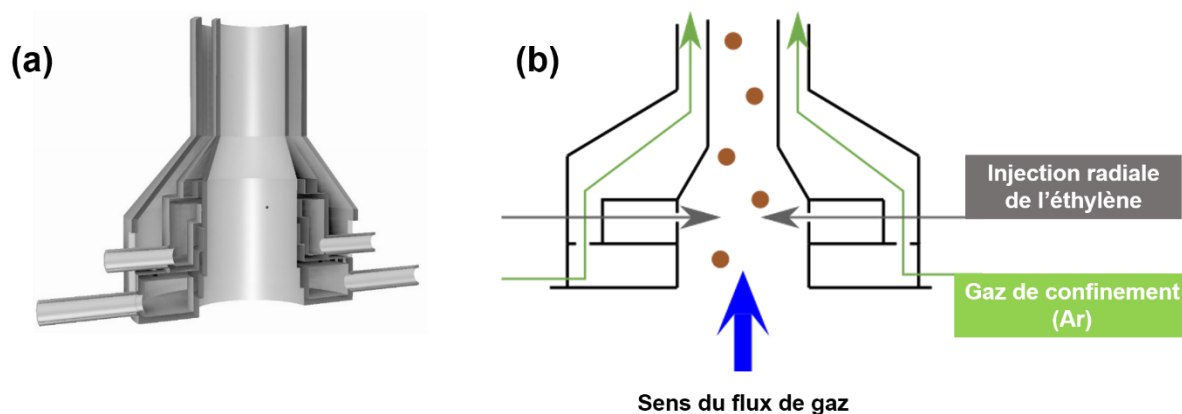


Figure III - 13 : injection radiale de l'éthylène et double cheminée avec confinement à l'argon (a) ; circulation des gaz dans le dispositif (b)

Le débit d'argon doit être optimisé puisqu'un débit trop faible ne confinerait pas suffisamment les particules tandis qu'un débit trop élevé risquerait de saturer le système de pompage. De la même manière que précédemment, trois échantillons ont été synthétisés avec des débits croissants d'éthylène mais un même débit d'argon de confinement ($4000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Le Tableau III - 5 résume les caractéristiques des poudres obtenues. Le silane est injecté dans le réacteur par une buse de 2 mm à un débit de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ tandis que le débit d'hélium est fixé à $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Les conditions de laser sont identiques à celles présentées dans la gamme de synthèse de matériaux $\text{Si}_{30}\text{@C}$ ci-dessus.

Tableau III - 5 : Résumé des caractéristiques des matériaux $Si_{30}@C$ synthétisés avec l'injection à confinement argon présentée par la Figure III - 13.

Matériau	Dilution He/SiH ₄	Débit C ₂ H ₄ [cm ³ .min ⁻¹]	Pourcentage massique de carbone [m%]	Temps de synthèse
Si ₃₀ @C	20	600	13,8	2h30
Si ₃₀ @C	20	700	13,9	5h
Si ₃₀ @C	20	800	18,8	2h18

Le confinement de la flamme permet d'augmenter la quantité de carbone autour des particules. Nous attribuons cet effet à un meilleur mélange des particules avec l'éthylène et à un meilleur confinement du flux de particules, car on observe avant l'apparition de la flamme au deuxième étage que le flux de poudres reste laminaire tout en étant très perturbé par l'injection d'argon par la cheminée. A l'instar des matériaux synthétisés sans le confinement à l'argon au second étage, les matériaux possèdent tous du carbone dans des quantités plus importantes selon que l'on augmente le débit d'éthylène. Dans le cas du confinement de la cheminée, le débit d'éthylène accessible est supérieur. De plus les temps de synthèse sont élevés. Les temps de réaction inférieurs relèvent de choix de synthèse, dans la mesure où la quantité de poudres est suffisamment élevée.

iii. Conclusion sur la synthèse de nanoparticules $Si_{30}@C$

L'optimisation du réacteur a permis d'obtenir une large gamme de teneurs en carbone de manière souple, puisque seul le débit d'éthylène est modifié. Du point de vue de l'électrochimie, l'objectif de cette étude est de déterminer l'influence de la présence de ce carbone et de sa quantité sur les propriétés électrochimiques. Le Tableau III - 6 résume les matériaux dont les propriétés électrochimiques seront étudiées dans le chapitre suivant. Les nanoparticules sont choisies de manière à disposer de matériaux modèles avec une gamme importante de teneur en carbone.

Tableau III - 6 : Résumé des matériaux utilisés pour l'étude de l'influence de la quantité de carbone sur les propriétés électrochimiques. Dans la suite de ce travail, les matériaux seront désignés $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$, $Si_{30}@C - 14\text{ m\%}$ et $Si_{30}@C - 19\text{ m\%}$.

Matériau	Débit C ₂ H ₄ [cm ³ .min ⁻¹]	Confinement du flux laminaire	Pourcentage massique de carbone [m%]	Désignation
Si ₃₀	0	-	0	Si₃₀
Si ₃₀ @C	700	non	6,7	Si₃₀@C - 7 m%
Si ₃₀ @C	700	oui	13,8	Si₃₀@C - 14 m%
Si ₃₀ @C	800	oui	18,8	Si₃₀@C - 19 m%

B. Caractérisation des nanoparticules $Si_{30}@C$

Les caractéristiques morphologiques et structurales des nanoparticules $Si_{30}@C$ sont présentées ici. Les outils utilisés ont été la microscopie électronique, la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman.

i. Taille et morphologie des particules

Des analyses par MET ont permis de caractériser la morphologie des particules. Les clichés, ainsi que les histogrammes de répartition en taille sont montrés par la Figure III - 14.

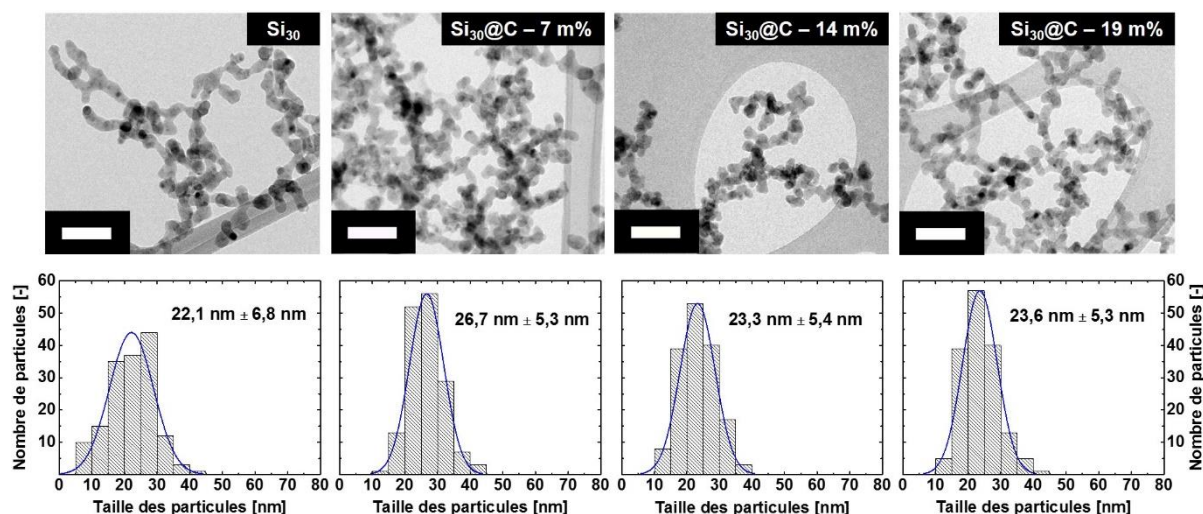


Figure III - 14 : Morphologie et répartition en taille des particules. L'histogramme relatif à chaque lot de particules est situé sous le cliché de répartition en taille. Les barres d'échelle indiquent une dimension de 100 nm.

Quelle que soit la quantité de carbone on remarque que la morphologie en chainettes caractéristique de la pyrolyse laser des particules reste identique. Un comptage effectué à la main sur les images grâce au logiciel ImageJ sur 150 particules montre une répartition étroite de la taille des particules et une taille moyenne très proche, en tenant compte des incertitudes.

Les tailles MET et BET sont reportées dans le tableau ci-dessous et comparés aux moyennes calculées par l'analyse de taille au microscope. On peut noter le bon accord entre ces deux tailles et le fait que les tailles MET sont plus petites que les tailles BET. La morphologie en chainettes masque une partie de la surface des nanoparticules dans la zone où elles sont en contact entre elles, ce qui surestime la taille calculée par le BET.

Tableau III - 7 : Correspondance entre les tailles mesurées au MET et les tailles calculées à partir de la surface BET mesurées

Matériau	Taille MET [nm]	Taille BET [nm]
Si ₃₀	22,1	29
Si ₃₀ @C – 7 m%	26,7	27,9
Si ₃₀ @C – 14 m%	23,3	28,7
Si ₃₀ @C – 19 m%	23,6	29,8

L'écart entre les valeurs de taille BET et MET est plus faible pour les particules Si@C ce qui pourrait suggérer une surface plus élevée en raison des porosités du carbone. La taille MET est en effet plus faible pour le matériau Si₃₀ ce qui confirmerait la présence d'une couche de carbone sur les particules Si₃₀@C, dont la taille est plus importante. Le pourcentage massique de carbone a été pris en compte dans le calcul de la densité pour le calcul de la taille BET.

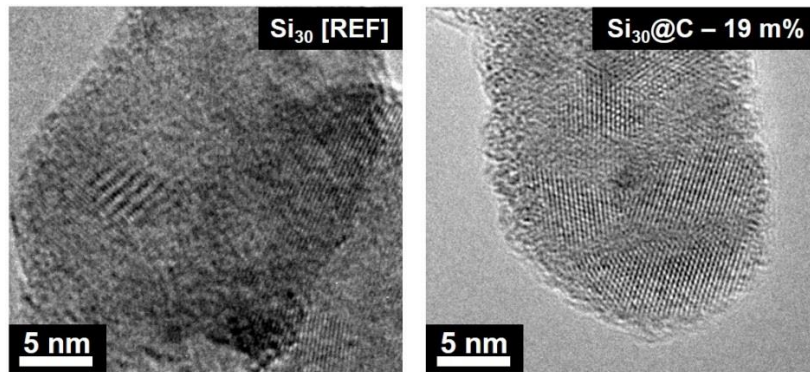


Figure III - 15 : Images MET à haute résolution (METHR) de Si_{30} et $Si_{30}@C - 19\text{ m\%}$

Les images MET à haute résolution présentées par la Figure III - 15 montrent que le silicium est cristallin. Les cristallites sont plus petites que les particules et une composante amorphe entre les cristallites est visible. Ces informations seront confirmées par l'utilisation de la DRX et de la spectroscopie Raman. On remarque en bordure de particules la présence d'une couche amorphe. Cette couche peut être attribuée à de l'oxyde de silicium dans le cas des particules de silicium. Nous verrons plus loin que la couche amorphe correspond au carbone dans le cas des particules revêtues de carbone.

ii. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur les matériaux $Si_{30}@C$ et leur référence Si_{30} . Les diffractogrammes sont reportés sur la Figure III - 16. Un pic peu distinguable du bruit de fond peut être observé pour les poudres à 14 m% et 19 m% autour de 36° , qui correspond à la diffraction des raies (111) de la structure de type Blende du SiC, mais les quantités de carbure de silicium restent très faibles.

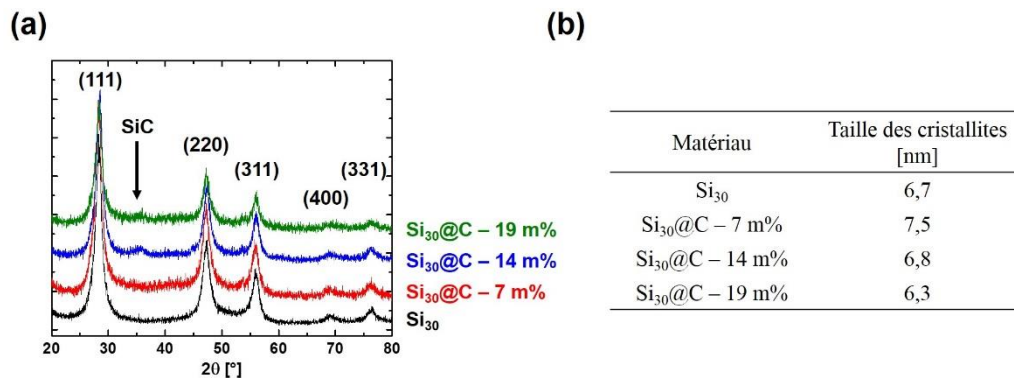


Figure III - 16 : Diffractogrammes des rayons X de Si_{30} et des différents $Si_{30}@C$ (a) et taille des cristallites associées (b)

La formule de Scherrer donne une taille de cristallites comprise entre 6,3 et 7,5 nm. En considérant l'incertitude liée à cette méthode, nous pouvons en conclure que la taille des cristallites de silicium n'est pas modifiée par le passage dans la deuxième flamme du réacteur. Ces tailles de cristallites nettement inférieures à la taille des particules montrent une fois de plus la polycristallinité de l'échantillon.

iii. Analyse Raman sur les nanoparticules Si_{30} et $\text{Si}_{30}\text{@C}$

La spectroscopie Raman est une technique utile pour la caractérisation du silicium puisqu'elle permet de conclure sur sa cristallinité de façon univoque. La Figure III - 17 présente les spectres Raman de la référence Si_{30} et des trois composites $\text{Si}_{30}\text{@C}$ associés. La Figure III - 17.a présente l'intégralité des spectres Raman. Les nanoparticules $\text{Si}_{30}\text{@C}$ présentent les deux bandes caractéristiques du carbone organisé, les bandes D (désordre) vers 1300 cm^{-1} et G (graphite) vers 1600 cm^{-1} . Nous reviendrons dans la partie suivante sur l'analyse des bandes du carbone.

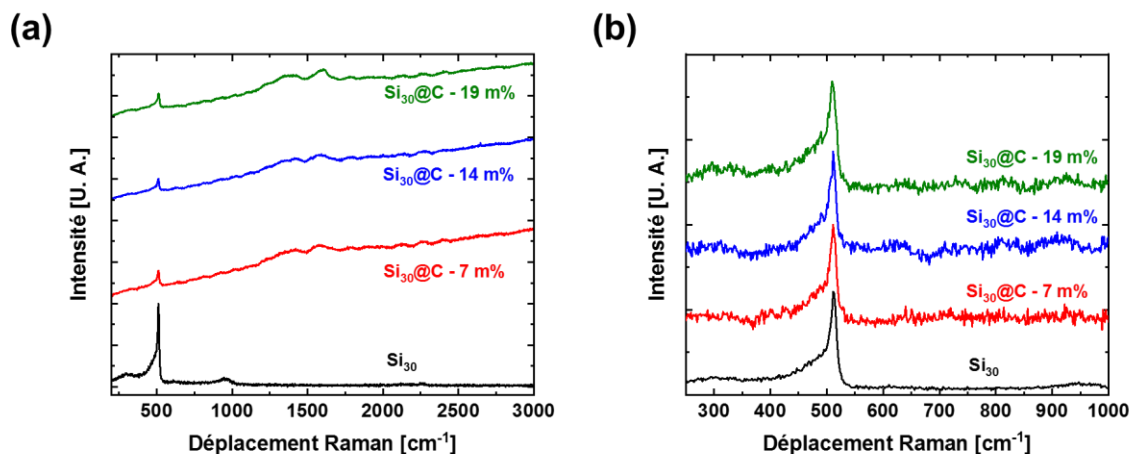


Figure III - 17: (a) Spectres Raman pour Si_{30} et les composites $\text{Si}_{30}\text{@C}$ associés ; (b) agrandissement sur la zone du silicium pour les matériaux étudiés. Tous les spectres sont normalisés.

Les signaux Raman sont caractéristiques de silicium polycristallin avec une composante amorphe et confirment les observations au METHR et à la DRX. La littérature permet d'attribuer les bandes à 510 cm^{-1} et 960 cm^{-1} au phonon optique transverse de premier ordre (TO) et de second ordre (2TO), respectivement¹⁸³. Les quatre spectres présentés montrent un épaulement autour de 480 cm^{-1} . Il est lié au phonon optique transverse de premier ordre dans le silicium amorphe. On remarque que le rapport signal/bruit est augmenté et que le phonon optique transverse du second ordre est masqué dans le cas des matériaux $\text{Si}_{30}\text{@C}$, puisqu'une partie du silicium est « amorti » par la présence de carbone dans ces échantillons.

iv. Comparaison des états de surface des nanoparticules Si et Si@C

Afin de comparer l'état de surface des nanoparticules Si et des nanoparticules $\text{Si}_{30}\text{@C}$ – 19 m%, des analyses par XPS ont été menées. La Figure III - 18 présente les spectres de survol pour ces deux échantillons.

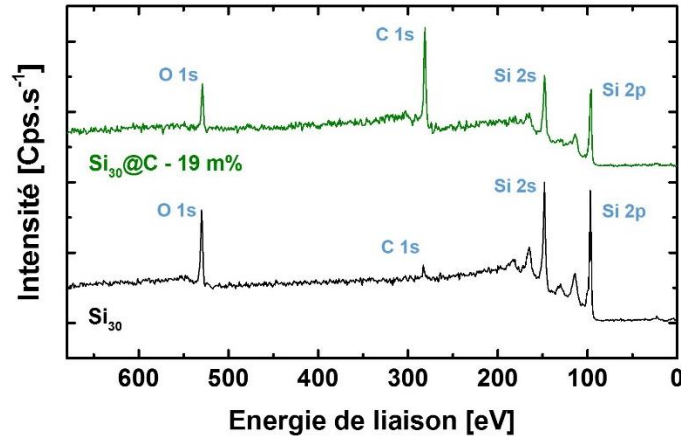


Figure III - 18 : Spectres XPS de survol pour les échantillons Si_{30} et $Si_{30}@C - 19 m\%$

Les spectres présentés ici montrent que seuls le silicium, le carbone et l'oxygène sont présents pour les échantillons. Le pic O 1s suggère la présence d'une fine couche d'oxyde sur les deux échantillons tandis que la présence du pic C 1s et l'atténuation du signal Si 2p suggèrent le recouvrement des particules de silicium par la coquille de carbone dans le cas du matériau $Si_{30}@C - 19 m\%$. Le pic C 1s sur Si_{30} est attribué à du carbone de contamination.

La Figure III - 19 présente les grossissements pour les différents éléments présents sur les spectres de survol de la Figure III - 18. Ces spectres sont tous calibrés en énergie par rapport à la position des pics correspondant aux liaisons C-C, fixée à 285 eV.

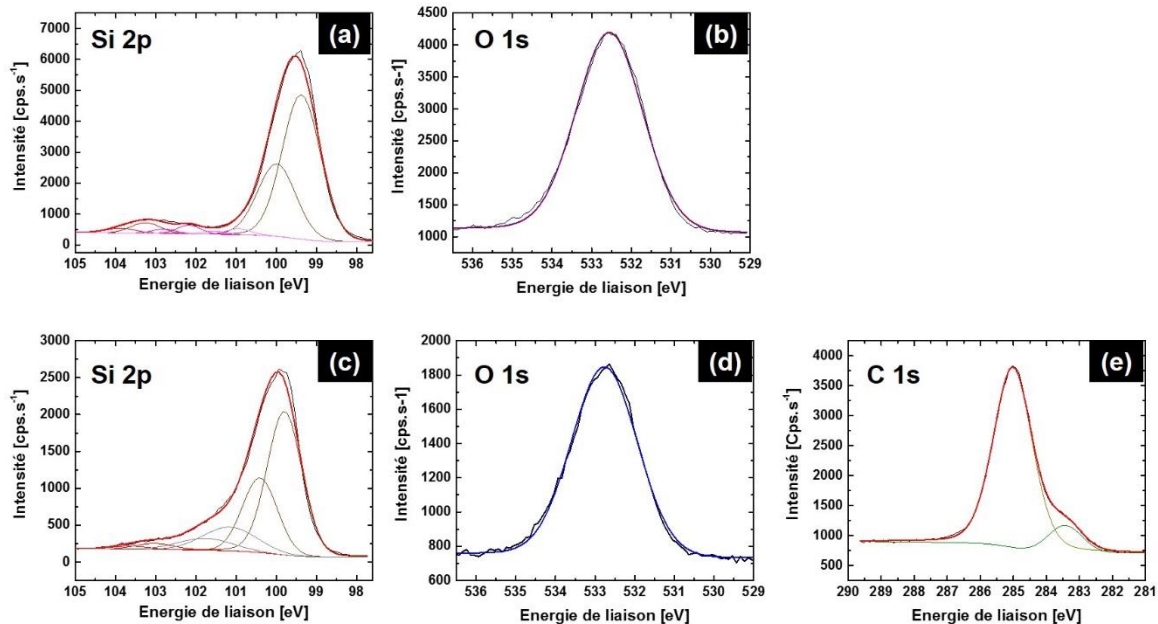


Figure III - 19 : En haut, résolutions des spectres pour les orbitales Si 2p (a) et O 1s (b) pour Si_{30} , et en bas, résolutions des spectres pour les orbitales Si 2p (c), O 1s (d) et C 1s (f) pour le matériau $Si_{30}@C - 19 m\%$.

Les Figure III - 19.a et c présentent les résolutions des spectres des orbitales Si 2p. Chaque contribution est représentée par des doublets, ce qui est caractéristique des orbitales

dont le nombre quantique principal est $n=2$. La présence de silicium au degré d'oxydation 0 est attestée par la présence des doublets entre 99 eV et 100 eV¹⁸⁴. Un épaulement large de chacun de ces pics est présent. Pour le pic Si 2p de Si₃₀, plusieurs contributions correspondant à plusieurs types de degrés d'oxydation du silicium sont utilisées pour l'affinement du pic¹⁸⁵. Dans le cas du matériau Si₃₀@C – 19 m%, une contribution due aux oxydes est également présente. La contribution centrée à 101 eV est attribuée à des liaisons Si-C présentes à l'interface entre le cœur et la coquille¹⁸⁶.

Les deux matériaux présentent un pic O 1s (Figure III - 19.b et d) centré à 532,6 eV pour Si₃₀ et à 532,8 eV pour Si₃₀@C – 19 m%. Ces énergies de liaison sont caractéristiques du silicium lié à l'oxygène¹⁸⁷. On aura noté sur le spectre de survol que le rapport O/Si en intensité est plus faible pour le matériau carboné.

La Figure III - 19.e présente la résolution des orbitales C 1s pour le matériau Si₃₀@C – 19 m%. Deux contributions permettent l'affinement du pic : la bande à 285 eV correspondant à l'énergie d'une liaison simple entre deux atomes de carbone et une bande à 283,5 eV qui correspond à une liaison double entre deux atomes de carbone.

Il ne nous paraît pas raisonnable de conclure sur une éventuelle quantité d'oxyde ou de carbone à travers l'utilisation de l'XPS puisqu'il s'agit d'une technique de surface et que la quantité de silicium sera forcément minorée. Néanmoins l'utilisation du logiciel TPP2M permet d'évaluer le libre parcours moyen d'un électron de silicium photoémis en fonction des éléments qui se trouvent sur le chemin d'émission. Dans le cas d'une couche de carbone recouvrant le silicium, le libre parcours moyen de cet électron de silicium est de 3,70 nm. Si la couche à traverser est épaisse de trois fois le libre parcours moyen, le signal sera visible. La présence d'une contribution du Si⁰ sur la Figure III - 19.c permet donc de conclure que l'épaisseur de la couche de carbone est inférieure à 11 nm. Dans le cas d'une couche d'oxyde de silicium on peut supposer que le libre parcours moyen du photoélectron varie en fonction du degré d'oxydation du silicium. Dans le cas du Si⁰, le libre parcours moyen du photoélectron est de 3,09 nm et il est de 3,57 nm dans le cas d'une couche de SiO₂. On peut donc en conclure que dans le cas d'une couche constituée de plusieurs oxydes comme nous avons ici, le libre parcours moyen est inférieur à 10,7 nm et compris entre 9,3 nm et 10,7 nm, selon que la couche est majoritairement composée de silicium ou d'oxygène, respectivement. Il est donc certain que la couche d'oxyde est de dimension inférieure à ces deux valeurs car la contribution du silicium métallique est observable sur la Figure III - 19.a.

Au sein d'un même spectre, il est possible d'utiliser la quantification pour qualifier le type de liaison présent dans un échantillon. La quantification de l'XPS a permis de déterminer la quantité relative de liaisons doubles et de liaisons simples entre des atomes de carbone. Cette mesure est quantitative puisque tout le carbone est sondé par la technique, en effet, le pic du silicium cristallin est visible. Il en résulte que 89,5 % des liaisons entre les atomes de carbone sont des liaisons simples, tandis que 10,5 % sont des liaisons doubles.

v. Conclusion intermédiaire

Les techniques de caractérisation structurales employées sur les matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C}$ ont permis de confirmer que l'insertion d'éthylène au deuxième étage ne modifie pas les caractéristiques du cœur de silicium. Comparer les propriétés des nanoparticules $\text{Si}_{30}@\text{C}$ entre elles et avec Si_{30} reviendra à étudier l'effet de la présence de la coquille de carbone et l'effet de son épaisseur.

Les analyses par XPS ont permis d'ébaucher l'étude de la coquille de carbone, qui est poursuivie dans la section suivante.

C. Evolution des caractéristiques de la couche de carbone

Cette sous-partie présente la caractérisation de la couche de carbone pour les trois types de nanoparticules $\text{Si}_{30}@\text{C}$ étudiés. L'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation permet de modéliser l'évolution structurale et morphologique de la coquille de carbone selon la quantité de carbone autour des nanoparticules.

i. Images MET à Haute Résolution (METHR) et STEM-EELS

La Figure III - 20 présente des images MET à haute résolution de différentes nanoparticules $\text{Si}_{30}@\text{C}$ étudiés. Un contraste est observable autour des particules de silicium. Nous l'attribuons à la coquille de carbone et les images de STEM-EELS permettront de s'en assurer.

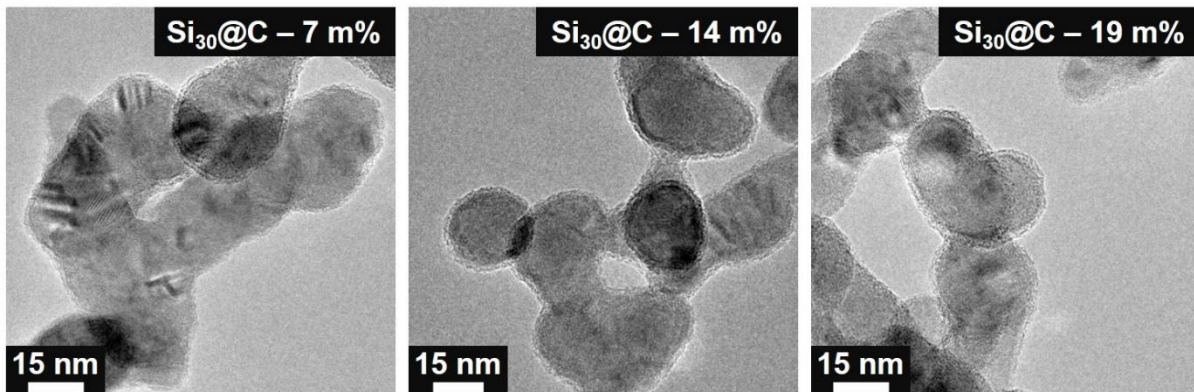


Figure III - 20 : Image MET à haute résolution des échantillons $\text{Si}_{30}@\text{C}$. La coquille de carbone est visible autour des cœurs de silicium

La filtration en énergie des électrons secondaires émis lors des analyses STEM permet de réaliser des cartographies élémentaires des matériaux $\text{Si}_{30}@\text{C}$. La Figure III - 21 présente les recouvrements de carbone pour les deux extrema de composition de carbone, à 7 m% et 19 m%. La présence de carbone suggérée par la contribution amorphe autour des cœurs de Si est donc bien confirmée ici. Les images MET-HR montrent que le dépôt de carbone est homogène sur les particules et d'une épaisseur de 2 nm environ. Pour les deux échantillons, la présence de SiC est probable dans les zones de jonction entre deux particules puisque des atomes de carbone et de silicium sont présents au même endroit. Ces zones, identifiées comme des zones de jonction, peuvent néanmoins être des zones où les particules se superposent. Les images

semblent montrer qu'une plus grande quantité de carbone se dépose dans les creux formés par les cœurs de silicium lors de leur formation.

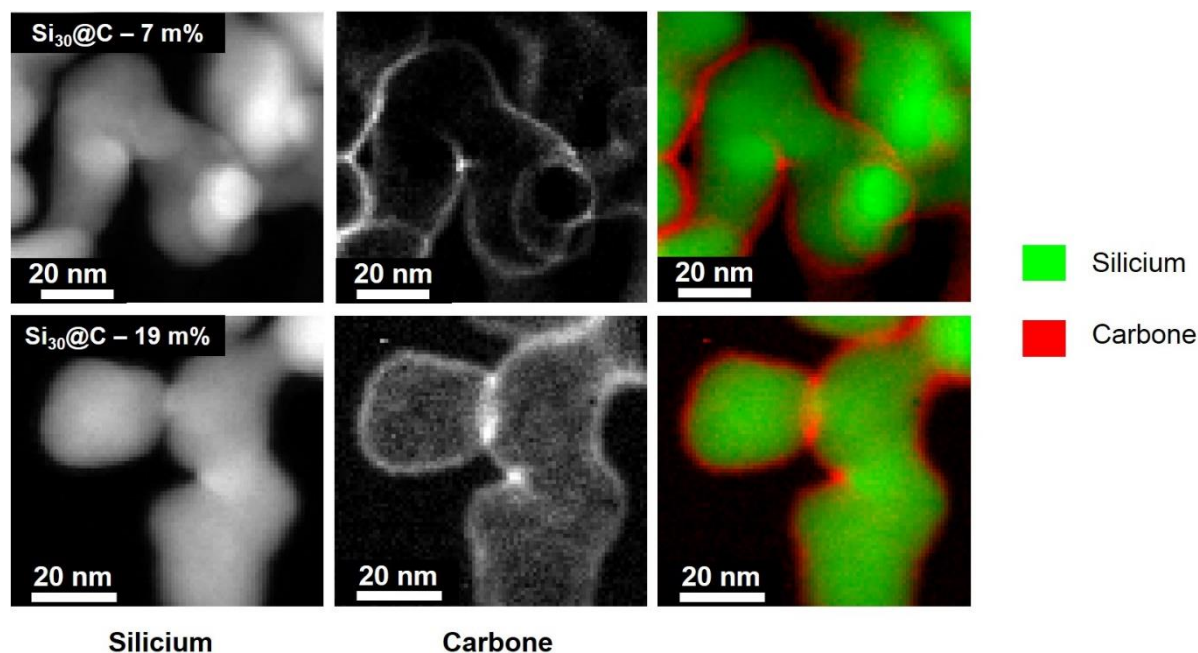


Figure III - 21 : Cartographie STEM-EELS silicium et carbone des échantillons $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$ (haut) et $Si_{30}@C - 19\text{ m\%}$ (bas)

L'utilisation du logiciel ImageJ permet d'évaluer l'épaisseur de la coquille de carbone sur les clichés MET-HR de la Figure III - 20. Le tableau ci-dessous reporte l'épaisseur calculée (« théorique ») de carbone qui est comparée à l'épaisseur mesurée pour les échantillons. L'épaisseur calculée est déterminée en utilisant une valeur de densité de carbone (1,576) mesurée sur des nanoparticules de carbone synthétisées par pyrolyse laser. La densité du silicium (2,327) a également été mesurée sur des particules Si_{30} synthétisées par pyrolyse laser.

Tableau III - 8 : Epaisseurs calculées et mesurées de la coquille de carbone pour les échantillons $Si_{30}@C$

Matériau	Epaisseur calculée de la coquille [nm]	Epaisseur mesurée de la coquille [nm]
Si₃₀@C - 7 m%	0,42	1,78
Si₃₀@C - 14 m%	0,90	1,87
Si₃₀@C - 19 m%	1,28	2,07

En prenant pour exemple le matériau $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$, les données utilisées pour le calcul de l'épaisseur de la coquille sont la surface BET ($94,6\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), le pourcentage massique de carbone (6,68 m%) et les densités de silicium (2,327) et de carbone (1,576).

Pour déterminer l'épaisseur de la coquille de carbone, il a d'abord fallu déterminer la densité théorique du matériau (2,277) en prenant en compte les pourcentages massiques de chacun des éléments. Le diamètre BET d'une particule de 27,9 nm est obtenu et sa masse est ensuite calculée. Pour $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$, elle est de $2,58.10^{-18}\text{ g}$. Le pourcentage massique de

silicium (93,32% et calculé par soustraction du pourcentage de carbone mesuré) et la densité du silicium (2,327) permettent de remonter au diamètre du cœur de silicium, et par soustraction au diamètre calculé par la taille BET, il permet d'estimer l'épaisseur de la couche de carbone.

Si l'on compare ces valeurs calculées avec les valeurs mesurées à l'aide du logiciel Image J, on peut déduire que la densité du carbone autour des nanoparticules Si@C est inférieure à la valeur d'épaisseur calculée sur des nanoparticules de carbone. La différence entre la valeur calculée et la valeur mesurée est donc d'autant plus importante que le carbone de la particule est peu dense. Des différences dans l'organisation du carbone ou la porosité de la couche de carbone pourraient expliquer les différences de densité observables sur les couches de carbone. Les valeurs mesurées de l'épaisseur doivent être pondérées par le fait que la couche de carbone n'est pas homogène. Certaines zones ont une épaisseur plus importante, qui dépend de la morphologie du cœur de silicium (Figure III - 21). Le calcul de l'épaisseur considère les particules comme des sphères parfaites tandis que la morphologie en chainettes diminue la surface sur laquelle le carbone peut se déposer, ce qui sous-estime l'épaisseur de carbone calculée.

En conclusion de ce paragraphe, les images METHR ne rendent pas compte des différences dans l'organisation du carbone car les épaisseurs de coquille de carbone sont très proches sur les échantillons à 7 m% et à 19 m%. L'étude de la couche de carbone par la spectroscopie Raman est menée pour comprendre les différences de densité observées.

ii. Etude par spectroscopie Raman

Pour les matériaux Si₃₀@C, la spectroscopie Raman a permis également de caractériser l'organisation du carbone de la coquille. La Figure III - 22 présente la résolution des spectres des bandes D et G du carbone. La somme des contributions gaussienne-lorentzienne est présentée par les courbes en noir. Pour le matériau Si₃₀@C – 7 m%, la courbe est présentée en superposition du spectre brut pour montrer sa bonne adéquation avec l'affinement.

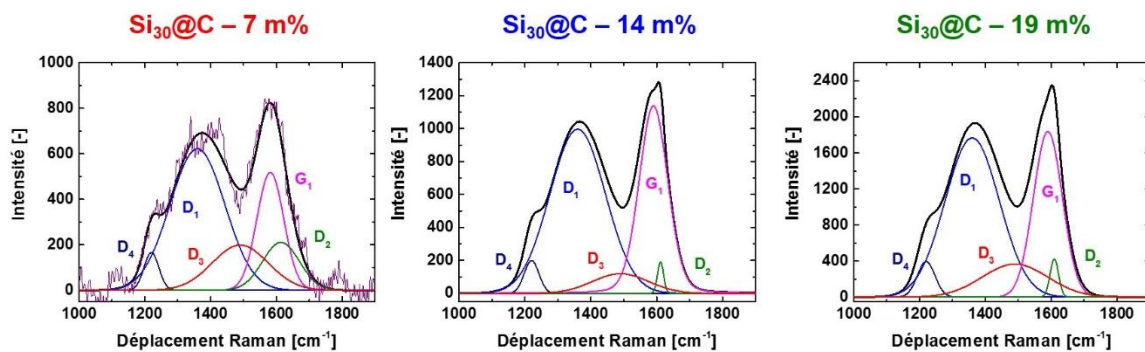


Figure III - 22 : Résolution des spectres des bandes D et G du carbone sur la série des nanoparticules Si₃₀@C. Pour Si₃₀@C – 7 m%, la correspondance entre le signal et son affinement est présentée à titre d'exemple.

Les spectres présentent des intensités croissantes à mesure que le taux de carbone augmente. L'intensité relative entre les bandes D et G reste similaire. Les contributions peuvent être séparées en deux types selon qu'elles sont liées à du carbone organisé ou désorganisé.

Il est possible d'observer la bande G_1 qui représente la vibration idéale des liaisons dans les plans de graphite. Les bandes D_2 représentent les vibrations de plans de graphène situés en surface des empilements de graphène. L'intensité est variable selon les échantillons présentés puisqu'elle est élevée dans le cas de $Si_{30}@C - 7 \text{ m\%}$ mais diminue ensuite pour les autres nanocomposites. Une bande D_1 d'intensité importante et qui traduit les vibrations de cycles graphitiques en bord de feuillets dans un empilement graphitique est présente sur les trois échantillons.

Les bandes D_4 et D_3 sont caractéristiques de carbone peu organisé. La bande D_4 vers 1200 cm^{-1} qui traduit la vibration des carbones aliphatiques est présente dans tous les matériaux et nous l'attribuons au procédé de pyrolyse laser de l'éthylène qui entraîne la formation de radicaux de compositions chimiques multiples qui peuvent mener à la présence de ces carbones peu organisés. La dernière contribution apportée par du carbone non graphitique est la bande D_3 , qui traduit les vibrations des cycles à 6 carbones dans un feuillet non-empilé. Ces carbones peuvent être vus comme des états d'organisation intermédiaire puisque les carbones sont organisés à l'état de feuillets mais ne sont pas empilés.

Les valeurs d'aire ou d'intensité des différentes bandes résolues présentées ci-dessus permettent de calculer des indices qui traduisent le degré de graphitisation d'un matériau. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques qui peuvent être extraites des spectres Raman concernant la dimension des unités structurales de base du carbone de la couche.

Tableau III - 9 : Indices de graphitisation pour les matériaux $Si_{80}@C$

Matériau	R_2
$Si_{30}@C - 7 \text{ m\%}$	0,49
$Si_{30}@C - 14 \text{ m\%}$	0,55
$Si_{30}@C - 19 \text{ m\%}$	0,52

Ces résultats indiquent que le carbone est organisé mais peu graphitique. En effet, Beyssac *et al.* indiquent que l'indice R_2 est d'autant plus petit que le carbone est organisé¹⁸⁸. Les valeurs obtenues pour le graphite sont inférieures à 0,2 par exemple. Néanmoins, les valeurs indiquées ici sont trop proches pour caractériser une organisation différente du carbone entre ces trois échantillons.

iii. Etude de la porosité de la couche de carbone par BET

D'autres mesures de surface par BET ont été effectuées au CEA de Grenoble. Au contraire des mesures présentées jusqu'ici, ces mesures ont été effectuées sur un appareil travaillant sous vide avec des mesures « Multipoints ». Aussi, la mesure de la surface spécifique prend 5 h avec cet appareil au lieu de 15 min avec le Flowsorb 2300 utilisé en routine. En conséquence, l'azote peut pénétrer plus facilement les porosités de la couche de carbone. Les mesures BET obtenues sur l'appareil multipoints sont reportées dans le Tableau III - 10.

Tableau III - 10 : Surface spécifique pour trois matériaux de l'étude

Matériau	Surface spécifique [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]
Si₃₀	84
Si₃₀@C – 14 m%	112
Si₃₀@C – 19 m%	116

Les valeurs de surface BET montrent des différences entre les particules Si₃₀ et Si₃₀@C. On remarque une surface nettement plus importante dans le cas des NPs Si₃₀@C. Si l'on soustrait la surface spécifique apportée par le silicium, la surface spécifique apportée par le carbone est de 28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour Si₃₀@C – 14 m% et de 32 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour Si₃₀@C – 19 m%. Ces valeurs BET semblent confirmer l'hypothèse qu'une plus grande quantité de carbone autour des particules entraîne la formation d'un carbone plus dense.

D. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules silicium carbone de morphologie cœur-coquille d'un diamètre de 30 nm environ et qui contiennent des taux variables de carbone. La coquille de carbone semble structurée différemment selon la quantité d'éthylène injectée au deuxième étage par une porosité plus importante, évoquée par la différence entre le calcul de l'épaisseur et sa mesure sur les images et qui semble confirmée par les analyses de porosimétrie. Ces particules possèdent un recouvrement homogène et peu de carbure de silicium à l'interface entre le silicium et le carbone ce qui est un avantage important pour l'étude électrochimique puisque le SiC est un isolant ionique et électronique. Le comportement électrochimique de ces différents matériaux est étudié dans le chapitre suivant.

3. Dépôt de la coquille de carbone sur les cœurs de diamètres supérieurs à 30 nm

Suite à l'amélioration du dispositif expérimental (cheminée de confinement au deuxième étage), il a été possible de fonctionner durant de longues durées, en augmentant le débit de silane, ce qui a permis de viser des tailles de particules plus importantes. Dans un premier temps, nous avons tenté de former des coquilles de carbone autour de cœurs de silicium de 80 nm puis autour de cœur de 40 nm.

A. Nanoparticules Si₈₀@C : synthèse et caractérisations

i. Synthèse par pyrolyse laser de particules Si₈₀@C

L'augmentation de la taille du cœur nécessaire pour la synthèse de particules d'une taille de 80 nm environ a été obtenue par l'introduction d'un débit de silane plus important au premier étage du réacteur de pyrolyse laser.

Aussi, la vitesse du flux de poudres dépend du débit des gaz précurseurs injectés dans le réacteur. Un débit trop important au premier étage peut induire des perturbations au second. Lors de l'étude paramétrique du début de ce chapitre, nous avons montré qu'une autre stratégie

pour augmenter la taille des particules est de réduire la vitesse du flux et de monter une buse d'injection de silane de 4 mm au lieu de 2 mm au premier étage du réacteur.

Le débit de diazote de dilution a été maintenu à $1115 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. La puissance laser mesurée avant la synthèse en sortie de réacteur est de 950 W et le faisceau est focalisé afin de bénéficier d'une zone très dense en énergie. La densité de puissance laser est donc de 895 W.cm^{-2} . Le Tableau III - 11 présente les conditions de synthèse des échantillons étudiés.

Tableau III - 11 : Débits des précurseurs de synthèse des échantillons $\text{Si}_{80}\text{@C}$.

Silane	Débits [$\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$]		Désignation
	Diazote	Ethylène	
200	1115	-	Si_{80}
		450	$\text{Si}_{80}\text{@C} - 450 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
		600	$\text{Si}_{80}\text{@C} - 600 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
		750	$\text{Si}_{80}\text{@C} - 750 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$

Les expériences de pyrolyse laser pour ces matériaux ont duré entre 60 et 80 min avec un réacteur stable et peu de recirculations au second étage, même avec des débits d'éthylène aussi élevés que $750 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. Les quantités de matériau produites sont comprises entre 10 et 11 g.h^{-1} . Néanmoins, le calcul des rendements fait apparaître des taux de production assez faibles au regard de ce qu'il est possible d'obtenir. En effet, un débit de $200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ de silane injecté dans le réacteur amène à un taux de production de 14 g.h^{-1} . Comme expliqué plus haut dans ce chapitre, un débit élevé de silane fait que toutes les molécules ne sont pas forcément dissociés par la réaction de pyrolyse laser au premier étage, ce qui peut amener la formation de SiC dans les particules.

ii. Caractérisations physico-chimiques

L'analyse de taille présentée par la Figure III - 23 a été réalisée sur l'échantillon Si_{80} puisque nous avons montré, dans le cas de $\text{Si}_{30}\text{@C}$, que l'adjonction d'éthylène au deuxième étage ne modifie pas significativement les tailles mesurées. L'image MET (Figure III - 23.a) confirme le comportement observé dans la partie 1 pour les plus grosses particules, à savoir la formation de sphères collées. L'analyse de taille présentée par la Figure III - 23.c a été effectuée sur une image MEB.

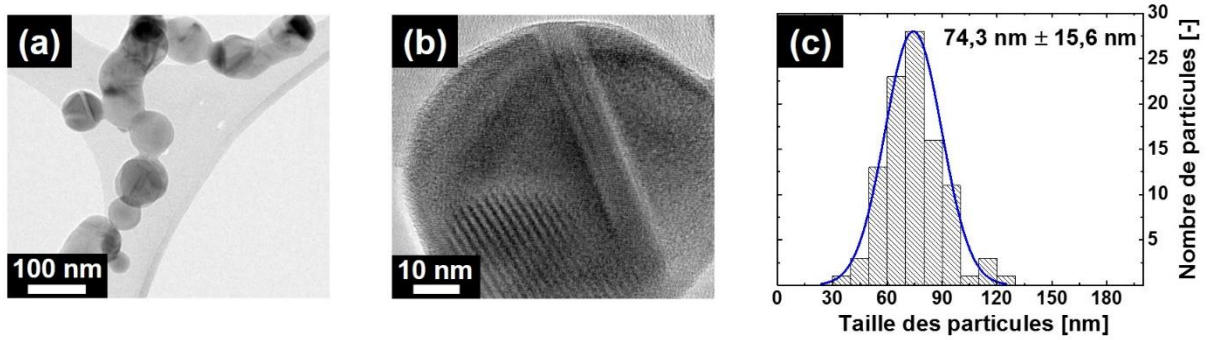


Figure III - 23 : (a) Image MET des particules Si_{80} et (b) grossissement MET-HR montrant la cristallinité. (c) Distribution en taille des particules effectuée sur une image MEB (comptage de 100 particules)

L'analyse chimique élémentaire réalisée sur les trois échantillons a permis de déterminer les pourcentages massiques de carbone dans les échantillons $\text{Si}_{80}@\text{C}$ qui sont présentés dans le Tableau III - 12.

Tableau III - 12 : Taux massique de carbone dans les échantillons $\text{Si}_{80}@\text{C}$

Matériau	Taux de carbone [m%]
$\text{Si}_{80}@\text{C} - 450 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$	16,19
$\text{Si}_{80}@\text{C} - 600 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$	14,46
$\text{Si}_{80}@\text{C} - 750 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$	11,46

Les taux de carbone pour les échantillons $\text{Si}_{80}@\text{C}$ sont surprenants au premier abord car le taux de carbone diminue lorsque le débit d'éthylène augmente. Une étude sur la nature du carbone formé a donc été menée pour comprendre ces résultats.

La diffraction des rayons X, présentée par la Figure III - 24, révèle la présence systématique de carbure de silicium dans les nanoparticules $\text{Si}_{80}@\text{C}$. Les pics du SiC sont indexés par les lignes en pointillé sur la Figure III - 24.a. La phase de silicium orthorhombique présentée plus haut est également présente ici par le pic à 50° . Une diminution de l'intensité relative du pic de SiC est également observée lorsque la quantité de carbone augmente ce qui signifie que la quantité de SiC diminue quand le débit d'éthylène est augmenté.

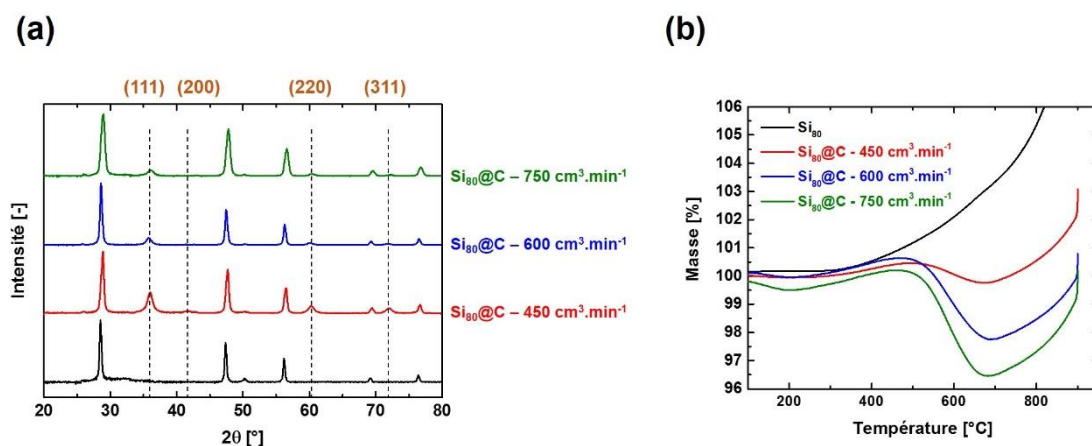


Figure III - 24 : Diffraction des rayons X avec attribution en pointillé des pics liés au carbure de silicium (a) et courbes ATG des matériaux étudiés (b)

Nous déduisons de ces observations que plus le débit d'éthylène est grand, moins il y a de SiC dans l'échantillon et, en parallèle, le pourcentage massique de carbone diminue. Afin de quantifier le SiC et le carbone « libre » (c'est-à-dire sous forme de coquille), des ATG sous air ont été effectuées. Les courbes TG présentées par la Figure III - 24.b montrent le pourcentage massique d'échantillon en fonction de la température pour les trois nanoparticules Si₈₀@C synthétisés ainsi que pour la référence Si₈₀. La perte de masse observée aux alentours de 600°C est due à l'oxydation sous air du carbone libre. Dans le cas des nanoparticules Si₈₀, la prise en masse observée après 400°C est due à l'oxydation du silicium. Cette perte de masse augmente en intensité lorsque la quantité d'éthylène au deuxième étage augmente. Les mesures par ATG montrent que le carbone est présent sous forme de carbone libre en quantité plus importante lorsque la quantité d'éthylène augmente.

Le Tableau III - 13 reporte les valeurs de pourcentage atomique de carbone déterminées par lecture des graphes ATG (Voir Annexe I). La quantité de SiC dans les poudres est donc déduite par le calcul.

Tableau III - 13 : Taux de carbone libre et de SiC pour les matériaux Si₈₀@C

Matériau	Taux de carbone « libre » déterminé par ATG	Taux de SiC calculé
Si₈₀@C - 450 cm³.min⁻¹	2,7 m%	13,5 m%
Si₈₀@C - 600 cm³.min⁻¹	5,1 m%	9,4 m%
Si₈₀@C - 750 cm³.min⁻¹	5,9 m%	5,5 m%

La quantité importante de SiC dans les poudres est attribuée au faible rendement de la réaction de pyrolyse laser du silane. Les rendements entre le silane injecté et le silicium recueilli sont en effet de l'ordre de 75 % dans le cas des matériaux Si₈₀@C. Le quart du silane injecté dans le réacteur peut donc potentiellement se retrouver sous forme de carbure de silicium après le passage dans la zone de réaction du deuxième étage. Ceci n'explique néanmoins pas les quantités différentes de SiC mesurée selon les échantillons puisque la quantité de silane injectée dans le réacteur est la même pour les trois nanoparticules.

Si l'on observe le diagramme de phase du système Si-C présenté en Figure III - 25, on comprend que plus on ajoute de carbone à débit de SiH₄ fixé, plus on formera facilement du carbone seul (sous forme de coquille dans notre cas), au détriment du SiC. Ceci peut être une explication à la tendance observée dans l'hypothèse où ce diagramme est toujours valable dans les conditions régnant dans le réacteur (P = 740 Torr et présence de H₂).

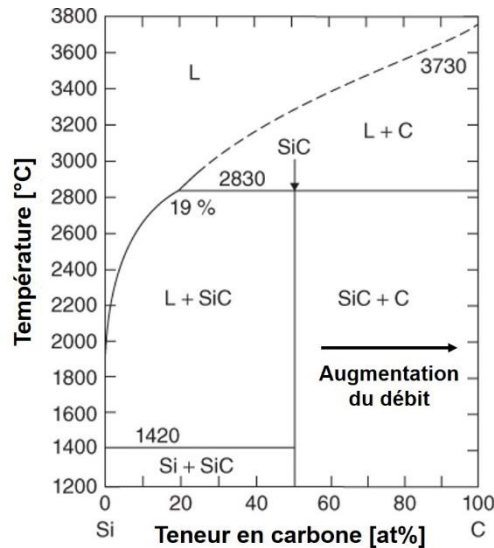


Figure III - 25 : Diagramme de phase du système Si-C¹⁸⁹. L'augmentation de débit d'éthylène favorise la formation plus importante de carbone

iii. Caractérisation de la nature du carbone formé

Cheng *et al.* ont montré que la formation de graphite par CVD est favorisée sous pression de gaz plus faible sous atmosphère de H₂¹⁹⁰. Etant donné que la décomposition du silane et de l'éthylène libère du H₂ dans le réacteur, on pourrait penser qu'à pression constante (pression régulée à 740 Torr dans le réacteur), l'organisation du carbone est favorisée à débit d'éthylène plus faible. Pour vérifier cette hypothèse, l'analyse de l'organisation du carbone par spectroscopie Raman a été effectuée.

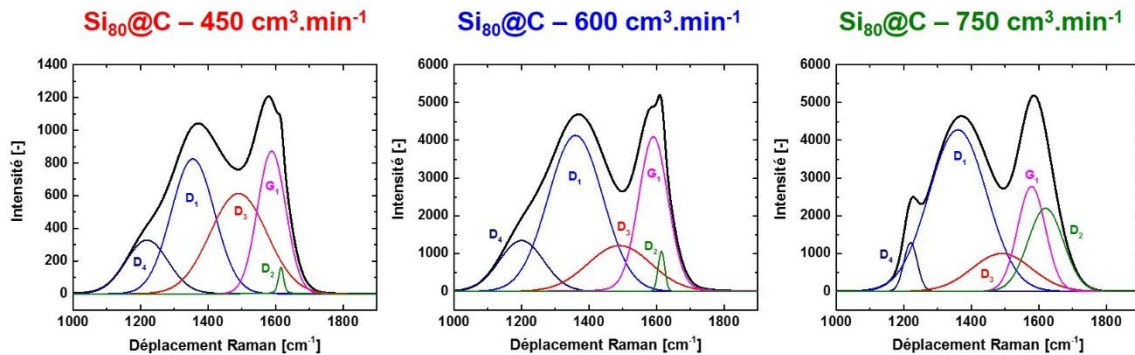


Figure III - 26 : Résolution des spectres Raman sur la zone du carbone pour les trois échantillons étudiés

Les affinements des bandes Raman correspondant au carbone sur les trois composites carbonés $Si_{80}@C$ sont présentés par la Figure III - 26. Les bandes D et G ont été résolues par les cinq contributions gaussiennes-lorentziennes caractéristiques déjà présentées dans le cas de l'étude sur les nanoparticules $Si_{30}@C$.

Dans le cas des contributions traduisant l'organisation du carbone, on remarque l'augmentation de l'aire de la bande D_2 traduisant un nombre de feuillets plus important en bordure d'empilement graphitique. L'intensité de la bande G_1 est plus faible dans le cas du matériau $Si_{80}@C - 750 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et on peut voir dans le même temps l'augmentation d'aire des bandes D_1 et D_2 ce qui est caractéristique de la diminution de la taille des cristallites de carbone. Ces bandes traduisent les vibrations dans des cycles de carbones situés dans des feuillets respectivement au bord et en surface d'empilement graphitique.

Dans le cas des contributions caractéristiques du carbone désorganisé, on remarque lors de l'ajout d'éthylène dans des quantités toujours plus importantes, la diminution de la bande D_3 , caractéristiques des vibrations hors du réseau de cycles à 6 au bord de feuillets libres. La bande D_4 des carbones aliphatiques voit son intensité et son aire diminuer à haute teneur en carbone.

En résumé de ces observations, on remarque que les intensités et les aires des bandes caractéristiques du carbone désorganisé diminuent au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de carbone tandis que la taille des cristallites de carbone diminue lorsque le débit d'éthylène est augmenté.

Le Tableau III - 14 présente l'indice R_2 qui rend compte de l'état d'organisation du carbone, comme présenté en Annexe 1. Il est calculé à partir des valeurs d'intensité et d'aires des différentes bandes pour chacun des nanoparticules $Si_{80}@C$.

Tableau III - 14 : Indices d'organisation du carbone pour les matériaux $Si_{80}@C$

Matériau	R_2
$Si_{80}@C - 450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,32
$Si_{80}@C - 600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,46
$Si_{80}@C - 750 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,52

L'indice R_2 montre que la graphitisation est d'autant plus importante que le débit d'éthylène au deuxième étage est faible. Les différences entre les valeurs d'indice R_2 sont suffisamment importantes pour être significatives. Le carbone est d'autant plus organisé que sa quantité est faible autour du matériau. Il n'est néanmoins pas possible d'affirmer que le carbone des nanoparticules $Si_{80}@C - 450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ est graphitique puisque l'indice pour un carbone graphitique est proche de $0,2^{188}$.

En recoupant les informations obtenues par le calcul avec les observations sur les graphes de la Figure III - 26, un modèle de l'organisation du carbone peut être proposé. Le matériau synthétisé avec le débit d'éthylène le plus faible présente un carbone globalement plus graphitique que celui des matériaux qui en contiennent plus. Les contributions très amorphes

semblent néanmoins présentes même si le carbone est plus organisé. L'apport d'une plus grande quantité d'éthylène peut augmenter la température de la flamme de pyrolyse et permettre une meilleure organisation du carbone, c'est-à-dire avec moins de feuillets libres ou de carbones aliphatiques. L'hypothèse suggérée en début de paragraphe concernant le fait que l'organisation du carbone soit améliorée à pression de H_2 plus faible est vérifiée ici puisque le matériau le plus graphitique est obtenu pour $Si_{80}@C$ – $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. H_2 étant un sous-produit de la décomposition de l'éthylène, il sera présent en plus faible quantité pour ce matériau. La température de flamme plus faible empêche l'organisation d'une plus grande quantité de carbone qui se retrouve sous forme amorphe.

iv. Conclusion intermédiaire

Dans ce paragraphe, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules $Si@C$ de diamètre de 80 nm en maintenant stables les conditions de synthèse dans le réacteur. Le recouvrement de carbone est possible puisqu'on note la présence d'une coquille de carbone. Néanmoins, la présence de carbure de silicium en trop grande quantité rendrait les performances électrochimiques de ce matériau peu intéressantes. Ces matériaux ont permis la caractérisation fondamentale de la coquille de carbone mais ne seront pas incorporés en électrodes.

B. Nanoparticules $Si_{40}@C$: synthèse et caractérisations

i. Synthèse des nanoparticules $Si_{40}@C$

Nous avons montré dans la partie précédente que la quantité de carbure de silicium dépendait de l'efficacité de la réaction de pyrolyse laser du silane au premier étage du réacteur. Afin de réaliser des nanoparticules d'une taille de cœur supérieure à celle des nanoparticules à $Si_{30}@C$ mais qui contiennent moins de carbure de silicium que $Si_{80}@C$, les conditions de synthèse ont dû être optimisées aux deux étages de la réaction.

L'échantillon de référence dans cette étude sera Si_{43} présenté dans la partie 1 sur la synthèse des différents cœurs de silicium, et dont certaines caractéristiques de synthèse ont été présentées dans le Tableau III - 2. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques de synthèse des échantillons de l'étude $Si_{40}@C$. La configuration de l'insertion d'éthylène utilisée est celle avec une cheminée de confinement à l'argon. Les taux de carbone choisis sont croissants en fonction du taux d'éthylène.

Tableau III - 15 : Résumé des caractéristiques de synthèse des échantillons $Si_{40}@C$

Matériau	Rapport He/ SiH_4	Débit C_2H_4 [$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]	Taille BET [nm]	Teneur en carbone [m%]
Si_{40}	11,11	-	43	-
$Si_{40}@C$	11,11	600	38	12,2
$Si_{40}@C$	11,15	700	40	9,37

Le taux de production horaire pour la synthèse de Si_{43} est de $6,47 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ce qui donne un rendement de 86 %. Dans le cas des synthèses des deux nanoparticules à 600 et $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

d'éthylène, les taux de production horaire sont de $5,2 \text{ g.h}^{-1}$ et $4,0 \text{ g.h}^{-1}$ respectivement donnant des rendements plus faibles que pour la synthèse des particules non-revêtues. Ces rendements différents peuvent être liés à des pertes plus importantes dans le réacteur au deuxième étage qui sont dues aux recirculations malgré tout encore présentes lors de l'utilisation du deuxième étage.

ii. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules $\text{Si}_{40}@C$

La Figure III - 27.a présente la diffraction des rayons X pour les échantillons Si_{40} , $\text{Si}_{40}@C - 600 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et $\text{Si}_{40}@C - 700 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. Le carbure de silicium est présent dans des quantités faibles par rapport aux diffractogrammes qui ont été présentés dans la partie précédente. Le rapport d'intensité $I_{\text{SiC}(111)}/I_{\text{Si}(111)}$ qui traduit la quantité de SiC dans le matériau est plus faible dans le cas de $\text{Si}_{40}@C - 700 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ce qui confirme les observations précédentes sur l'augmentation du débit d'éthylène favorisant la formation de carbone libre autour de la coquille.

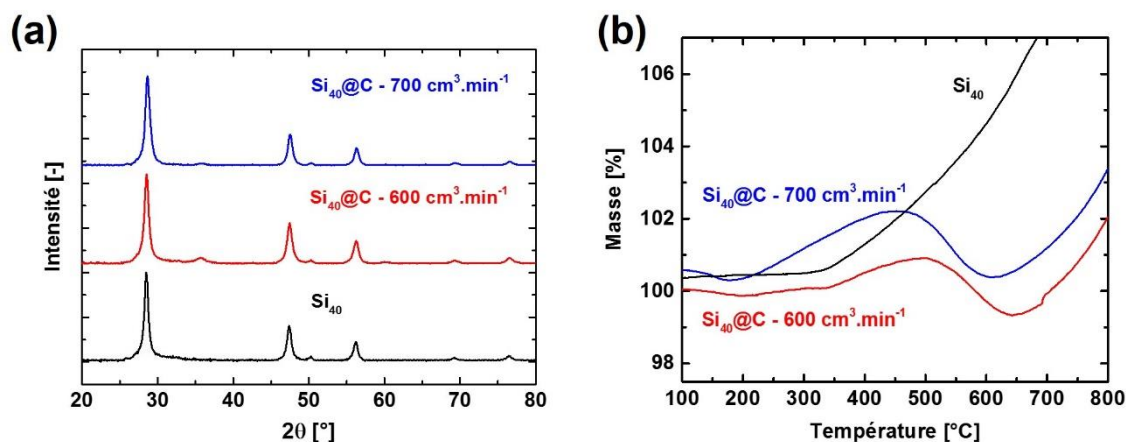


Figure III - 27 : (a) Diffraction des rayons X des échantillons Si_{40} et $\text{Si}_{40}@C$. Une phase orthorhombique du silicium est visible ; (b) Signaux ATG des deux composites étudiés

Les courbes ATG présentées en Figure III - 27.b montrent la présence d'un minimum de perte de masse caractéristique des échantillons possédant une coquille de carbone. Par lecture graphique, le taux de carbone libre est de 4,9 m% et de 4,5 m% pour les échantillons $\text{Si}_{40}@C - 600 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et $\text{Si}_{40}@C - 700 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ respectivement. Les quantités de SiC sont alors de 7,3 m% et de 4,9 m% respectivement. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau III - 16 ci-dessous.

Tableau III - 16 : Quantité de carbone libre et de carbure de silicium dans les matériaux $\text{Si}_{40}@C$

Matériau	Taux de carbone total [m%]	Taux de carbone libre [m%]	Taux de SiC [m%]
$\text{Si}_{40}@C - 600 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$	12,2	4,9	7,3
$\text{Si}_{40}@C - 700 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$	9,4	4,5	4,9

On peut remarquer également une prise en masse plus importante entre 200°C et 500°C pour $\text{Si}_{40}\text{@C} - 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Le phénomène qui entraîne la prise en masse est l'oxydation du cœur de silicium. L'oxydation plus rapide du cœur de silicium pour le matériau $\text{Si}_{40}\text{@C} - 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ est attribuée à la quantité inférieure de carbure de silicium qui empêche la formation d'oxyde.

La spectroscopie Raman présentée par la Figure III - 28 compare les spectres sur la zone du carbone pour les deux échantillons et permet de confirmer la présence de carbone organisé puisque les bandes D et G sont observées dans les deux cas.

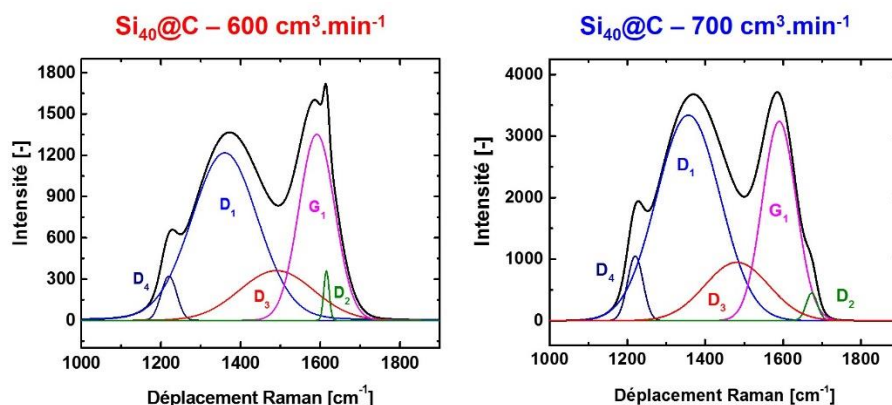


Figure III - 28 : Déconvolution des spectres Raman sur la zone du carbone pour les deux échantillons $\text{Si}_{40}\text{@C}$ étudiés.

Les déconvolutions des spectres sur la zone du carbone pour les deux échantillons $\text{Si}_{40}\text{@C} - 600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et $\text{Si}_{40}\text{@C} - 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ montrent des intensités relatives différentes entre les bandes. L'intensité relative entre les bandes D et G évolue puisque la bande G est plus importante que la bande D pour le matériau qui contient moins de carbone, ce qui confirme à première vue les observations faites pour les composites $\text{Si}_{80}\text{@C}$.

Tableau III - 17 : Indices d'organisation du carbone pour les matériaux $\text{Si}_{40}\text{@C}$

Matériau	R_2
$\text{Si}_{40}\text{@C} - 600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,50
$\text{Si}_{40}\text{@C} - 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	0,53

Le calcul de l'indice R_2 qui permet de comparer l'organisation du carbone dans la coquille montre que le carbone n'est pas plus organisé lorsque la quantité d'éthylène est augmentée puisque les indices R_2 sont très proches. L'hypothèse d'une meilleure organisation de carbone à une pression de H_2 plus basse ne semble pas confirmée pour des valeurs aussi proches de débit. Cependant, la présence de SiC en moins grande quantité pour $\text{Si}_{40}\text{@C} - 700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ confirme l'observation de la partie précédente sur les matériaux $\text{Si}_{80}\text{@C}$.

4. Insertion d'azote dans la coquille de carbone

Le carbone de surface des particules est peu graphitique, ce qui n'améliore pas nécessairement la conductivité des nanoparticules $\text{Si}@C$. La substitution d'une partie des

atomes de carbone par de l'azote peut améliorer la conductivité totale des carbones^{191, 192}. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs expériences de mesures de la conductivité ont été menées, sans toutefois que des résultats cohérents puissent être obtenus. Les conclusions de ce travail quant à la conductivité sont déduites d'autres techniques de caractérisation. Les Annexes III présentent les expériences que nous avons menées pour mesurer la conductivité.

La littérature fait état de composites silicium carbone, dont une partie du carbone est substituée par de l'azote afin d'augmenter la conductivité totale du matériau. Ma *et al.* ont synthétisé des composites constitués de nanoparticules de Si dispersé dans une matrice de carbone azoté¹⁹³. Dans leur travail, les meilleures performances électrochimiques obtenues sont attribuées à la répartition du silicium dans le composite ainsi qu'à la meilleure conductivité des carbones azotés. En utilisant des procédés de traitements thermiques sur des solutions de liquides ioniques dans lesquels sont dispersés des nanoparticules de silicium, Sasidharachari *et al.* ont obtenu des meilleures performances électrochimiques qu'ils attribuent aux conductivités ionique et électronique améliorées¹⁹⁴.

Par une approche similaire, nous avons utilisé la pyrolyse laser pour introduire directement des atomes d'azote dans la coquille de carbone.

A. Synthèse des matériaux étudiés

La synthèse de nanoparticules de silicium enrobé de carbone azoté ($\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$) a été réalisée à partir des conditions de synthèse des nanoparticules $\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m\%}$. Le réacteur de pyrolyse laser à double étage a été utilisé et de l'ammoniac, qui absorbe aussi la radiation laser, a été ajouté au flux d'éthylène, conduisant à l'introduction d'azote dans la couche de carbone. La dissociation d'ammoniac par la radiation laser CO_2 à $10,6 \mu\text{m}$ est possible par la présence d'une bande dans ces longueurs d'onde, comme le montre le spectre IR de la molécule fourni par la base de données du NIST¹⁶⁸. Le Tableau III - 18 répertorie les conditions de synthèse de l'étude et présente les quantités massiques de carbone et d'azote dans les nanoparticules.

Tableau III - 18 : Conditions de synthèse pour les nanoparticules azotées et quantification massique des éléments présents dans la coquille.

Matériau	Rapport He/SiH ₄	Débit C ₂ H ₄ [cm ³ .min ⁻¹]	Débit NH ₃ [cm ³ .min ⁻¹]	Taux de carbone	Taux d'azote
Si ₃₀	20	-	-	-	-
Si ₃₀ @C - 7 m%	20	700	-	6,70 m%	-
Si ₃₀ @C _N	20	600	86	4,94 m%	1,74 m%

Lors de l'injection d'ammoniac dans le réacteur, la flamme de deuxième étage devient plus claire (sa couleur devient plus jaune), traduisant probablement une baisse de température.

De façon à garder les débits gazeux globalement constants, une part d'éthylène a été remplacée par l'ammoniac. Cependant, le débit d'ammoniac n'est pas aussi élevé que le débit d'éthylène retranché. Cette limitation est due au régulateur de débit massique dont nous disposons.

La masse de coquille entre $\text{Si}_{30}\text{@C} - 7 \text{ m\%}$ et $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ est globalement équivalente puisque pour le premier, le pourcentage massique est de 6,70 m%, tandis qu'il est de 6,68 m% pour le second. Néanmoins la masse de l'atome d'azote est plus importante que la masse de l'atome de carbone. Le tableau ci-dessous présente les pourcentages atomiques des éléments, en considérant que l'azote, le carbone et le silicium sont les seuls éléments présents dans les composites.

Tableau III - 19 : Répartition des atomes dans les composites $\text{Si}_{30}\text{@C} - 7 \text{ m\%}$ et $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$

Matériau	Silicium [at%]	Carbone [at%]	Azote [at%]
Si_{30}	100	-	-
$\text{Si}_{30}\text{@C} - 7 \text{ m\%}$	85,66	14,34	-
$\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$	86,35	10,44	3,21

La quantité d'azote dans le composite $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ demeure relativement importante. Dit autrement, pour un cycle de six atomes de carbone hybridés sp^2 , l'unité de base du plan de graphène, la répartition moyenne entre les atomes de carbone et d'azote dans les composites donnerait un cycle à 6 atomes avec 1,84 atomes d'azote soit une composition plus probable de cycles avec 4 atomes de carbone et deux atomes d'azote ou 5 atomes de carbone et un atome d'azote. Ce modèle est néanmoins purement calculatoire et doit être confirmé par les caractérisations physico-chimiques.

B. Caractérisations des nanoparticules et du dopage à l'azote

La morphologie des particules est présentée par la Figure III - 29. De manière analogue aux particules recouvertes de carbone, les particules $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ possèdent une morphologie en chainettes et une cristallinité de l'ordre du nanomètre. Un recouvrement de carbone est visible sur la Figure III - 29.b par la présence d'une contribution amorphe en bordure de particules.

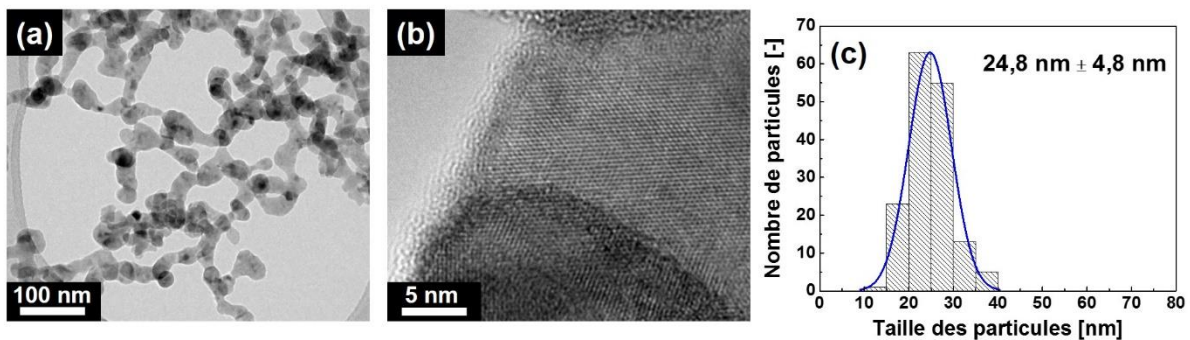


Figure III - 29 : Morphologie en chainettes des particules $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ (a), images MET HR de ces particules (b) et histogramme de répartition en taille (c)

A l'instar des nanoparticules $\text{Si}_{30}\text{@C}$ présentés dans la partie 2, la répartition en taille des particules est monomodale. L'écart-type de 4,8 nm montre que la dispersion en taille est relativement faible. Les tailles de particules $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ sont comparables à celles des particules $\text{Si}_{30}\text{@C}$, ce qui indique que l'ammoniac n'a pas d'effet sur le cœur de silicium.

La Figure III - 30 présente le diffractogramme des Rayons X et la spectroscopie Raman des échantillons. En diffraction, l'échantillon dopé à l'azote présente les pics caractéristiques de la structure diamant du silicium. Aucun pic du nitrure de silicium n'est observé et la largeur des pics à mi-hauteur est comparable à celle des autres échantillons. La taille des cristallites qui en est déduite par la formule de Scherrer est de 8 nm comme pour les échantillons Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C}$.

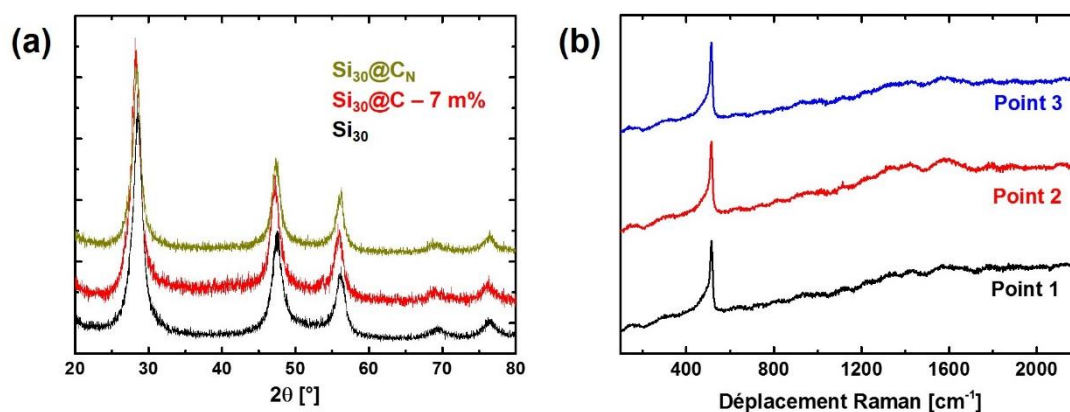


Figure III - 30 : Diffraction des rayons X du matériau recouvert de carbone dopé à l'azote (a) et spectres Raman pour l'échantillon ($\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$) en trois points différents (b)

La Figure III - 30.b montre trois spectres Raman acquis en trois différents points du matériau. L'allure semblable de ces trois spectres montre l'homogénéité du matériau. Les graphes ont été normalisés par rapport au pic du silicium. On remarque la signature du silicium cristallin avec une contribution amorphe, ce qui confirme les observations de la DRX et de la microscopie. Le spectre présente les deux bandes caractéristiques D et G qui montrent la présence de carbone organisé.

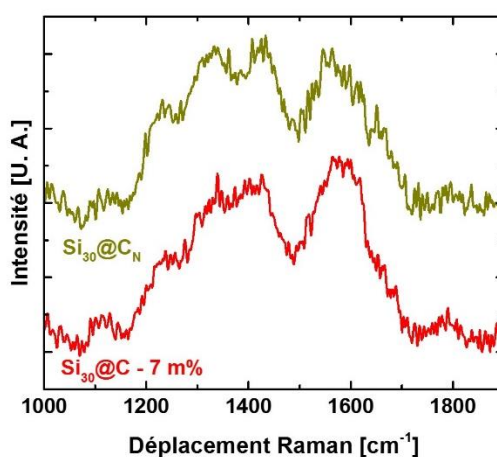


Figure III - 31 : Spectres Raman sur les bandes D et G du carbone pour les échantillons $\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m\%}$ et $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$

La Figure III - 31 montre la comparaison des spectres Raman sur la zone du carbone pour les échantillons $\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m\%}$ et $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$. Ces deux spectres présentent une différence

d'intensité relative entre les deux bandes D et G. Ceci traduit la perte de structure graphitique dans la couche de carbone puisque l'intensité du pic G est liée à la taille des domaines cristallins. L'intensité relative des pics peut également être modifiée par un changement d'aromaticité des pics. En effet, la bande G doit son intensité importante aux résonances des atomes de carbone hybridés sp^2 dans les feuillets de graphène. L'adjonction d'un atome d'azote dans la structure d'un cycle à six atomes de carbone aromatique peut entraîner la perte de délocalisation possible des électrons des liaisons π , entraînant *de facto* la perte d'aromaticité¹⁹⁵.

La forme des pics Raman du carbone peut être modifiée par la présence de pics de liaisons C-N dans le cas des matériaux $Si_{30}@C_N$. Ces contributions sont multiples et se caractérisent par des pics entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour les liaisons C-N de molécules en chaîne, et par des pics entre 1300 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour les molécules cycliques¹⁹⁶. Dans le cas du spectre de $Si_{30}@C_N$ mesuré et présenté par la Figure III - 31, la forme différente des pics peut être expliquée par la présence de ces bandes.

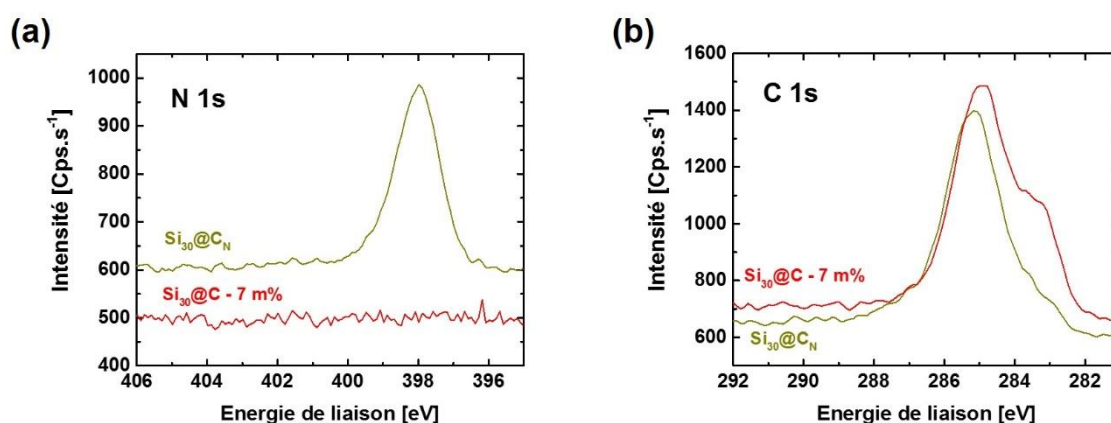


Figure III - 32 : Spectre XPS des orbitales N 1s (a) et C 1s (b)

La Figure III - 32 présente les spectres XPS pour les zones de l'azote et du carbone. Concernant l'azote, on remarque la présence d'un pic pour 398 eV qui montre la présence de liaisons entre le carbone et l'azote, ce qui confirme les observations précédentes de la spectroscopie Raman. Ce pic peut être attribué à groupements aromatiques NC_2 ($C-N=C$) ou à des groupements non aromatiques NC_2 et NC_3 ¹⁹⁷. L'aromaticité du groupement NC_2 dépend de la position du doublet non liant de l'atome d'azote. En effet, si ce doublet est dans le plan de délocalisation des liaisons π du carbone, le groupement est aromatique.

Le spectre de la zone du carbone (C 1s) présente une différence majeure dans le cas du matériau sans azote puisqu'un épaulement caractéristique des liaisons $C=C$ du graphène autour de 283 eV est observé pour $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$, les liaisons $C=C$ ayant une plus faible énergie que $C-C$ ¹⁹⁸. L'ajout d'ammoniac dans le réacteur déstructure donc les cycles benzéniques des plans graphitiques pour $Si_{30}@C_N$ car cet épaulement est observé mais dans des intensités relatives moindres par rapport à $Si_{30}@C - 7\text{ m\%}$. Une traîne est observée aux plus hautes énergies pour $Si_{30}@C_N$ et est attribuée aux liaisons C-N, dont l'énergie de liaison donnée par la littérature est 287 eV¹⁹⁹ et aux liaisons $C=N$ dont l'énergie de liaison indiquée est 286 eV²⁰⁰.

C. Conclusion intermédiaire

Nous avons démontré dans cette partie qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules $\text{Si}@C_N$ d'un cœur de 30 nm environ par pyrolyse laser, en une étape. La spectroscopie Raman montre un changement dans le rapport d'intensité entre les pics D et G dans le cas ou de l'azote est introduit dans la coquille de carbone. L'XPS a montré la présence d'azote dans la coquille par la présence de liaisons C-N. Les caractérisations électrochimiques des composites $\text{Si}_{30}@C_N$ sont présentées dans les Annexes II.

5. Conclusions du chapitre

Ce troisième chapitre était consacré à la description de la synthèse et aux caractérisations des matériaux présentés dans la thèse. Nous avons pu montrer que la pyrolyse laser est une méthode adaptée pour la synthèse d'une grande variété de nanoparticules $\text{Si}@C$. Des diamètres de particules de silicium allant de 29 nm à 107 nm ont pu être atteints en modifiant les conditions de synthèse du réacteur de pyrolyse à simple étage. La synthèse de nanoparticules $\text{Si}_{30}@C$ a également été réalisée avec des quantités de carbone variant de 7 m% à 19 m%. Les caractéristiques physico-chimiques du cœur de silicium déterminées par DRX, Raman ou microscopie sont comparables pour ces échantillons. Une étude plus approfondie de la coquille de carbone a permis de montrer que ses propriétés sont différentes selon la teneur en carbone, au niveau de la porosité et de l'organisation du carbone bien que les couches de carbone aient une épaisseur quasi-équivalente autour de 2 nm. Des nanoparticules $\text{Si}_{80}@C$ ont pu être synthétisées. Même si les quantités de carbure de silicium pour ces échantillons sont très élevées, les conditions pour lesquelles le dépôt d'une coquille de carbone est favorisé ont pu être évaluées. Lors de la synthèse de $\text{Si}_{40}@C$, la quantité de carbure de silicium a été réduite.

Dans la partie suivante, nous présenterons les caractérisations électrochimiques de ces nanoparticules, à l'exception des nanoparticules $\text{Si}_{80}@C$ et de $\text{Si}_{30}@C_N$. Ces dernières sont présentées en Annexes III.

Chapitre IV. Caractérisations électrochimiques et modélisation de la formation de la SEI au premier cycle

Ce chapitre présente dans un premier temps les caractérisations électrochimiques de certains des matériaux évoqués dans le chapitre précédent. La formation de la SEI et l'évolution de l'interface matière active/électrolyte sont plus particulièrement discutées en corrélant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS) sur les matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m\%}$. La caractérisation du premier cycle de charge/décharge pour ces deux matériaux par SIE est présentée, avant que ne soit étudiée l'évolution de leur interface au cours de ce cycle caractérisée par XPS. La quatrième partie de ce chapitre s'appuiera sur les résultats issus des trois premières parties pour présenter un modèle de la formation de la SEI lors du premier cycle sur les deux matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m\%}$. La formulation des électrodes est identique pour tous les matériaux et présentée en Annexes I. Elle a été déterminée avant ce travail de thèse pour être robuste à toutes les tailles de cœurs de silicium étudiées. Dans ce chapitre, la conductivité des particules de silicium ou de la coquille de carbone est souvent abordée comme une interprétation des phénomènes observés. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à obtenir des données fiables, comme cela est présenté dans les Annexes III.

1. Performances électrochimiques du silicium nanométrique et des composites cœur-coquille

Cette première partie présente les caractérisations électrochimiques des différentes gammes de matériaux introduites dans le chapitre précédent. En premier lieu, nous étudions l'effet de la taille du cœur de silicium sur la stabilité de la capacité spécifique des anodes au cours du nombre de cycles. L'effet de la présence et de la quantité de carbone sont ensuite présentés avant que ne soit abordé l'impact de la présence d'azote dans la coquille de carbone.

A. Effet de la taille du cœur de silicium

Un tableau récapitulatif de ces matériaux et de leurs caractéristiques est présenté dans le chapitre III. Tous les matériaux ont été étudiés en cyclage galvanostatique tandis que la voltamétrie cyclique et les courbes de première lithiation et délithiation ne sont traitées et discutées que pour quelques matériaux.

i. Voltamétrie cyclique

Il apparaît primordial de débiter l'étude électrochimique des matériaux de tailles différentes par une analyse telle que la voltamétrie cyclique qui permet une approche globale des différents facteurs influençant les propriétés électrochimiques.

La voltamétrie cyclique a été menée dans les mêmes conditions, quel que soit le matériau, afin de permettre la comparaison des résultats. Nous avons choisi d'effectuer tous les balayages dans ce travail à une vitesse de $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les bornes de potentiel sont définies à 5 mV en lithiation et 1 V en délithiation, ce qui permet d'obtenir une lithiation au plus proche de $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ et un matériau proche de Si en délithiation. Un cycle complet dure donc 28 h. Afin de comparer les voltammogrammes entre eux, les intensités sont exprimées en mA par milligramme de silicium.

Les phénomènes faradiques, tels que la lithiation ou la délithiation, ont des intensités différentes sur le voltammogramme, qui dépendent de la vitesse de balayage. Une vitesse élevée entraîne une augmentation de l'intensité des pics. Une dérive en potentiel de la position des pics peut être observée car les systèmes étudiés possèdent une résistance interne non nulle.

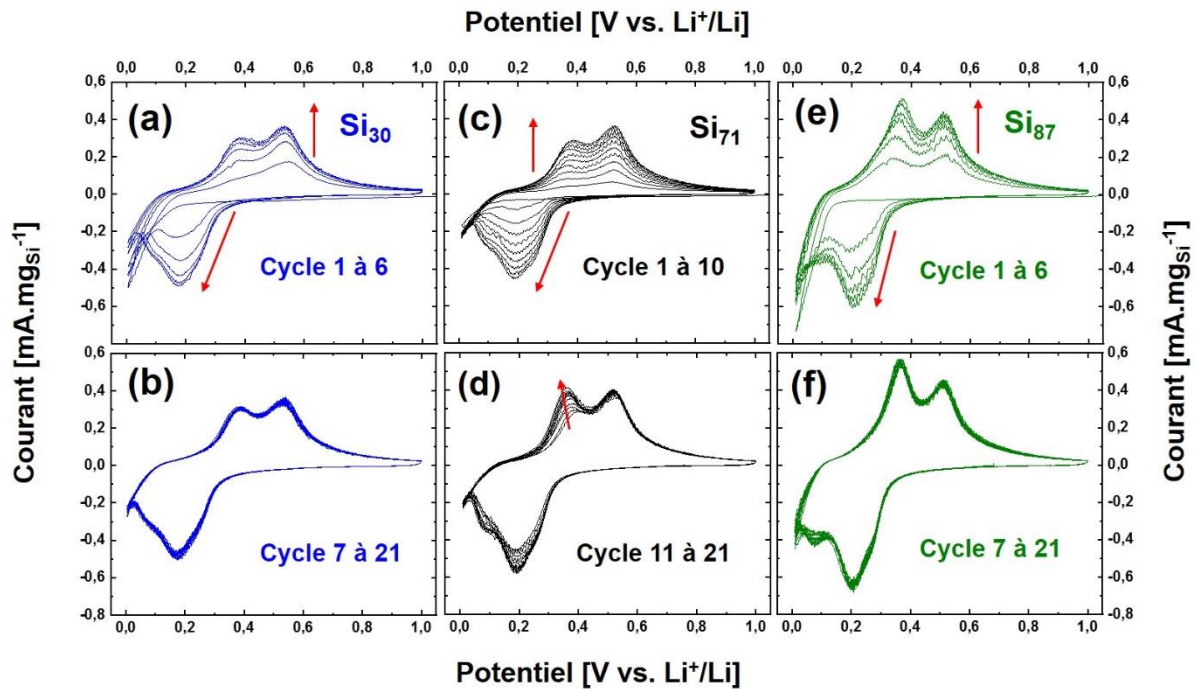


Figure IV - 1 : Voltamétrie cyclique pour les matériaux Si_{30} [(a) et (b)], Si_{71} [(c) et (d)] et Si_{87} [(d) et (e)]. Les 11 premiers cycles sont présentés pour chaque matériau. Les masses sont normalisées par mg de silicium.

La Figure IV - 1 présente les voltamogrammes pour certains matériaux de tailles différentes présentés dans le chapitre III (Si_{30} , Si_{71} , Si_{87}). Au premier cycle, le balayage entre 1 V et 0,3 V ne fait pas apparaître de pic. Par contre, on observe un pic à partir de 0,2 V qui correspond à l'amorphisation progressive du silicium selon un mécanisme biphasique, comme présenté dans le chapitre I. L'intensité de ce pic est différente selon le matériau.

Lors de la délithiation, deux phénomènes se produisent qui se traduisent par deux pics, qui correspondent à l'extraction du lithium de la matière active. Ces deux pics indiquent une délithiation en deux étapes, caractéristique de la délithiation d'un alliage lithium-silicium amorphe⁵². La phase cristalline $Li_{15}Si_4$ ne semble pas avoir été formée, lors de la voltamétrie cyclique, pour ces matériaux.

Au cours des lithiations suivantes, un large pic apparaît en réduction, centré sur 0,2 V. Il correspond à la lithiation du silicium amorphe⁶⁴. L'intensité de ce pic augmente au fur et à mesure du nombre de cycles, en même temps que l'intensité du pic d'amorphisation de la matière active cristalline décroît. La lithiation de toute la matière active est donc progressive et se caractérise par l'augmentation de l'intensité sur les voltamogrammes, entre les cycles 1 et 6 pour Si_{30} et Si_{87} et entre les cycles 1 et 10 pour Si_{71} ⁸¹. Un épaulement à ce pic apparaît vers 60 mV, qui correspond probablement à la formation de phase cristalline $Li_{15}Si_4$ ⁴⁷. La formation de cette phase cristalline est discutée par la littérature pour le silicium nanométrique puisque certains auteurs l'observent^{73, 201} tandis que d'autres ne l'observent pas^{59, 60}. C'est dans le matériau de plus grand diamètre de cette étude que cette phase est observée. L'intensité plus élevée du pic à 0,35 V par rapport au pic à 0,45 V pour Si_{87} peut s'expliquer par l'énergie

supplémentaire à apporter au matériau pour la délithiation de la phase cristalline, par rapport à une phase amorphe.

La lithiation de Si_{71} est extrêmement lente car l'intensité du pic d'amorphisation à 0,1 V est faible, et le matériau n'est pas stabilisé au cycle 10. Cette différence ne s'explique pas car la taille de cristallites est plus faible pour Si_{71} que pour Si_{87} et que le rapport entre la taille des cristallites et la taille des particules est le même qu'avec Si_{87} . La vitesse du balayage étant constante, elle peut être trop rapide pour certains phénomènes, comme l'amorphisation du silicium cristallin, ce qui expliquerait que la lithiation apparaisse comme incomplète en voltamétrie cyclique. Après le cycle 6, l'intensité maximale décroît pour les matériaux, ce qui montre leur dégradation progressive.

ii. Courbes de (dé)charge des premiers et deuxièmes cycles

La Figure IV - 2 présente les courbes de lithiation et de délithiation pour les deux premiers cycles en cyclage galvanostatique pour les matériaux Si_{30} , Si_{43} , Si_{71} et Si_{97} . Sur les courbes, l'OCV (ou Potentiel à Circuit Ouvert) est précisé et correspond au potentiel de la pile avant passage de courant. Les OCV présentent quelques différences selon le matériau, comme observé plus haut.

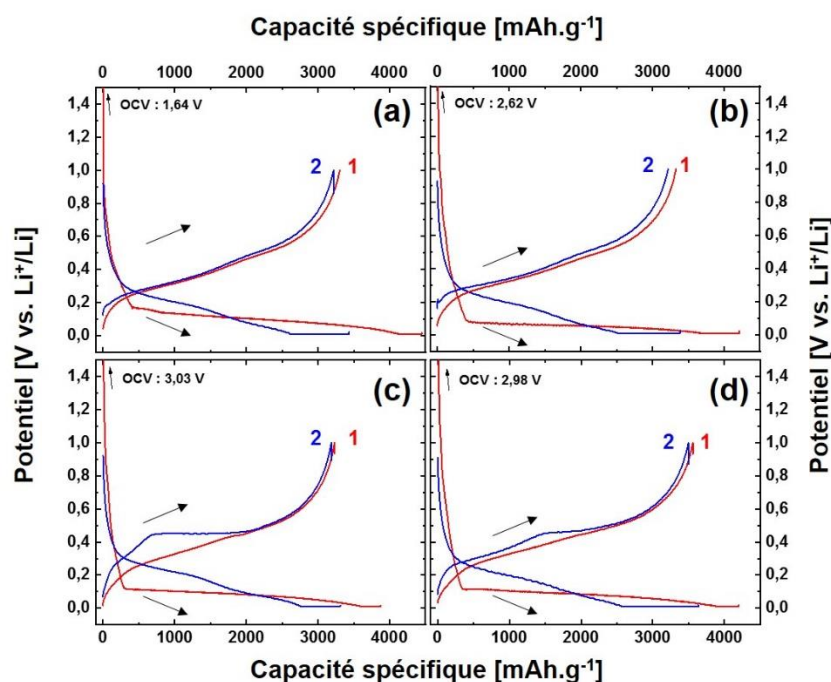


Figure IV - 2 : Potentiel en fonction de la capacité spécifique au premier cycle (en rouge) et au deuxième cycle (en bleu) pour les matériaux Si_{30} (a), Si_{43} (b), Si_{71} (c) et Si_{87} (d). Les flèches vers le bas indiquent les courbes relatives à la lithiation tandis que les flèches vers le haut indiquent les courbes relatives à la délithiation.

Pour les quatre matériaux présentés, un plateau est observé lors de la lithiation du silicium cristallin, au premier cycle (courbe rouge). Il correspond à l'amorphisation progressive du silicium cristallin⁵². Le potentiel atteint ensuite 5 mV puis est maintenu à cette valeur. Le courant diminue alors progressivement afin d'assurer une lithiation du matériau la plus

complète possible, ce qui permet d'augmenter la capacité réversible (étape à potentiel constant dite de *floating*). Les premières délithiations présentent deux pseudo-plateaux caractéristiques de la lithiation de la phase amorphe.

Les courbes de seconde lithiation ne présentent pas le plateau d'amorphisation. En effet, après le premier cycle, le silicium de départ est amorphe et la signature du mécanisme n'est plus biphasique mais caractéristique d'une solution solide⁴⁷.

Une différence majeure est observée pour les courbes de seconde délithiation puisqu'un plateau est visible pour les nanoparticules Si₇₁ et dans une moindre mesure pour Si₈₇. Il correspond à la délithiation de la phase cristalline Li₁₅Si₄ décrite dans le paragraphe précédent. Cette phase apparaît pour Si₇₁ en cyclage galvanostatique tandis qu'elle n'apparaissait pas en voltamétrie cyclique. Ceci est vraisemblablement expliqué par la cinétique différente induite par les différences entre les programmes électrochimiques.

iii. Cyclage galvanostatique

La Figure IV - 3.a présente pour chacun des matériaux la capacité spécifique de la charge pour les 40 premiers cycles, tandis que la Figure IV - 3.b montre l'efficacité coulombique pour ces mêmes cycles.

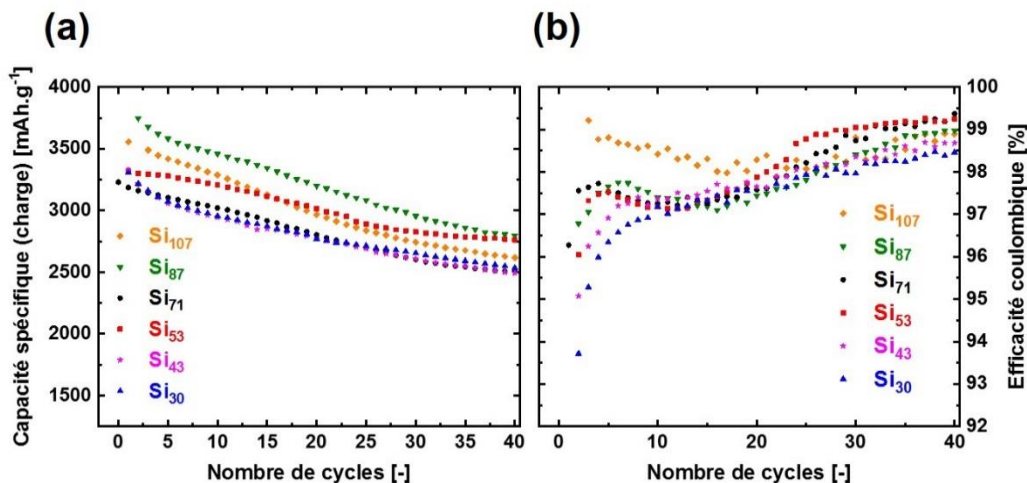


Figure IV - 3 : (a) Capacité spécifique de la charge en fonction du nombre de cycles et (b) efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles

Pour les 40 premiers cycles, la capacité spécifique décroît globalement en raison d'efficacités coulombiques inférieures à 100 %. Les différences de capacité spécifiques aux premiers cycles observées sur la Figure IV - 3.a sont inhérentes à la formulation de l'électrode, étape pour laquelle une imprécision sur les masses, les volumes, les temps de séchage peut avoir de grandes conséquences sur les capacités observées. C'est ce qui explique probablement la capacité élevée observée pour Si₈₇. La comparaison des efficacités coulombiques des matériaux permet de s'affranchir de ces incertitudes puisque cette grandeur est un rapport entre la capacité spécifique de la lithiation et la capacité spécifique de la délithiation, ce qui compense les éventuelles erreurs de masse.

Il est possible d'observer deux comportements pour les efficacités coulombiques selon la taille du matériau. Les plus grandes particules ont une efficacité coulombique élevée aux premiers cycles mais qui diminue ensuite avant de remonter. Les matériaux concernés sont Si₁₀₇, Si₈₇, Si₇₁ et Si₅₃. Selon les matériaux, les efficacités coulombiques atteignent un minimum entre les cycles 10 et 20. Dans le cas des petites particules (Si₃₀ et Si₄₃), les efficacités coulombiques ont des valeurs plus faibles aux premiers cycles et augmentent.

Le phénomène observé sur les grosses particules peut être attribué aux fractures qui se forment progressivement dans le matériau d'électrode, ou à du frittage électrochimique lors de l'augmentation de volume de la matière active. Le comportement observé sur les petites particules est lié à la formation progressive de SEI sur les surfaces de silicium progressivement exposées au cours des lithiations et délithiations successives, ce qui est observé régulièrement pour les matériaux nanométriques. Quel que soit le comportement du matériau, les tendances deviennent similaires aux alentours du 25^{ème} cycle puisque les efficacités coulombiques augmentent de manière similaire d'un cycle à l'autre.

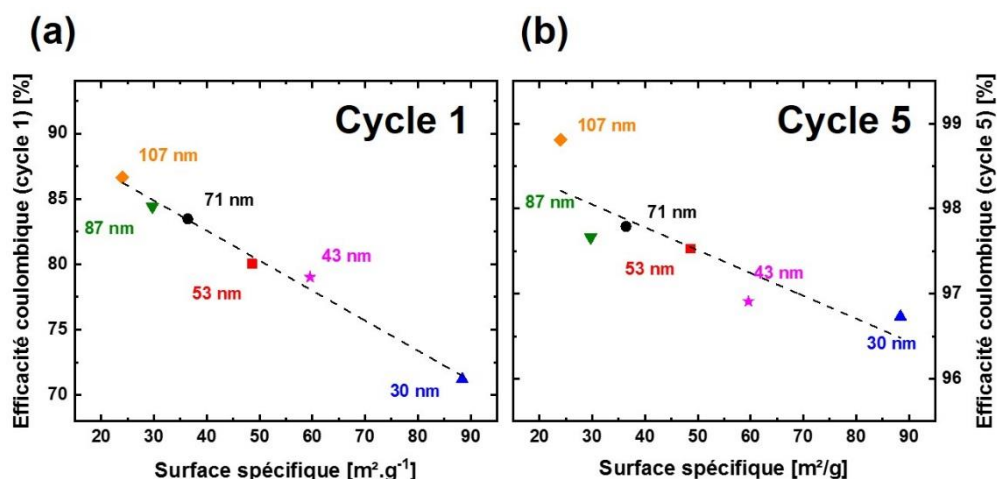


Figure IV - 4 : Efficacité coulombique en fonction de la surface spécifique des échantillons au premier cycle (a) et au cinquième cycle (b)

La Figure IV - 4 présente les efficacités coulombiques au premier (a) et au cinquième cycle (b) pour tous les matériaux de l'étude en les reportant par rapport à leur surface spécifique. Au premier cycle, l'efficacité coulombique apparaît proportionnelle à la surface spécifique. La capacité irréversible au premier cycle dépend de la quantité de SEI formée ainsi que de la réduction de la couche d'oxyde SiO₂ en surface. Plus la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode est grande, plus la capacité irréversible est grande. La littérature reporte une relation de proportionnalité entre la surface spécifique et l'efficacité coulombique dans le cas d'études sur des électrodes de graphite³⁴. A notre connaissance, une telle observation n'a jamais été reportée dans la littérature dans le cas d'anodes de silicium.

Au cinquième cycle, la tendance est bien conservée, même si l'efficacité coulombique de Si₈₇ est légèrement diminuée. La stabilité de ce matériau semble atténuée par les fractures dues aux tailles importantes des particules de ce matériau.

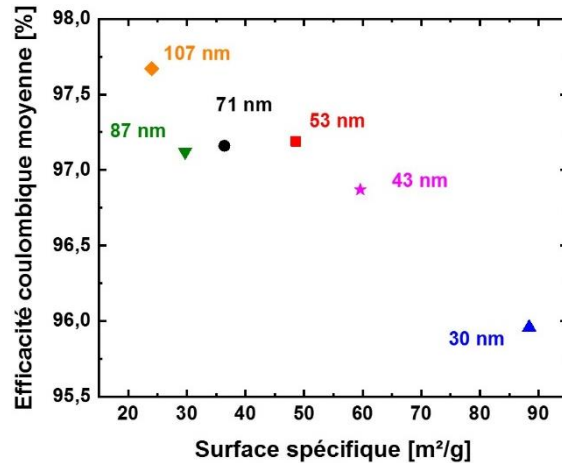


Figure IV - 5 : Efficacité coulombique moyenne sur les 30 premiers cycles pour les nanoparticules de Si de différentes tailles

La Figure IV - 5 présente la moyenne des efficacités coulombiques par rapport à la surface spécifique sur les 30 premiers cycles. Globalement, les plus grosses particules ont des efficacités coulombiques plus élevées, ce qui montre que le phénomène prépondérant dans la réversibilité de la lithiation pour des particules nanométriques est la stabilité de la SEI. La moyenne des efficacités coulombiques pour Si₅₃ est plus élevée que pour les autres particules, à part Si₁₀₇.

La meilleure efficacité coulombique de Si₁₀₇ peut s'expliquer par une répartition en taille différente des particules par rapport à Si₈₇ ou Si₇₁ dont les diamètres sont relativement bien répartis autour d'une valeur moyenne (voir Chapitre III). La présence de plus petites particules peut améliorer la percolation électronique globale de l'électrode et permettre le maintien de la capacité. Néanmoins, la rétention de capacité après 40 cycles est meilleure pour Si₅₃ puisqu'elle est de 83 %, tandis qu'elle est de 74 % pour Si₁₀₇.

iv. Augmentation du courant de délithiation

Afin de déterminer la capacité de nos matériaux à accommoder des valeurs plus importantes de courant lors de la délithiation, des expériences de cyclage galvanostatique ont été menées sur quatre matériaux (Si₃₀, Si₅₃, Si₇₁ et Si₈₇) à des courants allant jusqu'à 5C. La Figure IV - 6 présente les capacités de charge pour ces matériaux avec les douze premiers cycles à un courant de C/5, augmenté progressivement tous les cinq cycles à C/2, C, 2C, 5C. Les capacités obtenues sont normalisées par rapport à la capacité obtenue au premier cycle.

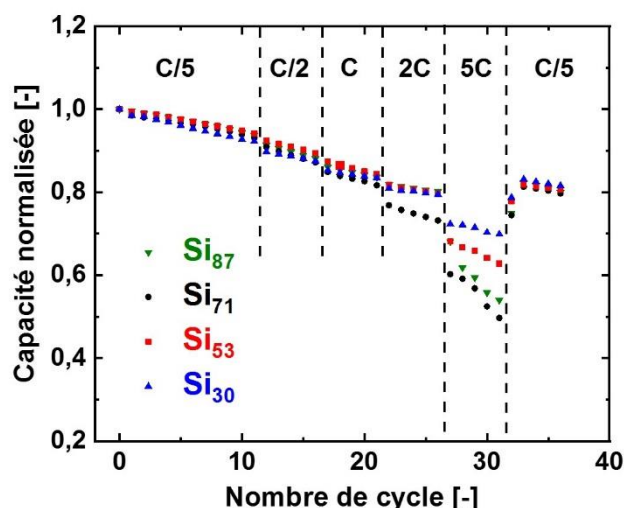


Figure IV - 6 : Cyclage galvanostatique avec augmentation du courant de délithiation en fonction du nombre de cycles pour Si_{30} , Si_{53} , Si_{71} et Si_{87}

Les premiers cycles montrent la diminution de la capacité, caractéristique des premiers cycles du silicium. A des vitesses de $C/2$ et C , ceux-ci présentent également une légère chute de la capacité. Tous les matériaux suivent les mêmes tendances quel que soit leur taille. Des différences ne sont visibles qu'à des valeurs de $2C$ et surtout $5C$. Ainsi, à des courants de $2C$, 81 % de la capacité initiale est maintenue pour Si_{87} , Si_{30} et Si_{43} tandis qu'elle est maintenue à 77 % pour Si_{71} . A $5C$, 72 % de la capacité réversible est maintenue pour Si_{30} , 68 % pour Si_{53} et Si_{87} et 60 % pour Si_{71} . Durant les cinq cycles à cette vitesse de cyclage, les pertes de capacité réversible représentent 2 % de la capacité initiale du matériau pour Si_{30} , 5 % pour Si_{53} , 11 % pour Si_{71} et 14 % pour Si_{87} .

Les électrodes constituées des plus petites particules ont donc une meilleure tolérance aux courants forts. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature et s'explique par une constante de temps caractéristique de l'insertion/extraction du lithium proportionnelle au rapport du carré de la longueur du chemin de diffusion par la constante de diffusion²⁰².

v. Conclusion intermédiaire

Grâce aux études en cyclage galvanostatique à $C/5$, puis à courant croissant, il semble que le matériau Si_{53} dispose d'une taille optimale dans la mesure où un bon compromis est atteint entre la rétention de capacité, l'efficacité coulombique moyenne et la tolérance aux courants élevés.

La comparaison des propriétés électrochimiques sur une gamme de taille de silicium nanométrique afin de trouver un optimum n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée dans la littérature.

B. Effet du taux de carbone

Dans cette section, nous présentons l'effet du taux de carbone sur les propriétés électrochimiques des différentes nanoparticules dont la synthèse et la caractérisation ont été présentées dans la partie 2 du chapitre précédent.

i. Voltamétrie cyclique

Les matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}\text{@C}$ diffèrent par leur surface, recouverte de carbone ou non, et par la quantité de carbone lorsqu'ils sont recouverts. Afin de déterminer l'effet de la présence ou de l'épaisseur de la coquille de carbone, une étude par voltamétrie cyclique a été effectuée sur ces matériaux, et les résultats sont présentés en Figure IV - 7.

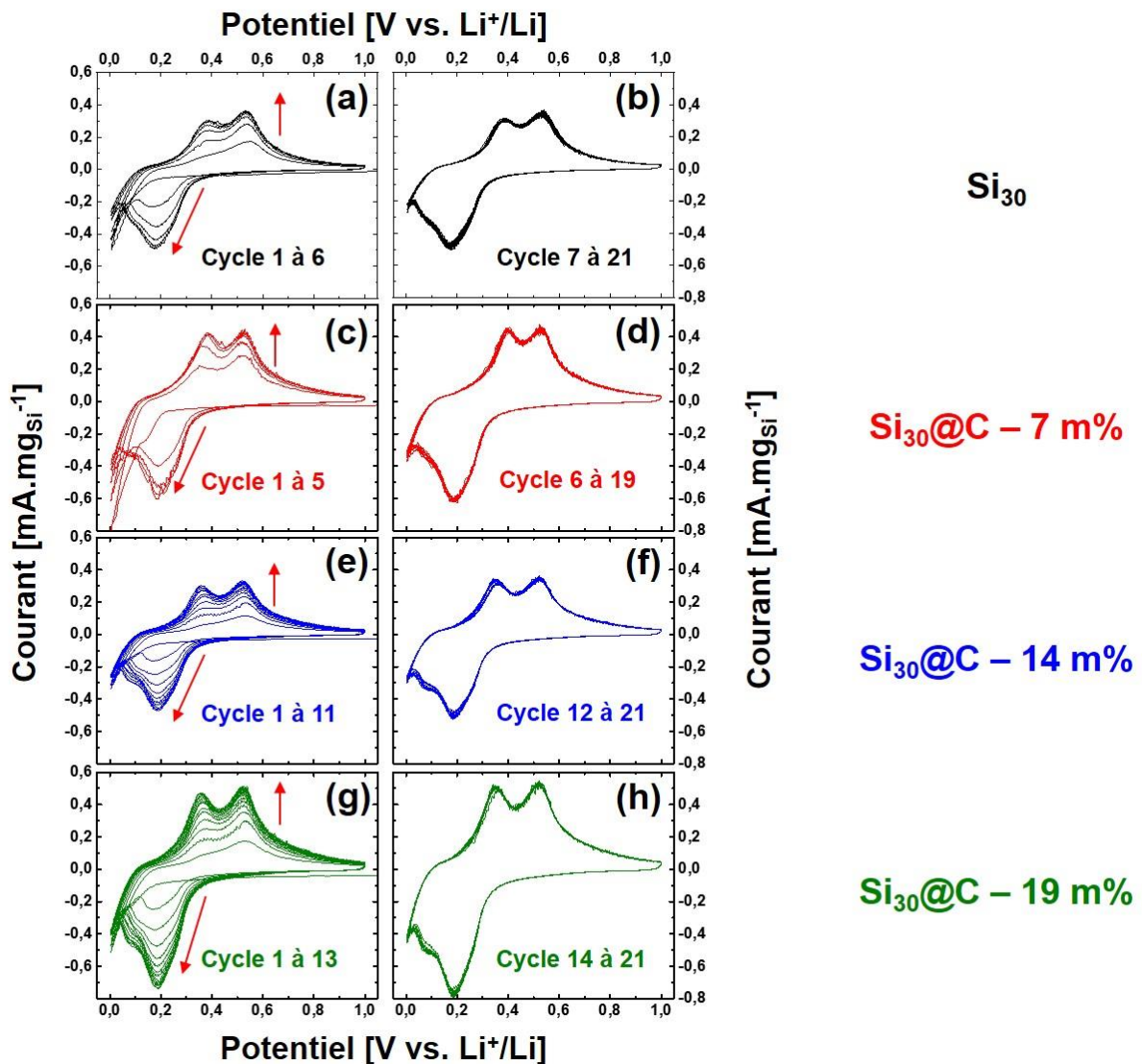


Figure IV - 7 : Voltamétrie cyclique pour les matériaux Si_{30} [(a) et (b)], $\text{Si}_{30}\text{@C}$ - 7 m% [(c) et (d)], $\text{Si}_{30}\text{@C}$ - 14 m% [(e) et (f)] et $\text{Si}_{30}\text{@C}$ - 19 m% [(g) et (h)]. Les graphiques de gauche présentent les différents cycles de stabilisation de l'électrode tandis que les graphiques de droite présentent les cycles suivants

Sur la Figure IV - 7, les courbes de gauche présentent les cycles pour lesquels le courant augmente au fur et à mesure des cycles en raison de la lithiation progressive du silicium cristallin, comme décrit plus haut. On remarque que la présence d'une couche de carbone permet d'atteindre plus rapidement la lithiation complète du matériau puisque celle-ci est atteinte dès le cinquième cycle pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 7\text{ m\%}$ (Figure IV - 7.c). Cet effet peut être attribué à une meilleure conductivité électronique de la coquille qui permet d'homogénéiser la répartition des charges, ou à la couche d'oxyde dont l'épaisseur est inférieure pour le matériau recouvert de carbone. Cependant, lorsque la quantité de carbone augmente, le nombre de cycles nécessaires à la lithiation complète du matériau augmente puisqu'il est de 11 cycles pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 14\text{ m\%}$ et de 13 cycles pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 19\text{ m\%}$. Dans le chapitre III, nous avons montré par des analyses Raman que le carbone autour de nos particules est constitué d'atomes hybridés sp^2 , conducteurs. Palomares *et al.* montrent que la conductivité d'additifs carbonés tels que le carbone Super P est comprise entre 5 à 30 S.cm^{-1} selon la pression appliquée lors de la mesure. Les signaux Raman de ces auteurs étant globalement similaires à ceux que nous avons présentés, il est possible que le carbone autour des cœurs de silicium augmente la conductivité des poudres. Le fait que le nombre de cycles de CV nécessaire à la stabilisation augmente lorsque la quantité de carbone est augmentée pourrait être dû à une conductivité ionique plus faible du lithium dans le carbone que dans le silicium.

ii. Courbes de (dé)charge des deux premiers cycles

L'analyse des courbes de potentiel en fonction de la capacité pour les matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}\text{@C}$ permet d'observer les phénomènes cinétiques se produisant au cours des premiers cycles. La Figure IV - 8 montre les courbes de première lithiation et de première délithiation pour les quatre matériaux de l'étude.

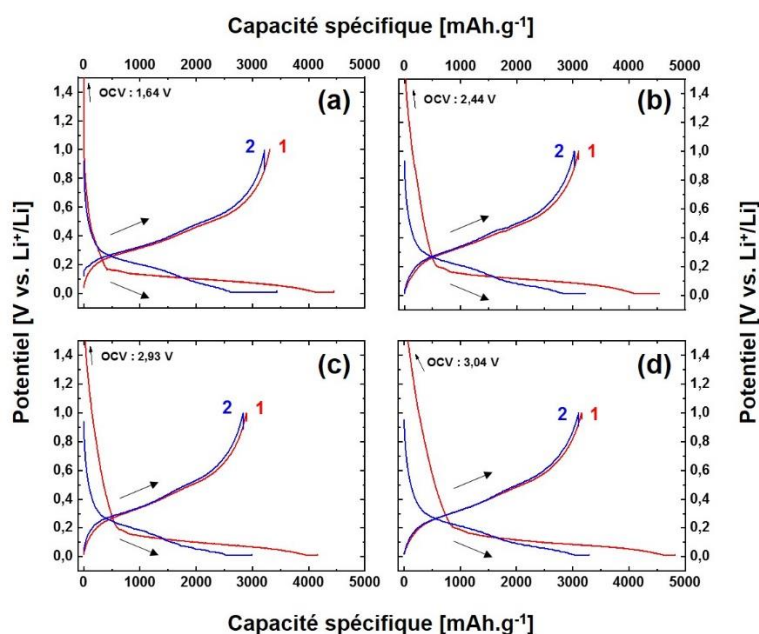


Figure IV - 8 : Courbes de première charge et de première décharge des matériaux Si_{30} (a), $\text{Si}_{30}\text{@C} - 7\text{ m\%}$ (b), $\text{Si}_{30}\text{@C} - 14\text{ m\%}$ (c) et $\text{Si}_{30}\text{@C} - 19\text{ m\%}$ (d).

Les quatre courbes de la Figure IV - 8 présentent des caractéristiques communes. Le premier plateau de lithiation (courbe rouge sur les figures) débute aux alentours de 200 mV tandis que la fin du plateau est proche de 5 mV, ce qui indique que le matériau n'est pas purement cristallin, auquel cas la pente de ce plateau serait moins marquée. La composante amorphe du silicium explique la présence de ce pseudo-plateau. Cette composante amorphe a été présentée sur les spectres Raman dans le chapitre III. La délithiation présente à son tour deux pseudo-plateaux liés à la réaction de type solution solide qui correspond à l'extraction du lithium de l'anode pour aboutir au silicium amorphe. Ainsi, la deuxième lithiation ne présente pas le plateau et la deuxième délithiation présente un régime de pseudo-plateaux dû à la réaction de solution solide.

iii. Cyclage galvanostatique

L'évolution des performances électrochimiques est montrée en Figure IV - 9.a. La capacité de lithiation est présentée en fonction du nombre de cycles (Figure IV - 9.a) et est normalisée par rapport à la masse de silicium dans le matériau (Figure IV - 9.b). Même si les capacités diminuent fortement au cours de ces premiers cycles, deux classes de matériaux peuvent être distinguées en fonction de leur comportement en pile-bouton. Les matériaux Si_{30} , $\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m}\%$ et $\text{Si}_{30}@\text{C} - 14 \text{ m}\%$ voient leur capacité diminuer en fonction du nombre de cycles. Le matériau $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m}\%$ a une capacité de départ plus faible, liée à une plus faible teneur en Si, mais semble plus stable au regard du maintien plus important de la capacité réversible aux premiers cycles.

Afin de mieux visualiser les effets de la coquille de carbone, les capacités spécifiques ont été normalisées en divisant les capacités à chaque cycle par la capacité spécifique théorique de chacune des nanoparticules. Le Tableau IV - 1 présente les capacités théoriques calculées pour chaque matériau. Le calcul est effectué à partir de la capacité spécifique du carbone, établie à 150 mAh.g^{-1} pour des nanoparticules de carbone synthétisées par pyrolyse laser lors d'expériences antérieures au travail présenté. Les capacités normalisées sont présentées par la Figure IV - 9.b.

Tableau IV - 1 : Capacité spécifique théorique des nanoparticules $\text{Si}_{30}@\text{C}$. La capacité du silicium est de 3579 mAh.g^{-1} , tandis qu'elle est de 150 mAh.g^{-1} pour le carbone. L'efficacité au premier cycle est le rapport entre la capacité au premier cycle et la capacité spécifique théorique.

Matériau	Capacité spécifique théorique [mAh.g^{-1}]	Capacité au premier cycle [mAh.g^{-1}]	Efficacité au premier cycle
Si_{30}	3579	3181	89 %
$\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m}\%$	3349	3282	98 %
$\text{Si}_{30}@\text{C} - 14 \text{ m}\%$	3103	3111	100 %
$\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m}\%$	2935	2889	98,4 %

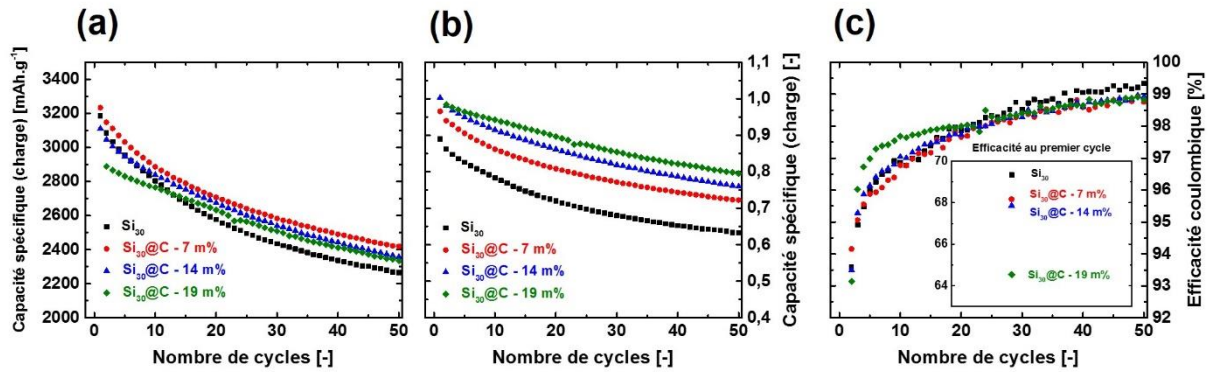


Figure IV - 9 : (a) Capacité spécifique de la charge pour Si₃₀ et les nanoparticules Si₃₀@C ; (b) capacité normalisée de la charge pour ces mêmes matériaux. Les efficacités coulombiques sont présentées par (c) avec la valeur calculée aux premiers cycles pour chacun des matériaux, en insert.

Les courbes normalisées montrent que les matériaux sont d'autant plus efficaces en cyclage galvanostatique que la quantité de carbone est importante. Le Tableau IV - 1 montre que la capacité initiale des électrodes formées à partir de Si₃₀ est plus faible et ne représente que 89 % de la capacité théorique. Les capacités des nanoparticules recouvertes de carbone sont meilleures puisqu'elles sont représentées entre 98 % et 100 % de la capacité théorique.

Au bout du cinquantième cycle, la capacité obtenue pour Si₃₀ est de 2266 mAh.g⁻¹, ce qui correspond à une perte de 28,7 % de la capacité initiale. Pour les nanoparticules Si₃₀@C, les résultats sont meilleurs car la perte pour le matériau à 7 m% de carbone est de 26,3 %, de 24,2 % lorsque la coquille de carbone représente 14 % de la masse et seulement 19,1 % de la capacité est perdue au bout de 50 cycles pour Si₃₀@C - 19 m%.

La Figure IV - 9.c présente les efficacités coulombiques (EC) des différentes nanoparticules Si₃₀@C sur les 50 premiers cycles. Les EC augmentent progressivement en suivant la même tendance même si dans le matériau Si₃₀@C - 19 m% se distingue sur les 20 premiers cycles. En effet, au dixième cycle, les efficacités coulombiques sont de 96,9 % pour Si₃₀, de 96,8 % pour Si₃₀@C - 7 m%, de 97,1 % pour Si₃₀@C - 14 m% et de 97,7 % pour Si₃₀@C - 19 m%. La capacité aux premiers cycles est présentée par l'insert de la Figure IV - 9.c. Les valeurs obtenues montrent une efficacité coulombique d'autant plus faible que le matériau est riche en carbone. Cependant, ceci peut s'expliquer par le fait que la capacité réversible du matériau diminue lorsque la quantité de carbone augmente alors que la capacité irréversible reste stable. En effet, la capacité irréversible initiale est d'environ 1440 mAh.g⁻¹ pour tous les matériaux.

Dans le chapitre III nous avons présentés des mesures de surfaces BET en un point d'une part et en plusieurs points d'autre part. Les mesures en un point, pour lesquelles l'azote n'est adsorbé qu'en surface ont permis de déterminer le diamètre des particules tandis que la mesure en plusieurs points a permis de déterminer la surface interne qui comprend les porosités de la couche de carbone. La perte de capacité au premier cycle étant identique pour les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C, on déduit que les phénomènes responsables de la perte de capacité sont liés à la

surface extérieure développée par les particules. La réduction de l'électrolyte entraîne la formation de la couche de SEI à l'extérieur des nanoparticules de l'anode. La surface extérieure BET des matériaux de l'étude étant proche, nous pouvons en déduire que la SEI se forme à l'extérieur de la couche de carbone et non dans les porosités.

Les meilleures propriétés des matériaux de type Si@C sont en général expliquées par la formation d'un meilleur réseau percolant et une meilleure conductivité électronique au niveau local^{136, 138}. Dans notre cas, ces meilleures propriétés peuvent également s'expliquer par une meilleure répartition du silicium dans l'électrode lors de la formulation. En effet, le mélange avec le noir de carbone est facilité par sa nature chimique comparable avec le carbone de la coquille des nanoparticules. L'étude de Palomares *et al.* montrant des spectres Raman du carbone Super P similaires à ceux que nous avons présentés dans le chapitre III sur les nanoparticules Si₃₀@C²⁰³ peuvent indiquer que les natures chimiques sont similaires entre Si@C et le Super P, facilitant la meilleure répartition du silicium.

La stabilisation observée lorsque les matériaux contiennent plus de carbone peut être expliquée par l'adaptation différente de la couche de carbone aux contraintes mécaniques liées aux changements de volume de la matière active. Notre hypothèse est que la couche de carbone est d'autant plus rigide que sa densité est importante. Nous avons montré au chapitre III que la densité est d'autant plus importante que les matériaux sont riches en carbone, ce qui peut expliquer le meilleur maintien de la capacité pour ces derniers. A partir du 30^{ème} cycle, les pertes de capacité sur le matériau suivent les mêmes tendances quel que soit le matériau. Cet effet pourrait être attribué à une déstructuration progressive de la coquille de carbone au cours des cyclages. Ces hypothèses sur le devenir de la coquille de carbone nécessiteraient d'être confirmées par des observations au microscope.

iv. Augmentation de la vitesse de cyclage en délithiation

Afin d'évaluer la tolérance des nanoparticules Si₃₀@C aux courants de délithiation élevés, des analyses ont été menées sur les quatre échantillons à des vitesses de cyclage allant jusqu'à 5C. Les résultats sont présentés sur la Figure IV - 10. Les valeurs de capacités des matériaux ont toutes été normalisées par rapport à la capacité réversible de la charge au premier cycle.

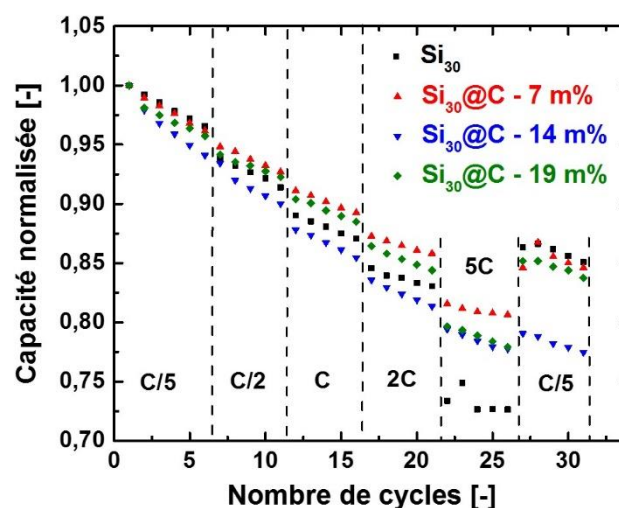


Figure IV - 10 : Cyclage galvanostatique avec augmentation du courant de délithiation pour les différents matériaux $\text{Si}_{30}\text{@C}$

Pour les courants de $C/5$ jusqu'à $2C$, les tendances sont équivalentes entre les matériaux et la chute est celle qui peut être observée dans le cas des études en cyclage galvanostatique à $C/5$. Par contre, des différences sont observables à $5C$. Le matériau Si_{30} montre le moins bon maintien de la capacité puisque 73 % de la capacité est obtenue à ces valeurs de courant. La rétention de capacité est de 82 % pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 7 \text{ m\%}$, 79 % pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 14 \text{ m\%}$ et de 80 % pour $\text{Si}_{30}\text{@C} - 19 \text{ m\%}$. Les matériaux carbonés semblent maintenir une meilleure capacité grâce à l'amélioration de la percolation électronique. Lorsqu'ils sont comparés entre eux, la meilleure capacité du matériau contenant le moins de carbone peut être expliquée par la meilleure conductivité de la surface due à la présence plus faible de carbone amorphe. Il est important de noter que ces cyclages utilisent du lithium métallique comme contre électrode, parfois responsable de problèmes de reproductibilité ou présentant des limitations.

v. Conclusion sur l'effet de carbone

L'étude électrochimique sur les matériaux $\text{Si}_{30}\text{@C}$ montre l'effet bénéfique de la coquille de carbone sur les nanoparticules de silicium. Les tests en puissance montrent que la coquille de carbone apporte globalement une meilleure stabilisation électrochimique de l'ensemble lorsque des courants élevés de délithiation sont appliqués.

C. Conclusion des performances électrochimiques

Les analyses sur l'effet de la taille du cœur de silicium ont montré que le matériau Si_{53} possède les meilleures performances électrochimiques. Le matériau Si_{107} possède de bonnes capacités mais la répartition en taille de ces particules est trop large pour conclure sur l'effet de la taille des petites ou des grosses particules.

Les analyses sur les matériaux $\text{Si}_{30}\text{@C}$ ont montré que les matériaux qui possèdent le plus de carbone ont les meilleures évolutions de capacités.

Le matériau optimal serait certainement du type Si₅₃@C, avec une quantité de carbone égale ou supérieure à 19 m%. Néanmoins, il faudrait encore optimiser la synthèse par pyrolyse laser pour obtenir de telles particules.

Afin de mieux comprendre les meilleures efficacités coulombiques aux premiers cycles pour Si₃₀@C – 19 m%, des analyses visant à comprendre l'évolution de la surface de l'électrode ont été menées par SIE et par XPS. Ces analyses et leurs interprétations seront présentées dans les parties 2 et 3 de ce chapitre.

2. Formation de la SEI au cycle 1 : comparaison Si₃₀/Si₃₀@C par spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette partie présente les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Elles permettent de visualiser les phénomènes physico-chimiques par la mesure d'un signal électrique. Les mesures ont été réalisées plus spécifiquement sur les particules Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% de manière à observer l'effet de la coquille de carbone sur l'évolution à l'interface entre la matière active et l'électrolyte.

A. Modélisation des phénomènes

i. Configuration en demi-pile

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser les interfaces et les propriétés des matériaux constituant une cellule électrochimique, par le biais d'une mesure électrique. Le déphasage entre la perturbation en potentiel appliquée et la réponse en courant est mesuré, ainsi que l'impédance globale du système. Le traitement de ce signal et sa modélisation permettent d'extraire des informations cinétiques sur les phénomènes intervenant au sein de la cellule électrochimique. Un circuit électrique équivalent permet d'affiner les données recueillies. La Figure IV - 11 présente les différents composants d'une demi-pile à deux électrodes et le circuit modèle correspondant.

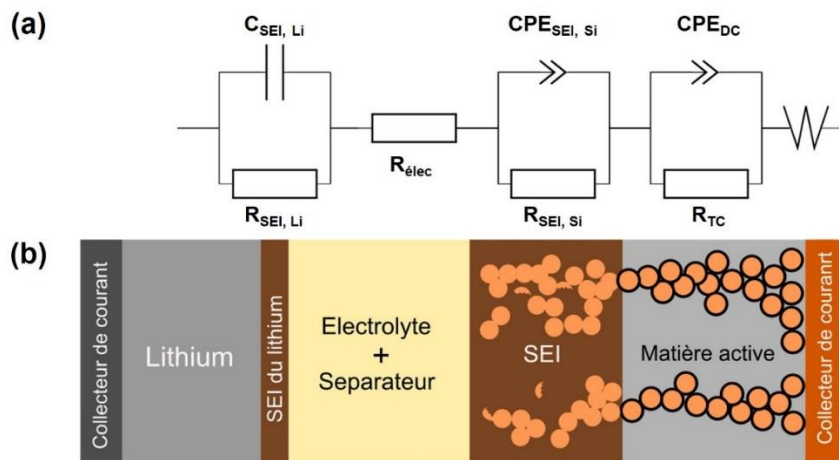


Figure IV - 11 : Schéma et modélisation par circuit équivalent d'une demi-pile

Le schéma de la Figure IV - 11.a présente le circuit modèle dans le cas d'une demi-pile construite à partir d'une électrode de nanoparticules et d'une contre-électrode de lithium. Ce circuit est constitué de plusieurs éléments, commentés et détaillées ci-dessous.

Modélisation du lithium métallique

Un circuit RC de fréquence caractéristique f_{Li} modélise la SEI en surface du lithium métallique. Il a en effet été montré par Peled¹⁷ que le lithium plongé dans un électrolyte organique mène à la formation d'une couche de passivation sur ce métal. Le circuit est constitué d'une résistance $R_{SEI, Li}$ qui représente la difficulté à franchir la couche, et d'une capacitance $C_{SEI, Li}$ qui modélise la charge électrique formée à l'interface par ce mouvement d'ions.

Résistance de l'électrolyte

La résistance de l'électrolyte est modélisée par une simple résistance puisqu'il s'agit d'une solution de sel dans un électrolyte organique. Cette résistance est liée aux conductivités de chacune des espèces chimiques.

Modélisation de la résistance de la SEI

Un circuit RC, de fréquence caractéristique $f_{SEI, Si}$, permet de modéliser le comportement de la SEI de la matière active pendant le cyclage. Il est constitué d'une résistance qui traduit la difficulté des ions à traverser cette couche. Dans le cas d'une SEI, la modélisation fait appel à un élément à phase constante à la place du condensateur plan. En effet, la rugosité et l'inhomogénéité de la couche entraîne l'hétérogénéité dans la répartition des constantes de temps. Celle-ci se traduit par un coefficient α , compris entre 0 et 1. La valeur de 1 est celle du condensateur plan. La modélisation n'a de sens physique dans le cas de la SEI que si ce coefficient est compris entre 0,7 et 1.

Modélisation des phénomènes liés à la matière active

Un autre circuit RC permet de modéliser les phénomènes liés aux réactions d'oxydo-réduction. Il est exprimé par une résistance R_{TC} et une capacitance CPE_{DC} . La résistance traduit la capacité du matériau à réaliser la réaction redox, tandis que la capacitance est liée au front d'ions créant la double couche électrochimique. Cette double couche est modélisée par un élément à phase constante.

Modélisation de la diffusion

Un élément W, dit de Warburg, modélise la diffusion du lithium dans la matière active. Cet élément est habituellement en série avec R_{TC} du circuit précédent. Son extraction est permise puisque les phénomènes aux hautes fréquences sont bien séparés du phénomène diffusionnel à basse fréquence.

ii. Approximations réalisées dans ce travail

Afin de simplifier le traitement des signaux SIE bruts obtenus, deux approximations ont été effectuées. La première a consisté à ne traiter que les hautes et moyennes fréquences et donc à ne pas considérer la contribution de la partie diffusionnelle. En effet, le but de ce travail est l'étude de la SEI, dont l'évolution n'a, a priori, que peu d'impact sur la diffusion dans le solide.

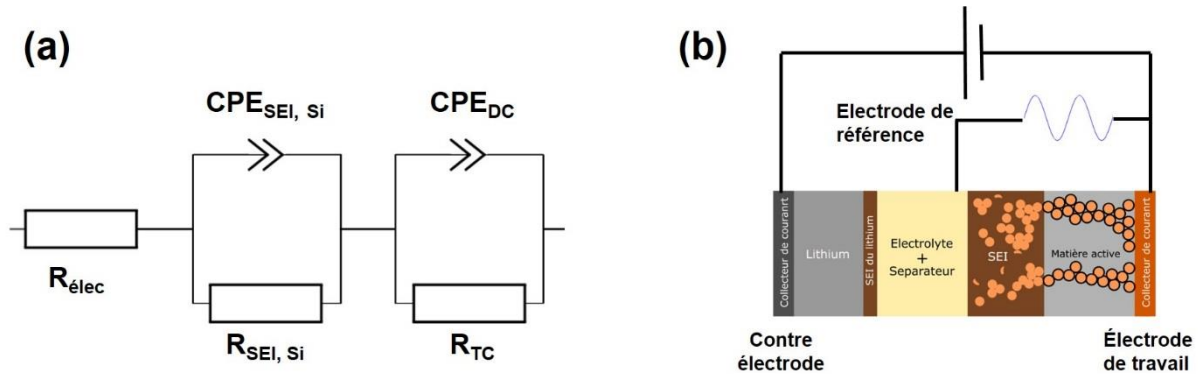


Figure IV - 12 : (a) Modélisation des phénomènes d'impédance dans ce travail. La diffusion de Warburg n'est pas prise en compte. L'utilisation d'un montage à trois électrodes (b) permet de ne pas prendre en compte la contribution apportée par la SEI du lithium

La deuxième stratégie qui a permis de simplifier l'exploitation des spectres d'impédance est l'utilisation d'un montage à trois électrodes avec une électrode de référence dans l'électrolyte. La partie suivante présente les spectres d'impédances obtenus par un montage à deux électrodes et un montage à trois électrodes.

B. Spectres d'impédance bruts

Dans cette partie, les spectres d'impédance électrochimique sont présentés, d'abord lorsqu'ils ont été acquis en configuration à deux électrodes puis dans une configuration à trois électrodes.

i. Obtention des spectres – Programme électrochimique

La Figure IV - 13 présente le potentiel et le courant en fonction du temps, qui sont mesurés au premier cycle de la spectroscopie d'impédance pour Si₃₀. L'OCV est de 2,79 V et 50 pas de potentiel mènent à la mesure de 51 spectres d'impédance. Les pas sont de valeur égale. Dans le cas de Si₃₀, deux spectres sont séparés de 55,6 mV lors de la lithiation et de 19,9 mV lors de la délithiation.

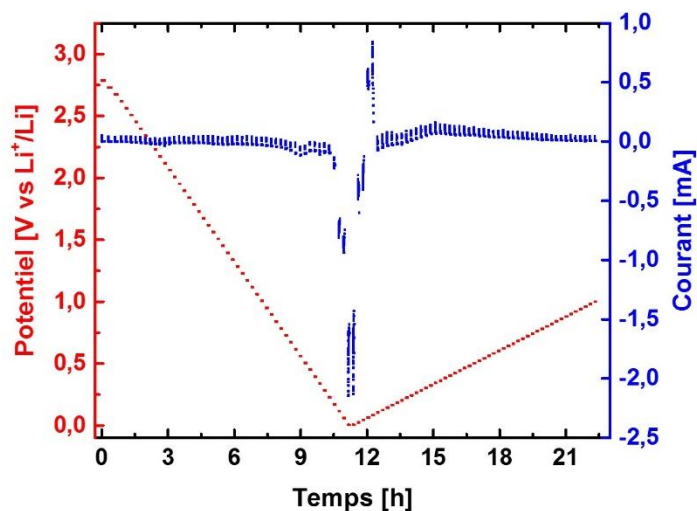


Figure IV - 13 : Potentiel en fonction du temps pendant la mesure par impédance du premier cycle (rouge). Le courant résultant est indiqué en bleu. Les mesures sont acquises pendant la relaxation entre chaque spectre.

Dans le cas du matériau Si₃₀@C – 19 m%, le pas de potentiel en lithiation est de 56,1 mV puisque l'OCV pour la pile mesurée est de 2,81 V. L'écart entre les valeurs de pas en lithiation est considéré comme suffisamment proche pour être entièrement comparable. Le programme de mesure se caractérise par des pas de potentiel fixes. Au cours de ce pas, le courant s'équilibre peu à peu. La mesure d'un spectre d'impédance est réalisée entre 93 mHz et 123 kHz et dure 3 min 26 s. Le temps total de mesure d'une lithiation est donc d'environ 11 h.

Le graphique montre que les premiers pas de potentiel de délithiation se caractérisent par des courants négatifs, caractéristiques de la lithiation. Il est possible qu'au potentiel très bas, les courants appliqués soient trop importants pour que le système revienne à l'équilibre dans le temps qui lui est imparti par le programme (10 min). La zone pour lesquels ces courants négatifs sont présents est néanmoins courte. Ces courants importants et les faibles durées de relaxation pourraient fausser les mesures d'impédance si nous analysons les zones à basses fréquences du signal, ce que nous ne faisons pas.

ii. Spectres obtenus par un montage à deux électrodes

La présentation de l'ensemble des spectres dans le plan de Nyquist en trois dimensions permet de visualiser l'ensemble des phénomènes lors de la lithiation des deux matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. Ces spectres sont présentés en Figure IV - 14.a et c. Un grandissement est présenté en Figure IV - 14.b et d pour Si₃₀ et Si₃₀@C, respectivement.

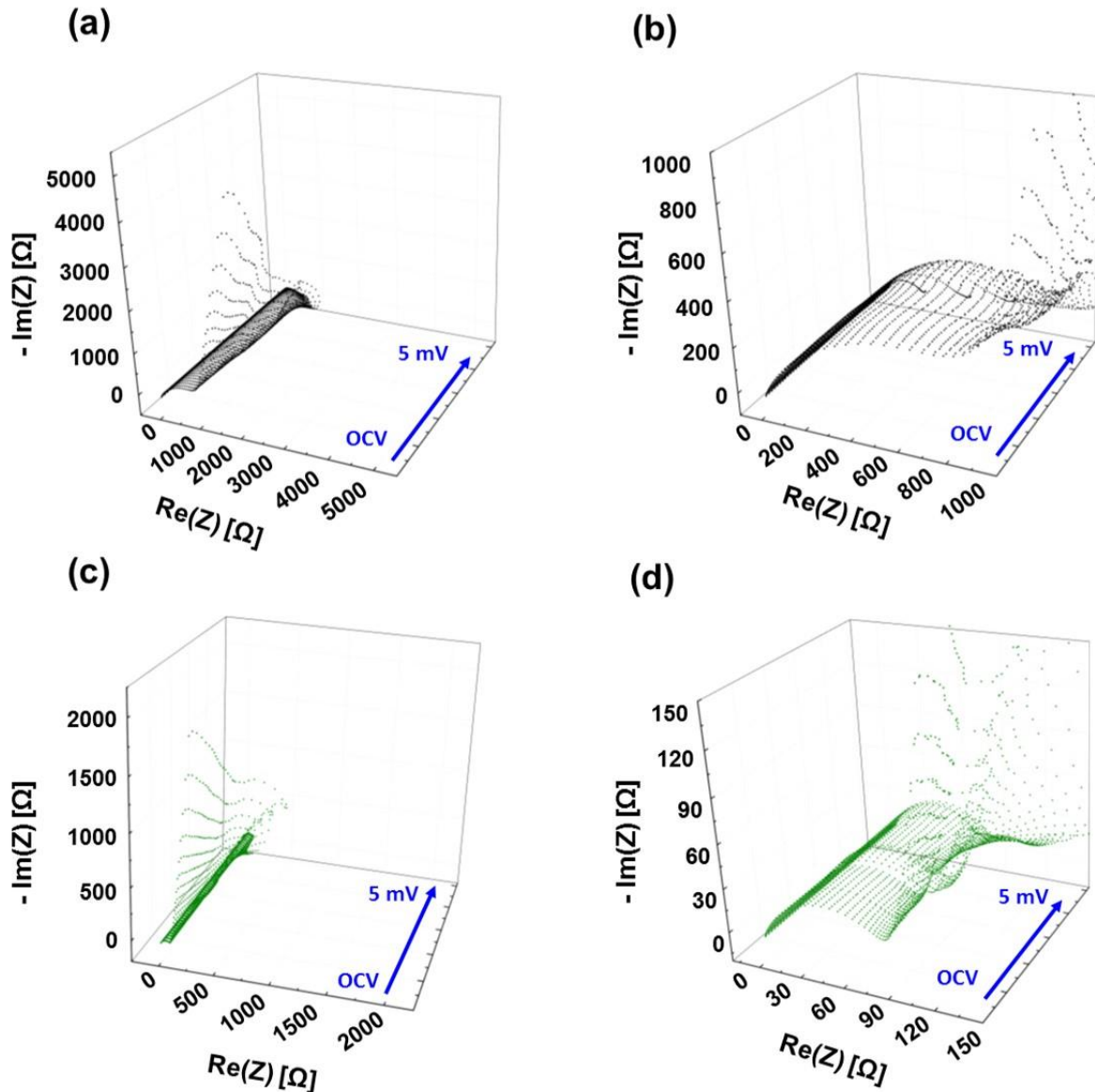


Figure IV - 14 : Spectres d'impédance de la première lithiation mesurés en configuration à deux électrodes pour les matériaux Si₃₀ (a) et (b) et Si₃₀@C – 19 m% (c) et (d). L'ensemble des spectres présenté en (b) et (d) est un agrandissement sur les hautes et moyennes fréquences.

Dans le cas des deux matériaux, les spectres ont une allure globale similaire avec un pseudo demi-cercle aux hautes et moyennes fréquences et une droite à basse fréquence. Dans ces mesures à deux électrodes, les trois contributions apportées par les trois circuits RC apparaissent dans ce pseudo demi-cercle au lieu de donner trois demi-cercles distincts à cause de l'interpénétration des constantes de temps liées à la non-homogénéité du matériau.

La présentation de ces différents spectres permet de mettre en évidence l'avantage que constitue la spectroscopie d'impédance résolue en potentiel. En effet, l'impédance globale des systèmes électrochimiques est fortement influencée par l'état de charge de la pile. Au fur et à mesure de la lithiation du matériau, et donc de la diminution du potentiel, la partie diffusionnelle à basses fréquences voit sa contribution impédancemétrique augmenter ce qui indique que la diffusion du lithium au sein de la matière active n'est plus favorisée pendant cette lithiation²⁰⁴.

Une différence dans la largeur du demi-cercle de hautes et moyennes fréquences entre les deux matériaux étudiés est observable sur ces spectres d'impédance. Cette différence de largeur de demi-cercle est intrinsèque à la mesure en configuration à deux électrodes. Dans ce cas, l'électrode de référence est commune avec la contre-électrode. Cette contre-électrode en lithium métallique est en large excès par rapport à la matière active. La formation de SEI sur les électrodes de lithium a lieu dès immersion de cette électrode dans l'électrolyte¹¹¹. Smith *et al.*²⁰⁵ ont montré que la cinétique de formation de cette SEI sur des électrodes de graphite était proportionnelle à \sqrt{t} . Il est donc probable que la plus grande résistance, observée par la plus grande largeur des demi-cercles, soit due à des temps différents entre le montage des piles et la mesure plutôt qu'à des phénomènes entraînant des interfaces plus résistives. L'accès aux informations que nous voulons obtenir de ces spectres est rendu difficile.

Ceci explique pourquoi nous avons préféré réaliser par la suite des mesures à trois électrodes pour supprimer cette incertitude liée à l'électrode de lithium métallique.

iii. Spectres obtenus par un montage à trois électrodes.

Les mesures à trois électrodes ont été réalisées grâce au montage fourni par la société El-Cell et décrit dans le chapitre II. A l'instar du paragraphe précédent, l'évolution des spectres est présentée en Figure IV - 15 avec les spectres dans leur intégralité, et l'agrandissement sur les plus hautes fréquences est présenté sur la Figure IV - 15.b.

Dans le cas de la mesure à trois électrodes, l'électrode de référence est en contact direct avec l'électrolyte. Cette électrode est également constituée de lithium. Ainsi, les potentiels mesurés sont des potentiels exprimés en fonction du couple Li⁺/Li et la surface de lithium exposée est très faible. La résistance de transfert de charge dépend de la surface des électrodes entre lesquelles se produisent les réactions d'oxydo-réduction. La surface de l'électrode de référence est négligeable devant la surface de la matière active. Ainsi, la résistance au transfert de charge mesurée dans le signal d'impédance est due à la matière active.

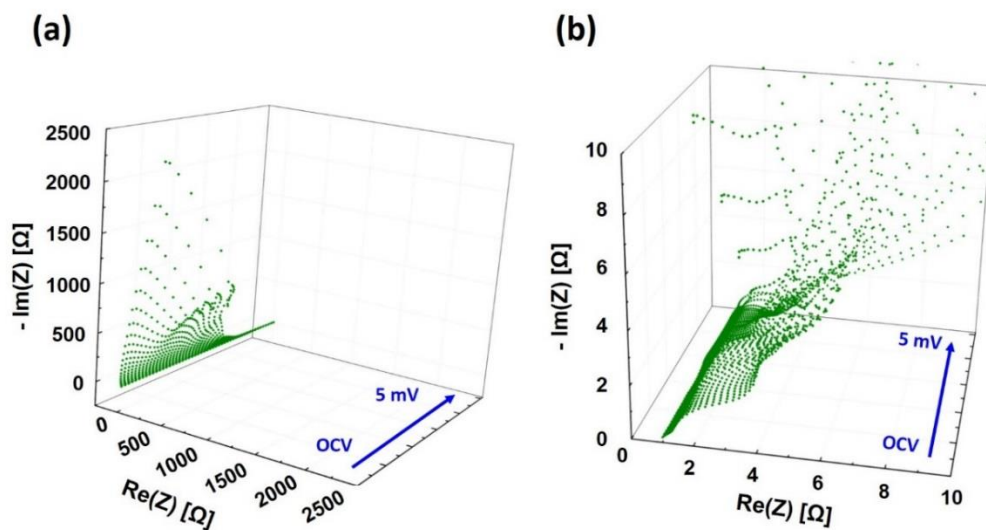


Figure IV - 15 : Spectres d'impédance globaux pour la première lithiation de Si₃₀@C – 19 m% (a) et grossissement sur les hautes et moyennes fréquences (b)

L'observation des figures permet de se rendre compte de la diminution de la longueur de la droite aux basses fréquences qui représente la diffusion du lithium dans la matière active. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que lithiation de l'alliage Li-Si devient de moins en moins favorable à mesure que l'alliage est saturé en lithium²⁰⁴. Le pseudo demi-cercle aux hautes et moyennes fréquences est d'une largeur de quelques ohms, ce qui indique que les valeurs de la résistance de transfert de charge et de la résistance de la SEI sont faibles. Les valeurs sont très inférieures au cas des mesures à deux électrodes ce qui montre la disparition de la contribution du lithium métallique.

Dans le cas d'une mesure à deux électrodes, de si faibles valeurs de résistance auraient été difficile à extraire de grands demi-cercles. En effet, l'approximation liée au traitement mathématique auraient fait apparaître un écart éventuel dans la largeur du demi-cercle liée à la présence de la SEI.

Les spectres obtenus pour les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% au premier cycle ont été affinés selon le modèle simplifié présentés dans la section 2.A.ii.

C. Affinement des résultats – Phénomènes impédants

i. Extraction des données

De façon à séparer les informations liées à l'insertion du lithium dans le silicium (transfert de charge) de celles liées à la formation de la SEI, il est nécessaire d'affiner les spectres selon le circuit équivalent présenté précédemment. Pour cela, le logiciel Zview est utilisé. Ce logiciel utilise la méthode des moindres carrés pour l'affinement des résultats. Les circuits équivalents sont en effet décrits mathématiquement par des fonctions qui dépendent des différentes résistances, capacitances, ou des facteurs α qui traduisent la qualité des interfaces. Le logiciel cherche les paramètres pour lesquelles la fonction globale du circuit équivalent est la plus proche des données expérimentales. Pour rappel, la partie diffusionnelle n'a pas été extraite des spectres. Pour cela, il suffit de ne pas sélectionner les points correspondants sur le logiciel.

Afin de s'assurer de la validité des ajustements réalisés par le logiciel, un test de Pearson a été réalisé. Il est parfois désigné comme « le test du χ^2 » et consiste à comparer la moyenne du carré de l'écart entre chaque couple de valeur expérimental/théorique de la série de données. Un nombre sans dimension est obtenu. Il doit être inférieur à 0,05 pour considérer l'affinement comme valable à 95 %²⁰⁶. Pour chaque série de données, comprenant 51 spectres, les valeurs minimales et maximales du χ^2 sont données par le Tableau IV - 2.

Tableau IV - 2 : Tests du χ^2 appliqué aux quatre séries de données présentées

Série de données	Valeur maximale de χ^2	Valeur minimale de χ^2
Si ₃₀ (1 ^{ère} lithiation)	6x10 ⁻³	1x10 ⁻⁵
Si ₃₀ (1 ^{ère} délithiation)	5x10 ⁻³	4x10 ⁻⁴
Si ₃₀ @C – 19 m% (1 ^{ère} lithiation)	6x10 ⁻³	6x10 ⁻⁴
Si ₃₀ @C – 19 m% (1 ^{ère} délithiation)	7x10 ⁻³	2x10 ⁻³

Les valeurs de χ^2 obtenues dans ce travail sont toutes inférieures au critère de validité de 0,05 de près d'un ordre de grandeur et permettent de valider qualitativement l'exactitude des affinements effectués.

Les paramètres obtenus par le logiciel correspondant à des résistances et capacités sont présentés par le Tableau IV - 3.

Tableau IV - 3 : Variables associées au circuit équivalent

Elément de circuit équivalent	Variables associées	Unité
R_{elec}	R1	Ω
CPE_{DC}	C1 $\alpha 1$	F $0 < \alpha < 1$
R_{TC}	R2	Ω
$CPE_{\text{SEI, Si}}$	C2 $\alpha 2$	F $0 < \alpha < 1$
$R_{\text{SEI, Si}}$	R3	Ω

Parmi les données du tableau, les variables qui ont été les plus particulièrement suivies sont la résistance de transfert de charge (R_{TC}) et la résistance de la SEI ($R_{\text{SEI, Si}}$).

ii. Résistance au transfert de charge

La résistance de transfert de charge est exprimée selon la relation suivante et dépend du courant d'échange i_0 , lui-même obtenu de la relation de Butler-Volmer :

$$R_{\text{TC}} = \frac{RT}{nFi_0}$$

Avec :

- R : la constante des gaz parfaits
- T : la température (K)
- n : le nombre d'électrons échangés
- F : la constante de Faraday
- i_0 : la densité de courant échangé

iii. Contribution à l'impédance apportée par la SEI

La SEI est une couche supplémentaire à la surface de l'électrode qui fait apparaître deux termes impédants présentés par un circuit RC :

- une résistance, qui symbolise la difficulté supplémentaire rencontrée par les ions pour diffuser jusqu'à la surface de l'électrode
- une capacité, qui rend compte de la formation d'un plan supplémentaire d'espèces chargées entre la solution et l'électrode.

La formation de cette couche à la surface peut avoir différentes conséquences sur l'impédance globale du système suivant la nature du dépôt formé, et notamment sa conductivité électronique ou sa conductivité ionique. Nous savons qu'ici, la SEI est un film conducteur ionique mais aussi un isolant électronique.

La résistance de la SEI est exprimée comme une résistance au transport de matière, dont l'équation est :

$$R_{SEI, Si} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S}$$

Avec :

- σ : la somme des conductivités des espèces ioniques dans la solution (S.cm⁻¹)
- d : l'épaisseur de la SEI (cm)
- S : la surface de le SEI (cm²)

La capacitance de la SEI est quant à elle exprimée par l'équation suivante :

$$C_{SEI, Si} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d}$$

Avec, en plus de la surface et l'épaisseur de la SEI déjà expliquée :

- ε_0 : la permittivité du vide (8,854x10⁻¹² m⁻³.kg⁻¹.s⁴.A²)
- ε_r : la permittivité diélectrique (en m⁻³.kg⁻¹.s⁴.A²)

Des variations de $R_{SEI, Si}$ en fonction du potentiel peuvent donc être attribuées à des variations d'épaisseur de la SEI sur la surface de la matière active à base de silicium, principalement par modification de l'épaisseur d ou de la surface d'échange S . Des variations pourraient également être dues à un changement de la composition chimique de la SEI, ce qui influencerait alors sur les conductivités.

Le calcul de la fréquence de la SEI permet de discriminer le phénomène majoritaire dans l'évolution de la résistance de la SEI. La fréquence de la SEI est un paramètre complémentaire. Son expression mathématique ne fait apparaître aucun paramètre géométrique tel que l'épaisseur de la SEI ou sa surface. La fréquence est exprimée par l'équation suivante :

$$f_{SEI, Si} = \frac{1}{(2\pi R_{SEI, Si} C_{SEI, Si})^\alpha} \quad \text{il vient } f_{SEI, Si} = \frac{\sigma_{SEI, Si}^\alpha}{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}$$

Ainsi, seuls des paramètres liés à la nature chimique de la SEI apparaissent. Une évolution de la résistance corrélée à une évolution importante de la fréquence permet de conclure sur le changement de composition chimique de la SEI. La fréquence de la SEI sera plus faible, indiquant une résistance globale plus élevée, et une composition de la SEI majoritairement constituée de composés isolants.

D. Résistance de transfert de charge en fonction du potentiel

La Figure IV - 16 présente les valeurs de résistance de transfert de charge pour les deux matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% en fonction du potentiel.

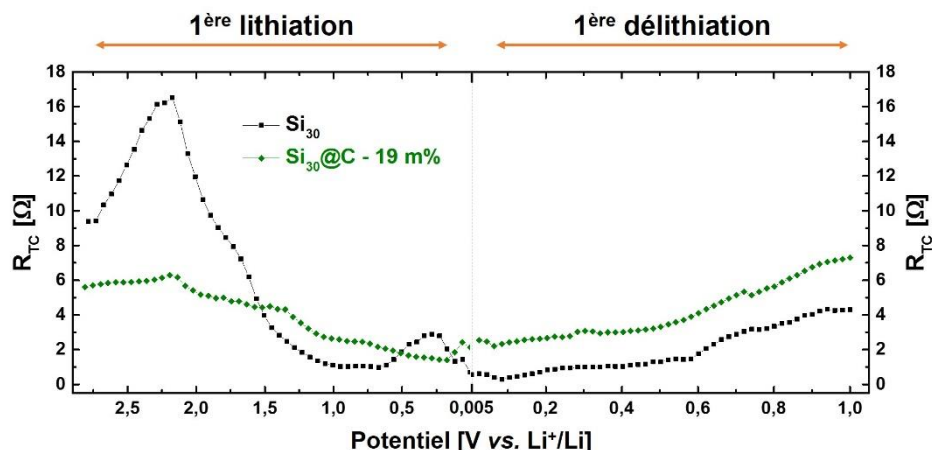


Figure IV - 16 : Résistance de transfert de charge de Si₃₀ (noir) et Si₃₀@C – 19 m% (vert), au premier cycle.

Deux comportements différents peuvent être observés pour les courbes présentés. Cette différence importante est plus précisément observée pour la lithiation. On remarque une première phase entre OCV et 2,1 V pour laquelle la résistance augmente pour les deux matériaux. La mouillabilité progressive de l'électrolyte peut expliquer cette augmentation de résistance. Ensuite, à partir de 2,1 V, cette résistance décroît. On peut attribuer ce phénomène à la lithiation progressive de SiO₂¹³⁴, toujours présent à la surface du silicium, qui diminue la résistance de la matière active.

Lors de la délithiation, une remontée progressive de R_{TC} est observée pour les deux matériaux. Cette remontée peut être expliquée par une conductivité des matériaux qui diminue au fur et à mesure que le lithium est extrait de la matière active. A la fin de la délithiation, le silicium obtenu est majoritairement amorphe. Ceci peut expliquer la résistance légèrement supérieure observée pour le matériau Si₃₀@C – 19 m%. La résistance plus faible du matériau Si₃₀ en fin de lithiation peut être expliquée par la lithiation progressive de la couche d'oxyde de silicium, présente en plus grande quantité lorsque les particules ne sont pas recouvertes de carbone. La conductivité du silicium, semi-conducteur, est en effet proche de $2,5 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ ²⁰⁷, tandis que la conductivité des oxydes de silicium SiO_x avec x compris 1,5 et 2 peut être comprise entre 10^{-4} S.m^{-1} à $10^{-11} \text{ S.m}^{-1}$ pour SiO₂²⁰⁸.

E. Résistance de la SEI en fonction du potentiel

Pour les deux matériaux, cette valeur de la résistance de la SEI est reportée en fonction du potentiel pour la première lithiation et la première délithiation en Figure IV - 17.a. L'augmentation de la résistance de la SEI peut s'expliquer de deux manières différentes au regard de la formule exprimée plus haut. Soit une augmentation de l'épaisseur « d » entraîne une augmentation de la résistance, soit un changement de composition chimique entraîne une modification de la conductivité de la couche.

La fréquence de la SEI pour les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% est également présentée en Figure IV - 17.b, en échelle logarithmique. Elle est calculée à partir des valeurs de résistance et de capacitance de la SEI extraites du signal d'impédance.

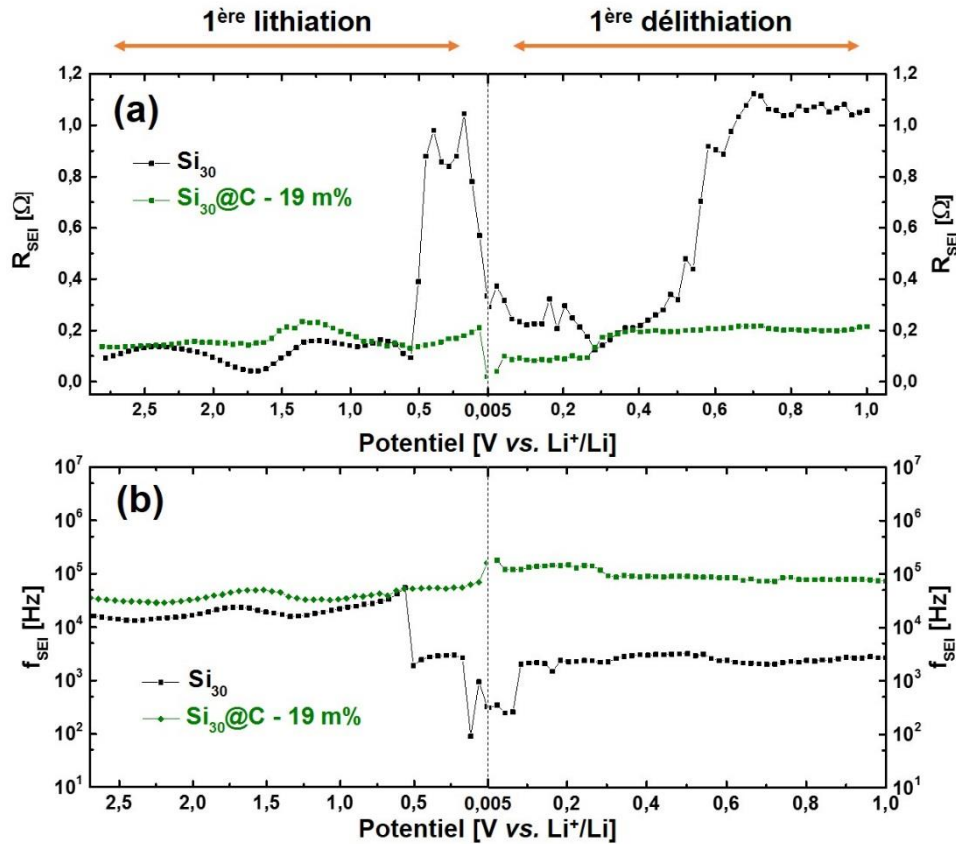


Figure IV - 17 : Résistance de la SEI (a) et fréquence de la SEI (b) pour Si₃₀ (noir) et Si₃₀@C – 19 m% (vert)

La valeur initiale de la résistance de la SEI n'est pas nulle, ce qui peut paraître contre-intuitif dans la mesure où la SEI se forme durant le premier cycle. Néanmoins, de la SEI pourrait se former naturellement sur les surfaces de Si, comme montré précédemment pour le lithium. Ce point sera discuté dans la partie finale de ce chapitre.

Pour Si₃₀ et Si₃₀@C, la résistance de la SEI augmente progressivement entre 1,7 V et 1,2 V. Cette évolution n'est pas corrélée à une modification de la fréquence, ce qui indique que les phénomènes impliqués n'induisent pas de changement dans la proportion globale entre les produits organiques et inorganiques de la SEI. Dans ces zones de potentiel, la littérature a montré que la décomposition des additifs de l'électrolyte FEC et VC peut entraîner la formation d'une couche de LiF, espèce inorganique, protégeant la surface pour le premier²⁰⁹ tandis que des polymères, espèces plutôt organiques, sont obtenus pour le second⁹². Cette couche entraîne l'augmentation de l'épaisseur de la SEI, responsable de l'augmentation de la résistance, mais ne modifie pas le rapport entre les espèces organiques et inorganiques, ce qui est confirmé par le fait que la fréquence est stable.

Pour des potentiels inférieurs à 0,5 V en lithiation, une grande différence de la résistance est observée entre les deux matériaux. La résistance de la SEI du matériau Si₃₀ est multipliée par 10. Une diminution importante de la fréquence de la SEI, d'un ordre de grandeur environ, est également observée, ce qui traduit un changement de composition de la couche de passivation. La SEI est composée de produits plus isolants, donc plus inorganiques. La littérature décrit que la décomposition des solvants de l'électrolyte (EC et DEC) sur les surfaces de silicium à des potentiels inférieurs à 0,5 V mène à la formation d'une grande quantité de SEI mécaniquement instable²¹⁰. La formation importante de SEI pour Si₃₀ peut être liée à l'exposition préférentielle de surfaces de silicium non protégées.

Après cette augmentation brutale de la SEI pour Si₃₀, une chute de la résistance est observée. Cette chute est plus sensible dans le cas du matériau Si₃₀. Une hypothèse pour ce comportement est le décrochement d'une partie de la SEI, instable. Le modèle classique de la SEI présente deux couches, une inorganique et proche du matériau, et une organique, proche de l'électrolyte^{110, 111}. La fréquence de la SEI ne variant pas, cette diminution est attribuée au décrochement de la partie organique de la SEI, redissoute dans l'électrolyte. Dans le cas du matériau Si₃₀@C – 19 m%, la chute de résistance est plus faible mais néanmoins observable. Nous attribuons cette chute au changement de sens du courant lors du passage de la lithiation à la délithiation, qui peut entraîner des modifications dans la dynamique des espèces ioniques. Ceci peut entraîner des contraintes mécaniques différentes qui déstabilisent la SEI, et conduisent à sa fracturation mécanique.

Les soubresauts observés ensuite lors de l'augmentation du potentiel peuvent s'expliquer par la concomitance de deux phénomènes : le potentiel est encore suffisamment bas pour entraîner la formation de SEI, en même temps que le volume de la particule diminue, ce contribue à l'instabilité de la surface de Si.

Aux potentiels plus hauts et supérieurs à 0,5 V, la résistance de la SEI augmente encore pour le matériau Si₃₀. Des auteurs ont montré par réflectométrie de neutrons que la SEI s'affinait et sa composition est plus importante en produits inorganiques²¹¹. Cependant, cette hypothèse ne nous semble pas entièrement adaptée à notre matériau puisque la fréquence de la SEI ne semble pas modifiée à ces potentiels, ce qui pourrait traduire une relative stabilité dans le rapport entre produits organiques et inorganiques.

F. Conclusion intermédiaire

Dans cette partie nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des informations sur l'évolution de la SEI autour de la matière active par une mesure électrique telle que la Spectroscopie d'impédance électrochimique. Les phénomènes liés à l'insertion du lithium peuvent être observés par la mesure de la résistance de transfert de charge tandis que les phénomènes d'évolution de l'interface peuvent être décrits et interprétés par la mesure de la résistance de l'interface électrode/électrolyte. Afin de renforcer les interprétations proposées et les hypothèses suggérées, il est utile de recouper les informations avec une autre technique de

caractérisation. Dans ce travail, ce sont des mesures par XPS à différents potentiels de ce premier cycle qui sont présentées, dès la partie suivante.

3. Comparaison Si / Si@C au premier cycle par XPS

L'étude de la couche de SEI par XPS a été menée sur le premier cycle pour des anodes fabriquées à partir de Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. Le potentiel des électrodes est fixé en effectuant une chronoampérométrie jusqu'au potentiel considéré. Dans un premier temps, nous présenterons les conditions dans lesquelles les mesures d'XPS ont été effectuées. Ensuite, l'effet de la formulation sur la surface des composites sera présenté pour ces deux matériaux afin de clarifier l'état de surface avant tout cyclage. L'évolution des différentes contributions dans les pics Si 2p, O 1s et C 1s sera ensuite discutée et corrélée à la composition élémentaire de la surface.

A. Préparation des électrodes

Dans cette section, nous présentons les conditions appliquées aux électrodes pour l'analyse par XPS. Pour toutes les analyses, la surface de la zone à analyser est d'approximativement 300 μm x 300 μm, ce qui permet d'obtenir un spectre représentatif de l'échantillon, malgré l'inhomogénéité des surfaces à l'échelle du nanomètre. Avant toutes les analyses, les piles sont desserties en boîte à gants sous argon et les électrodes sont rincées trois fois dans le diméthylcarbonate (DMC).

i. Potentiels choisis

La Figure IV - 18 présente les différents points de potentiel choisis pour l'étude par XPS (étoile rouge). Le critère qui a guidé ces choix est la volonté de comprendre les variations de résistance observées par spectroscopie d'impédance.

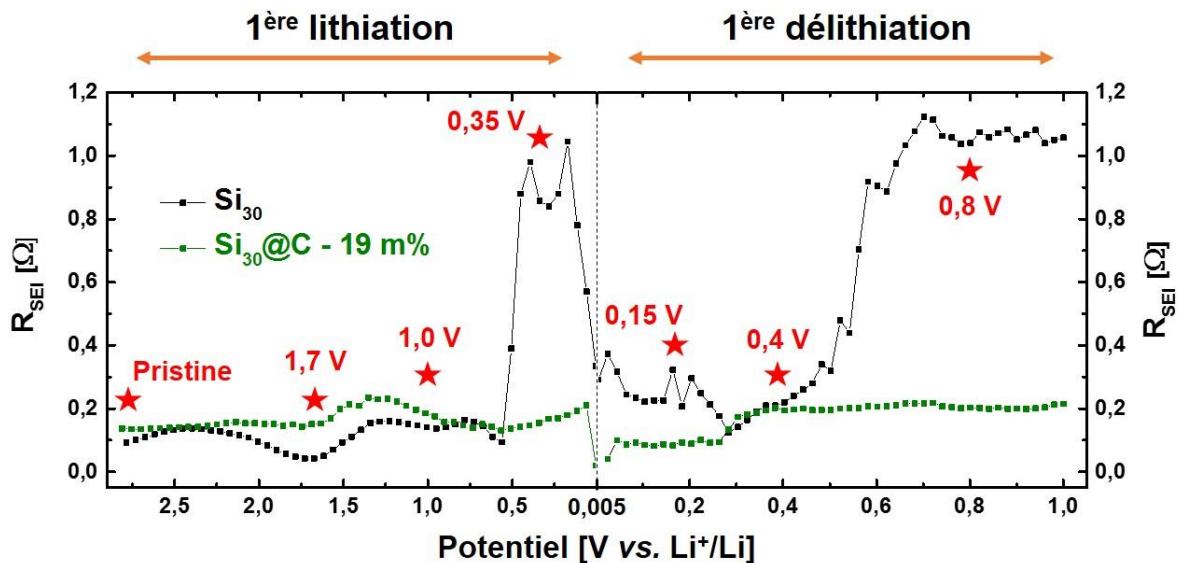


Figure IV - 18 : Présentation des différents points de potentiel auxquels sont amenées les électrodes dans l'étude de la SEI au premier cycle par XPS, pour les deux matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%.

L'étude des matériaux dits « pristine » (sans cyclage) est effectuée sur des électrodes montées en pile bouton puis démontées environ 48 h après et rincées à la DMC. Cette étude permet de caractériser l'effet de la modification de la surface de la matière active lors des étapes de formulation de l'électrode (fabrication de l'encre et séchage sous vide à 120°C) et d'exposition à l'électrolyte.

Les points de potentiel sont choisis en fonction des observations tirées de l'étude par SIE. Entre 1,7 V et 1,0 V, une élévation de $R_{SEI, Si}$ est observée pour chacun des deux matériaux étudiés. A 0,35 V, la différence observée dans la résistance entre les deux matériaux est importante. En délithiation, à 0,15 V les différences seront analysées au moment où le volume des matériaux est important. La résistance évolue différemment entre 0,4 V et 0,8 V pour les deux matériaux et cette étude pourra aider à mieux comprendre les phénomènes sous-jacents.

ii. Programme électrochimique de formation de la SEI

Les électrodes, montées en pile, ont été amenées au potentiel désiré par le biais d'une chronoampérométrie. Le programme est légèrement différent de celui appliqué aux électrodes lors de la mesure de l'impédance en raison de contraintes de temps. Pour un même potentiel en impédance et en XPS, le balayage en potentiel de la chronoampérométrie utilisé pour préparer les échantillons analysés en XPS a été choisi pour correspondre au temps mis par une cellule pour atteindre ce potentiel lors des mesures de SIE.

Dans le cas de la mesure à 0,35 V, le potentiel appliqué est présenté par la Figure IV - 19 en fonction du temps, ainsi que la réponse en courant obtenue. Certains phénomènes ayant lieu à un potentiel peuvent possiblement se dérouler à des potentiels différents lors de la réalisation de la chronoampérométrie.

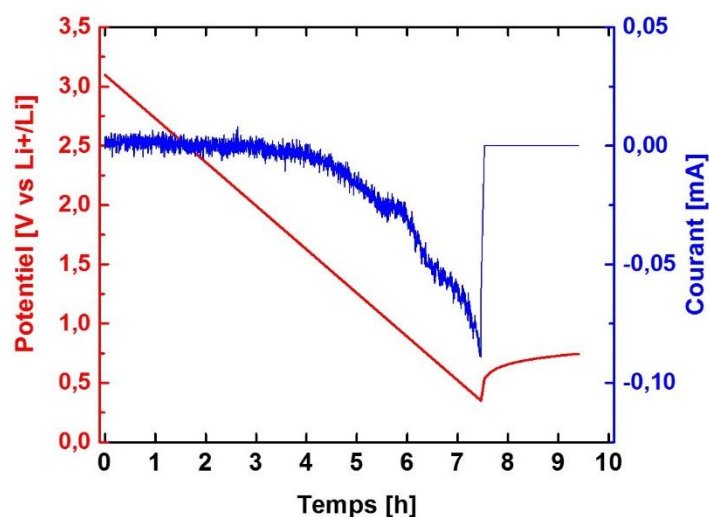


Figure IV - 19 : Potentiel de la demi-pile en fonction du temps (rouge) et courant mesuré en sortie (bleu).

La vitesse de balayage appliquée a consisté à s'approcher le plus possible des vitesses pratiquées lors du programme de mesure en SIE. Cette vitesse tient compte de l'OCV (ici à 3,08 V) et est, pour cette pile, de $96,5 \mu V \cdot s^{-1}$. A cette vitesse, la pile serait chargée en 9 h

environ. Une fois que le potentiel désiré aux bornes de la pile est atteint, une étape de relaxation de 2 h est appliquée, avant démontage en boîte-à-gants.

B. Effet de la formulation et de l'exposition à l'électrolyte

Dans cette section, les différences entre l'état de surface des poudres brutes, déjà discuté dans le chapitre III, et l'état de surface de la matière active en électrode et exposée à l'électrolyte est présenté. L'effet sur le silicium, notamment la formation d'oxyde, est présenté. Ces observations sont corrélées avec la présence du pic de Si-O sur les spectres de l'oxygène, qui font également apparaître les contributions de la CMC, comme dans le cas des spectres de C 1s. Enfin, les contributions des orbitales Li 1s, F 1s et P 2p seront discutées.

i. Etude de l'environnement chimique du silicium

La Figure IV - 20 présente la comparaison sur les spectres Si 2p entre les états de surface initiaux (poudre) de Si₃₀ (Figure IV - 20.a) et de Si₃₀@C - 19 m% (Figure IV - 20.c) et les états de surface finaux de ces mêmes échantillons (Figure IV - 20.b et Figure IV - 20.d respectivement).

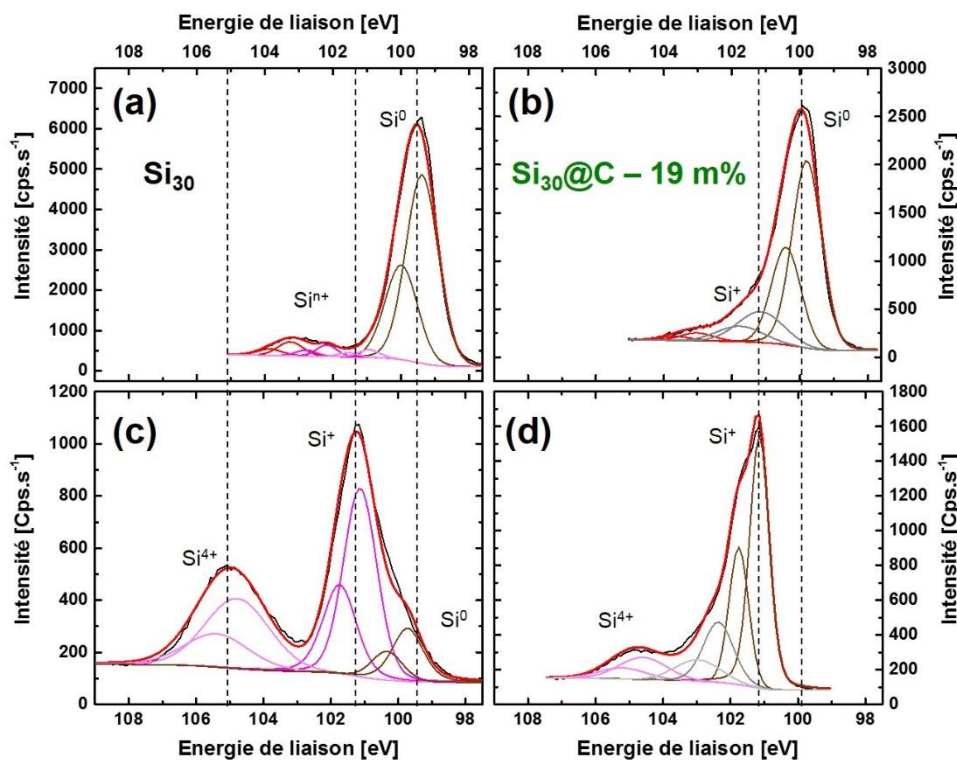


Figure IV - 20 : Spectres Si 2p sur les poudres « brutes » de Si₃₀ (a) et Si₃₀@C (b). Spectres Si 2p sur les électrodes constituées de Si₃₀ (c) et Si₃₀@C (d), assemblées en pile-bouton avec exposition à l'électrolyte

Les Figure IV - 20.a et b ont déjà été présentées au chapitre III et montrent essentiellement une contribution importante de silicium à des énergies comprises entre 99,5 eV et 100 eV. Le Tableau IV - 4 présente les contributions qui peuvent être observées pour des anodes de silicium. Des décalages vers les plus grandes énergies sont observables dans le cas

de nos analyses. Ces différences sont observées entre les énergies observées et les énergies rapportées par la littérature.

Tableau IV - 4 : Attribution des différentes liaisons chimiques formées par le silicium pour les matériaux bruts ou non-cyclés.

Attribution	Energie de liaison [eV]	Références
Si-Si	~99 – 100	Wagner <i>et al.</i> , 1979 ²¹² , Barr <i>et al.</i> , 1978 ²¹³
Si-C	100,3	Briggs, Seah, 1993 ²¹⁴
SiO _x	Variable en fonction de x	Himpsel <i>et al.</i> ¹⁸⁵
SiO ₂	103,7	Onyiriuka, 1993 ²¹⁵
Si-O-C	101,4	Ekoué <i>et al.</i> ²¹⁶

Les spectres des deux matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% présentent des différences dues à la formulation, avec une mise en suspension dans l'eau, et à une première exposition à l'électrolyte. Pour Si₃₀, ces étapes entraînent l'apparition d'un doublet intense à 101,3 eV et d'un autre doublet à 105,1 eV (Figure IV - 20.c). Deux interprétations de ces pics sont possibles. L'exposition à l'eau et le chauffage peuvent entraîner la formation d'oxyde et le mélange avec le liant peut entraîner l'apparition de liaisons Si-O-C.

Himpsel *et al.* ont montré que le décalage des pics d'oxyde vers les plus hautes énergies était quasiment proportionnel à la quantité x d'oxygène dans les échantillons SiO_x¹⁸⁵. Si l'on fait l'approximation que la quantité x d'oxygène par atome de silicium varie linéairement entre $E_{Si} = 99,5 \text{ eV}$ et $E_{SiO_2} = 105,1 \text{ eV}$, le coefficient de proportionnalité est $a = 2,8$. Pour un décalage de 1,8 eV comme observé ici, la composition moyenne de la couche, pourrait comprendre un oxyde de composition moyenne SiO_{0,64}.

L'existence d'une bande correspondant aux liaisons Si-O-C a été rapportée par Ekoué *et al.*. L'énergie de cette bande est de 101,4 eV²¹⁶. Ces liaisons peuvent être formées lors de la condensation des groupements silanol (Si-OH) présents en surface de la nanoparticule non-revêtue de carbone avec les groupements alcool (-OH) du liant de type CMC. Les groupements -OH de la CMC n'étant méthylés qu'à 70 % (Voir Annexe I), les 30 % de groupements -OH restants peuvent condenser sur la surface.

La Figure IV - 20.d présente le pic Si 2p du silicium Si₃₀@C – 19 m% après les étapes de formulation et l'exposition à l'électrolyte. Un doublet est observé vers 101,3 eV et peut correspondre aux liaisons Si-C et Si-O-C. L'étape de formulation peut entraîner la formation de liaisons Si-C supplémentaires en raison de la température élevée de l'étape de séchage sous vide (180°C pendant 48 h). Deux autres doublets situées à des énergies de [102,7 eV ; 103,3 eV] et [104,8 eV ; 105,4 eV] correspondent à des états d'oxydations différents du silicium. La dernière bande correspondrait à SiO₂ tandis que la bande à 102,7 eV, par analogie avec l'explication ci-dessus, correspondrait à un oxyde de composition moyenne SiO_{1,13}.

La formulation et l'exposition à l'électrolyte ont un impact sur les surfaces des nanoparticules Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% et notamment sur les épaisseurs des couches de surface puisque l'on peut noter l'atténuation (pour Si₃₀) ou la disparition (Si₃₀@C – 19 m%) du pic correspondant au silicium au degré d'oxydation 0. Il semble difficile de déterminer une quantité totale de SiO₂ car l'analyse ne prendrait pas en compte tout le volume de la particule de silicium. On peut néanmoins conclure avec le déplacement du pic correspondant que la formation d'oxyde est favorisée, tout comme la formation de liaisons Si-C.

ii. Etude des orbitales C 1s et O 1s

Le carbone et l'oxygène seront étudiés en XPS aux différents potentiels au premier cycle puisque la couche de passivation des électrodes est majoritairement constituée des produits de décomposition de l'électrolyte. L'étude de ces pics et de leur évolution pendant le premier cycle permet de statuer sur la composition majoritaire (organique ou inorganique) de la SEI. Le carbone et l'oxygène proviennent de la surface des particules à l'état initial mais également des produits utilisés pour la formulation de l'encre, et des produits de la décomposition de l'électrolyte.

Spectre C 1s avant et après formulation et exposition à l'électrolyte

La présence de carbone autour des particules de silicium entraîne des contributions différentes sur les poudres brutes, comme discuté dans le chapitre précédent. La présence de carbone sur les poudres Si₃₀ est due au carbone de contamination. La Figure IV - 21 présente l'évolution des spectres pour les deux matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. L'allure des contributions et leur intensité relative varie fortement lors de la formulation d'électrodes.

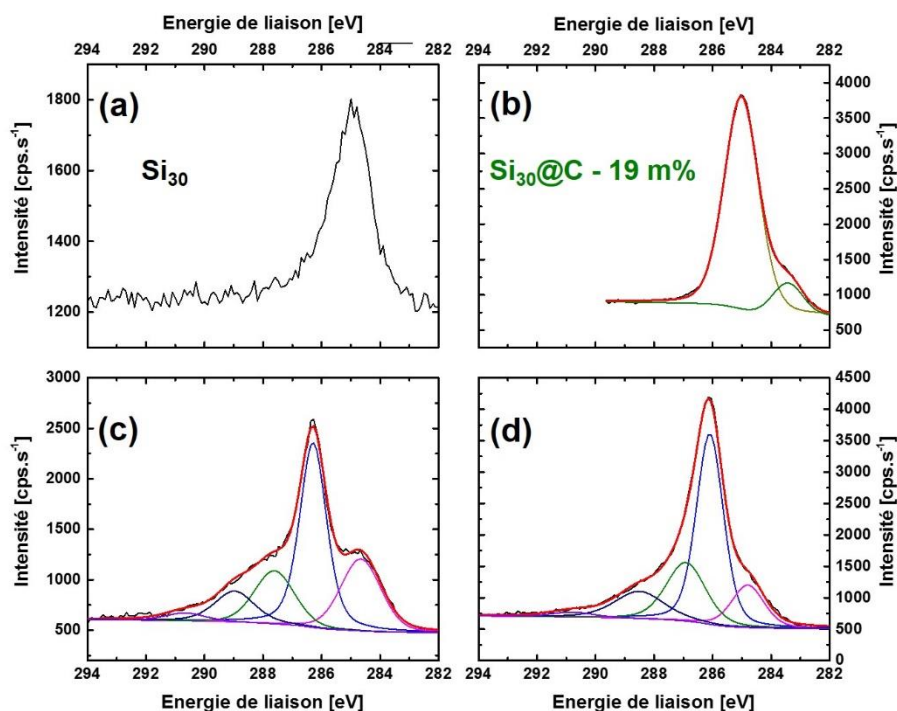


Figure IV - 21 : Spectres XPS dans la zone C 1s pour les matériaux Si_{30} [(a) et (c)] et $Si_{30}@C - 19\text{ m\%}$ [(b) et (d)] ; sur les poudres [(a) et (b)] et formulation en électrode et exposition à l'électrolyte [(c) et (d)]

Les spectres de la Figure IV - 21.c et d présentent un pic de forte intensité à environ 286,4 eV qui est caractéristique des liaisons C-O²¹⁷. Ces liaisons sont présentes en grande quantité dans la CMC, le liant utilisé dans la formulation. Aux basses énergies de liaisons, un épaulement est présent. Il est caractéristique des liaisons C-C dans le carbone organisé²¹⁸. Dans le cas du matériau non-recouvert de carbone, ces liaisons sont dues à la CMC, mais également au noir de carbone, dont les propriétés conductrices sont mises à profit pour assurer la percolation électronique. Pour la simplicité de la résolution des spectres, nous avons choisi de ne pas séparer les contributions apportées par les liaisons entre carbones sp³, de celles apportées par les liaisons au sein d'un cycle graphitique sp².

Aux plus hautes énergies de liaison, une traîne est présente, qui peut être résolue en plusieurs contributions, dont les énergies sont d'autant plus élevées que l'environnement électronique du carbone est déplacé vers l'oxygène. Une première contribution entre 287 et 288 eV est attribuée aux liaisons de type C=O, telles que celles présentes dans la CMC. Les éthers constituant le solvant de l'électrolyte (EC, DMC) peuvent contribuer par adsorption sur la surface. La contribution vers 289 eV est attribuée aux acides carboxyliques (-COOH) et aux groupements carboxylates (-COOR). Ces groupements sont également présents dans la CMC. Les contributions à ces énergies de liaison peuvent également être attribuées aux interactions $\pi-\pi^*$ lors de la présence de chaînes aliphatiques comme peuvent en présenter les espèces carbonées de la coquille²¹⁹. Ceci a été montré par la présence de la bande D4 dans les résolutions des spectres Raman du carbone.

Spectre O 1s avant et après formulation et exposition à l'électrolyte

La présence d'oxyde de silicium est montrée par la présence d'une contribution à 532,6 eV pour les poudres brutes des échantillons Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% a déjà été discutée dans le chapitre III. Cette contribution pour les deux matériaux est présentée par les Figure IV - 22.a et b.

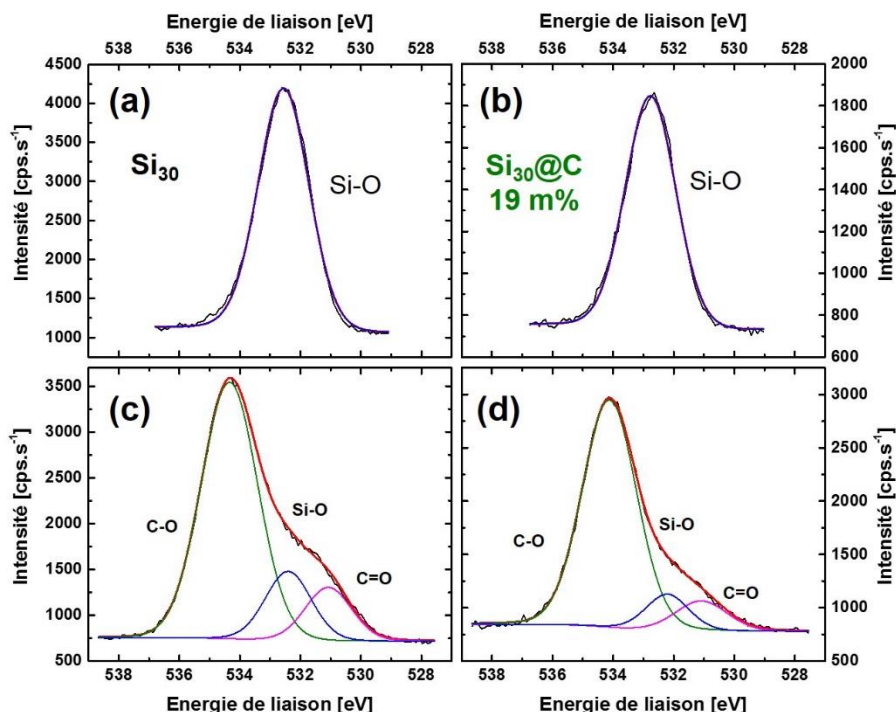


Figure IV - 22 : Spectres XPS dans la zone O 1s pour les matériaux Si₃₀ (a), (c) et Si₃₀@C – 19 m% (b), (d) ; sur les poudres (a), (b) et formulation en électrode et exposition à l'électrolyte (c), (d)

La formulation en électrode permet la formation d'un composite constitué de la matière active à base de silicium (la poudre « brute ») avec le liant (CMC) et le noir de carbone pour assurer la percolation électronique. Les ramifications autour des cycles carbonés de la CMC, constituées de groupes fonctionnels carboxyles, expliquant l'apparition des liaisons C=O et C-O. Les premières ont une énergie de liaison de 531 eV tandis que les secondes sont plutôt caractérisées par un pic vers 534 eV^{217, 220}. Après formulation, on note toujours la présence de la contribution liée aux liaisons Si-O. Les différences dans le rapport des maximums d'intensité entre les contributions du silicium et de l'oxygène sur les spectres résolus montrent que Si₃₀@C contient moins d'oxyde de silicium que Si₃₀.

iii. Etude des orbitales F 1s, Li 1s et P 2p

Le fluor, le lithium et le phosphore sont des éléments qui proviennent de l'électrolyte. Les contributions en XPS n'ont donc pas été présentées précédemment. Dans ce paragraphe nous présentons les signaux liés aux orbitales F 1s, Li 1s et P 2p dont les éléments sont présents en surface à cause de la décomposition de l'électrolyte.

La Figure IV - 23 présente les spectres XPS pour ces différentes orbitales pour Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. La présence de ces orbitales est majoritairement due au sel de lithium LiPF₆

et à sa dégradation. Une seule contribution est visible pour Li 1s à 55,8 eV, elle est attribuée au Li⁺ lié à l'ion fluorure²²¹ (Figure IV - 23.b et e).

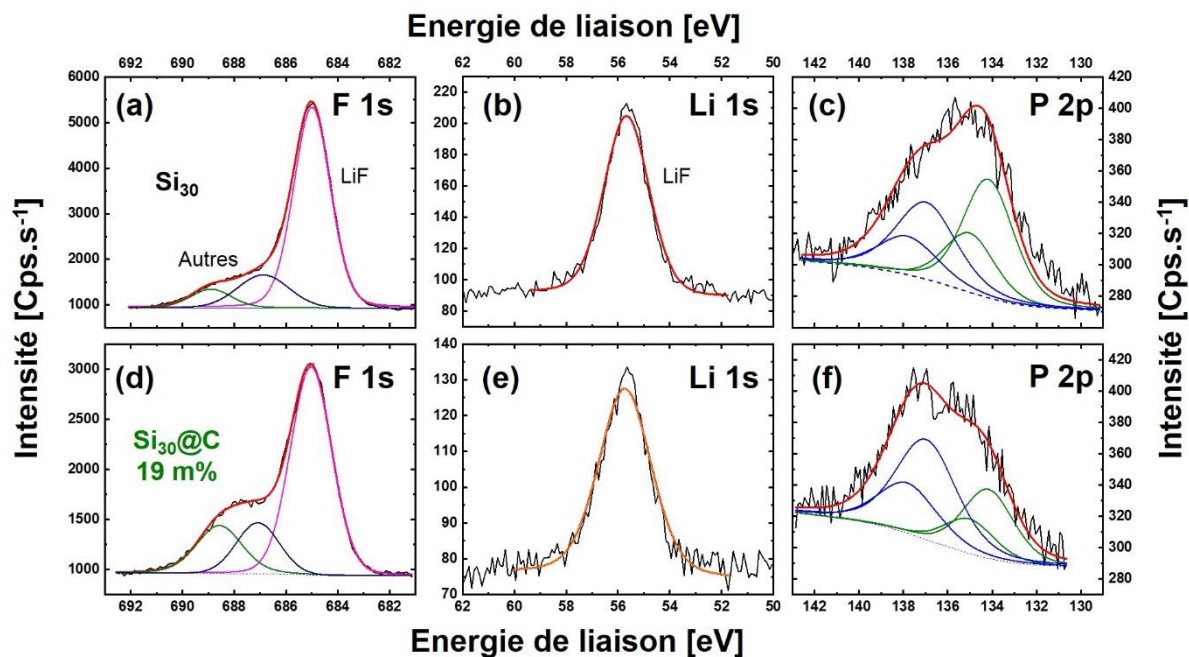


Figure IV - 23 : Résolution des spectres des orbitales F 1s [(a) et (d)], Li 1s [(b) et (e)] et P 2p [(c) et (f)], pour les matériaux Si₃₀ (haut) et Si₃₀@C (bas). Ces spectres sont acquis sur les poudres « brutes ».

La dégradation électrochimique de LiPF₆, discutée dans le premier chapitre entraîne la formation de LiF et de différentes espèces Li_xPO_yF_z. Les signaux résultant sont présents sur la Figure IV - 23. Sur les spectres du fluor (Figure IV - 23.a et d), la contribution majeure est liée au LiF pour les deux matériaux⁶². La formation de LiF est également liée à la surface de Si-OH et SiO₂. Les ions fluorure menant à la formation de LiF peuvent être également issus de la dégradation de l'électrolyte FEC²²². Les contributions aux plus hautes énergies sont attribuées aux espèces Li_xPO_yF_z, avec deux gaussiennes-lorentziennes liées à des coefficients stœchiométriques x, y et z différents.

Deux contributions permettent de résoudre les spectres P 2p dans le cas des matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. A l'instar du silicium, les contributions des orbitales P 2p se caractérisent par des doublets P 2p_{1/2} et P 2p_{3/2}. La contribution à plus faible énergie à 134 eV pour Si₃₀ et à 134,2 eV pour Si₃₀@C – 19 m% est liée aux oxyfluorures de lithium (Li_xPO_yF_z)²²¹, tandis que la contribution à plus haute énergie à 137 eV pour les deux matériaux est due au sel de lithium LiPF₆²²¹. Le sel de lithium doit en principe être lavé lors de l'étape de rinçage des électrodes mais reste présent à l'état de traces. La présence de phosphore doit néanmoins être relativisée compte tenu du bruit de fond important du spectre.

iv. Conclusion intermédiaire

Nous avons présenté l'effet de la formulation et de l'exposition à l'électrolyte sur les nanoparticules Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m%. Sur le silicium, le changement est lié à la formation

d'oxyde pour Si₃₀ et Si₃₀@C, mais également à la formation de liaisons Si-C supplémentaires dans le cas de Si₃₀@C – 19 m%. Les spectres C 1s et O 1s sont modifiés par la formulation et notamment l'adjonction dans l'électrode de liant (CMC) et d'additif (Super P). Les sels de lithium entraînent l'apparition de pics liés à leur dégradation.

Dans la suite du travail, les orbitales F 1s, Li 1s et P 2p ne seront plus discutées puisque leur évolution est liée principalement à l'étape de rinçage de l'électrode (pour P 2p et les contributions hautes énergie de F 1s) ou qu'un seul pic est présenté pour Li 1s et LiF. Les quantifications sont néanmoins effectuées afin de caractériser l'évolution du rapport entre les produits organiques et inorganiques à travers la quantification de LiF, qui seront présentées dans la suite de ce travail.

C. Evolution des spectres XPS en fonction du potentiel

L'évolution des contributions apparaissant dans chacun des spectres aux différents potentiels est discutée ici. Les évolutions des contributions liées au Si 2p sont d'abord présentées, avant que ne soient discutées les évolutions de O 1s et de C 1s. Les quantifications présentées à la fin de cette partie appuieront les résultats présentés.

i. Evolution des spectres Si 2p en fonction du potentiel

La Figure IV - 24 présente l'évolution des contributions du silicium. Ces contributions sont liées aux oxydes de silicium présents en surface ou au carbure de silicium dans le cas des échantillons Si₃₀@C – 19 m%.

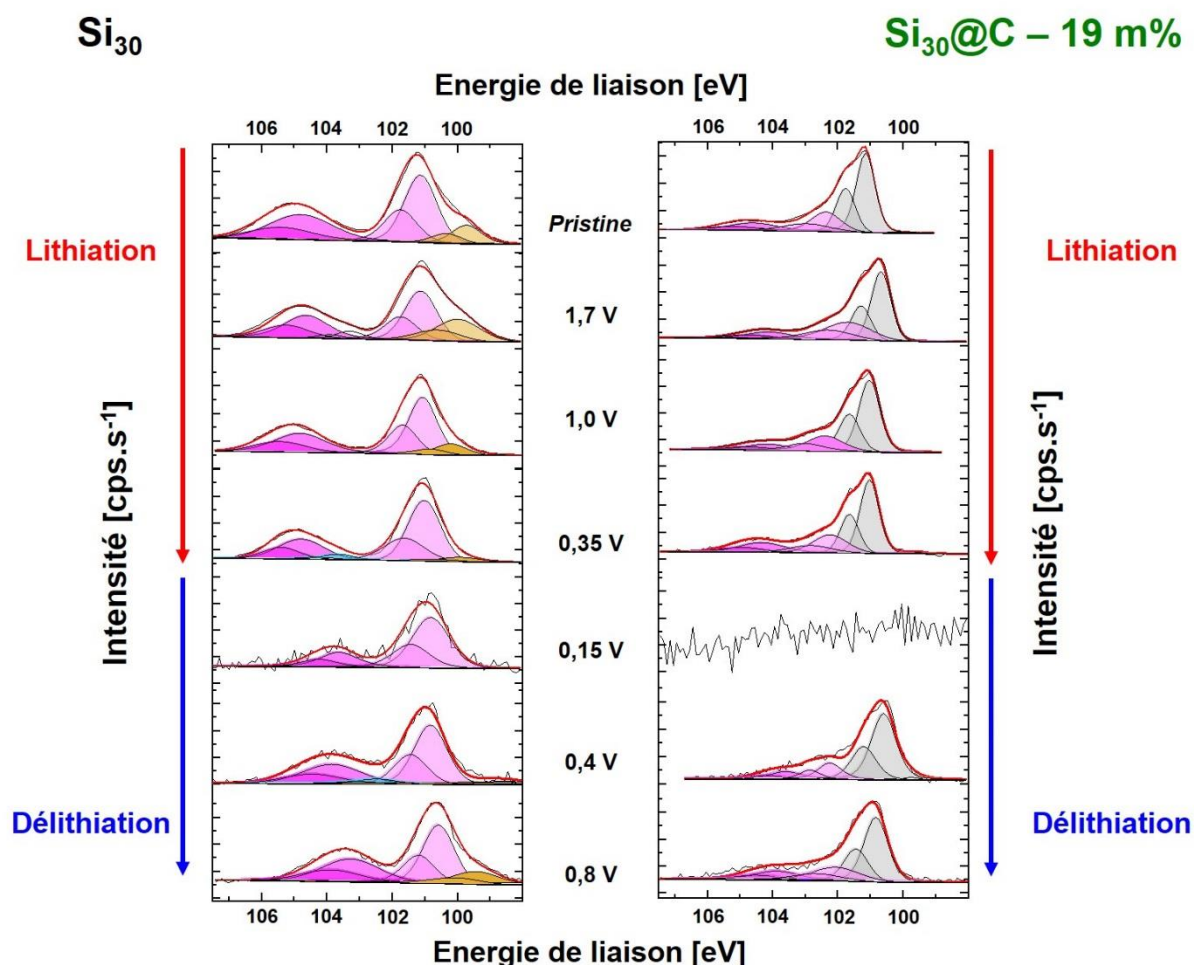


Figure IV - 24 : Evolution au cours du premier cycle des spectres Si 2p pour les électrodes à base de Si₃₀ (à gauche), et de Si₃₀@C - 19 m% (à droite). Les électrodes dites « Pristine » correspondent aux électrodes exposées à l'électrolyte en pile-bouton mais non cyclées.

Le Tableau IV - 5 présente les énergies et les références des différentes liaisons que peut former le silicium avec son environnement. Le décalage observé vers les plus grandes énergies entre nos mesures expérimentales et la littérature est également observé.

Tableau IV - 5 : Attribution des différentes liaisons chimiques formées par le silicium dans des électrodes en cyclage et niveaux d'énergies associés

Attribution	Energie de liaison [eV]	Références
Li-Si dans Li _x Si _y	~97	Philippe <i>et al.</i> , 2012
Si-Si dans Si ⁰	~99,5	Philippe <i>et al.</i> , 2012 ¹²⁷ – Wagner <i>et al.</i> , 1995 ¹⁸⁴
Si-C	~100,2	Briggs, Seah, 1993 ²¹⁴
Si-O dans Li _x SiO _y	~100,7	Philippe <i>et al.</i> , 2012 ¹⁸⁵
Si-O dans SiO _x	Variable	Himpsel <i>et al.</i> , 1988 ¹⁸⁵
Si-O dans SiO ₂	~103,7	Onyiriuka, 1993 ²¹⁵

La différence majeure entre les spectres du matériau Si₃₀ concerne la présence de la contribution du Si⁰ (en jaune). La diminution progressive puis la disparition de ce pic dans le

cas de Si₃₀ est probablement due à l'épaississement de la SEI. Cette contribution réapparaît à 0,8 V, ce qui est la signature probable de l'affinement de la SEI lors de la délithiation, comme suggéré par l'étude en impédance.

Cette contribution n'est pas observée pour Si₃₀@C – 19 m% car l'épaisseur de la couche qui recouvre le silicium est probablement trop importante. Dans le chapitre III, nous avons présenté le libre parcours moyen du photoélectron de Si devant traverser la couche comme inférieur à 3,5 nm. La couche due à la coquille de carbone, au liant et à la SEI est donc d'une épaisseur au moins supérieure à cette valeur.

La quantité de SEI formée est très importante lorsque le potentiel est proche de 5 mV en raison de l'instabilité des solvants de l'électrolyte. Pour Si₃₀, le spectre expérimental (trait gris) est bruité mais les contributions importantes apparaissent, tandis que seul le bruit est présent pour Si₃₀@C – 19 m%. La réapparition du spectre pour Si₃₀@C – 19 m% et la diminution du bruit de fond pour Si₃₀ pour les spectres à 0,4 V et à 0,8 V indiquent que l'épaisseur de la SEI est plus faible. Cette diminution est probablement due au décrochement d'une partie de la SEI suggéré par les études SIE, ou alors à un affinement et une densification lors de la délithiation.

La littérature rapporte la présence d'espèces Li_xSiO_y lors de la lithiation^{62, 223}. Ces espèces sont formées par la lithiation des oxydes SiO₂. Nous n'observons pas la présence de ces oxydes dans la mesure où l'énergie de liaison de ce pic (~100,7 eV) est proche de celle du pic attribué à l'oxyde de Si à 101,3 eV (SiO_{0,64}). On remarque néanmoins le décalage du pic attribué au SiO₂ dans le cas des électrodes Si₃₀. Il est probable que la réduction des oxydes de silicium entraîne le décalage du pic attribué au SiO₂ vers les plus faibles énergies. Dans le cas de Si₃₀@C – 19 m%, l'énergie des pics attribués aux oxydes de silicium n'est pas modifiée lors de la lithiation et de la délithiation. La quantité d'oxyde est peut-être trop faible pour être correctement détectée.

Philippe *et al.* ont observé l'apparition d'un pic correspondant à l'alliage silicium-lithium formé de la lithiation¹²⁷. Ce pic, d'une énergie d'environ 97 eV dans leur travail, n'est pas observé dans notre cas. La majeure partie de la lithiation se produit à des potentiels faibles pour lesquels la couche de SEI empêche la visualisation de la matière active car l'épaisseur de la SEI est supérieure au libre parcours moyen du photoélectron du silicium émis depuis le cœur.

ii. Evolution des spectres O 1s en fonction du potentiel

La Figure IV - 25 présente l'évolution des spectres O 1s en fonction du potentiel fixé à la pile. Nous avons présenté précédemment les différences sur les électrodes « pristine » entre les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C. Pour ces deux matériaux, la contribution des atomes d'oxygène liés au carbone par des liaisons simple est importante et est attribuée au liant.

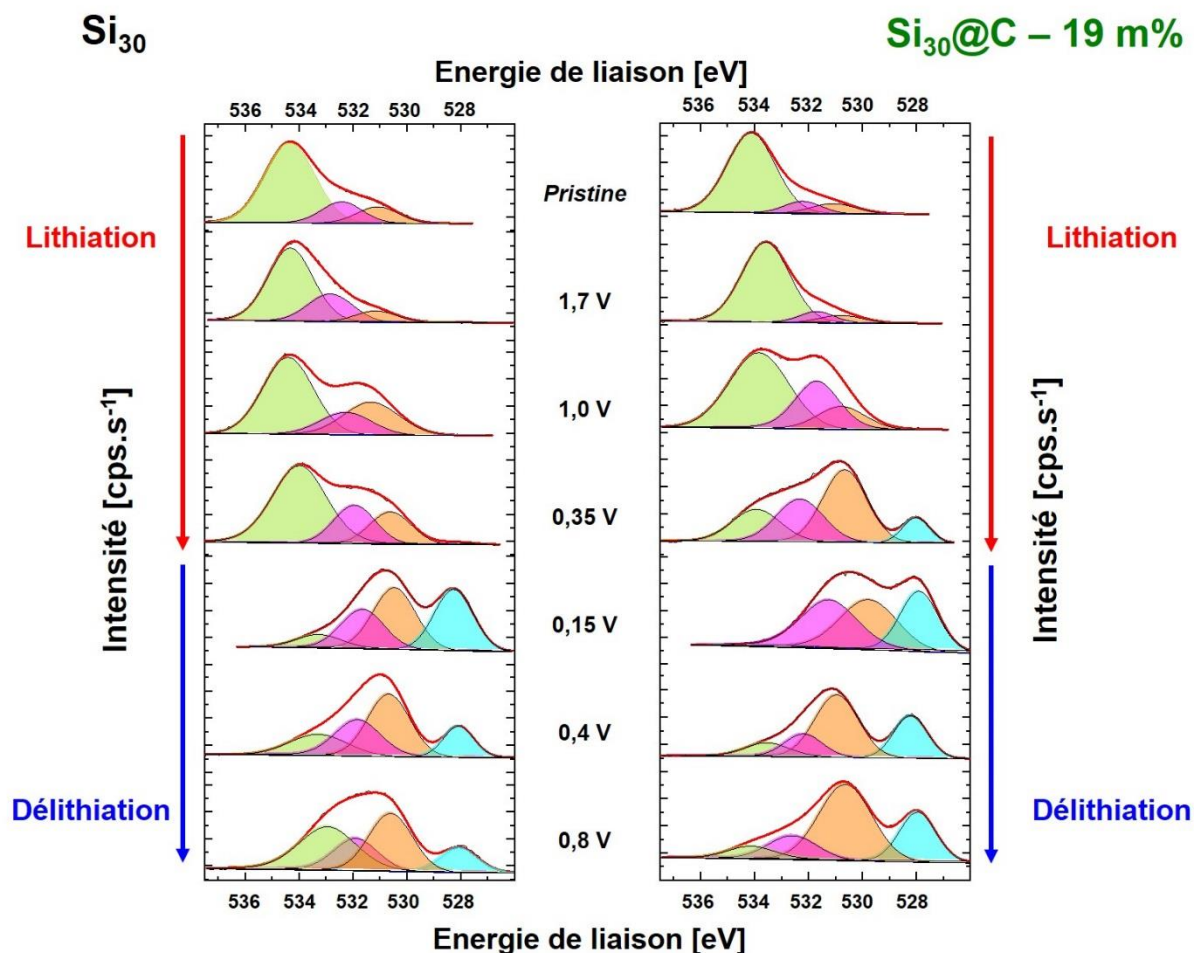


Figure IV - 25 : Evolution au cours du premier cycle des spectres O 1s pour les électrodes formées à partir de composites de Si₃₀ (à gauche) et de Si₃₀@C - 19 m% (à droite).

Plusieurs contributions évoluent au cours de la lithiation puis de la délithiation, dans des proportions plus ou moins importantes. Le Tableau IV - 6 présente les énergies de liaison des différentes liaisons que peut former l'oxygène dans la SEI.

Tableau IV - 6 : Attribution des différentes liaisons chimiques formées par l'oxygène dans des électrodes en cyclage et niveaux d'énergies associés

Attribution	Energie de liaison [eV]	Références
Li-O dans Li ₂ O	528,7	Lu <i>et al.</i> , 2008 ²²⁰ – Kanamura <i>et al.</i> , 1995 ¹¹⁸
Li-OH	531,9	Lu <i>et al.</i> , 2008 ²²⁰ – Kanamura <i>et al.</i> , 1992 ²²⁴
C=O	531	Lu <i>et al.</i> , 2008 ²²⁰ – Moulder <i>et al.</i> , 1992 ²¹⁷
C-OH	533	Lu <i>et al.</i> , 2008 ²²⁰ – Moulder <i>et al.</i> , 1992 ²¹⁷
C-O	534	Moulder <i>et al.</i> , 1992 ²¹⁷
O-Si	532,6	Radvanyi <i>et al.</i> , 2014 ⁶²

Il a été montré précédemment que la quantité d'oxyde de silicium est plus importante pour Si₃₀ que pour Si₃₀@C - 19 m%. On remarque néanmoins que la quantité totale d'oxygène,

apportée par la formulation, est proche entre les deux matériaux. Les spectres de Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% sont globalement similaires au début de la lithiation.

Une première évolution a lieu dans les deux cas à 1,0 V puisqu'une augmentation de l'intensité des pics attribués aux liaisons C=O est détectable vers 531 eV. Cette augmentation est attribuée à la décomposition des additifs de l'électrolyte. La décomposition du FEC, décrite par Balbuena²²², montre qu'une première étape est liée au départ d'un ion F⁻. L'ion résultant, constitué notamment d'une liaison C=O, peut mener à la formation de polymères. L'additif VC, qui ne diffère de FEC que par l'absence de fluor, peut se dégrader en polymérisant, ce qui favorise une quantité plus importante de C=O, observées en XPS. L'augmentation de la contribution centrale (en rose) peut également être attribuée à la formation de liaisons Li-OH ou Li-O issues de la décomposition de ces additifs.

Des différences importantes sont notées entre les spectres des deux matériaux au potentiel de 0,35 V. Pour Si₃₀@C – 19 m%, la quantité de liaisons C=O formées est plus importante puisque le pic attribué à cette contribution (en orange) est plus intense par rapport aux autres pics des spectres. La littérature a attribué cet effet à la formation d'espèces organiques dans la SEI²²⁵. De plus, un pic apparaît sur ce spectre, centré sur 528 eV. Il correspond à l'oxyde de lithium Li₂O²²⁰, dont la présence dans la SEI dans les anodes au silicium est décrite comme étant le produit final de la décomposition des oxydes de silicium de la surface^{62, 226}.

Ce pic caractéristique de Li₂O est observable ensuite sur les spectres suivants pour les deux matériaux. Ce composé a déjà été étudié par Philippe *et al.*¹²⁷. Les auteurs ont montré qu'il était présent plutôt vers la surface du matériau et que sa formation était réversible. Selon Radvanyi *et al.*⁶², il pourrait également être un produit issu de la réduction de la couche d'oxyde de silicium. Au cours de la délithiation le Li₂O peut former également du Li_xSiO_y. Cependant, ce pic n'est pas observé dans notre cas, car l'énergie de liaison des atomes d'oxygène dans le Li_xSiO_y se superpose aux énergies de liaisons de l'oxygène des composés principaux de la SEI. Dans notre cas, la formation ne semble pas totalement réversible dans la mesure où il ne disparaît pas totalement mais l'intensité de sa contribution est réduite.

iii. Evolution des spectres C 1s en fonction du potentiel

L'évolution des intensités relatives entre les différentes contributions au sein des spectres C 1s sont présentées par la Figure IV - 26. Dans ce paragraphe, les évolutions des deux contributions correspondant aux liaisons C-O (~286,3 eV) et aux carbones sp² et sp³ (~284,5 eV) sont discutées.

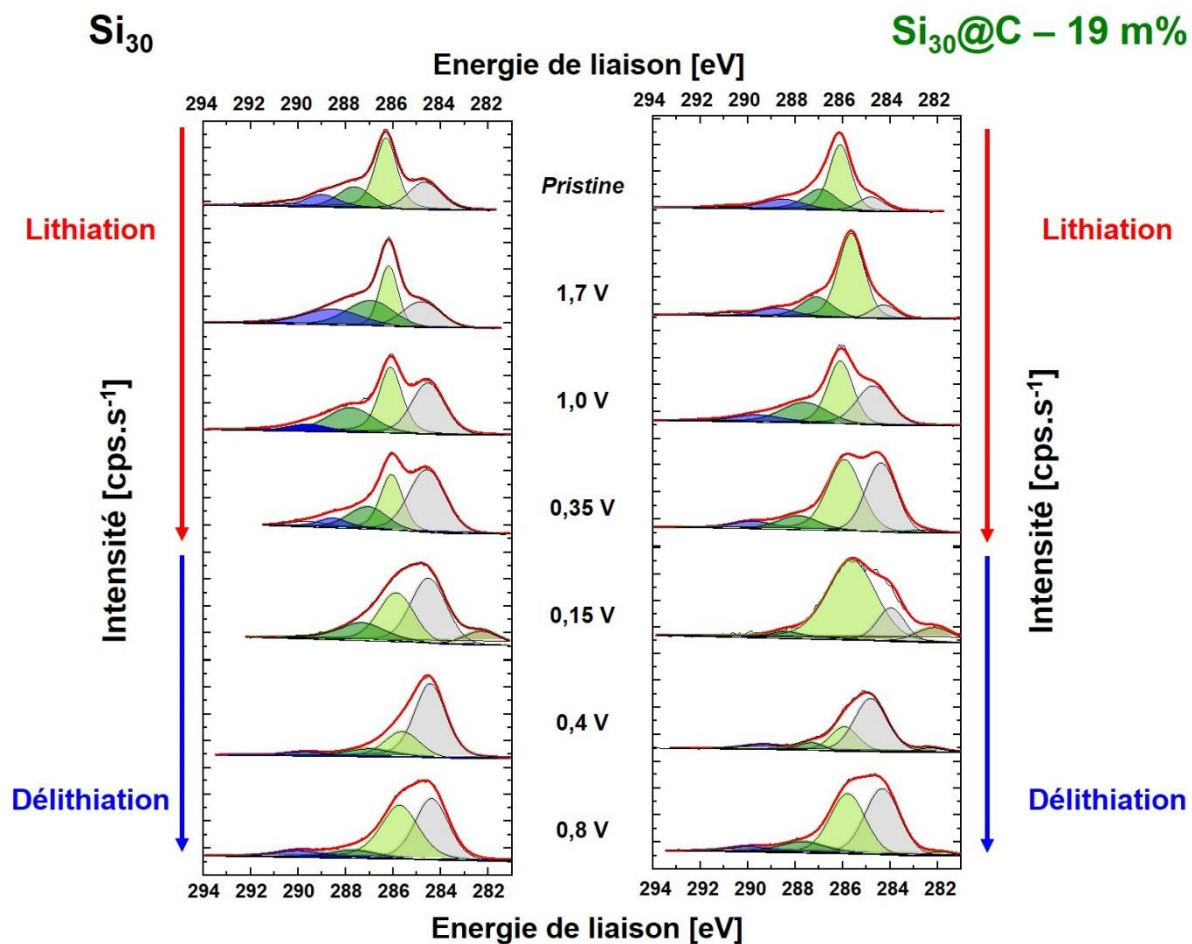


Figure IV - 26 : Evolution des spectres C 1s en fonction du potentiel pour les matériaux Si_{30} (à gauche) et $Si_{30}@C - 19 m\%$ (à droite)

Afin de simplifier l'analyse des spectres, nous avons décidé de ne faire apparaître qu'une contribution pour tous les environnements de carbone de type sp^2 et sp^3 . La variété d'environnements graphitiques rendrait l'analyse des spectres plus complexe tout en n'étant pas justifiée. Le Tableau IV - 7 présente le lien entre l'énergie de liaison d'un pic et le groupement fonctionnel auquel correspond cette contribution.

Tableau IV - 7 : Energies et attributions liées aux différentes liaisons formées par les atomes de carbone

Attribution	Energie de liaison [eV]	Références
C-Si	282,7	Hornetz <i>et al.</i> , 1994 ²²⁷
Li-O-C	284,0	Bar Tow <i>et al.</i> , 1999 ²²⁸
Carbone sp ³ /sp ²	284,4	Moulder <i>et al.</i> , 1992 ²¹⁷ – Lascovich <i>et al.</i> , 1991 ²¹⁸
C-C et C-H	285	Lascovich <i>et al.</i> , 1991 ²¹⁸
C-O/C-OH	286,5	Philippe <i>et al.</i> , 2012 ¹²⁷
C=O	287	Moulder <i>et al.</i> , 1992 ²¹⁷ – Lu <i>et al.</i> , 2008 ²²⁰
COOR	288	Dedryvère <i>et al.</i> , 2010 ²²⁶
COOH	288,9	Loehlé <i>et al.</i> , 2015 ²²⁹
CO ₃ ²⁻	289,2	Loehlé <i>et al.</i> , 2015 ²²⁹
CO ₃ ²⁻	290,2	Menachem <i>et al.</i> , 1997 ²³⁰
Interactions π - π^*	~290	Yang <i>et al.</i> , 2005 ²¹⁹

Sur la Figure IV - 26, la contribution en gris est attribuée aux différents types de liaisons entre deux atomes de carbone présents dans la SEI que nous avons choisi de ne pas séparer, pour faciliter l'interprétation des spectres. On peut remarquer que l'évolution des spectres et de leurs intensités relatives est très similaire pour les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C. Les pics au cours de la lithiation évoluent principalement avec l'augmentation de l'intensité attribuée aux liaisons entre les atomes de carbone (en gris sur la figure), ce qui indique une augmentation de la quantité de polymères à la surface de la matière active. Cette contribution ne nous semble pas réversible car l'intensité de ce pic ne diminue pas en fin de délithiation.

iv. Quantification des éléments présents en surface

La quantification élémentaire est réalisée grâce au logiciel Multipak[®] par la comparaison des aires des pics. Pour chaque atome, il s'agit de la somme des différentes contributions. La Figure IV - 27 présente ces résultats, chaque barre présentant la répartition des éléments pour une valeur du potentiel.

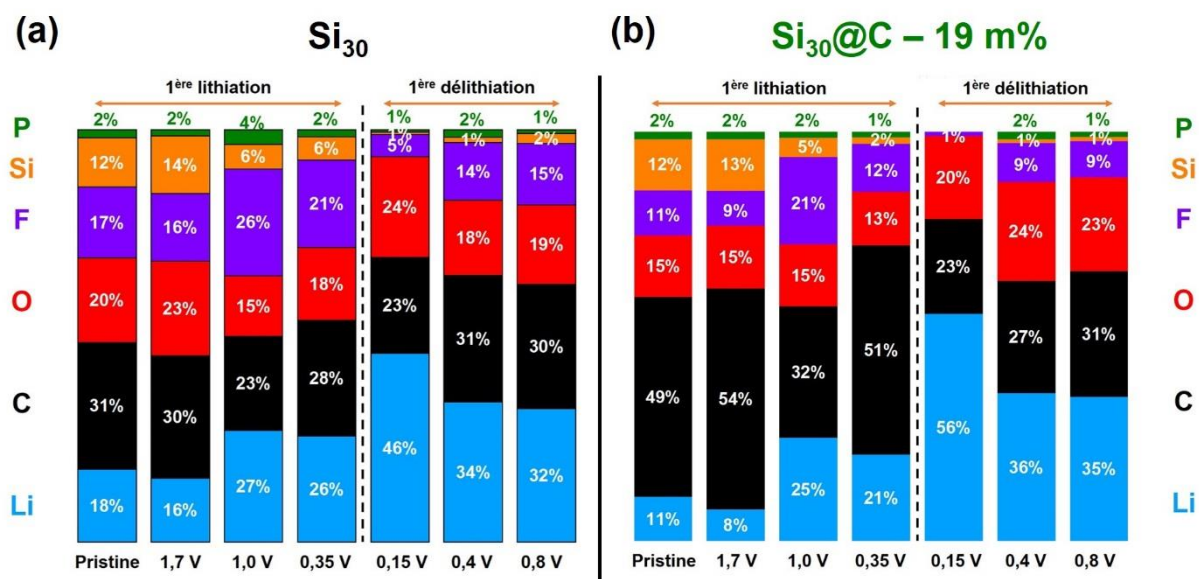


Figure IV - 27 : Quantification élémentaire des surfaces des échantillons Si₃₀ et Si₃₀@C - 19 m% au cours du premier cycle

L'évolution de la quantité de LiF et du silicium en fonction du potentiel peut permettre d'extraire des informations sur le rapport entre les produits organiques et inorganiques dans la SEI, et sur l'épaisseur de la SEI respectivement. Le LiF est en effet le composé inorganique majoritaire dans la SEI. Ces résultats sont présentés par la Figure IV - 28.

La Figure IV - 28.a représente l'évolution du pourcentage massique de Si 2p en surface des nanoparticules au fur et à mesure de la lithiation et de la délithiation au premier cycle. Pour ce même cycle, la Figure IV - 28.b montre l'évolution de la quantité de LiF dans la SEI. La quantité de LiF est déterminée à partir des pourcentages atomiques obtenus par la quantification des fluors liés au Li sur les spectres F 1s. Les pourcentages de Li sont toujours supérieurs à ceux du fluor, confirmant la présence d'espèces lithiées autres que LiF.

Dans le cas du silicium, le pourcentage présenté est la somme de toutes les contributions du silicium (oxyde, carbure, silicium). Puisque le silicium est localisé au niveau de la particule, la détermination de son pourcentage permet d'obtenir des indications sur l'épaisseur de la couche de SEI situé au-dessus.

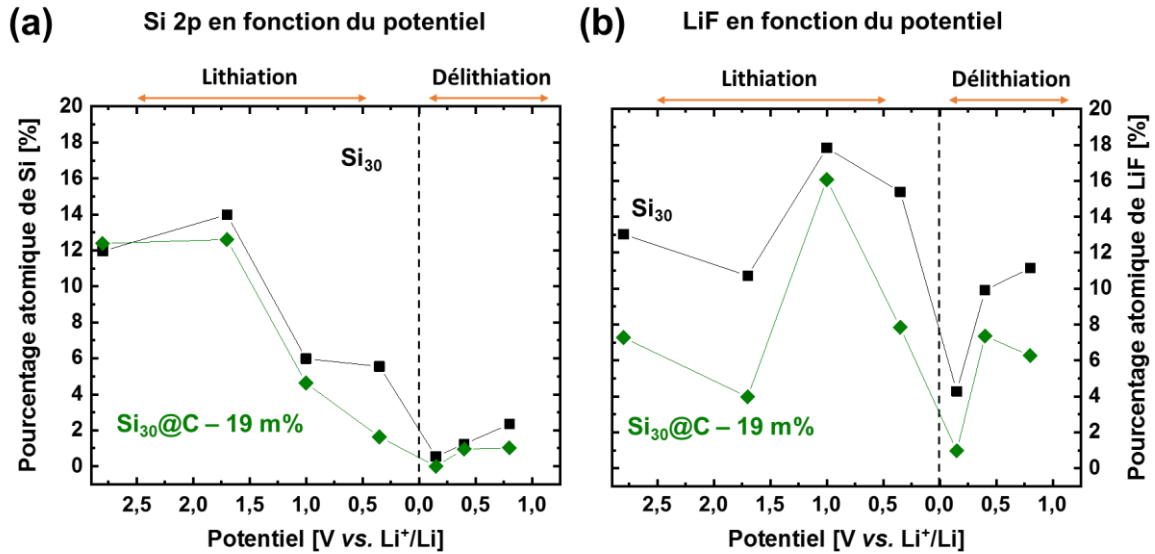


Figure IV - 28 : (a) Quantification représentant la somme des contributions du Si 2p et (b) quantification du LiF, pour les deux matériaux. Le calcul de la quantité de LiF est réalisé en ne considérant, dans la quantification du fluor par XPS, que le fluor lié aux ions lithium (pic à 686 eV).

L'évolution globale du pourcentage atomique de Si 2p, et donc l'épaisseur de la couche de SEI, fait apparaître une tendance globale : la couche de SEI s'épaissit de manière progressive jusqu'aux potentiels bas avant de s'affiner pendant la délithiation. Cependant, la faible valeur du pourcentage atomique de silicium montre que la SEI reste présente en fin de délithiation. L'évolution d'épaisseur de la SEI est similaire entre les deux matériaux : jusqu'à un potentiel de 1,7 V, l'interface ne semble pas s'épaissir. La formation de la couche de SEI est notable entre 1,7 V et 1,0 V par la diminution du pourcentage massique. La SEI sur la coquille de carbone semble plus épaisse à 0,35 V, un potentiel pendant lequel la formation de SEI est importante.

Une différence entre ces deux matériaux peut également être observée sur la courbe présentant le pourcentage massique de LiF. Pour les deux matériaux, la quantité de LiF dans la couche de SEI augmente fortement pour un potentiel de 1,0 V. La formation du LiF a lieu après la décomposition de FEC, qui se produit à des potentiels inférieurs à 2,2 V.

Lors de la mesure suivante, sur des électrodes portées au potentiel de 0,35 V, une différence est observée dans les quantifications du LiF. La quantité de LiF est plus importante dans le cas de la surface de silicium sans recouvrement de carbone. Nous attribuons cet effet à l'exposition progressive de surfaces de silicium non revêtu au cours de l'augmentation volumique de l'alliage de silicium. Dans le cas des nanoparticules Si₃₀@C - 19 m%, la surface de carbone semble jouer un rôle protecteur dans la mesure où moins de LiF est formé. L'épaississement de la couche de SEI confirmé par le pourcentage atomique de Si dont la diminution plus est brutale entre 1,0 V et 0,35 V pour Si₃₀ renforce l'hypothèse que la SEI est plus épaisse dans ce cas.

Le pourcentage atomique de Si et la quantité de LiF pour les deux matériaux à 0,15 V montrent que la SEI est très épaisse et constituée de produits organiques. A ces potentiels, les solvants de l'électrolyte peuvent encore se décomposer et former des produits organiques.

Pour les potentiels de 0,4 V et 0,8 V, l'augmentation du pourcentage atomique de Si et de la quantité relative de LiF accrédite l'hypothèse d'une dissolution préférentielle de la composante organique et poreuse de la couche de SEI.

4. Corrélation SIE-XPS pour modéliser la formation de la SEI au premier cycle

Le but de cette partie est de corréler les différentes observations et conclusions tirées des techniques de caractérisations afin de contribuer à établir un modèle de la formation de la SEI pour les systèmes étudiés. La Figure IV - 29 dans ce paragraphe présente les différentes zones du graphique d'évolution de la résistance de la SEI en fonction du potentiel pour lesquelles la corrélation entre les différentes techniques d'analyse permet l'établissement de ce modèle.

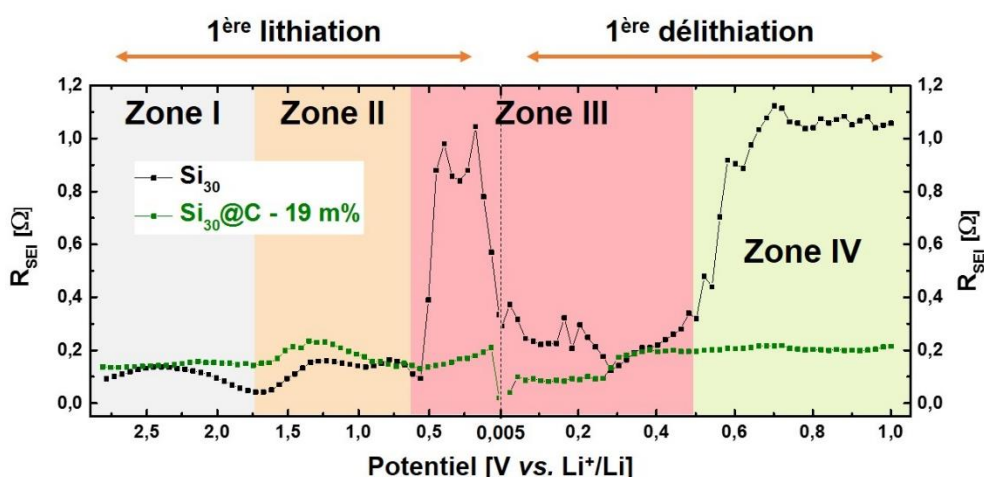


Figure IV - 29 : Graphique de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel pour les deux matériaux étudiés. Les évolutions de résistances et les différences observées dans chaque zone sont discutées dans cette partie.

A. Zone I

La présence d'une R_{SEI} non nulle pour ces valeurs de potentiel (OCV \rightarrow 1,75 V) peut sembler contre-intuitive puisque la décomposition des espèces la formant n'intervient que plus tard. Dans notre cas, les expériences par XPS ont montré la présence de produits de dégradation comme LiF sur des électrodes « Pristine », avant tout cyclage. Dans le cas du lithium, une SEI « naturelle » est présente sur la surface de l'électrode dès l'immersion dans l'électrolyte comme démontré par Peled¹⁷. Sur le graphite, l'équipe de Dahn a montré que la formation de la SEI était plus gouvernée par le temps d'exposition de l'électrode à l'électrolyte que par l'état de charge de l'électrode²⁰⁵.

Dans le cas du silicium, des études en cellules complètes d'anodes couplant de multiples techniques d'analyses par Dupré *et al.* ont caractérisé la formation de SEI naturelle par le vieillissement des électrodes²³¹. Ils montrent par RMN de ⁷Li que les électrodes sont recouvertes d'espèces lithiées après 2h d'exposition à 25°C sans cyclage. La spectroscopie XPS montre la présence de LiF en petite quantité mais ne montre pas la présence de produits de dégradation de FEC ou de VC. La présence d'un recouvrement de carbone sp² pour le matériau Si₃₀@C - 19 m% entraîne probablement des réductions des produits de l'électrolyte par carboréduction contribuant également à la formation de cette SEI « naturelle ».

B. Zone II

La deuxième zone du graphique se caractérise en spectroscopie d'impédance par une augmentation assez faible de la résistance pour les deux matériaux. Elle n'est pas couplée à une variation de la fréquence, ce qui indique que le rapport entre les composés organiques et inorganiques n'est pas modifié. L'XPS montre l'augmentation du nombre de liaisons C=O ou C-C, caractéristiques de la présence de polymères. Les nanoparticules de silicium Si₃₀ présentent les caractéristiques déjà observées dans la littérature avec la formation d'une SEI plus fine, densifiée, par la formation d'une couche de LiF ainsi que la formation d'une couche de polymères issus de la dégradation de VC.

La Figure IV - 30 montre la voltamétrie cyclique des différents matériaux de l'étude Si₃₀@C entre 1,7 V et 0,7 V qui correspond aux potentiels pour lesquels la dégradation du FEC est observée. Le pic important observé autour de 1,3 V correspond à la dégradation du FEC¹¹⁷.

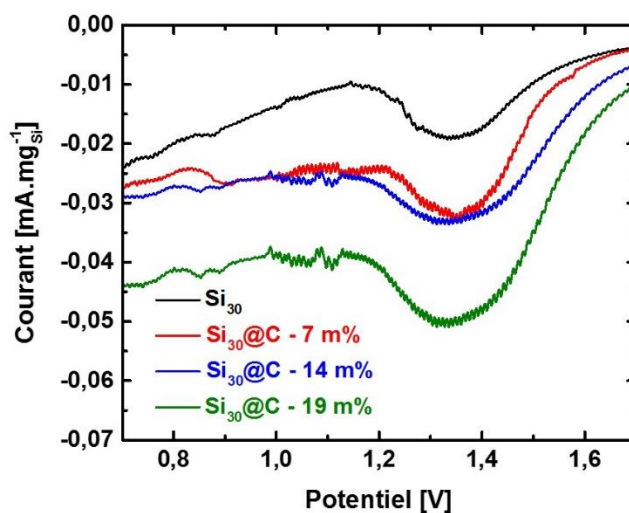


Figure IV - 30 : Voltamétrie cyclique au premier cycle entre 1,7 V et 0,7 V pour les quatre matériaux de l'étude Si₃₀@C

Cette première étape de la dégradation consiste au départ de l'ion F⁻ qui réagit à la surface du silicium. Lorsque la surface du silicium est recouverte de carbone, l'ion fluorure réagit probablement avec les ions lithium présents dans son environnement pour former du LiF. Nous avons montré dans la section 1.iii, en utilisant les capacités irréversibles initiales, que la SEI ne se formait probablement que sur la surface des nanoparticules et pas dans les porosités

de la couche de carbone. Dans le cas des nanoparticules Si@C, la probabilité de formation de LiF sur la surface de silicium est donc faible. Choi *et al.* suggèrent que la formation de la couche fine de LiF en surface des nanoparticules de silicium est favorisée par la réactivité de la surface de silicium vis-à-vis de l'ion fluor. Il est probable que la couche de carbone empêche la formation de la couche fine de LiF en surface, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la quantité de LiF aux potentiels auxquels cette couche se forme.

C. Zone III

Les mesures d'impédances sur la SEI discutées dans le paragraphe 2.D montrent que la différence majeure de résistance entre les deux matériaux est corrélée à une variation de la composition chimique de la couche, puisque la fréquence de la SEI varie. L'évolution des contributions de l'oxygène par XPS montre la présence plus importante de groupements organiques de type C=O, ce qui accrédite l'hypothèse d'une SEI plus organique dans le cas du recouvrement des nanoparticules par le carbone. Une information plus précise peut être obtenue par la quantification puisque l'on remarque que la quantité de LiF augmente fortement dans le cas de Si₃₀ (Figure IV - 28.b).

La SEI qui précipite sur les surfaces de silicium est ainsi plus inorganique. Ceci peut être expliqué par l'accroissement de volume de la matière active qui expose des surfaces très réactives à ces potentiels. Le fait que la quantité de LiF n'augmente pas dans le cas de la surface recouverte de carbone suggère que la coquille de carbone protège la surface de silicium en permettant la formation d'une SEI plus souple car plus organique (plus polymérique).

Au moment de la délithiation, et aux valeurs de potentiels basses, la chute de la résistance de la SEI semble indiquer le décrochement d'une partie de cette SEI. La quantité de LiF diminuant dans la proportion globale indique que la formation de produits organiques est préférentielle. L'évolution chaotique de la résistance de la SEI semble accréditer l'hypothèse de formation/dissolution de la SEI dans le cas de Si₃₀.

D. Zone IV

Dans cette zone, l'augmentation de la résistance de la SEI sur Si₃₀ qui n'est pas couplée à une augmentation de la fréquence associée permet d'imaginer une augmentation de l'épaisseur de la SEI. Néanmoins les analyses sur le silicium en XPS montrent la réapparition du pic attribué au silicium 0, ce qui peut laisser plutôt présager d'une densification de la SEI. La différence entre les deux matériaux n'est pas expliquée.

5. Conclusions du chapitre

Ce chapitre présentait les caractérisations électrochimiques de certains des matériaux dont les synthèses ont été présentées dans le Chapitre III. L'étude de l'effet de la taille du cœur de silicium sur les performances électrochimiques n'avait jamais été réalisée sur une gamme aussi large. Nous avons montré qu'une taille de particules aux environs de 50 nm présentait le meilleur compromis en termes de stabilité et de tolérance aux courants élevés. L'effet de la coquille de carbone autour des cœurs de 30 nm est bénéfique pour le maintien d'une bonne

capacité des électrodes. L'azote semble apporter un meilleur maintien de capacité par rapport au matériau recouvert de carbone Si₃₀@C – 7 m%.

L'étude plus spécifique sur l'interface entre la matière active et l'électrolyte a été réalisée par SIE et XPS. Des différences significatives sont observables entre les matériaux Si₃₀ et Si₃₀@C – 19 m% au niveau de la résistance de la SEI et de sa composition chimique. A notre connaissance, aucune étude n'a corrélé les spectroscopies SIE et XPS pour comparer l'effet de la coquille de carbone sur la formation de la SEI pour ces matériaux. Ces différences permettent de montrer l'effet bénéfique de la coquille de carbone sur la stabilité de la SEI aux potentiels inférieurs à 0,5 V.

Chapitre V. Synthèse et caractérisations d'alliages silicium-germanium

Ce chapitre présente la synthèse par pyrolyse laser d'alliages silicium germanium et leur utilisation comme matériau d'anodes. La première partie présente la synthèse des matériaux à partir d'un mélange de précurseurs gazeux, et les caractérisations physico-chimiques, qui font apparaître une structure de type SiGe@Si. Une deuxième partie présente les caractérisations électrochimiques de ces matériaux.

1. Synthèse et caractérisation des matériaux

Une première section traite en préliminaire de la synthèse du germanium pour servir de référence dans l'étude sur les alliages SiGe. La synthèse des alliages SiGe est ensuite présentée avant que les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux ne soient abordées. Un dernier paragraphe permet d'interpréter la morphologie SiGe@Si observée.

A. Synthèse par pyrolyse laser

i. Synthèse de nanoparticules de germanium

Des particules de germanium ont été synthétisées de manière à servir de référence à l'étude des alliages SiGe. Dans le Chapitre II, l'absence d'absorption du germanium à la longueur d'onde du laser (10,6 μm) a été rappelée. Un sensibilisateur de la réaction doit être ajouté au mélange des gaz pour permettre la dissociation du germane. Dans ce travail c'est l'éthylène qui est utilisé comme sensibilisateur. L'éthylène est excité par la radiation laser et transmet cette excitation aux molécules de germane. Dans l'idéal, le sensibilisateur retourne dans son état fondamental et ne participe pas à la réaction.

Deux échantillons ont été synthétisés à partir de deux débits d'éthylène. La puissance en sortie de réacteur avant le début de l'expérience est fixée à 1050 W et le faisceau n'est pas focalisé, ce qui donne une surface d'intersection du flux de gaz par le laser de 5 cm^2 . La densité de puissance du laser est donc de 198 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le rapport volumique entre l'hélium et le germane est fixé par la bouteille utilisée qui contient 20 % de germane dilué dans de l'hélium. Le Tableau V - 1 présente les débits des gaz ainsi que la taille déduite de la surface BET et la teneur en carbone des échantillons synthétisés.

Tableau V - 1 : Conditions de synthèse des nanoparticules de germanium

GeH ₄	Débits [$\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$]		Taille BET [nm]	Teneur en carbone [m%]
	He	C ₂ H ₄		
50	200	100	74,9	2,8
50	200	200	63,9	5,4

Les quantités de carbone mesurées dans les poudres, de 2,8 m% et 5,4 m% pour les matériaux synthétisés à partir de 100 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ou 200 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ d'éthylène, correspondent à un pourcentage atomique de carbone de ces échantillons de 14,7 at% et 25 at% respectivement. Si l'on ne considère, en plus du carbone, que la présence de germanium dans les poudres, le rapport entre les atomes de carbone et de germanium est de 0,17 et 0,33 respectivement, ce qui demeure faible au regard du rapport volumique entre l'éthylène et le germane ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{GeH}_4 = 2$ ou 4 respectivement). Même si l'éthylène joue un rôle dans la réaction, comme indiqué par la présence de carbone détectée dans les poudres, sa faible teneur atomique montre l'effet essentiellement sensibilisateur de l'éthylène.

Les diamètres BET sont différents entre les deux échantillons de germanium, ce qui pourrait être expliqué par le rôle de la dilution du gaz, en considérant l'éthylène comme un gaz

diluant. L'ajout d'une quantité d'éthylène diminue la probabilité de collision entre les particules primaires, ce qui ne favorise pas la croissance des particules.

ii. Synthèse des alliages SiGe

Les alliages silicium-germanium (SiGe) ont été synthétisés par la pyrolyse laser à simple étage du silane et du germane. Les deux précurseurs sont introduits par la même buse de 2 mm, ce qui signifie qu'un mélange des deux gaz est réalisé avant leur pyrolyse. Différents rapports volumiques ont été choisis afin de constituer une large gamme de compositions chimiques. A l'instar de la synthèse des particules de germanium, la puissance du laser est fixée à 1050 W pour une surface d'intersection du flux de gaz par le laser de 5 cm², ce qui correspond à une densité de puissance de 198 W.cm⁻². Les conditions de synthèse sont résumées dans le Tableau V - 2.

Tableau V - 2 : Conditions de synthèse des alliages SiGe et dosage atomique. La quantité totale d'hélium comprend la quantité apportée par la dilution du germane.

Débits [cm ³ .min ⁻¹]			Pourcentage de Ge (vs. Si) dans le mélange SiH ₄ /GeH ₄	Composition chimique par EDX
He	SiH ₄	GeH ₄		
950	47	11	19 at%	Si ₈₀ Ge ₂₀
532	35	33	49 at%	Si ₅₃ Ge ₄₇
500	15	77	84 at%	Si ₂₃ Ge ₇₇

Les débits d'hélium présentés dans le tableau ont dû être adaptés en temps réel aux conditions de synthèse, et plus particulièrement au rapport entre les débits de silane et le germane. Expérimentalement, l'ajout progressif de germane à quantité fixe de silane entraîne une diminution de la température de flamme puisque nous avons observé une flamme moins brillante, de couleur plus orangée.

Les analyses par EDX, couplées à des images STEM, ont permis de déterminer la composition chimique des alliages. Le rapport entre le silicium et le germanium dans chaque alliage est proche du rapport atomique entre les gaz silane et germane. Ceci montre la bonne répartition de l'énergie par collision entre les molécules du milieu réactionnel et permettant la dissociation de ce dernier pour former les alliages.

Dans la suite du chapitre, la nomenclature des matériaux sera du type Si_{100-x}Ge_x, avec x qui correspond au pourcentage atomique de germanium déterminé par EDX.

B. Caractérisation structurale des alliages

i. Etude de la morphologie par imagerie

Des clichés de microscopie ont permis de vérifier la morphologie des alliages silicium-germanium. Ils sont montrés par la Figure V - 1.

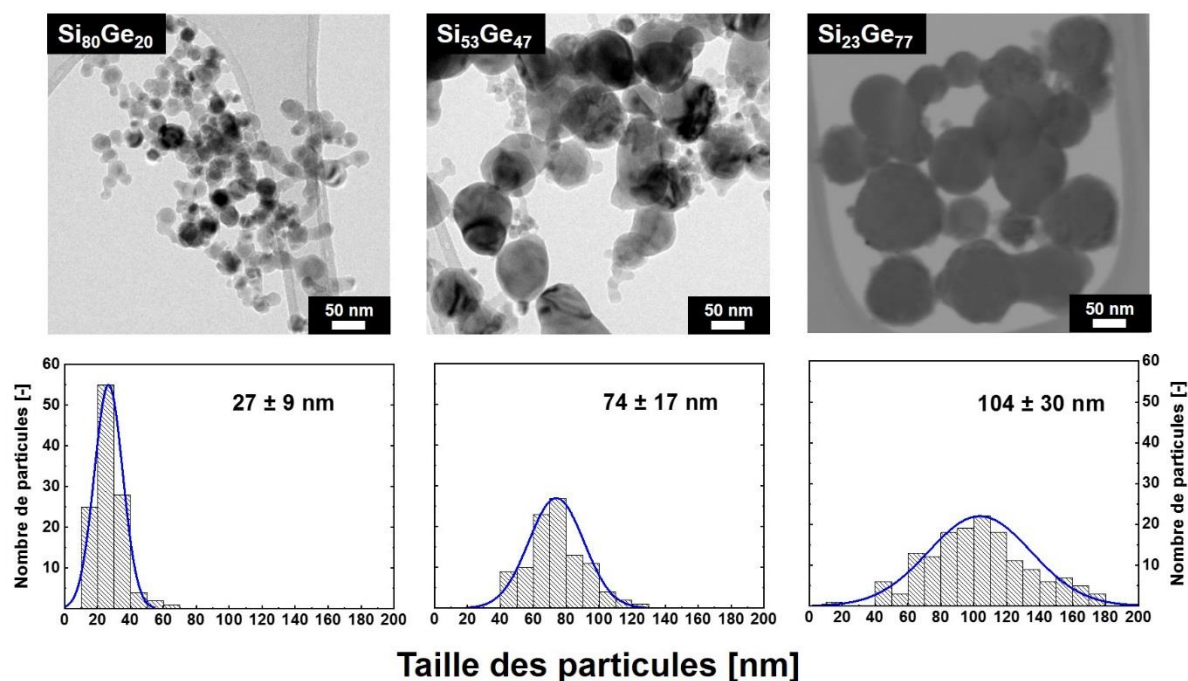


Figure V - 1 : Images de microscopie des alliages synthétisés. Pour $Si_{80}Ge_{20}$ et $Si_{53}Ge_{47}$, il s'agit d'images MET, tandis que pour $Si_{23}Ge_{77}$, il s'agit d'imagerie STEM.

Les images de microscopie montrent des morphologies différentes selon la composition chimique. Les particules du matériau $Si_{80}Ge_{20}$ présentent la morphologie en chainettes des petites particules synthétisées par pyrolyse laser. Cependant, des sphères peuvent être mieux distinguées sur ces particules que pour les particules de type Si_{30} décrites dans la section 1.C du chapitre III. Dans le cas du matériau $Si_{53}Ge_{47}$, un mélange intime de deux groupes de particules de tailles différentes peut être observé. Les plus grosses particules sont globalement plus sphériques et les plus petites sous forme de chainettes. Les particules de $Si_{23}Ge_{77}$ suivent la même tendance car de grosses particules côtoient de plus petites particules. Les grosses particules forment des sphères presque parfaites, entourées de petites sphères.

Les histogrammes de la Figure V - 1 présentent la répartition de la taille des nanoparticules. Les moyennes calculées montrent l'augmentation de la taille des particules et une plus grande dispersion des diamètres au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en germane. Lorsque la teneur en germane augmente, la teneur en silane diminue. Le diamètre des particules est d'autant plus grand que la quantité de silane est faible, ce qui est contradictoire avec les observations du chapitre III. La température de fusion plus faible du germanium pourrait entraîner une cinétique différente dans la flamme, augmentant les diamètres des particules lorsque la quantité de silane diminue.

Les compositions chimiques, déterminées par EDX et dont les valeurs sont présentées dans le Tableau V - 2, permettent de calculer une densité moyenne. Dans le calcul, la densité du germanium est prise à sa valeur théorique et les valeurs de diamètres issues des valeurs de surface BET sont reportées dans le Tableau V - 3. Le diamètre moyen des différents alliages

peut donc être calculé à partir de ces valeurs de densité. Les tailles MET sont également rappelées dans ce tableau.

Tableau V - 3 : Densités et tailles BET des alliages SiGe synthétisés

Matériau	Densité calculée	Taille BET [nm]	Taille MET [nm]
Si ₈₀ Ge ₂₀	3,52	28	27
Si ₅₃ Ge ₄₇	4,40	70	74
Si ₂₃ Ge ₇₇	5,02	106	104

La comparaison des tailles MET et BET montre une bonne corrélation. Cette corrélation est meilleure que dans le cas des particules de différentes tailles dont la synthèse a été présentée dans la partie I du chapitre III. Cette meilleure corrélation peut être attribuée à la forme sphérique des alliages, comparée aux particules de silicium. Le calcul de la taille étant basé sur des particules sphériques, le diamètre des particules n'est pas surestimé comme pour le silicium.

Les propriétés des matériaux Si_{100-x}Ge_x ont été comparées avec deux références : une de silicium pur déjà utilisée dans les chapitres précédents (Si₇₁) et une de germanium. Dans le cas de Si₅₃Ge₄₇, les références de Si et Ge ont été choisies pour avoir des diamètres les plus proches possibles, à 71 nm, 74 nm et 75 nm pour Si, Si₅₃Ge₄₇ et Ge respectivement.

ii. Cartographie élémentaire par EDX

Les analyses STEM-EDX ont été brièvement reportées dans la partie précédente, où elles ont servi à déterminer le rapport molaire entre le silicium et le germanium dans la poudre. Cette technique d'analyse permet également la détermination de la répartition atomique du silicium et du germanium au niveau local par l'analyse des rayons X rétrodiffusés lors du balayage des électrons.

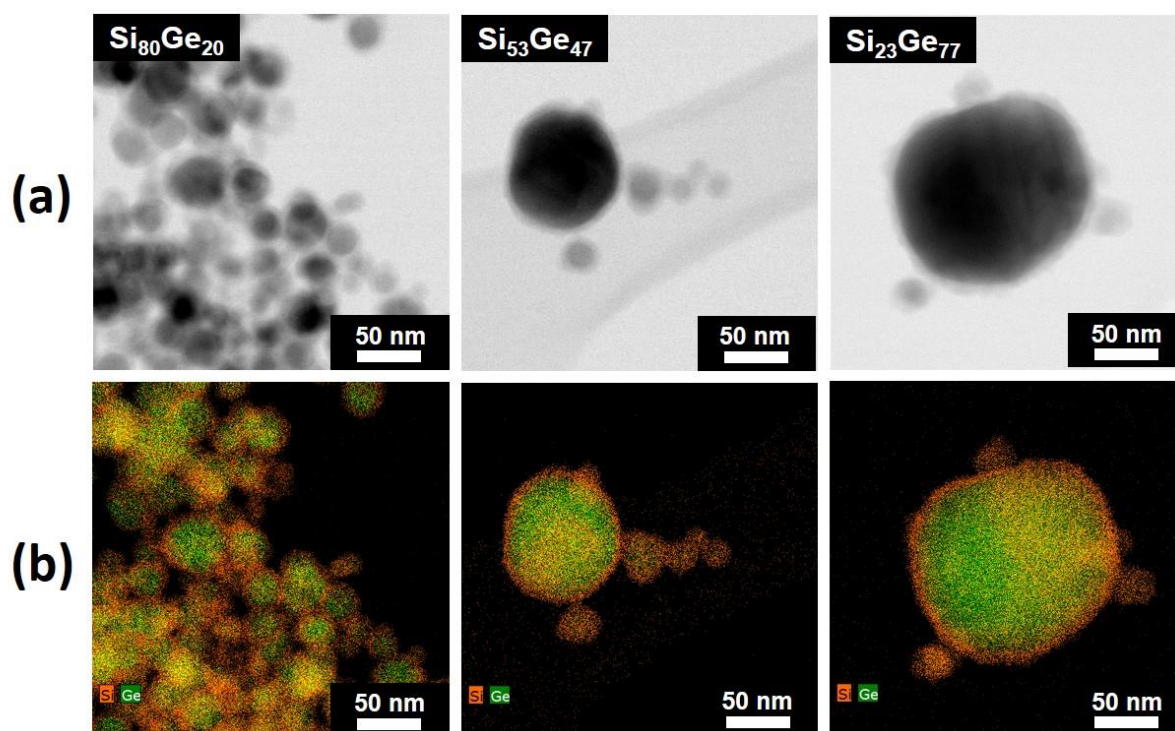


Figure V - 2 : Images STEM des alliages SiGe synthétisés (a) et cartographie EDX correspondant aux images au-dessus (b). Le silicium est représenté en orange tandis que le germanium est représenté en vert.

La Figure V - 2.a présente les images STEM des alliages tandis que la Figure V - 2.b présente la répartition des atomes de silicium et de germanium au niveau local. Les particules sont toutes composées en leur centre d'un cœur SiGe et d'une coquille plus riche en Si, adoptant une morphologie du type SiGe@Si. La cartographie montre une inhomogénéité de composition pour le cœur de SiGe, puisque certaines zones vertes semblent être plus riches en germanium tandis que d'autres zones plutôt orange semblent être riches en silicium. Pour Si₅₃Ge₄₇ et Si₂₃Ge₇₇, pour lesquels deux gammes de tailles de particules ont été observées, on remarque que les petites particules sont constituées de silicium. Les domaines plus riches en germanium sont situés au centre des plus grosses particules. La coquille de silicium est observée quelle que soit la composition d'alliage, même pour des teneurs atomiques aussi faibles que 23 %.

iii. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation des alliages SiGe puisque les liaisons Si-Si, Ge-Ge et Si-Ge sont intenses²³². La Figure V - 3 montre l'évolution des spectres Raman en fonction de la quantité de silicium dans le matériau. Les spectres des alliages présentent chacun trois bandes à 300 cm⁻¹, 400 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ environ.

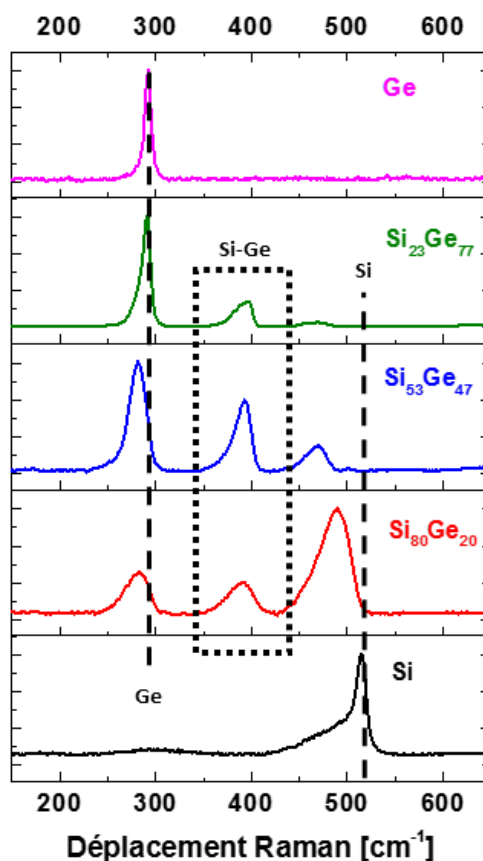


Figure V - 3 : déplacements Raman pour les alliages Si-Ge étudiés et leurs références silicium et germanium

Le spectre Raman du germanium présente un pic fin à 292 cm^{-1} , caractéristique des liaisons Ge-Ge, tandis que le spectre du silicium présente un pic fin à 516 cm^{-1} , caractéristique des liaisons Si-Si. Le silicium pur présente un épaulement vers les plus faibles nombres d'onde, caractéristique de la composante amorphe du Si^{183} . Pour les alliages, chacun de ces pics est présent et un troisième pic apparaît, à un nombre d'onde de 395 cm^{-1} pour chacun des échantillons. Ce pic correspond aux liaisons Si-Ge^{232} et présente un maximum d'intensité pour l'alliage $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$. La présence de ces trois bandes dans les matériaux d'alliages montre leur inhomogénéité structurale.

L'allure des pics du silicium et du germanium évolue en fonction de la composition chimique des matériaux. Au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de germanium, le pic du silicium est décalé vers les plus faibles nombres d'onde (de 516 cm^{-1} pour Si à 468 cm^{-1} pour $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$), ce qui est caractéristique d'une amorphisation progressive du silicium présent dans le matériau. Un raisonnement analogue peut être appliqué au germanium au fur et à mesure de l'introduction de silicium dans la composition, puisque le maximum du pic va de 292 cm^{-1} pour Ge à 281 cm^{-1} pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$. Les pics les plus larges sont observés pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, ce qui suggère la plus grande quantité de matériau amorphe.

iv. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser l'état cristallin des matériaux. La Figure V - 4 présente les diffractogrammes obtenus pour les trois alliages SiGe étudiés et les références silicium et germanium.

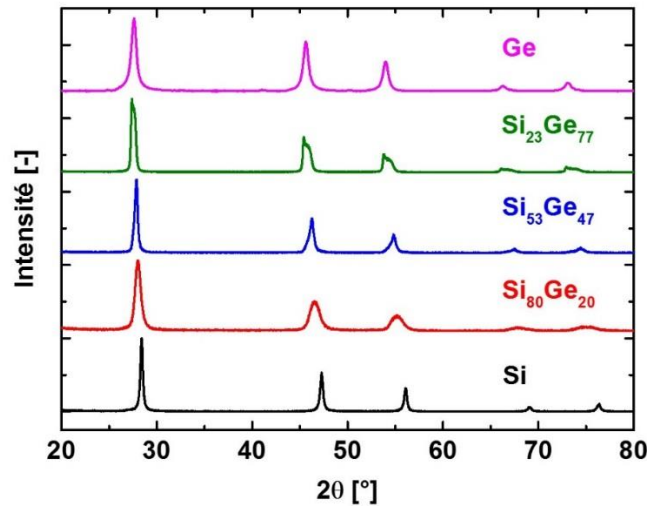


Figure V - 4 : Diffractogramme des Rayons X des alliages SiGe et des deux références Si et Ge

A l'instar du silicium, la structure cristalline du germanium est celle de la structure diamant. Ainsi, les pics caractéristiques de cette structure apparaissent à des angles proches mais légèrement décalé vers les petits angles en allant de Si vers Ge. Le décalage observé vers les petits angles de diffraction est dû à la dimension supérieure de la maille cristalline du germanium. Cette dimension passe de $a = b = c = 5,43 \text{ \AA}$ pour le silicium, à $a = b = c = 5,64 \text{ \AA}$ pour le germanium. Cet accroissement de la dimension de la maille est dû au rayon de l'atome de germanium qui est de 125 pm, comparativement au rayon du silicium, de 111 pm.

Les pics présentés par les alliages SiGe en Figure V - 4 ne sont pas symétriques, ce qui est caractéristique d'une inhomogénéité de composition et indique la coexistence de plusieurs phases cristallines au sein du matériau, comme suggéré par la cartographie EDX et le Raman. L'affinement précis des diffractogrammes dépasse le travail de thèse et nous avons choisi de n'affiner que le premier pic par une unique contribution gaussienne-lorentzienne présentée en Figure V - 5.a, avec la mesure expérimentale correspondante pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, en Figure V - 5.b.

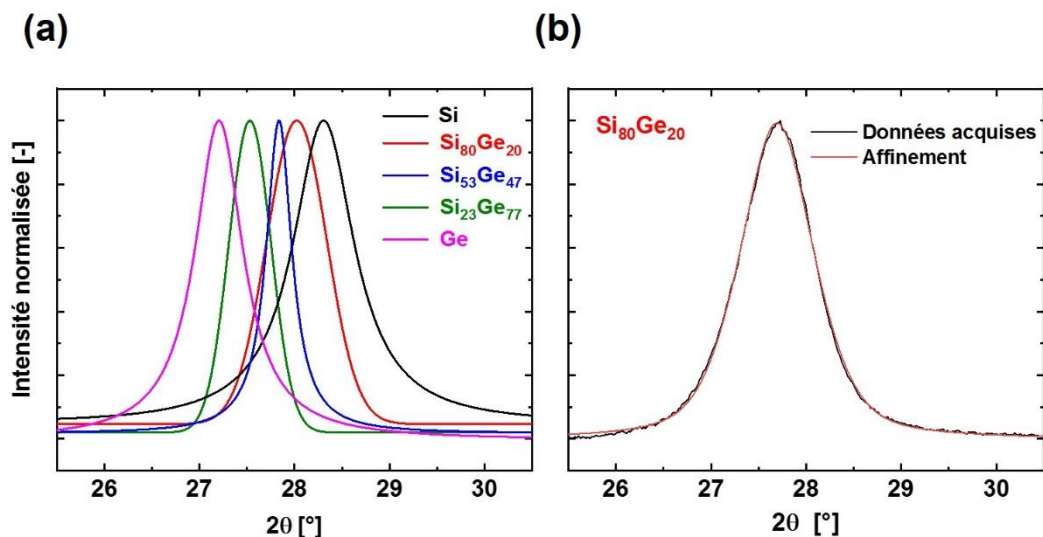


Figure V - 5 : Affinement des pics (111) des alliages SiGe et de leurs références Si et Ge (a) et correspondance entre les données expérimentales et l'affinement pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ (b).

Ces affinements ne permettent pas de rendre compte de l'inhomogénéité de composition décrite par l'EDX et le Raman. Un travail d'acquisition et d'analyse plus détaillé par DRX a été mené en collaboration avec le CEA-IRIG, à Grenoble.

Pour chacun des trois alliages SiGe, plusieurs phases ont été déterminées. Cette détermination a été effectuée par un affinement de Rietveld sur chacun des diffractogrammes. Ces analyses ont montré que le matériau $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$ est de composition très hétérogène puisque quatre phases cristallines différentes peuvent être caractérisées. Le taux « x » de germanium varie de $x = 100$ à $x = 70$ pour chacune de ces phases. En considérant les proportions relatives de ces phases, la quantité de Ge dans ce matériau déterminée par DRX est de $x = 80$, ce qui est proche des mesures déterminées en EDX.

Pour le matériau $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$, deux phases sont déterminées au sein du pic de diffraction, avec pour chacune d'elles une quantité de germanium de $x = 65$ et $x = 50$. La proportion relative entre ces deux phases, de l'ordre de 1 pour 4, donne une composition moyenne en germanium pour cet alliage de $x = 53$, ce qui est proche de la valeur déterminée en EDX mais tout de même significativement différent.

Pour l'alliage $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, l'affinement des pics de diffraction donne une composition moyenne de germanium de $x = 40$ ce qui est différent des résultats de l'EDX. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la diffraction n'est sensible qu'à la matière cristallisée tandis que les analyses par EDX ne différencient pas la matière cristallisée et la matière amorphe. Ces résultats sont cohérents avec les analyses Raman qui ont montré le décalage du pic de silicium vers les petits nombres d'onde pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ par rapport à Si, ainsi que la plus grande largeur des pics pour cet alliage, ce qui confirme la présence de silicium amorphe dans cet alliage.

C. Interprétation de la morphologie SiGe@Si

La morphologie SiGe@Si obtenue ici n'a, à notre connaissance, été observée qu'une seule fois, par Kim *et al.*¹⁰⁸. Les auteurs ont synthétisé des nanofils de composition chimique homogène contenant 86 % de germanium et 14 % de silicium. La synthèse est réalisée par voie chimique et précède une deuxième étape de recuit. Ce recuit est effectué sous atmosphère réductrice de H₂, qui permet d'obtenir une structure proche du cœur coquille, avec une coquille de silicium. Le recuit dure 1 h, à une température de 850°C. Dans notre travail, le réacteur est également dans une atmosphère réductrice de H₂, qui est le sous-produit de la décomposition du silane et du germane.

Il est possible de comparer les conditions de recuit utilisées par les auteurs avec nos conditions de synthèse par l'évaluation des températures de flamme au sein du réacteur de pyrolyse laser par le biais des analyses DRASC effectuées antérieurement à ce travail et présentée en Figure III - 1. Cette figure présente la température de flamme en fonction de la dilution dans l'hélium pour les mêmes conditions utilisées ici. Si l'on suppose que seul le silane apporte la chaleur dans la flamme par l'absorption photonique de la radiation laser puis la transfère au germane qui est alors dissocié, la température de la flamme peut être évaluée à partir de la courbe de la Figure III - 1 en considérant le rapport He/SiH₄ introduit dans le réacteur pour chacun de ces alliages. Le Tableau V - 4 présente les températures de flamme obtenues à partir du rapport He/SiH₄ pour les trois alliages.

Tableau V - 4 : Approximation de la température de la flamme de pyrolyse laser lors de la synthèse des différents alliages. Les températures sont extrapolées de la courbe d'après le rapport entre l'hélium et le silane utilisé lors de la synthèse des alliages.

Matériau	Rapport He/SiH ₄	Température par DRASC [°C]
Si ₈₀ Ge ₂₀	20,2	1207
Si ₅₃ Ge ₄₇	15,2	1455
Si ₂₃ Ge ₇₇	33,3	1136

Le diagramme de phase du système silicium-germanium est présenté en Figure V - 6²³³. Les données présentées sont expérimentales et obtenues par l'élévation de température de films d'alliages SiGe de dimension micrométrique. Sur le diagramme de la figure, la température de flamme de chacun des alliages est ajouté. Un fuseau est présent sur le diagramme, au sein duquel coexistent des phases liquides et solides.

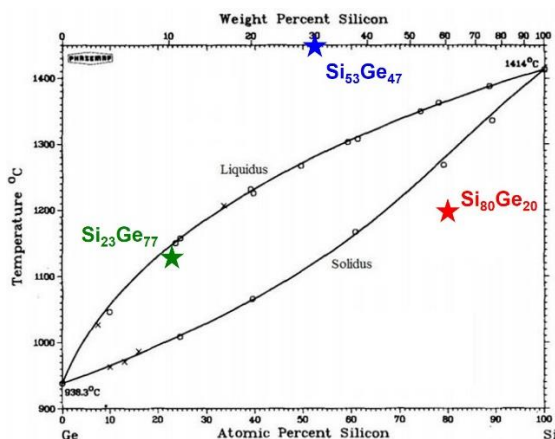


Figure V - 6 : Diagramme de phase de l'alliage SiGe de la température en fonction de la teneur atomique en silicium²³³. Les étoiles représentent les températures au sein des flammes pendant la synthèse pour chacun des alliages.

La température de fusion des alliages SiGe est d'autant plus basse que la quantité de germanium est importante. Dans le cas des matériaux $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$ et $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$, la température de la zone chaude de la réaction estimée par la technique DRASC est supérieure à la température de stabilité de l'alliage. Il est donc possible d'avoir la migration d'une espèce. Les conditions réductrices de l'atmosphère du réacteur favorisent la migration du silicium plutôt que du germanium puisque les liaisons Si-H sont plus stables que les liaisons Ge-H dans ces conditions^{234, 235}.

La ségrégation de Si et Ge reste observée pour l'alliage $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, alors que la température de la flamme permettant sa formation ne permet pas *a priori* la présence de phase liquide. Cependant, il a été montré que la température de fusion des éléments qui constituent des particules est diminuée lorsque les dimensions des édifices sont nanométriques^{236, 237}. La température de fusion de l'alliage pourrait donc être diminuée, ce qui pourrait engendrer la formation de nanoparticules de morphologie SiGe@Si.

Une limitation à cette interprétation de la structure SiGe@Si réside dans la cinétique de ces phénomènes de ségrégation de phase dans la mesure où le temps de présence des particules dans la zone chaude (10^{-3} s) est très court par rapport au temps du recuit de Kim *et al.*¹⁰⁸.

L'alliage $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ est également le seul qui présente une morphologie en chainettes et une taille relativement homogène. La taille plus importante des particules des alliages de type $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ ou $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$ est probablement due à la présence de plus en plus importante de germanium, dont la température de fusion est plus faible. La température de trempe des particules est donc plus faible, entraînant une zone de coalescence plus grande des particules, permettant l'obtention d'alliages de plus grande dimension.

D. Conclusion intermédiaire

La pyrolyse laser permet la synthèse en une étape de nanoparticules d'alliages SiGe et de germanium. Les nanoparticules d'alliage obtenues présentent toutes une morphologie cœur-coquille qui peut être expliquée par les températures élevées du procédé de synthèse et la

stabilité des liaisons Si-H sous atmosphère réductrice. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman permettent de caractériser et de quantifier l'inhomogénéité structurale des matériaux.

Les caractérisations électrochimiques des alliages SiGe et la comparaison de leurs performances avec les références Si et Ge sont abordées dans la partie suivante.

2. Etude électrochimique

Cette partie présente les résultats des caractérisations électrochimiques effectuées sur les alliages SiGe et leurs références SiGe. La voltamétrie cyclique et les profils de potentiel en fonction de la capacité sont présentés, avant que la tenue en cyclage des matériaux à courant constant puis à courant croissant ne soit abordée.

A. Voltamétrie cyclique – courbes de première charge

La voltamétrie cyclique (CV) a été effectuée sur les premiers cycles entre 1 V et 5 mV, sur des électrodes assemblées en pile-bouton avec une contre-électrode en lithium métal, à une vitesse de balayage de $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. La CV est d'abord présentée pour les références silicium et germanium, puis sur les alliages SiGe. Un dernier paragraphe présentera les courbes de première charge pour les alliages et les deux références.

i. Voltamétrie cyclique sur le germanium, comparaison avec le silicium

La voltamétrie cyclique des deux références de l'étude est présentée dans la Figure V - 7. Deux graphiques sont présentés pour chacun des éléments. La Figure V - 7.a présente la voltamétrie cyclique du silicium, une fois le signal stabilisé. Les Figure V - 7.b et c présentent la voltamétrie cyclique du germanium avec les premiers balayages en potentiel du matériau jusqu'à la stabilisation du signal présenté par la Figure V - 7.b tandis que la Figure V - 7.c présente les cycles pour lesquels la capacité est stabilisée.

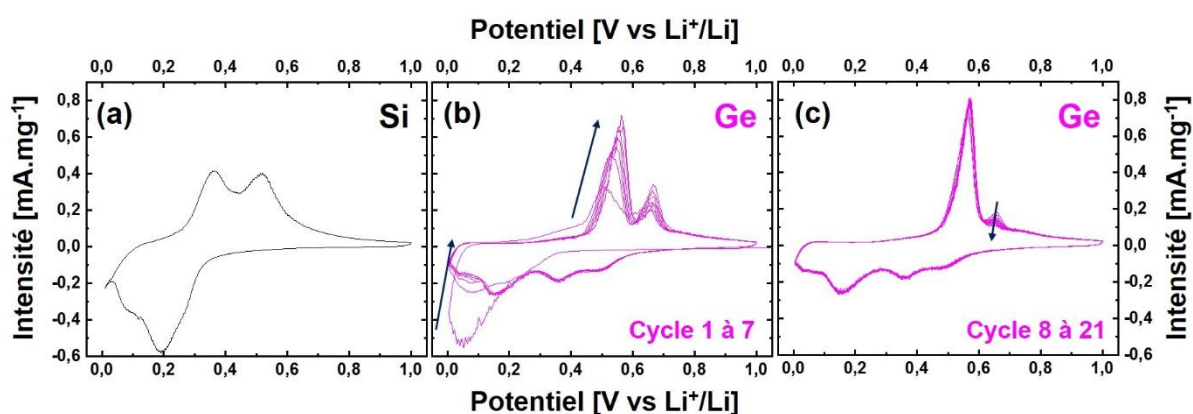


Figure V - 7 : Voltamétrie cyclique des matériaux de références silicium (a), et germanium (b) et (c). La figure (b) présente les cycles de stabilisation pour le germanium, c'est-à-dire les cycles pour lesquels l'intensité des pics augmente.

La voltamétrie du silicium a déjà été présenté dans le chapitre IV mais ne sera pas rediscutée ici. Dans le cas du silicium nous avons décrit la première lithiation comme présentant un pic intense à bas potentiel (autour de 50 mV) correspondant à la lithiation du silicium cristallin. Les deux pics de la délithiation correspondent à deux étapes dans l'extraction du lithium, menant à la formation de l'espèce $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}$ et à la délithiation progressive de cette espèce intermédiaire. L'intensité de ces pics augmente au fur et à mesure car une quantité de plus en plus importante de matière est rendue disponible. Il est possible de remarquer un comportement différent entre le silicium et le germanium.

Lors de la première lithiation (courants négatifs), le germanium se caractérise par un pic intense, dont le maximum en intensité est au potentiel de 50 mV. Il représente l'amorphisation progressive du germanium, qui est synthétisé par pyrolyse laser, à l'état cristallin. Cette amorphisation s'effectue en plusieurs étapes. Le potentiel à partir duquel le courant augmente est de 0,35 V environ. Lors de la première délithiation, le germanium présente deux pics qui caractérisent l'extraction du lithium de la matière active. Au cours des cycles suivants, trois phénomènes se distinguent sur le pic du germanium qui sont caractérisés par trois différents pics, à 0,5 V, 0,35 V et 0,15 V.

Les observations de nos matériaux peuvent être comparées aux résultats obtenus par Yoon *et al.* qui décrivent la lithiation du germanium en plusieurs étapes. Dans leur travail, le germanium se trouve sous forme de particules de 1 μm environ, fabriquées par broyage mécanique⁴⁵. Lors de la première lithiation, les auteurs décrivent la formation de deux alliages intermédiaires Li_9Ge_4 (autour de 0,22 V) et la formation de Li_7Ge_2 (autour de 0,17 V), par l'analyse des pics dérivés des courbes de première charge⁴⁵. Ces pics ne sont pas observés sur nos signaux, ce qui peut s'expliquer par le fait que les pics soient larges, ne rendant pas possible la distinction de ces phénomènes sur nos courbes. Le programme électrochimique est également différent, ce qui peut induire un changement dans le positionnement des pics. Yoon *et al.* attribuent les pics observés lors de la première délithiation aux réactions inverses de celles précédemment décrites lors de la lithiation.

Par analogie avec les études sur le silicium, les deux premiers pics pourraient correspondre à la formation de l'alliage lithié $\alpha\text{-Li}_{3,75}\text{Ge}$ tandis que le dernier pic peut correspondre à la formation de la phase cristallisée $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ ^{45, 109}. Deux pics sont présents en oxydation qui peuvent correspondre à la formation progressive de $\alpha\text{-Ge}$. On remarque la disparition progressive du pic à 0,63 V pour mener à la formation d'un seul pic. Nous ne pouvons pas expliquer cette observation.

ii. Voltamétrie cyclique sur les alliages SiGe

Le premier et le deuxième cycle de voltamétrie cyclique sont présentés pour chacun des alliages SiGe synthétisé. La Figure V - 8 présente, de gauche à droite, les voltamétries cycliques de $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$, $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ et $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$. Les courbes de premier cycle sont présentées en traits pleins tandis que les courbes de deuxième cycle sont présentées en tirets.

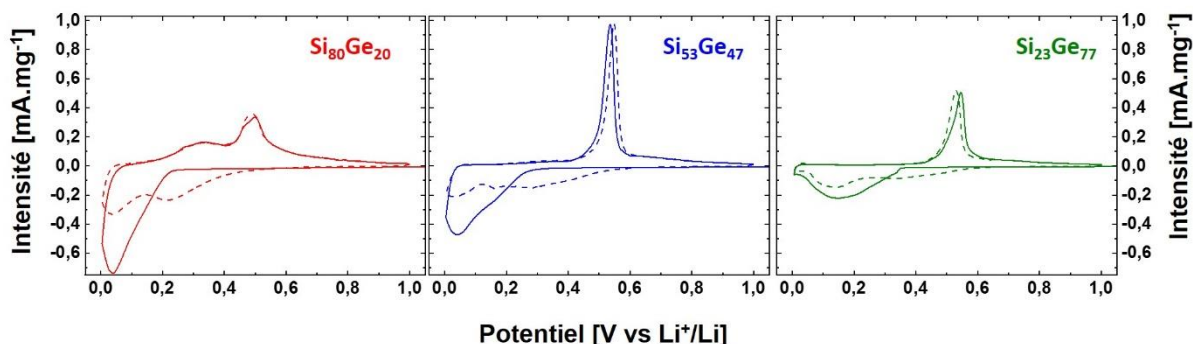


Figure V - 8 : Voltamétrie cyclique sur les deux premiers cycles pour les matériaux $Si_{80}Ge_{20}$, $Si_{53}Ge_{47}$, $Si_{23}Ge_{77}$, de gauche à droite. Les courbes des premiers cycles sont représentées en traits pleins, tandis que les courbes des deuxièmes cycles sont représentées en tirets.

Dans les trois cas, la première lithiation (les courants négatifs) présente un pic correspondant à l'amorphisation du matériau cristallin. L'intensité est d'autant plus faible que le matériau contient du germanium ce qui suggère que l'énergie nécessaire à l'amorphisation du matériau est d'autant plus faible que le matériau est riche en germanium. Nous avons noté dans le chapitre I que la lithiation du silicium entraînait des contraintes mécaniques plus importantes dans le cas du silicium que dans le cas du germanium en raison de la moins bonne conductivité ionique du silicium. Ce pic est également décalé vers les potentiels plus faibles lorsque la quantité de silicium augmente. Les différentes phases d'alliages pourraient être lithiées à des potentiels différents, entraînant le décalage de ce pic.

La première délithiation de l'alliage $Si_{80}Ge_{20}$ fait apparaître deux pics tandis qu'un seul pic est présent dans le cas des deux matériaux $Si_{53}Ge_{47}$ et $Si_{23}Ge_{77}$. De plus, le pic de $Si_{53}Ge_{47}$ est plus intense que celui de $Si_{23}Ge_{77}$. Ces pics sont caractéristiques de la délithiation d'une espèce cristalline, formée à la fin du premier cycle¹⁰⁹.

Dans le cas de la deuxième lithiation, on remarque une morphologie différente du pic de lithiation. Ce pic est beaucoup plus large et moins intense, ce qui suggère la lithiation plus facile de la phase amorphe.

Ces résultats montrent la synergie entre le silicium et le germanium puisque les résultats présentés pour les alliages sont différents de ceux présentés pour le silicium et le germanium.

iii. Courbes de première (dé)lithiation des matériaux étudiés

Les courbes potentiel – taux de lithium pour le premier cycle et la seconde lithiation sont présentées pour tous les alliages et les références Si et Ge en Figure V - 9. La composition maximale en lithium est de 3,75 Li aussi bien pour le silicium que pour le germanium⁴⁵. Il a été considéré que la composition maximale des alliages en lithium est également de 3,75, pour une unité $Si_{100-x}Ge_x$. Le premier cycle est réalisé à une vitesse de cyclage de C/20, tandis que la deuxième lithiation est réalisée à une vitesse de C/5.

Le Tableau V - 5 présente les capacités théoriques attendues, en fonction des résultats de la quantification élémentaire réalisée en STEM-EDX. Ces capacités spécifiques calculées

des alliages sont d'autant plus faibles que la quantité de germanium est élevée, en raison de la capacité spécifique près de trois fois plus faible de cet élément (1364 mAh.g^{-1} contre 3579 mAh.g^{-1} pour le silicium). Ce sont les pourcentages massiques qui sont utilisés dans ce calcul.

Tableau V - 5 : Capacités spécifiques calculées des alliages étudiés et de leurs références.

Matériau	Capacité spécifique théorique [mAh.g^{-1}]
Si	3579
$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$	2802
$\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$	2225
$\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$	1819
Ge	1364

Les capacités (en mAh.g^{-1}) obtenues expérimentalement sont multipliées par 3,75 et divisées par la capacité spécifique maximale.

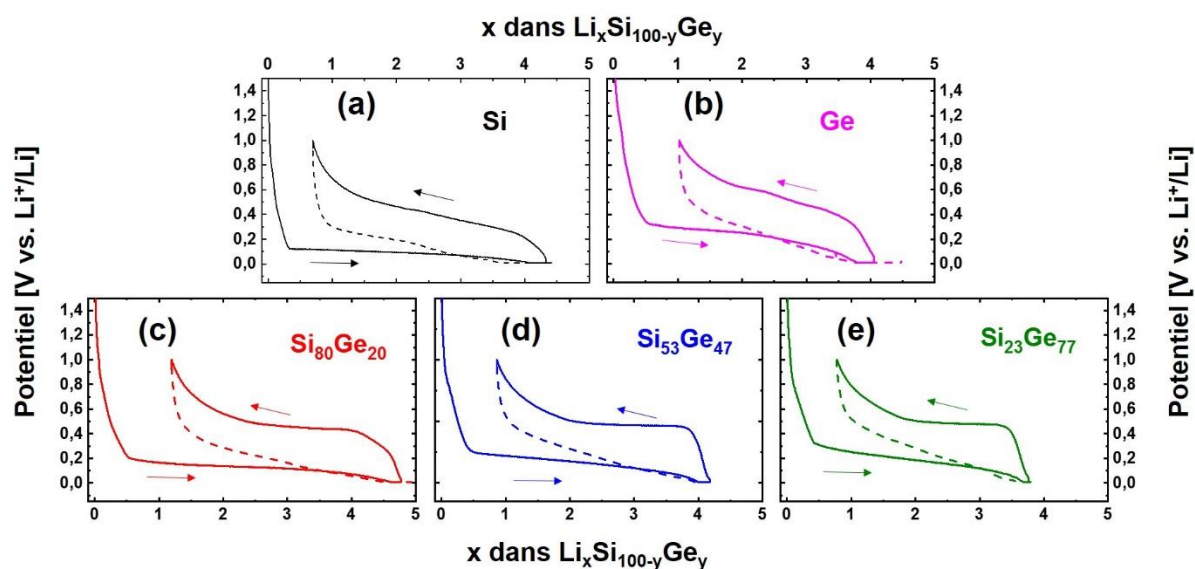


Figure V - 9 : Courbes présentant le potentiel en fonction du taux de lithium pour les matériaux SiGe et les références Si et Ge. Le premier cycle est montré en traits pleins tandis que la seconde lithiation est présentée en traits pointillés. La capacité maximale de l'alliage correspond à une composition à 3,75 Li. Les flèches vers la droite indiquent la lithiation tandis que les flèches vers la gauche indiquent la délithiation.

Les courbes de première lithiation (en trait plein) présentent toutes une chute de potentiel, correspondant à la formation de la SEI, avant d'atteindre un plateau, qui est la signature du mécanisme biphasique qui se produit pour les trois alliages et pour les deux références Si et Ge. Le potentiel du début de lithiation, à partir duquel le mécanisme biphasique semble apparaître n'est pas égal selon l'alliage considéré. La Figure V - 10 présente les potentiels de lithiation en fonction de la teneur en germanium de l'alliage.

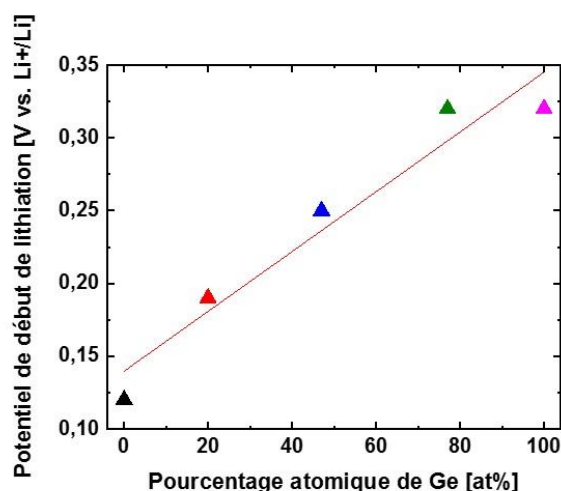


Figure V - 10 : Potentiel du début de formation de l'alliage en fonction de la teneur en germanium.

On remarque que le potentiel de début du plateau de lithiation biphasique est plutôt linéaire, ce qui montre que la lithiation n'est pas réalisée comme une superposition des lithiations du germanium, puis du silicium¹⁰⁹ et démontre encore la complémentarité entre le silicium et le germanium dans les propriétés électrochimiques.

La courbe de délithiation montre un comportement différent entre les alliages et les références de silicium et de germanium. Tandis que les alliages présentent un plateau centré autour de 0,45 V, les deux courbes de Si et Ge présentent deux pseudo-plateaux qui sont caractéristiques des réactions de type solution solide. La présence des plateaux en délithiation pour les alliages suggère la présence d'une phase cristalline en fin de lithiation. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus par la voltamétrie cyclique.

L'exploitation des courbes de lithiation du premier cycle permet d'obtenir des informations sur les réactions parasites, comme la formation de la SEI et la réduction de la couche d'oxyde. Toutes les courbes présentées montrent une capacité allant au-delà de 3,75 ce qui montre qu'une partie du lithium de la contre-électrode est piégé dans la formation de SEI et dans la réduction de l'oxyde de surface.

B. Performance en cyclage des alliages SiGe@Si

i. Cyclage galvanostatique à C/5

Les performances électrochimiques des trois compositions d'alliages ont été comparées à celles du silicium (Si₇₁) et à celles du germanium. Les expériences de cyclage galvanostatique ont été menées suivant le même protocole que précédemment afin de comparer les propriétés des alliages avec le silicium. Ainsi, le premier cycle est un cycle d'amorphisation à C/20 tandis qu'un courant de C/5 est imposé pour les cycles suivants.

La Figure V - 11 montre les résultats obtenus par le cyclage galvanostatique des alliages SiGe, de Si et de Ge. La capacité de délithiation en fonction du premier cycle est montrée par

la Figure V - 11.a tandis que les efficacités coulombiques respectives sont données par la Figure V - 11.b.

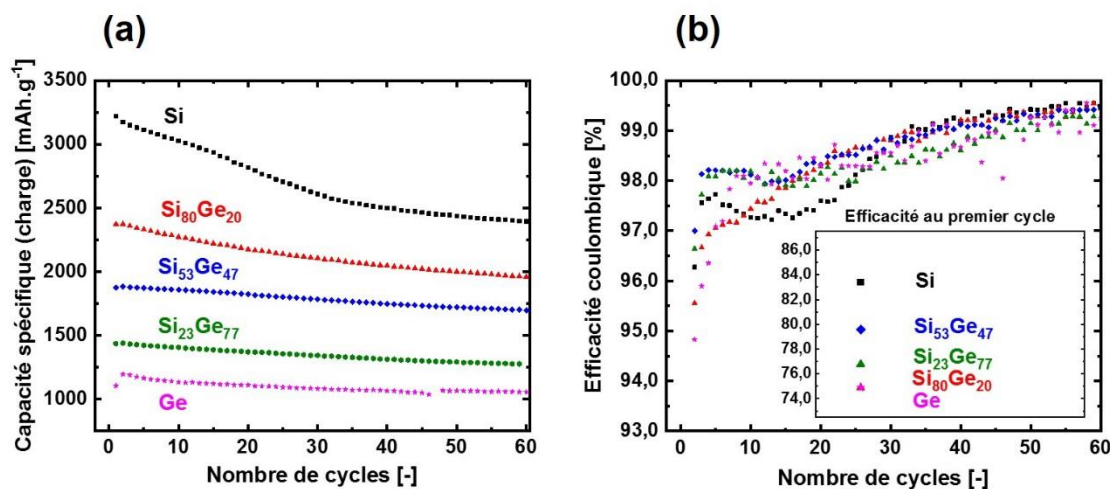


Figure V - 11 : Capacité de la charge en fonction du nombre de cycles (a) ; efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles (b)

Les soixante premiers cycles présentés par la Figure V - 11.a montrent, comme attendu, que les matériaux possédant le plus de germanium ont des capacités spécifiques plus faibles. Néanmoins le profil de la courbe évolue en fonction du nombre de cycles

Comme attendu, le silicium présente une bonne capacité initiale (3217 mAh.g⁻¹) mais une mauvaise stabilité puisque la rétention de capacité est de 74,4 % au bout de 60 cycles (2393 mAh.g⁻¹), tandis que le germanium a une capacité initiale près de trois fois inférieure (1103 mAh.g⁻¹) mais présente une très bonne rétention de capacité à 95,5 %.

Dans le cas des alliages, la rétention de capacité n'est pas d'autant meilleure lorsque la quantité de germanium est augmentée. En effet, la rétention de capacité est de 83,5 % pour Si₈₀Ge₂₀ (de 2373 mAh.g⁻¹ au premier cycle à 1958 mAh.g⁻¹ au 60^{ème} cycle), de 90,3 % pour Si₅₃Ge₄₇ (de 1877 mAh.g⁻¹ à 1695 mAh.g⁻¹), tandis qu'elle est plus faible pour Si₂₃Ge₇₇, à 88,9 % (de 1434 mAh.g⁻¹ à 1275 mAh.g⁻¹).

L'étude des profils en efficacité coulombique montre également deux comportements en fonction de la taille. Ces comportements sont similaires à ceux présentés dans le chapitre IV avec une efficacité coulombique qui augmente progressivement pour Si₈₀Ge₂₀, l'alliage de plus petite taille, et qui diminue dans les tous premiers cycles pour ensuite remonter dans les cycles suivants. Ces deux comportements en cyclage sont présentés séparément par la Figure V - 12. Une référence de silicium (Si₃₀) est ajoutée avec Si₈₀Ge₂₀ et présenté par la Figure V - 12.a. La Figure V - 12.b présente les matériaux de diamètres plus importants.

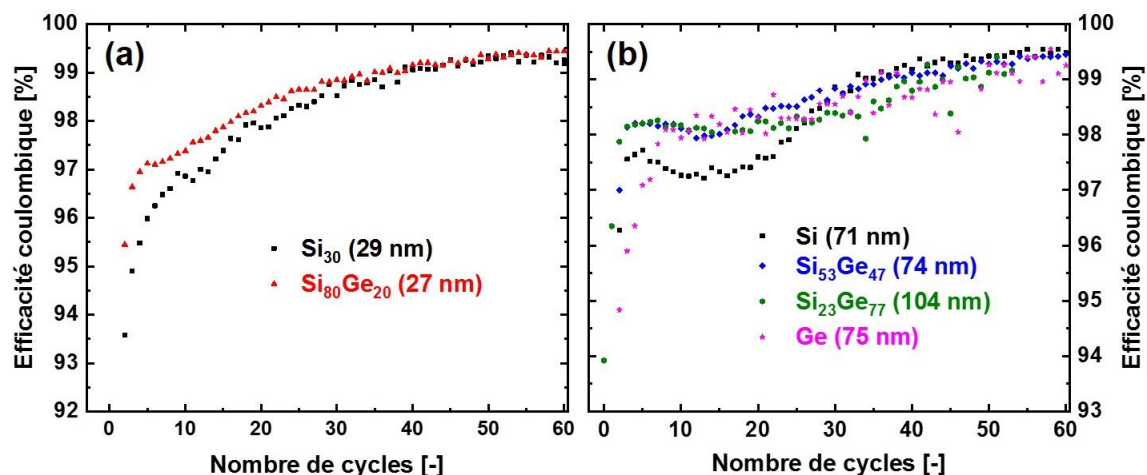


Figure V - 12 : Comparaisons des efficacités coulombiques pour des matériaux de tailles comparables. La figure (a) présente l'alliage $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ par rapport à un matériau de même taille et la figure (b) présente les alliages comparés à leurs références.

La Figure V - 12.a montre que l'efficacité coulombique est meilleure pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ que pour Si_{30} alors que les diamètres issus des tailles BET sont identiques. Sur les 30 premiers cycles, l'efficacité coulombique moyenne pour Si_{30} et pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ est de 95,96 % et de 97,08 % respectivement. L'effet du germanium améliorant l'efficacité coulombique est montré sur ces tailles de particules.

La Figure V - 12.b présente les efficacités coulombiques pour les matériaux de plus grandes tailles. Il est intéressant de comparer les profils de l'évolution des efficacités coulombiques pour le silicium et le germanium nanométrique dont la taille n'est séparée que de 4 nm. On remarque que les deux profils sont très différents. Le profil du silicium de diamètres supérieur à 50 nm a déjà été décrit dans le chapitre IV, avec une augmentation de l'efficacité coulombique qui atteint 97,73 % au cycle 5 avant de diminuer pour atteindre un creux à 97,22 % au cycle 13. Pour le germanium, l'augmentation de l'efficacité coulombique est progressive. La pente est forte jusqu'au 8^{ème} cycle où la valeur de EC atteinte est de 98,08 % puis les valeurs augmentent globalement, même si les variations entre chaque cycle sont importantes. Les valeurs moyennes de l'EC sur les 30 premiers cycles sont de 97,16 % pour le silicium et de 97,14 % pour le germanium. Ces variations importantes pourraient être expliquées par une SEI instable, l'EC serait par exemple faible après une rupture de la SEI au cycle précédent entraînant une augmentation du nombre de réactions parasites.

L'instabilité de la SEI pourrait être expliquée par une composition chimique différente entre la SEI du Ge et celle du Si. Le chapitre IV a montré que la stabilité de la SEI dépendait de la surface sur laquelle elle se formait. La différence de surface peut être expliquée par la présence d'une couche d'oxyde en quantité plus faible sur les particules de germanium²³⁸. Sur le silicium, une étude de Delpuech *et al.* montre que la réduction complète de la couche d'oxyde avant la synthèse permet la diminution de la capacité irréversible initiale par la suppression des réactions parasites de réduction de la couche d'oxyde. Les auteurs montrent également qu'au fur et à mesure des cycles, les performances électrochimiques sont inférieures pour les

particules sans couche d'oxyde par rapport à des particules dont la couche d'oxyde de surface a été conservée¹²⁸. La moindre quantité d'oxyde sur les particules de Ge pourrait entraîner une composition différente de la couche de SEI qui, plus instable, engendre une diminution des performances électrochimiques aux cycles suivants.

Les profils de l'efficacité coulombique des alliages SiGe sont différents de ceux des références Si et Ge. Les EC affichées sont meilleures. L'EC du matériau $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ augmente dans les premiers cycles pour atteindre 98,21 % au 4^{ème} cycle, valeur stabilisée jusqu'au 9^{ème} cycle. L'EC diminue ensuite pour atteindre 97,94 % au cycle 12 et remonter ensuite. L'EC moyenne sur les 60 premiers cycles est de 98,41 %. Pour $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$, la montée est progressive et l'EC atteint 98,26 % au cycle 7. Cette valeur diminue progressivement pour atteindre 98,06 % au 17^{ème} cycle. L'EC remonte ensuite progressivement mais l'évolution de l'EC est assez erratique à partir du 30^{ème} cycle. L'EC moyenne pour cette composition d'alliage est de 98,34 %.

L'alliage $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ possède donc une efficacité moyenne importante, plus élevée que celles du silicium et du germanium sur les 60 premiers cycles ce qui montre la synergie entre la stabilité apportée par le germanium et la capacité apportée par le silicium.

ii. Cyclage galvanostatique à vitesse de cyclage croissante

Afin d'évaluer la résistance des alliages à des vitesses de cyclage plus élevées, les matériaux ont subi le cyclage galvanostatique à des valeurs de courant croissantes. La Figure V - 13 présente les résultats de ces essais. Les résultats obtenus ont été normalisés afin d'être plus facilement comparés. Ils ont été divisés par la valeur maximale obtenue de la capacité spécifique.

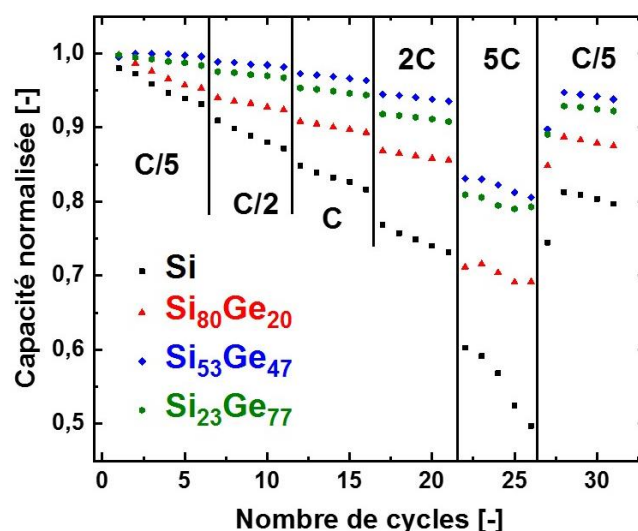


Figure V - 13 : Cyclage galvanostatique à courants de délithiation (charge) croissants pour les alliages SiGe, comparés à la référence Si.

Le comportement entre les matériaux est différent, dès les premiers cycles à C/5, puisque la référence Si possède une moins bonne rétention de capacité. Ceci est dû à la faible

efficacité coulombique aux premiers cycles, comme déjà montré dans le paragraphe précédent. Cette tendance est accentuée lorsque le courant augmente à $C/2$, puis à C et à $2C$. A un courant de $5C$, les différences entre les matériaux sont importantes. La rétention de capacité du silicium à $5C$ est de 60 % et diminue à 50 % après 5 cycles à cette vitesse ce qui confirme la faible tolérance aux courants forts déjà déterminée au chapitre IV pour les particules de taille importante. La perte de capacité est de 2 % sur les 5 cycles à $C/5$ pour $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ puisque la rétention de capacité diminue de 71 % à 69 %. Les rétentions de capacité pour les matériaux qui contiennent plus de germanium sont plus importantes. $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$ voit sa rétention de capacité diminuer de 81 % à 79 % tandis que le matériau $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ présente les meilleures performances puisque la rétention de capacité de 83 % diminue à 81 %.

On remarque que la stabilité et la rétention de capacité sont plus élevées pour les particules qui contiennent le plus de germanium et elles atteignent leur maximum pour $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$. Ces résultats sont attendus puisque la tolérance aux vitesses de cyclage élevées dépend de la conductivité ionique. La conductivité influe sur la vitesse de diffusion qui augmente à mesure que le taux de germanium est augmenté.

L'augmentation de la taille des particules n'est donc pas le facteur prépondérant dans la perte de capacité à vitesse de cyclage plus élevée puisque la diminution de la taille des particules n'augmente pas la stabilité du matériau. On remarque cependant que le matériau $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$ possède une meilleure rétention de capacité à vitesse de cyclage élevée que le matériau $\text{Si}_{23}\text{Ge}_{77}$, alors que la conductivité du dernier est plus grande que celle du premier. Il semblerait que pour des teneurs importantes en germanium, la taille des particules joue sur la modification des performances de cyclage ce qui suggère encore l'existence d'une composition optimale d'alliage.

Plusieurs articles présentent des expériences de cyclages galvanostatiques sur des nanostructures SiGe à des vitesses de cyclage bien supérieures aux nôtres^{13, 239}. Dans notre cas, les vitesses de cyclage ne sont pas supérieures à $5C$ puisqu'au-delà, les phénomènes de polarisation ou les perturbations dus à la présence de la contre électrode en lithium métallique deviennent prépondérants et empêchent une bonne stabilité du système électrochimique.

iii. Conclusion intermédiaire

Le meilleur compromis entre la capacité et la stabilité semble être donc obtenu pour $\text{Si}_{53}\text{Ge}_{47}$. Ces résultats confirment ceux observés dans la littérature pour des nanostructures de compositions proches de $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ pour lesquels le compromis était déjà observé^{14, 15, 107}. Les résultats obtenus ici sont meilleurs que les résultats présentés dans la littérature, comme le montre la Figure V - 14.

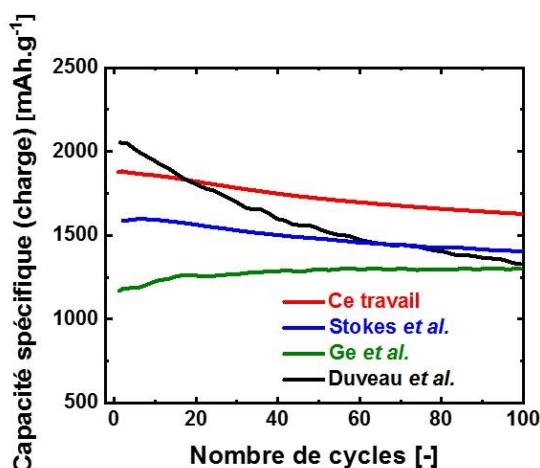


Figure V - 14 : Comparaison des résultats présentés dans notre travail avec d'autres résultats publiés dans la littérature sur des alliages SiGe de compositions proches de $Si_{50}Ge_{50}$. Les résultats sont issus de Duveau *et al.*¹⁵, Ge *et al.*¹⁴ et Stokes *et al.*¹⁰⁷.

Le fait que des nanoparticules soient utilisées dans notre travail permet d'améliorer les résultats par rapport aux résultats présentés par Duveau *et al.* obtenus sur des microparticules. Les microparticules sont en général moins stables que les nanoparticules⁹. Stokes *et al.* travaillent sur des nanofils synthétisés par voie chimique. La capacité que nous obtenons est meilleure que dans les travaux de Ge *et al.* qui synthétisent également leurs alliages par pyrolyse laser. La différence entre notre matériau et le leur est la présence de la coquille de silicium. C'est cette coquille qui améliore probablement la rétention de capacité. La meilleure capacité du matériau d'alliage peut être attribuée à leur taille nanométrique et à leur microstructure. La lithiation du cœur de germanium étant isotrope⁶¹, il est possible qu'il apporte une stabilité mécanique aux nanoparticules par la réduction des contraintes pouvant mener aux fractures.

3. Conclusions du chapitre

Ce chapitre a présenté la pertinence de la pyrolyse laser pour la synthèse d'alliages silicium-germanium. Ces alliages sont synthétisés uniquement à partir de silane et de germane et aboutissent à des nanoparticules de morphologie cœur-coquille en une seule étape. La diffraction des rayons X et le Raman mettent en évidence la coexistence de plusieurs phases au sein des alliages. La voltamétrie cyclique des alliages fait apparaître des phénomènes qui ne sont pas une superposition de ceux décrits pour le silicium ou le germanium.

Ce comportement différent de celui du silicium ou du germanium est vraisemblablement la cause de la synergie entre la bonne capacité du silicium et la bonne stabilité du germanium. Cette synergie permet au matériau $Si_{53}Ge_{47}$ de présenter le meilleur compromis en termes de rétention de capacité. Sa taille nanométrique en fait un matériau capable de tolérer des courants importants. La présence de la coquille de silicium permet d'obtenir des capacités spécifiques plus élevées que celles de la littérature.

Cette étude ouvre la voie à l'optimisation des procédés de la pyrolyse laser pour synthétiser des nanoparticules de composition proche de $Si_{50}Ge_{50}$ avec des tailles différentes. La mise en place d'un second étage pourrait également être envisagée pour la synthèse de

nanoparticules SiGe enrobées de carbone. Au niveau de l'électrochimie, la formulation pourrait également être adaptée aux tailles et surfaces différentes ; ces dernières peuvent engendrer des compositions de SEI différentes.

Conclusion générale

Lors de ces travaux de thèse, nous avons utilisé la pyrolyse laser à simple et double étage pour la synthèse des matériaux. Bien que la température de la flamme de pyrolyse laser ait déjà été identifiée comme un facteur influençant la morphologie des matériaux, nous avons pu comprendre le rôle des gaz silane, hélium, de leur concentration et de leur rapport de dilution sur la température de flamme grâce à des mesures par caméra thermique. La modification des différents paramètres de la réaction a permis la synthèse d'une gamme importante de nanoparticules de silicium avec des échantillons dont la taille varie de 29 nm à 107 nm.

L'amélioration du système d'injection d'éthylène précédemment utilisé pour la pyrolyse-laser à double étage a été réalisée. Grâce à l'injection radiale de l'éthylène, les particules obtenues sont uniquement de la forme Si@C, sans particule de carbone. Le réacteur est beaucoup plus stable et peut fonctionner pendant des durées de synthèse plus longues qu'auparavant ce qui améliore les capacités de production. La robustesse du procédé a permis la synthèse d'une gamme de nanoparticules de silicium de 30 nm contenant plusieurs quantités de carbone, jusqu'à 19 % en masse. Le changement de certains paramètres de la réaction a permis la synthèse de nanoparticules avec une taille de cœur plus importante, sans déstabiliser le réacteur. Les tailles des cœurs de silicium des nanoparticules étaient de 40 nm ou 80 nm. Une dernière étude a permis la synthèse en une étape de nanoparticules de type Si₃₀@C pour lesquelles une partie des atomes de carbone ont été substitués par de l'azote.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises à profit pour l'étude de ces différents matériaux. L'imagerie par MET ou MET-HR a été utilisée pour l'étude de la morphologie des nanoparticules. Une morphologie en chainettes caractéristique est obtenue et la mesure du diamètre des nanoparticules sur les images fait apparaître des tailles de particules relativement monodisperses. Le MET à haute résolution met en évidence la polycristallinité des échantillons et la présence d'une couche en surface pour les matériaux recouverts de carbone, attribuée au carbone par des analyses STEM-EELS.

La taille des cristallites est d'ailleurs déterminée pour tous les échantillons par l'utilisation de la diffraction des rayons X. Grâce à la DRX, l'absence d'une grande quantité de SiC a pu être montrée pour les matériaux Si₃₀@C. La spectroscopie Raman a permis de confirmer la structure polycristalline des échantillons et a également été utilisée pour l'étude des revêtements carbonés pour les échantillons de type Si@C. Pour les premiers, le calcul des coefficients R₂ a permis de montrer que la structure cristalline des carbonés était similaire et de structure faiblement organisée. Les épaisseurs de coquille de carbone étant proches, leur étude par analyses BET a permis d'élaborer l'hypothèse que la différence majeure entre les coquilles de carbone des échantillons Si₃₀@C est liée à des porosités différentes.

L'étude Raman sur Si₈₀@C a mis en évidence le lien entre une faible quantité de carbone et une structuration plus graphitique. D'ailleurs, l'étude du revêtement de carbone pour ces échantillons s'est révélée intéressante puisque nous avons pu montrer que la présence d'une grande quantité d'éthylène permet la moindre formation de SiC grâce à une modification des équilibres chimiques dans le réacteur.

Le rôle de la couche de carbone sur la protection de la surface de silicium a pu être mis en évidence par l’XPS. Cette technique de caractérisation a également été utilisée pour l’étude du recouvrement de carbone dans lequel des atomes d’azote ont été introduits.

Les caractérisations électrochimiques ont ensuite été menées sur les nanoparticules de Si de différentes tailles et sur les matériaux $\text{Si}_{30}@\text{C}$, préalablement mis sous forme d’électrode et montés dans des cellules de tests de type pile-bouton. La voltamétrie cyclique et le cyclage galvanostatique sont les différents types de tests réalisés. La voltamétrie cyclique montre des différences entre les matériaux de différentes tailles puisque la cristallisation de $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ semble avoir lieu pour Si_{87} . Pour les $\text{Si}_{30}@\text{C}$, les différences en CV sont que l’exposition de la matière active est d’autant plus tardive que le matériau contient de carbone en surface. Le cyclage galvanostatique montre que les matériaux se comportent différemment selon leur taille. Le matériau qui possède le meilleur compromis entre la rétention de capacité, l’efficacité coulombique et la tolérance aux courants de cyclage importants est le matériau Si_{53} (53 nm). Cette étude a également permis de mettre en évidence la proportionnalité entre la capacité irréversible initiale et la surface spécifique du matériau, ce qui n’avait, à notre connaissance, jamais été démontré pour des anodes de silicium. Les études de cyclage galvanostatique montrent l’effet bénéfique de la coquille de carbone sur la meilleure disponibilité de la matière active, qui permet d’atteindre des capacités initiales proches des valeurs théoriques. La rétention de capacité sur 50 cycles est d’autant meilleure que la quantité de carbone est augmentée. Pour Si_{30} , elle est de 71 % tandis qu’elle est de 80,9 % pour $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m\%}$.

Une étude plus fondamentale a ensuite été menée pour caractériser la formation et l’évolution de la SEI lors du premier cycle pour les matériaux Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m\%}$. Cette étude a été réalisée en corrélant les résultats obtenus par SIE et par XPS. Les résultats de SIE ont montré des différences importantes entre les deux matériaux dans l’évolution de la résistance de la SEI qui correspondent à des changements dans sa composition chimique. Pour le matériau Si_{30} , l’évolution de R_{SEI} est beaucoup plus importante que pour $\text{Si}_{30}@\text{C} - 19 \text{ m\%}$. Pour ce dernier matériau, R_{SEI} reste faible, ce qui indique une meilleure stabilité de la SEI. Les études par XPS montrent une composition chimique plus organique pour la SEI du matériau recouvert de carbone. Des différences dans la conductivité de la couche et dans sa résistance mécanique seraient à attendre expliquant probablement les meilleures rétentions de capacité obtenues pour les matériaux recouverts de carbone.

Une dernière étude a concerné la synthèse d’alliages silicium-germanium par pyrolyse laser. La souplesse de la pyrolyse laser a permis de synthétiser plusieurs matériaux SiGe en variant les quantités de silane et de germane. Le rapport des proportions entre le silicium et le germanium dans la poudre est très proche du rapport molaire entre le silane et le germane dans le mélange de gaz. L’imagerie STEM couplée à la cartographie EDX a permis de montrer l’existence d’une inhomogénéité au niveau local qui se traduit par une morphologie de type cœur-coquille avec un cœur constitué d’un alliage SiGe et une coquille plus riche en silicium. L’utilisation du Raman et de la DRX permet de confirmer les inhomogénéités structurales observées en STEM-EDX. Des caractérisations électrochimiques ont été menées et ont montré

que les alliages avaient un comportement différent de celui du silicium et du germanium, qui les constitue pourtant. La CV a en effet montré des pics n'apparaissant pas pour Si ou Ge étaient présents pour SiGe. Les expériences de cyclages galvanostatiques sur les différents alliages montrent que le meilleur compromis en termes de rétention de capacité, d'efficacité coulombique et de tolérance aux courants élevés est obtenu avec le matériau Si₅₃Ge₄₇. La comparaison des performances de ce matériau avec des alliages SiGe de compositions proches obtenus dans la littérature montre une amélioration des performances électrochimiques. Ces meilleures performances sont probablement dues à la taille nanométrique des particules et à la présence du silicium en surface des nanoparticules.

Ce travail a permis de répondre à de nombreuses questions posées en début de thèse et a permis d'ouvrir de nouvelles pistes dans l'étude des matériaux Si@C et SiGe. L'augmentation du nombre d'entrées pour l'éthylène entre les deux étages du réacteur pourrait permettre l'augmentation du débit total d'éthylène et de la quantité de carbone autour des particules. Une quantité plus importante de carbone pourrait permettre d'envisager des traitements thermiques pour structurer davantage le carbone de la coquille. Une graphitisation de la couche de carbone augmenterait en effet la conductivité globale des échantillons. La formation de composites de type Si@C/graphite permettant la diminution de la surface spécifique pourrait être étudiée améliorerait probablement les performances électrochimiques par la diminution de capacité irréversible initiale. Du point de vue des caractérisations, des études par XPS avec abrasion par Ar⁺ pourraient permettre de caractériser le positionnement des différentes contributions organiques ou inorganiques dans la SEI. Les études couplant la SIE et l'XPS pourraient également être menées avec d'autres compositions de carbone pour évaluer l'effet de la quantité de carbone en plus de l'effet de sa présence.

Pour les alliages SiGe, l'utilisation d'un dispositif de pyrolyse laser double étage pourrait permettre d'étudier l'effet de la couche de carbone sur de tels alliages. Des analyses *post mortem* pourraient également être menées afin d'étudier le devenir de la coquille de silicium au fur et à mesure des cycles de lithiation et de délithiation. Il serait intéressant, d'un point de vue fondamental, d'étudier les différences dans la formation et l'évolution d'une SEI entre une surface de silicium sur un alliage SiGe et la surface d'une nanoparticule de silicium.

Annexes I : Caractérisations et méthodes usuelles

Les techniques de caractérisations physico-chimiques des matériaux employées dans ce travail sont décrites dans ces annexes. Les procédures de fabrication des électrodes et des piles boutons à partir des nanomatériaux synthétisés par pyrolyse laser sont présentées, ainsi que les techniques de caractérisation électrochimiques appliquées sur ces piles. La préparation des échantillons analysés par XPS est présentée dans une dernière partie.

1. Techniques de caractérisation des matériaux

A. Analyses physico-chimiques

i. Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire permet d'obtenir les taux massiques de certains éléments par décomposition rapide d'un échantillon soumis à une très brusque montée en température. L'analyseur chimique Horiba EMIA-320V Carbone/Soufre permet d'obtenir un taux de carbone en analysant les gaz issus de la décomposition d'un échantillon sous une atmosphère d'oxygène pur. Cet appareil a été utilisé de manière routinière pour déterminer les taux de carbone des échantillons Si@C.

L'échantillon est enfermé dans une capsule en étain et placé dans un creuset en alumine auquel sont ajoutés 2 g de cuivre. Le tout est placé dans un tube en quartz au centre d'une bobine conductrice. L'induction de courant électrique entraîne la fonte du mélange, et la quantité de gaz CO₂ émis permet de déterminer la quantité massique de carbone. Le mode opératoire de l'analyseur chimique nécessite trois analyses consécutives afin de s'assurer de la fiabilité de la mesure. Chaque analyse consomme entre 20 et 30 mg de matériau, ce qui peut s'avérer rédhibitoire lorsque le matériau est synthétisé en faible quantité.

L'avantage de cette méthode est sa rapidité, l'inconvénient réside dans le fait qu'il est impossible de discriminer les pourcentages massiques des différents types de carbone, c'est-à-dire le carbone sous forme de coquille, du carbure de silicium.

ii. Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique basée sur la mesure du gain ou de la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température croissante. En pratique, l'échantillon est disposé sur une nacelle reliée à une micro-balance à cristal de quartz, et placé dans un four balayé sous air. La masse de la nacelle est relevée à chaque instant au cours de la montée en température de l'échantillon, permettant l'obtention d'un signal thermogravimétrique. Plus la montée en température est lente, meilleure est la résolution du signal TG.

L'appareil utilisé pour les mesures est de type TA-TGA 55. Les mesures sont cohérentes pour une masse de poudre de l'ordre de 5 mg. Pour tous les matériaux de la thèse, une rampe de 10°C.min⁻¹ entre T_{ambiante} et 900°C est choisie. Ce programme permet l'observation des phénomènes d'oxydation du cœur de silicium et de la coquille de carbone, quand elle est

présente. Les espèces carbonées s'oxydent généralement dans un domaine de température compris entre 350 à 800°C sous la forme d'une perte de masse par production de CO₂ tandis que le silicium s'oxyde lentement avant 600°C et très rapidement entre 800 et 1200°C sous la forme d'un gain de masse par formation de SiO₂.

Les analyses thermogravimétriques ont permis de déterminer le taux de carbone dit « libre » car sous la forme de coquille de carbone et de le discriminer de la quantité de carbure de silicium, dont la fusion a lieu à des températures plus élevées.

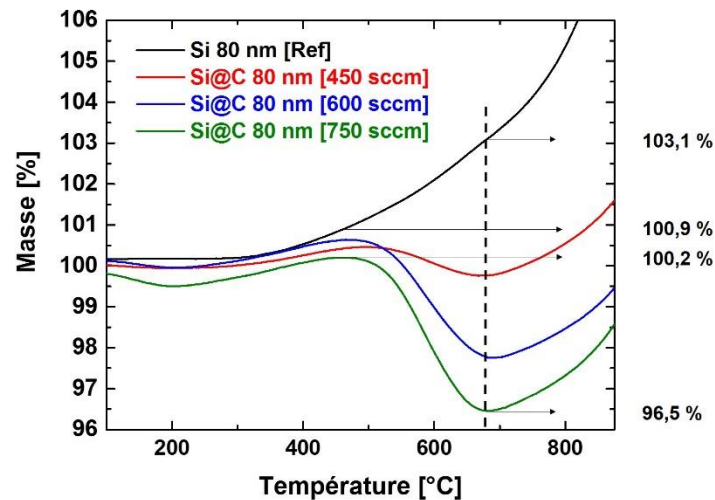


Figure A1 - 1 : Exemple de détermination de la quantité de carbone libre pour une nanoparticule Si@C

Les phénomènes d'oxydation du carbone et du silicium sont concomitants. La coquille protège en effet de l'oxydation mais sa disparition progressive entraîne l'oxydation du cœur de silicium. Afin de déterminer la part des phénomènes d'oxydation dans le changement de la masse, il est nécessaire d'obtenir le signal TG des poudres Si de référence, en parallèle du signal TG de chaque Si@C. Le taux de carbone libre est déterminé graphiquement, par la comparaison de ces deux signaux.

Par exemple, en considérant la courbe verte de la Figure A1 - 1, l'oxydation du carbone de la coquille entraîne une perte en masse de 3,7 m% tandis que la référence de silicium gagne 2,2 m% en masse. La quantité totale de carbone sous forme de coquille déterminée est de 5,9 m%.

iii. Mesure de la surface spécifique (BET)

Les poudres nanométriques développent des surfaces spécifiques très élevées, exprimées en m².g⁻¹. En pratique, l'analyseur BET (d'après la théorie établie par Brunauer, Emmett et Teller), utilise l'adsorption d'une monocouche de molécule d'azote à la surface du matériau à analyser. La surface spécifique peut être calculée en connaissant le volume de gaz adsorbé, l'aire occupée par une de ses molécules, et la masse d'échantillon. L'appareil utilisé

pour la mesure de surface spécifique est un Micromeritics modèle Flowsorb 2300 alimenté par un mélange azote:hélium 1:3 en volume.

Si l'on considère des sphères dures, la relation entre le diamètre et la surface des particules s'exprime comme :

$$S_{BET} = \frac{6000}{\rho \times D}$$

Avec :

- S_{BET} : la surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
- D : le diamètre des sphères dures en nm
- ρ : la masse volumique en $\text{g}.\text{cm}^{-3}$.

Les mesures de densité effectuées par la société Micromeritics ont permis de déterminer la masse volumique du silicium à $2,326 \text{ g}.\text{cm}^{-3}$ et celle du carbone de $1,51 \text{ g}.\text{cm}^{-3}$. La masse volumique du carbone est mesurée sur des particules de carbone synthétisées par pyrolyse laser. En première approximation, nous considérerons une densité de carbone identique pour les composites cœur-coquille. La masse volumique du germanium est la masse volumique théorique, à $5,323 \text{ g}.\text{cm}^{-3}$.

Les composés obtenus par pyrolyse laser ne sont pas purement sphériques mais ont une forme de chainettes. Ainsi, le diamètre calculé est légèrement surévalué puisque les chainettes développent une surface plus faible que s'il s'agissait de sphères. Les échantillons possédant tous des morphologies très proches, leurs diamètres peuvent néanmoins être comparés entre eux.

B. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sur les poudres a été effectuée comme une analyse de routine sur l'ensemble des échantillons produits par pyrolyse laser afin de vérifier l'état cristallin des particules. Un faisceau d'électrons X est généré à partir d'une haute tension et d'une cible de cuivre puis envoyé sur un échantillon de poudre préalablement tassé et aplani. Lorsque le faisceau rencontre une structure cristalline, il est diffracté selon le principe de la loi de Bragg.

Dans un premier temps, un diffractomètre Philips PW 3020 X'Pert a été utilisé. Le faisceau d'électron est produit par une cathode de cuivre dont les rayons $K\alpha$ sont émis et filtrés pour obtenir la diffraction d'électrons de la raie $K\alpha_1$. Ensuite, le laboratoire Edifices nanométriques a acquis un diffractomètre Bruker D2-Phaser dont les électrons sont également accélérés par une cathode de cuivre.

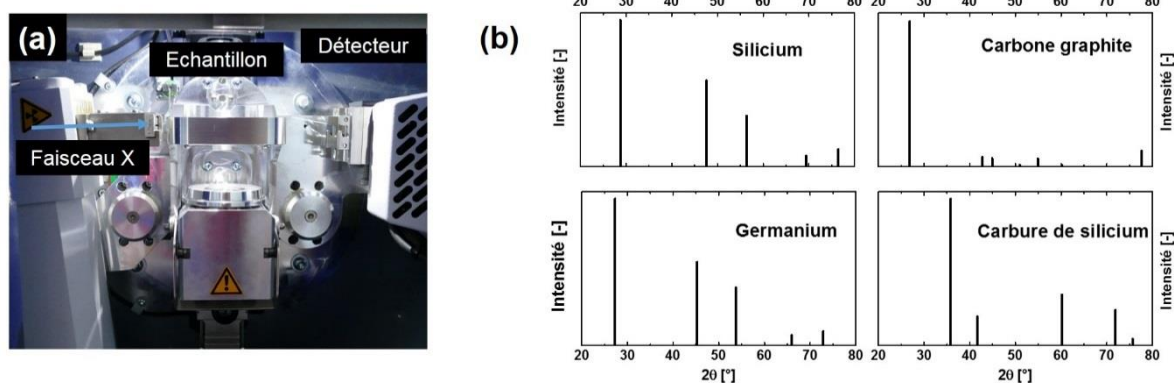


Figure A1 - 2 : photo du Bruker D2-Phaser (a) ; diffractogrammes des espèces chimiques analysées au cours du travail de thèse

La Figure A1 - 2.a présente le porte-échantillon et les diffractogrammes théoriques sont donnés par la Figure A1 - 2.b. Sur ces diagrammes, l'intensité du plus grand pic est à 1. La correspondance entre les espèces chimiques analysées et la fiche de données est indiquée par le Tableau A1 - 1

Tableau A1 - 1 : Correspondance entre les espèces chimiques et les fiches de données de diffraction associées.

Espèce chimique	Fiche de données de diffraction
Silicium	ICDD - 00 - 005 - 0565
Carbone graphite	ICDD - 00 - 006 - 0675
Germanium	ICDD - 00 - 004 - 0545
Carbure de silicium	ICDD - 00 - 029 - 1129

A partir des diffractogrammes expérimentaux, la taille des cristallites peut être déterminée sur un pic par le modèle de Scherrer, moyennant quelques approximations, et notamment que les cristallites sont sphériques. L'équation utilisée est :

$$t = \frac{k \times \lambda}{(H - s) \times \cos \theta}$$

Avec :

- λ : la longueur d'onde du faisceau d'électrons à $1,54 \times 10^{-10} \text{ m}$
- k : le facteur de correction ($k = 0,89$) utilisé pour les particules sphériques de symétrie cubique
- H : la largeur à mi-hauteur du pic (en $^\circ$)
- s : la largeur instrumentale liée aux défauts de l'optique ($s=0,06^\circ$)
- θ : l'angle de Bragg

La base de données utilisée pour retrouver les structures cristallines est la base de données Eva.

C. Spectroscopie Raman

i. Principe de la technique

La spectroscopie Raman exploite la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. La lumière diffusée par les molécules contient des photons dit Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie $h\nu$ est égale à celle de l'excitation, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par les transitions vibrationnelles moléculaires. Ces photons Raman sont dits de type Raman Stokes lorsque leur énergie vaut $h\nu_0 - h\nu_{vib}$, et ils sont dits Raman anti-Stokes lorsque leur énergie vaut $h\nu_0 + h\nu_{vib}$.

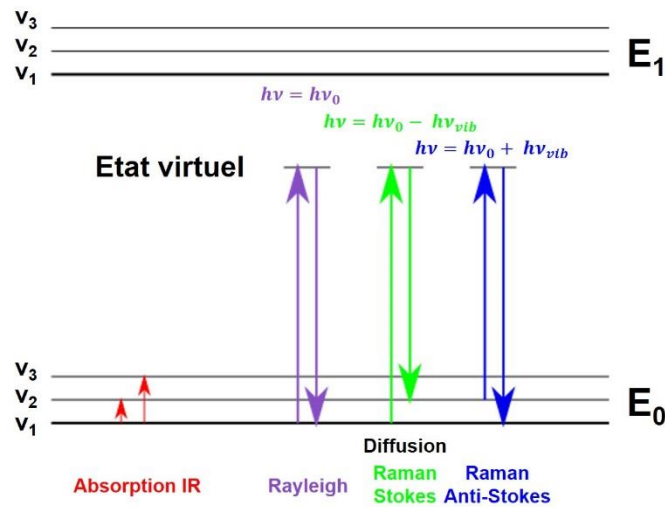


Figure A1 - 3 : Diffusion des photons par les liaisons chimiques

En principe, l'analyse Raman est effectuée sur le côté Stokes de la raie Rayleigh. La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à un capteur CCD. Les spectres sont exprimés comme l'intensité de lumière reçue en fonction de la longueur d'onde, exprimée en cm^{-1} . Les informations obtenues permettent d'extraire la composition chimique et la cristallinité du matériau de manière non-destructive et l'analyse ne requiert qu'une quantité très faible de matériau. La position d'une raie renseigne sur la nature chimique des liaisons et sa largeur à mi-hauteur est d'autant plus grande que le désordre local est élevé. Le déplacement d'une raie par rapport à la valeur de référence signale une perturbation extérieure dans l'environnement direct de la liaison sondée (greffage fonctionnel, stacking, interaction de faible énergie, cristallinité) tandis que son amplitude est liée à la concentration en liaisons.

L'appareil utilisé est de type Horiba XplorA Plus et la longueur d'onde du laser est de 532 nm. Les échantillons à analyser sont déposés sur une lamelle de verre par simple pression à la spatule. Les analyses sont effectuées avec une puissance laser limitée à 0,1 % de sa puissance, correspondant à une puissance surfacique de $79 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La fenêtre d'analyse est comprise entre 50 et 4000 cm^{-1} pour observer tous les phénomènes. Des grossissements entre 200 et 700 cm^{-1} ou entre 1100 et 1700 cm^{-1} sont nécessaires pour observer les phénomènes liés

au silicium (et germanium), et ceux liés au carbone, respectivement. Le traitement informatique des spectres est réalisé grâce au logiciel LabSpec de Horiba.

ii. Application à l'analyse du carbone

Les deux bandes à 1360 et 1560 cm^{-1} , dénommées bande D (« désordre ») et bande G (« graphitique ») sont caractéristiques de la présence respective de carbone non-ordonné et de carbone organisé en structure graphitique. Dans la littérature, le rapport d'intensité $i = \frac{I_D}{I_G}$ est utilisé à partir de ces deux bandes afin de déterminer un degré de graphitisation. Plus i est petit et plus les espèces carbonées sont graphitiques. Cependant, ce rapport comprend une approximation importante lorsque l'on s'intéresse à des carbones faiblement structurés comme les nôtres. Les bandes D et G peuvent être déconvoluées en 5 contributions lorentziennes présentées dans la figure ci-dessous :

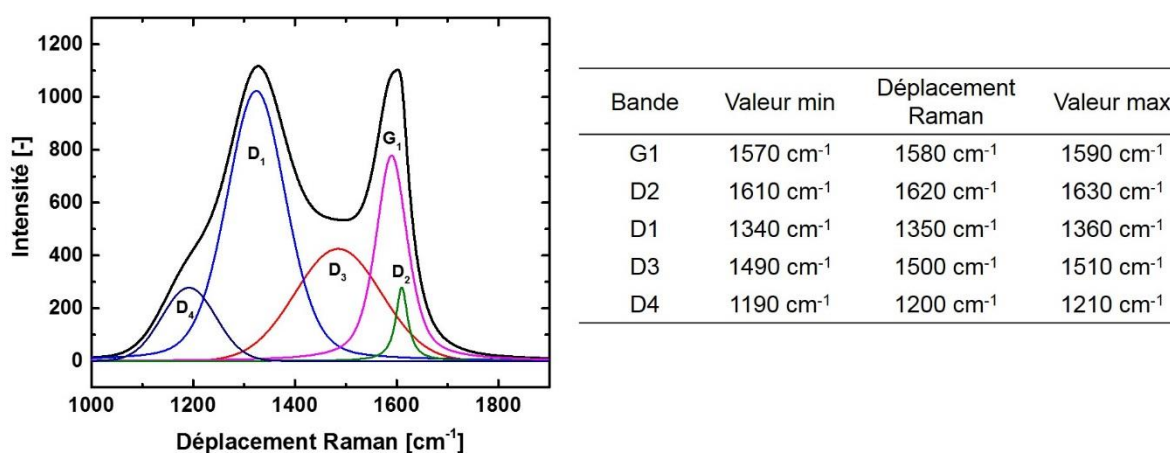


Figure A1 - 4 : Déconvolution d'un spectre Raman dans la zone du carbone et déplacements Raman des pics associés

L'attribution de ces bandes a été décrite par les groupes de Santamaria²⁴⁰, Sadezky²⁴¹ et également reportée dans la thèse de Julien Sourice¹⁶⁵. L'attribution de ces bandes est résumée dans le tableau ci-dessous, extrait du travail de Sadezky *et al.* sur l'analyse Raman de suies, c'est-à-dire de carbone peu organisé. La nomenclature des modes de vibration est donnée par la théorie des groupes.

Tableau A1 - 2 : Interprétation de l'origine des phonons liés aux bandes déconvoluées

Bande	Déplacement Raman	Mode de vibration
G	1580 cm ⁻¹	Vibration idéale dans le graphite (Symétrie E _{2g}) ^{242, 243}
D ₂	1620 cm ⁻¹	Vibration dans le réseau de feuillets de graphène (Symétrie E _{2g}) situé en surface d'un empilement graphitique ²⁴³
D ₁	1350 cm ⁻¹	Vibration hors du réseau (symétrie A _{1g}) de cycles à 6 situés au bord de feuillets compris dans un empilement graphitique ^{242, 243}
D ₃	1500 cm ⁻¹	Carbone amorphe : vibration de cycles à 6 hors du réseau (A _{1g}) dans un feuillet libre (non empilé) ²⁴⁴
D ₄	1200 cm ⁻¹	Vibration d'élongation de C-C et C=C dans des structures non-cycliques ²⁴⁴

Les phonons des bandes G₁ et D₂ présentent des similitudes, d'où leurs valeurs de références proches : les contraintes géométriques liées à cette conformation du carbone imposent un mode de vibration dit « dans le réseau » (E_{2g}). Plus le degré de liberté dans l'environnement proche du phonon est grand, plus la bande est décalée vers des fréquences faibles. Inversement, si l'environnement spatial contraint le phonon, sa vibration est décalée vers les fréquences plus élevées. Or, la vibration dans le réseau est d'autant plus contrainte pour des feuillets internes (G₁) que pour des feuillets externes (D₂). Un matériau très graphitique possède donc une bande G₁ très intense, et une bande D₂ faible car le rapport du nombre de feuillets interne sur le nombre de feuillet en surface est très grand. Ainsi, les bandes G₁ et D₂ sont bien adaptées à la caractérisation de matériaux carbonés ordonnés.

Les vibrations associées aux bandes D₁ et D₃ sont liées à l'existence de phonons vibrant selon le mode A_{1g}, c'est-à-dire « hors du réseau ». Pour que ce mode de vibration soit possible, les cycles aliphatiques doivent être situés aux extrémités du feuillet. De manière analogue aux bandes G₁ et D₂, la valeur de la fréquence de vibration dépend de l'arrangement des feuillets : lorsque les feuillets sont empilés, le phonon est contraint et sa fréquence décalé vers les fréquences faibles (D₁) et plus les feuillets sont libres et plus la fréquence du phonon est décalée vers les hautes fréquences (D₃).

La bande D₄ correspond aux conformations dans lesquels le carbone n'est plus organisé en cycle aliphatique. Ce sont les élongations caractéristiques des espèces de type polyoléfines que l'on retrouve dans les carbones très amorphes et au bord des feuillets. La bande D₄ est de faible intensité dans la mesure où elle est liée à un phonon au sein d'une molécule plutôt qu'au sein d'un cristal. Les énergies sont d'autant plus élevées que le milieu est cristallin.

Un rapport R₂ permet de déterminer avec plus de précision l'organisation cristalline du carbone par le rapport des aires des contributions expliquées ci-dessus¹⁸⁸. Son expression est donnée ci-dessous :

$$R_2 = \frac{A_{D1}}{\sum A}$$

Ces rapports permettent de comparer plusieurs spectres entre eux et de déterminer un changement d'organisation du carbone.

D. Microscopies

La caractérisation structurale des nanomatériaux synthétisés par microscopie est essentielle afin de mieux contrôler les différents paramètres expérimentaux de l'expérience de pyrolyse laser.

i. Microscopie électronique par transmission

La microscopie électronique à transmission utilise un faisceau d'électrons créée à partir d'un filament de tungstène soumis à une haute tension et placé sous un vide poussé. Le faisceau d'électrons incident est accéléré, focalisé sur un système de lentilles électrostatiques et électromagnétiques puis transmis au travers de l'échantillon. Si l'échantillon est suffisamment fin, le faisceau d'électrons est diffusé de manière élastique en dehors de l'échantillon et contient des informations structurales, dont la variation spatiale forme une image électronique sur un écran phosphorescent.

Les MET à haute résolution (METHR) corrigent les effets d'aberration sphérique, induit par l'utilisation du MET, par un système informatique. La résolution passe alors sous le nanomètre.

Dans notre étude, les histogrammes de répartition en taille pour des échantillons ont été réalisés grâce au MET. L'utilisation de METHR a permis de déterminer la présence de la couche de carbone et d'analyser la cristallinité des cœurs de silicium. La mesure des diamètres de particules sur les images de microscopie a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ. L'appareil utilisé dans ce travail est un JEOL JEM-2010 du LSI à l'Ecole Polytechnique.

ii. Microscopie à balayage par transmission (STEM)

Le faisceau électronique de haute énergie transmis peut également sonder la surface de l'échantillon à analyser. On parle alors de microscopie à balayage par transmission (STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy* en anglais). Les électrons transmis forment une image sur un écran phosphorescent.

L'intérêt du STEM réside dans le fait qu'on peut lui adjoindre un détecteur d'électrons qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de l'échantillon, simultanément à l'acquisition d'une image de haute résolution.

iii. EELS

La spectroscopie de perte d'énergies des électrons (EELS) couplée à un STEM utilisé sur la plateforme de nano caractérisations Minatéc du CEA de Grenoble a permis par exemple

d'effectuer des cartographies élémentaires des composites Si@C. Cette technique repose sur la filtration en énergie des électrons diffusés inélastiquement.

iv. Analyse dispersive en énergie (EDX)

Un module EDX a été couplé à du STEM pour déterminer un rapport atomique entre le silicium et le germanium. L'EDX est sensible aux éléments plus lourds par rapport à l'EELS et permet une quantification plus précise. Néanmoins, l'analyse STEM-EDX n'est pas optimale pour l'étude de matériaux carbonés puisque la concentration de faisceau sur une faible zone peut entraîner une contamination de l'échantillon par dégradation du carbone. Les analyses réalisées sur les échantillons SiGe ont été effectuées sur la plateforme du C2N à Marcoussis sur un appareil de type FEI Titan Themis.

2. Techniques de caractérisation électrochimiques

A. Préparation des cellules électrochimiques

Afin d'évaluer les propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés au cours du travail de thèse, des électrodes ont été préparées et assemblées en pile-bouton. Le modèle CR 2032, c'est-à-dire de 20 mm de diamètre et 3,2 mm d'épaisseur, est le format de référence. Dans cette partie, la conception des électrodes est détaillée. Il est important de signaler que le paramètre important que constitue la formulation reste identique pour tous les matériaux de la thèse, afin de garder constant la formulation et de comparer uniquement les propriétés des matériaux.

i. Formulation de l'encre

Les matériaux actifs sous forme de poudre doivent être incorporés à une encre afin de préparer une électrode. En effet, leur simple dépôt ou pulvérisation sur un collecteur de courant ne permettrait pas d'obtenir une électrode aux propriétés électrochimiques convenables dans le cas de nanoparticules. Le rôle de l'étape de mise en encre est de permettre la mise en contact intime de trois composants : la matière active, les composés carbonés assurant la percolation électronique, et un polymère électrochimiquement inactif qui assure la cohésion mécanique de l'électrode après séchage. Le choix de la nature de ces trois composants et de leurs proportions respectives est critique et est décrit ci-après.

La matière active

La matière active est l'élément électroactif apportant la capacité spécifique à l'électrode. Dans le but d'évaluer les performances des nanoparticules de silicium, des composites cœur-coquille ou des alliages SiGe dont les propriétés électrochimiques, les caractéristiques morphologiques et les propriétés de surface sont relativement variables, la formulation employée doit être robuste et tolérante aux différences de surface développée notamment. Ici, le choix a été fait de préparer une encre composée à 50 m% de matière active.

Le conducteur carboné

Le conducteur carboné assure la conductivité électronique à courte distance et la percolation électronique. Il permet une conduction électronique de proche en proche, en contact intime avec la matière active. Le conducteur se présente sous la forme de nanoparticules de carbone de 50 nm de diamètre environ. Elles sont obtenues chez Timcal sous la référence Super P C-65.

Si la conduction électronique au travers de l'électrode est trop faible, les charges ne peuvent se déplacer et des phénomènes de polarisation entraînent une baisse très importante des performances électrochimiques. Une proportion de 25 m% de Super P est utilisée afin de contrebalancer la faible conductivité des particules et la taille nanométrique de ces dernières. Les électrodes sont ainsi suffisamment conductrices pour exploiter de façon optimale les propriétés électrochimiques de ces matériaux.

Liant polymérique

Le liant doit nécessairement être chimiquement inactif sous peine de se dégrader au cours du cyclage et de diminuer la tenue mécanique de l'électrode. Il doit également être en contact intime avec la matière active et le Super P de manière à former un réseau percolant. Cet ensemble doit être capable d'absorber les variations volumiques très importantes lors du cyclage. Un autre rôle du polymère est d'apporter des propriétés rhéologiques à l'encre, adaptée au procédé d'enduction.

La carboxyméthylcellulose (CMC) est un polymère dérivé de la cellulose par carboxylation d'une fraction des groupements hydroxyles. Ces groupements polaires de surface le rendent intéressants pour les nombreuses liaisons faibles de type Van der Waals avec les surfaces composées de silicium, de germanium ou de carbone, assurant des propriétés mécaniques élevées à l'électrode. Surtout, la CMC possède une tolérance plus appropriée que le PVDF pour les matériaux qui changent de volume aux matériaux actifs présentant une forte expansion volumique, augmentant ainsi la durée de vie de l'électrode. La CMC utilisée dans cette étude est un polymère de masse molaire moyenne de 250 kg/mol dont 70 % des groupements hydroxyles sont carboxylés. Dans les encres de la thèse, 25 m% de CMC sont utilisées.

Dispersion de l'encre

Après une incorporation des poudres à la spatule, l'encre est dispersée par le défloculateur de type Dispermat à une vitesse de 1000 tours.min⁻¹ pendant 15 min. Il est muni d'une tête rotative qui permet un fort cisaillement des différents constituants de la poudre. De l'isopropanol (1 mL) et de l'eau sont ajoutés à hauteur de 1 mL chacun de manière à aider également à l'homogénéisation et à l'obtention d'une encre.

ii. Enduction et pastillage

L'enduction est une étape au cours de laquelle l'encre est déposée sur un feuillard de cuivre, ici de 12 µm d'épaisseur. Le cuivre est utilisé car le lithium ne forme pas d'alliage avec ce dernier au potentiel de fonctionnement du silicium (à la différence de l'aluminium). Le

feuillard est maintenu sur la table d'enduction par le vide et une racle, dont la hauteur est réglée à 100 μm d'épaisseur, est placée dessus. Son déplacement longitudinal à vitesse contrôlée permet l'étalement de 100 μm d'encre sur le feuillard. Le feuillard enduit est ensuite séché à 80°C pendant 12 h. Une fois séché, des électrodes de 14 mm de diamètre sont découpées. Ces électrodes sont pesées afin d'obtenir la masse d'électrode m_{elec} et calandrées sous une pression d'une tonne afin d'être densifiées. Les électrodes découpées sont ensuite séchées sous vide à 80°C avant d'être introduite en boîte-à-gants.

Dans le cas de composites Si@C, la capacité spécifique des électrodes est déterminée grâce à la formule suivante :

$$C_{\text{elec}} = m_{\text{elec}} \times \tau \times (C_{\text{Si}} \times (1 - t) + C_{\text{C}} \times t)$$

Avec :

- τ : le pourcentage de matière active dans l'électrode ;
- C_{Si} et C_{C} : les capacités spécifiques théoriques du carbone et du silicium
- t : le taux de carbone présent dans le composite

Cette formule est également applicable à la détermination de la capacité des alliages SiGe et SiGe@C. Les valeurs de capacités du silicium, du germanium et du carbone sont celles admises dans la littérature, à 3579 mAh.g^{-1} , 1384 mAh.g^{-1} et 372 mAh.g^{-1} respectivement.

iii. Assemblage d'une pile-bouton

L'assemblage s'effectue sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants dans laquelle les taux d'oxygène et d'humidité sont maintenus en dessous de 10 ppm. Un schéma de la pile bouton complète est présenté Figure A1 - 5. Notons que dans la configuration Si/Li_m, le silicium a un rôle d'électrode positive, tandis que le lithium a un rôle d'électrode négative. Ce système électrochimique à deux électrodes ne possède pas d'électrode de référence, les potentiels sont ainsi exprimés par rapport au couple Li⁺/Li.

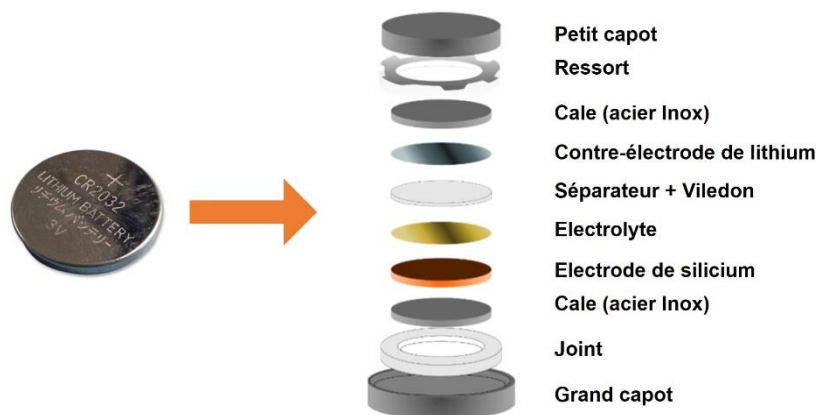


Figure A1 - 5 : Schéma des différents éléments constituant la pile bouton

La pile bouton est composée d'un petit capot et d'un grand capot dont le diamètre interne est réduit à l'aide d'un joint. Ce joint fait également office d'étanchéité lors du sertissage de la pile. L'électrode est placée sur une cale en inox puis recouverte d'un Viledon[®] poreux, constitué

de polyoléphines, de diamètre 16,5 mm et d'épaisseur 250 μm , assurant le rôle de réservoir d'électrolyte. Le Viledon est imprégné de 150 μL d'un électrolyte à base de LiPF_6 à 1 M dans un mélange 1:1 en volume de carbonate d'éthyle (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC), contenant 10 m% d'additifs carbonate de fluoroéthylène (FEC) et 2 m% de carbonate de vinylidène (VC). Le Viledon est recouvert d'un séparateur, et polypropylène (PP) poreux, de type Celgard 2400[®] de diamètre 16,5 mm et d'épaisseur 25 μm . Une pastille de 16 mm de diamètre est découpée dans un ruban de lithium et déposée sur une seconde cale et placée, face lithium, contre le film Celgard. Une pièce métallique faisant office de ressort est ensuite placée sur la seconde cale afin de maintenir le contact mécanique entre les différents éléments. L'ensemble est alors fermé par le petit capot et la pile est ensuite sertie pour être étanche.

B. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV) a pour objectif de caractériser les réactions de réduction et d'oxydation électrochimiques subies par un matériau sur une gamme de potentiel. En pratique, le potentiel du système étudié est balayé cycliquement à vitesse constante entre deux bornes. La valeur du courant est relevée à intervalle de temps régulier. Le diagramme de voltampérométrie cyclique est un tracé comportant des augmentations locales d'intensité positives dans le cas de phénomènes de réduction, et négatives dans le cas de phénomènes d'oxydations. Dans le cas du système Li/Si, la voltamétrie cyclique entre 5 mV et 1V permet de visualiser les potentiels de lithiation et de délithiation du silicium, données en fonction du couple Li^+/Li .

C. Cyclage galvanostatique

i. Principe de la mesure

Le cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL) est une analyse électrochimique de routine permettant d'évaluer la durée de vie et la capacité effective d'une batterie. Il s'agit d'imposer successivement au cours du temps un courant de décharge (courant négatif) puis un courant de charge (courant positif). Le potentiel du système est relevé au cours du temps. Au cours de la décharge, le potentiel diminue et les mécanismes de lithiation ont lieu, tandis qu'il augmente au cours de la charge, lorsque que le lithium quitte l'anode de silicium. En pratique, le potentiel est tracé en fonction de la capacité spécifique. La capacité spécifique est également reportée en fonction du nombre de cycles afin de rendre compte de la stabilité du système. L'expression de la capacité spécifique est :

$$C_{spé} = \frac{i \times t}{m_{MA}}$$

La quantité de charge est divisée par la masse de matière active contenue dans chaque électrode. Des bornes en potentiel sont fixées à 5 mV en lithiation et 1 V en délithiation pour toutes les expériences du manuscrit.

Les mesures sont effectuées sur un banc BCS (Biologic). Les données sont extraites avec le logiciel BT-Lab.

i. Valeur de courant imposé

La valeur du courant imposée est exprimée en C-rate, c'est-à-dire sous la forme d'une fraction $i = \frac{C_{elec}}{n}$ où C_{elec} est la capacité de l'électrode exprimée en mAh et n, exprimé en heure, le temps maximum alloué à la charge ou à la décharge, généralement compris entre 0,1 et 20. Plus la valeur de n est faible et plus le courant imposé est grand.

Au cours de cette thèse, des expériences consistant à imposer une valeur croissante de courant ont été menées, ce qui traduit des temps de lithiation et de délithiation du système de plus en plus courts. Le but de ces expériences est de montrer le potentiel d'application des matériaux pour des applications à forte puissance. Un courant important dégrade cependant plus vite le matériau et c'est la résistance à ces dégradations qui est souvent évaluées lors de ces expériences.

En revanche, un C-rate faible conduit à des expériences de très longues durées qui sont très éloignées des conditions de fonctionnement d'un système réel. Le courant choisi pour ces expériences est imposé à C/5. Ceci permet d'exploiter au maximum la capacité des matériaux à base de silicium tout en permettant d'accumuler une centaine de cycles en moins d'un mois.

ii. « Floating »

A la fin de la lithiation, lorsque le potentiel atteint 5 mV grâce à l'application du courant, celui-ci est progressivement diminué par le Potentiostat d'une valeur telle que le potentiel soit maintenu à 5 mV. Le matériau est ainsi lithié en profondeur.

iii. Cycle de formation

Comme décrit dans le Chapitre 1, le silicium subit pendant sa première lithiation des transformations structurales irréversibles accompagnées de la formation d'une couche de SEI. Afin que la SEI formée soit homogène, et dans le but d'amorphiser totalement le silicium cristallin, le premier cycle est un cycle de formation au cours duquel le courant appliqué est plus faible (C/20).

iv. Efficacité coulombique

Le rapport entre les charges échangées pendant la délithiation et les charges échangées pendant la lithiation est un nombre compris entre 0 et 1, appelé efficacité coulombique et abrégé EC. Plus EC est proche de 1, moins le cycle de délithiation/lithiation a fait intervenir de dégradations. A l'inverse, pour des valeurs de EC faibles, le système électrochimique n'est pas performant et de nombreuses charges sont consommées dans des réactions parasites ou du lithium reste piégé dans la l'électrode.

Dans le cas de cette étude, les contre-électrodes sont systématiquement constituées de lithium métallique et la surconsommation de Li^+ n'est pas problématique. En revanche, si le silicium était utilisé en configuration lithium-ion, les ions lithium perdus le seraient définitivement. Il est généralement considéré qu'un système lithium-ion atteint la fin de vie lorsque sa capacité atteint 80 % de la capacité initiale. Un système avec une EC de 99 %

atteindrait cette valeur en 20 cycles. Pour obtenir 500 cycles dans la configuration Li-ion, une CE de 99,95 % doit être obtenue par le matériau en système Li métallique, comme le montre la Figure A1 - 6.

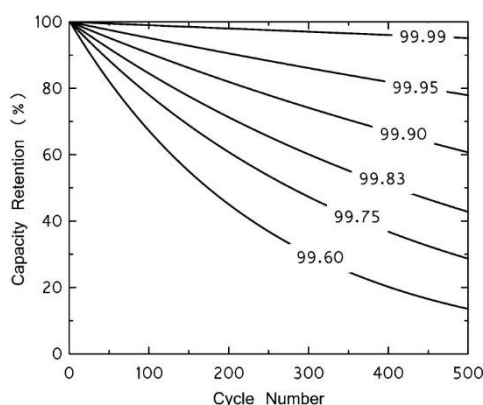


Figure A1 - 6 : Effet de l'efficacité coulombique sur la capacité de rétention d'un système Li-ion en considérant la cathode comme étant à 100 %⁷

3. Analyses XPS

A. Principe

La technique XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy) permet l'analyse élémentaire qualitative de tous les éléments présents dans l'échantillon, excepté H et He. Elle permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome et à son degré d'oxydation, ainsi qu'à son environnement chimique. Aussi, les rapports d'aire entre les différents pics permettent un dosage quantitatif de la composition de surface de l'échantillon.

La technique XPS a été utilisée pour déterminer la composition chimique de la SEI présente sur les particules Si et Si@C au cours du premier cycle de cyclage galvanostatique.

B. Préparation des échantillons

Le protocole de cyclage des électrodes utilisées a été reproduit de celui utilisé pour les comparaisons Si vs. Si@C en spectroscopie d'impédance électrochimique. Plusieurs potentiels ont été choisis à 1,7 V ; 1,5 V ; 1V ; 0,35 V pour la lithiation, puis 0,15 V ; 0,4 V ; 0,8 V pour la délithiation. Une pile a été cyclée pour chaque potentiel. Une fois que le potentiel désiré est atteint pour une pile, celle-ci est transférée dans une boîte à gants à atmosphère d'argon, puis dessertie. L'électrode est rincée au carbonate de diméthyle (DMC) par trois trempages successifs avant d'être séchée par évaporation dans la boîte à gants.

Une partie de l'électrode est collée, par l'intermédiaire de scotch cuivre, au porte échantillon transporté entre la boîte à gants et le spectromètre par une capsule de transfert, afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre PHIVersa-Probe II. Le faisceau d'électrons provient du rayonnement monochromatique $K\alpha$ de l'aluminium à une énergie de 1486,7 eV, formant un angle de 45° avec la surface de l'échantillon. Pour l'acquisition des spectres à haute résolution, la fenêtre de passage a été choisie à 23,5 eV, fournissant une résolution de 0,59 eV environ. Le traitement des données a été réalisé grâce au logiciel MultiPak. L'extraction des données a été réalisée par la déconvolution des pics en contributions de type Gaussienne/Lorentzienne. Tous les spectres ont été calibrés sur le spectre F1s en prenant pour référence le pic du LiF à 686 eV.

4. Mesure absolue de la température (DRASC)

La technique DRASC (Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente) consiste à focaliser trois lasers au centre de la flamme afin de mesurer les niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène. La population de ces niveaux de rotation est proportionnelle à la température et le dihydrogène est un sous-produit de la décomposition thermique du silane. La DRASC est donc bien adaptée à la mesure de la température dans ce cas. La mesure est réalisée sur une zone suffisamment petite dans laquelle la densité de la flamme est homogène.

Annexes II : Effet du dopage à l'azote

Ces annexes présentent les caractérisations électrochimiques des matériaux $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$ par l'utilisation de la voltamétrie cyclique et du cyclage galvanostatique. La synthèse de ce matériau est présentée dans la partie 4 du chapitre III.

1. Voltamétrie cyclique

Afin de comprendre l'effet de l'ajout d'azote dans la composition de la coquille de carbone, des analyses par voltamétrie cyclique ont été réalisées et sont présentées en Figure IV - 31.

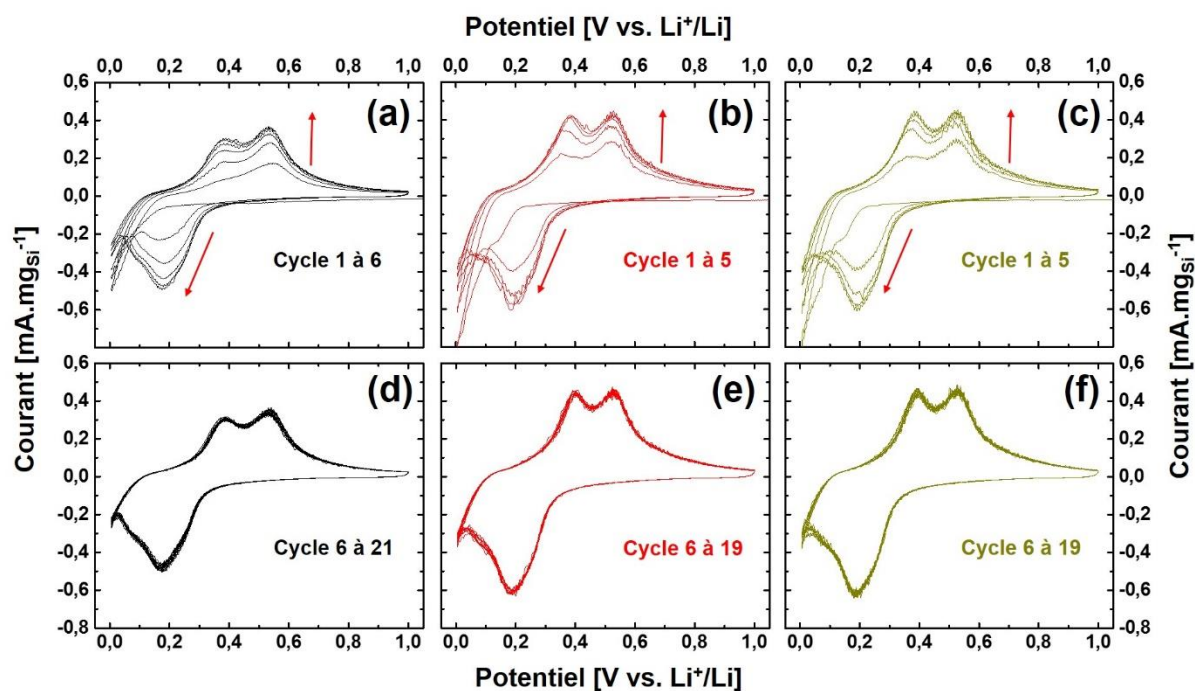


Figure IV - 31 : Voltamétrie cyclique pour les échantillons Si_{30} [(a) et (d)], $\text{Si}_{30}@\text{C} - 7 \text{ m}\%$ [(b) et (e)] et $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$ [(c) et (f)]. Les cycles présentés en haut correspondent à la mise en forme du matériau par exposition de plus en plus importante de matière active. Les cycles du bas sont les cycles suivants.

Les voltamogrammes de Si_{30} et $\text{Si}_{30}@\text{C}$ ont déjà été présentés par la Figure IV - 7, et les voltamogrammes de $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$ (Figure IV - 31.c et f) leur sont comparés. Les deux matériaux protégés par une coquille de carbone montrent des courants plus importants vis-à-vis des phénomènes de lithiation et de délithiation, ce qui indique que la résistance de la coquille au niveau du matériau est plus importante que la surface de la particule de silicium. La voltamétrie cyclique ne montre pas de différence significative entre les matériaux $\text{Si}_{30}@\text{C}$ et $\text{Si}_{30}@\text{C}_\text{N}$.

2. Cyclage galvanostatique

La comparaison des capacités spécifiques de la délithiation, sur les 40 premiers cycles, pour les trois matériaux de l'étude est présentée par la Figure IV - 32. A l'instar des matériaux aux taux massiques variables de carbone, les capacités ont été normalisées et sont présentées par la Figure IV - 32.b. La capacité normalisée de $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ est de 3410 mAh.g^{-1} et seule la quantité de carbone est prise en compte dans le calcul puisque l'azote n'apporte pas de capacité. On remarque que le matériau azoté possède une capacité normalisée plus haute que le matériau doté d'une coquille qui ne contient que du carbone. Cette différence peut s'expliquer par une meilleure disponibilité de la matière active. Notre hypothèse est que la conductivité augmente cette disponibilité. La conductivité est expliquée en Annexes III.

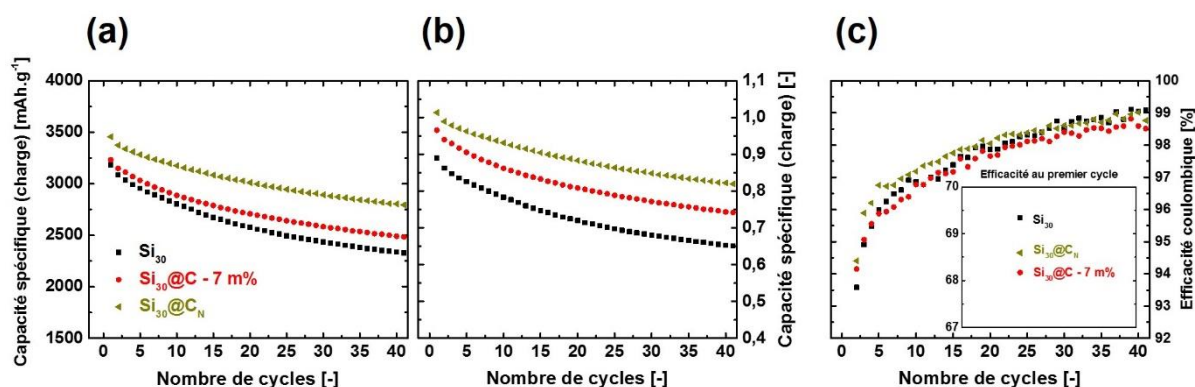


Figure IV - 32 : (a) Cyclage galvanostatique à C/5 de Si_{30} , $\text{Si}_{30}\text{@C}$ et $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ et (b) capacité normalisée selon la capacité spécifique théorique. (c) Efficacité coulombique de ces trois matériaux pendant les 40 premiers cycles avec l'efficacité au premier cycle en insert.

Alors que sur les 40 premiers cycles, la rétention de capacité est de 78 % pour le matériau $\text{Si}_{30}\text{@C}$, elle est de 81,2 % pour $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$. La Figure IV - 32.c présente les efficacités coulombiques pour les premiers cycles pour les trois matériaux, avec en particulier la capacité au premier cycle présentée sur l'insert à cette figure. Comme cela a déjà été présenté, c'est lors du premier cycle que la perte de capacité est la plus importante. Ici, la perte de capacité au premier cycle correspond à une efficacité coulombique de 68,6 % pour le matériau $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ tandis qu'elle est de 68,4 % pour $\text{Si}_{30}\text{@C}$ - 7 m%. Cependant, les graphiques montrent que la capacité de $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$ est plus élevée que celle de $\text{Si}_{30}\text{@C}$ - 7 m%. La première capacité irréversible est de 1440 mAh.g^{-1} pour le matériau sans azote, tandis qu'elle est de 1580 mAh.g^{-1} pour le matériau $\text{Si}_{30}\text{@C}_\text{N}$. La déstructuration du carbone par l'adjonction d'azote qui a été discutée au chapitre III pourrait expliquer ces différences. Notre hypothèse est que la substitution par l'azote peut entraîner l'apparition d'atomes de carbone dont l'environnement électronique est plus électrophile, ce qui les rend sensible aux attaques nucléophiles des groupements C=O des molécules de solvants.

Annexes III : Conductivité électronique des nanoparticules

La conductivité électronique est un paramètre important pour expliquer des différences dans les performances électrochimiques. Au cours de la thèse, différentes méthodes ont été tentées pour mesurer cette valeur, sans toutefois que des résultats probants soient obtenus. Dans ces annexes nous rappelons les différentes valeurs qui peuvent être obtenues pour les espèces chimiques étudiées avant de présenter les deux techniques utilisées successivement.

1. Littérature : valeurs des conductivités électroniques

La conductivité du silicium, semi-conducteur, est relativement élevée, à $2,5 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$. La valeur citée est celle du silicium massif²⁰⁷. Les valeurs pour le silicium sous forme de nanoparticules sont probablement plus faibles en raison de la contribution d'une grande quantité de surface.

Dans le cas du carbone, les valeurs de conductivité électronique sont variables et dépendent de son état de cristallisation²⁴⁵. Ces valeurs varient de 10^{-7} S.m^{-1} pour un carbone très amorphe à 10^5 S.m^{-1} pour le graphite.

2. Mesure de la conductivité sur une pastille

A. Principe de la mesure et protocole expérimental

La mesure est réalisée sur une épaisseur de particules comprimées au sein d'une cellule de type « Swagelock ». Un schéma de la cellule utilisée est présenté par la Figure A3 - 1.

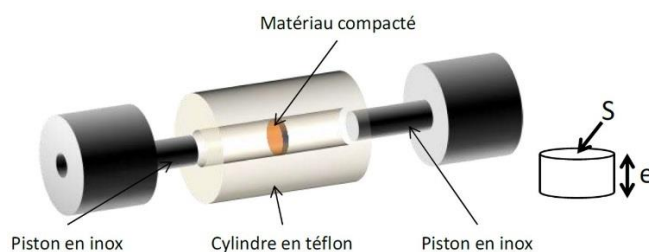


Figure A3 - 1 : Schéma de la cellule de mesure de type Swagelock. Ce schéma a été présenté dans la thèse de Julien Sourice.

Une quantité de poudre est insérée dans le cylindre en Téflon puis comprimée par les deux cylindres en inox. Le diamètre intérieur des éléments de la cellule est de 14 mm. Une pression maximale de 1 tonne est appliquée à la cellule, ce qui permet d'assurer la conductivité entre pistons et le matériau et de compacter le matériau. L'épaisseur de la pastille est mesurée par la différence de longueur entre la cellule vide et la cellule pleine. La cellule est reliée au potentiostat VMP 3 et une mesure d'impédance est réalisée, qui permet de remonter à la conductivité électronique des poudres analysées.

Une tension d'amplitude de 10 mV est appliquée, pour confiner le système dans une zone pseudo-linéaire, entre des fréquences de 123 kHz à 93 mHz. Les mesures sont alors reportées dans un diagramme de Nyquist.

B. Mesure sur les nanoparticules

En suivant le protocole de mesure décrit dans le paragraphe précédent, nous avons acquis des données de conductivité électronique. Ces données sont présentées par la Figure A3 - 2.

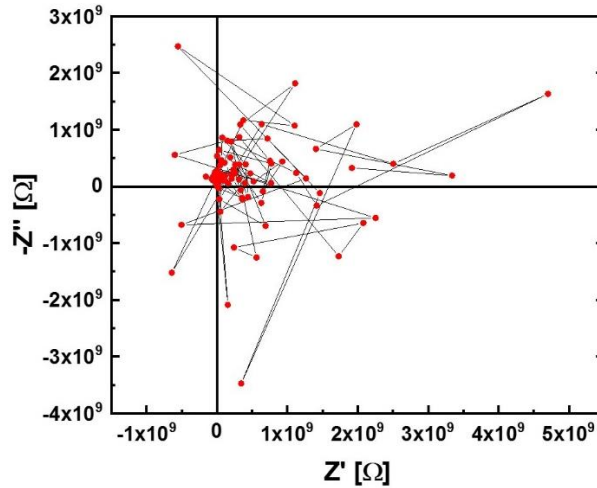


Figure A3 - 2 : Mesure de la conductivité électronique sur des particules de silicium de 71 nm. Les échantillons sont sous forme de pastille.

Deux comportements seraient à attendre : le matériau peut être conducteur, auquel cas toutes les fréquences apparaissent en un point ; ou un demi-cercle peut être obtenu dans le diagramme de Nyquist, ce qui est caractéristique d'un matériau semi-conducteur. La résistance est alors obtenue par la mesure de la largeur du demi-cercle. Les points présentés par la Figure A3 - 1 ne suivent aucun des comportements présentés dans le paragraphe précédent car les particules sont très résistives. Il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs de conductivité pour ces particules.

D'autres voies de mise en forme du matériau auraient été possibles à mettre en œuvre comme l'application d'une pression importante lors du pastillage. Néanmoins un frittage des particules aurait pu s'opérer et la valeur de conductivité obtenue n'aurait pas été celle de nanoparticules.

3. Mesure de la conductivité par EFM

L'EFM (Electrostatic Force Microscopy) est une technique de synthèse couplée à l'AFM (Atomic Force Microscopy) qui permet de mesurer un champ électrique après application d'une différence de potentiel entre la surface du substrat et la pointe de mesure de l'appareil. Une résistance peut être obtenue à partir des résultats des mesures.

La Figure A3 - 3 présente la topographie des particules Si₃₀ sur le substrat de silicium. On remarque des blocs de dimension importante sur le substrat de silicium.

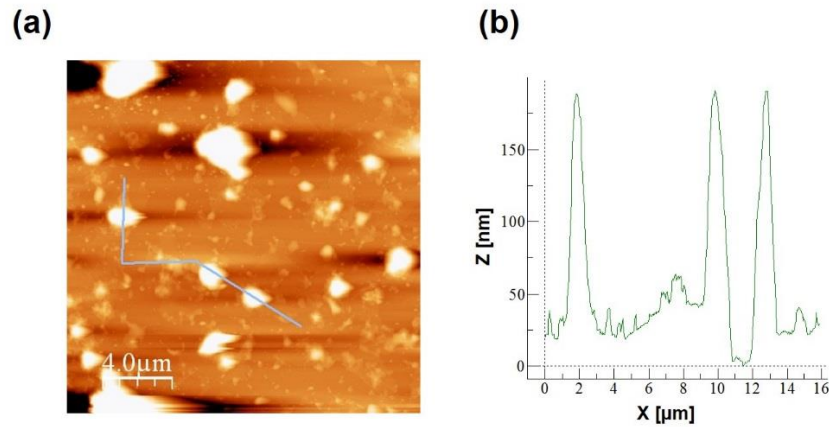


Figure A3 - 3 : Imagerie AFM de particules Si_{30} sur un substrat de silicium. L'image est présentée par (a) tandis que la topographie suivant le trait de mesure est représentée par (b).

Il nous paraît difficile de mesurer la conductivité pour de telles particules dans la mesure où les agrégats en surface du silicium sont de dimensions trop importantes pour permettre une mesure quantitative de la conductivité. Il serait difficile de mesurer la conductivité du carbone de surface puisqu'il n'est pas possible d'estimer l'épaisseur totale des agrégats dans une telle configuration.

4. Estimation de la conductivité du carbone

Nous avons pu montrer dans les chapitres III et IV que la structure du carbone dans nos poudres est proche de la structure du carbone dans les additifs de type Super P. Marinho *et al.* ont pu montrer que la conductivité du Super P massif est proche de $5 \times 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui est plus élevé que la conductivité du silicium. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le carbone autour du silicium augmente la conductivité. Nous ne pouvons toutefois pas déterminer dans quelle mesure la conductivité des poudres augmente lorsque la quantité de carbone augmente, dans une même gamme d'échantillons, comme $Si_{30}@C$ par exemple.

Références bibliographiques

- [1] GIEC. <https://www.ipcc.ch/>.
- [2] Gleditsch, N. P., Whither the weather? Climate change and conflict. Sage Publications Sage UK: London, England: 2012.
- [3] Eurostat.
https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcode=t2020_rd300&plugin=1.
- [4] Agence internationale de l'énergie.
<https://www.iea.org/statistics/?country=FRANCE&year=2016&category=Energy%20consumption&indicator=TFCbySource&mode=chart&dataTable=BALANCES>.
- [5] Article "Le Monde" du 23 janvier 2018.
https://www.lemonde.fr/planete/article/2018/01/23/gaz-a-effet-de-serre-la-france-sur-la-mauvaise-pente_5245904_3244.html.
- [6] Pillot, C. ; The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030, Proceedings of the Advanced Automotive Battery Conference, San Diego, June 29th, 2019
- [7] Obrovac, M.; Chevrier, V., Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical reviews* **2014**, *114* (23), 11444-11502.
- [8] Choi, J. W.; Aurbach, D., Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1* (4), 16013.
- [9] Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J., Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *163* (2), 1003-1039.
- [10] Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A.; Lu, W.; Sheldon, B. W.; Wu, J., Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4* (1).
- [11] Terranova, M. L.; Orlanducci, S.; Tamburri, E.; Guglielmotti, V.; Rossi, M., Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview. *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 167-177.
- [12] Dou, F.; Shi, L.; Chen, G.; Zhang, D., Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2* (1), 149-198.
- [13] Abel, P. R.; Chockla, A. M.; Lin, Y.-M.; Holmberg, V. C.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Heller, A.; Mullins, C. B., Nanostructured Si_{1-x}Ge_x for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2249-2257.
- [14] Ge, M.; Kim, S.; Nie, A.; Shahbazian-Yassar, R.; Mecklenburg, M.; Lu, Y.; Fang, X.; Shen, C.; Rong, J.; Park, S. Y., Capacity retention behavior and morphology evolution of Si_xGe_{1-x} nanoparticles as lithium-ion battery anode. *Nanotechnology* **2015**, *26* (25), 255702.
- [15] Duveau, D.; Fraisse, B.; Cunin, F. d. r.; Monconduit, L., Synergistic Effects of Ge and Si on the Performances and Mechanism of the Ge x Si_{1-x} Electrodes for Li Ion Batteries. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (9), 3226-3233.

- [16] Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of materials* **2009**, 22 (3), 587-603.
- [17] Peled, E., The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, 126 (12), 2047-2051.
- [18] Whittingham, M. S., Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, 192 (4244), 1126-1127.
- [19] Yoshino, A.; Sanchika, K.; Nakajima, T. 1985.
- [20] RTE, Production d'électricité par filière. <https://www.rte-france.com/fr/eco2mix/eco2mix-mix-energetique> (consulté le 28 janvier).
- [21] Pasaoglu, G.; Honselaar, M.; Thiel, C., Potential vehicle fleet CO₂ reductions and cost implications for various vehicle technology deployment scenarios in Europe. *Energy Policy* **2012**, 40, 404-421.
- [22] Santé Publique France « Impacts sanitaires de la pollution de l'air en France : nouvelles données et perspectives. <http://www.santepubliquefrance.fr/Accueil-Presses/Tous-les-communiqués/Impacts-sanitaires-de-la-pollution-de-l-air-en-France-nouvelles-donnees-et-perspectives> (consulté le 20 décembre 2018).
- [23] Pillot, C. In *Impact of xEV Market growth on Lithium-ion Batteries and Raw materials supply 2018-2030*, AABC Europe, Strasbourg, Strasbourg, 2019.
- [24] Bloomberg New Energy Finance (<https://about.bnef.com/>)
- [25] Compagnon, S., Ces grandes villes qui s'apprêtent à bannir le Diesel. *Le Parisien* 2018.
- [26] Guérault, F. Le réseau de bus à Orléans sera 100% électrique d'ici 2024 : une première en France à l'échelle d'une métropole. <https://www.francebleu.fr/infos/transports/le-reseau-de-bus-a-orleans-sera-100-electrique-d-ici-2024-une-premiere-en-france-a-l-echelle-d-une-1542207284> (consulté le 28 janvier 2019).
- [27] Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z., A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6 (2), 1504-1521.
- [28] Liste 2017 des matières premières critiques pour l'UE. Commission Européenne, Ed. 2017.
- [29] Lepidi, P., "Congo, la guerre des minerais" : récit d'un désastre. *Le Monde* **2017**.
- [30] *Les potentiels du véhicule électrique*; ADEME: 2016; p 12.
- [31] Deboyser, B. Recyclage des batteries : de plus en plus "vert". <https://www.automobile-propre.com/recyclage-des-batteries-de-plus-en-plus-vert/> (accessed 12 février).
- [32] Kempton, W.; Tomić, J., Vehicle-to-grid power implementation: From stabilizing the grid to supporting large-scale renewable energy. *Journal of power sources* **2005**, 144 (1), 280-294.

- [33] Martinez-Laserna, E.; Gandiaga, I.; Sarasketa-Zabala, E.; Badeda, J.; Stroe, D.-I.; Swierczynski, M.; Goikoetxea, A., Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *93*, 701-718.
- [34] Winter, M.; Novák, P.; Monnier, A., Graphites for lithium-ion cells: the correlation of the first-cycle charge loss with the brunauer-emmett-teller surface area. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145* (2), 428-436.
- [35] Lu, J.; Chen, Z.; Pan, F.; Cui, Y.; Amine, K., High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews* **2018**, 1-19.
- [36] Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.-s.; Kudo, T.; Honma, I., Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano letters* **2008**, *8* (8), 2277-2282.
- [37] Amine, K.; Belharouak, I.; Chen, Z.; Tran, T.; Yumoto, H.; Ota, N.; Myung, S. T.; Sun, Y. K., Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles. *Advanced Materials* **2010**, *22* (28), 3052-3057.
- [38] Armstrong, A. R.; Armstrong, G.; Canales, J.; García, R.; Bruce, P. G., Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires. *Advanced Materials* **2005**, *17* (7), 862-865.
- [39] Zhao, Y.; Li, X.; Yan, B.; Xiong, D.; Li, D.; Lawes, S.; Sun, X., Recent Developments and Understanding of Novel Mixed Transition-Metal Oxides as Anodes in Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (8), 1502175.
- [40] Zhu, X.; Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ruoff, R. S., Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS nano* **2011**, *5* (4), 3333-3338.
- [41] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M., Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496.
- [42] Denis, Y.; Hoster, H. E.; Batabyal, S. K., Bulk antimony sulfide with excellent cycle stability as next-generation anode for lithium-ion batteries. *Scientific reports* **2014**, *4*, 4562.
- [43] Wang, F.; Robert, R.; Chernova, N. A.; Pereira, N.; Omenya, F.; Badway, F.; Hua, X.; Ruotolo, M.; Zhang, R.; Wu, L., Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries: study of the binary metal fluoride electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (46), 18828-18836.
- [44] Courtney, I. A.; Tse, J.; Mao, O.; Hafner, J.; Dahn, J. R., Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile. *Physical Review B* **1998**, *58* (23), 15583.
- [45] Yoon, S.; Park, C.-M.; Sohn, H.-J., Electrochemical characterizations of germanium and carbon-coated germanium composite anode for lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11* (4), A42-A45.
- [46] Seefurth, R. N.; Sharma, R. A., Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **1977**, *124* (8), 1207-1214.

- [47] Obrovac, M.; Christensen, L., Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, 7 (5), A93-A96.
- [48] Hewitt, K.; Beaulieu, L.; Dahn, J., Electrochemistry of InSb as a Li insertion host: problems and prospects. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148 (5), A402-A410.
- [49] Sharma, R. A.; Seefurth, R. N., Thermodynamic properties of the Lithium-Silicon system. *Journal of The Electrochemical Society* **1976**, 123 (12), 1763-1768.
- [50] Okamoto, H., Li-Si (Lithium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2009**, 30 (1), 118-119.
- [51] Wen, C. J.; Huggins, R. A., Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *Journal of solid state chemistry* **1981**, 37 (3), 271-278.
- [52] Li, J.; Dahn, J., An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154 (3), A156-A161.
- [53] 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. *Advanced Materials* **2013**, 25 (36), 4966-4985.
- [54] Danet, J.; Brousse, T.; Rasim, K.; Guyomard, D.; Moreau, P., Valence electron energy-loss spectroscopy of silicon negative electrodes for lithium batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12 (1), 220-226.
- [55] 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 Materialia* **2003**, 51 (4), 1103-1113.
- [56] Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P., Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (26), 9239-9249.
- [57] Chevrier, V.; Dahn, J. R., First principles studies of disordered lithiated silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, 157 (4), A392-A398.
- [58] Zhang, W.-J., Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (3), 877-885.
- [59] 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 letters* **2013**, 13 (2), 758-764.
- [60] 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., Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon. *Nano letters* **2013**, 13 (2), 709-715.
- [61] Liang, W.; Yang, H.; Fan, F.; Liu, Y.; Liu, X. H.; Huang, J. Y.; Zhu, T.; Zhang, S., Tough germanium nanoparticles under electrochemical cycling. *ACS Nano* **2013**, 7 (4), 3427-3433.

- [62] 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, *29* (6), 1120-1131.
- [63] Zhang, Z.; Zhang, M.; Wang, Y.; Tan, Q.; Lv, X.; Zhong, Z.; Li, H.; Su, F., Amorphous silicon-carbon nanospheres synthesized by chemical vapor deposition using cheap methyltrichlorosilane as improved anode materials for Li-ion batteries. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5384-5389.
- [64] Zamfir, M. R.; Nguyen, H. T.; Moyen, E.; Lee, Y. H.; Pribat, D., Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (34), 9566-9586.
- [65] Dey, A.; Sullivan, B., The electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite. *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117* (2), 222-224.
- [66] 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. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (37), 19737-19747.
- [67] Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H., A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (12), 3809-3820.
- [68] 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. *Journal of Power Sources* **2014**, *270*, 569-575.
- [69] Deshpande, R.; Cheng, Y.-T.; Verbrugge, M. W., Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (15), 5081-5088.
- [70] Wolfenstine, J., Critical grain size for microcracking during lithium insertion. *Journal of power sources* **1999**, *79* (1), 111-113.
- [71] 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. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (17), 6201-6208.
- [72] 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. *Journal of Power Sources* **2009**, *189* (2), 1132-1140.
- [73] 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.
- [74] Kim, H.; Han, B.; Choo, J.; Cho, J., Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (52), 10305-10308.
- [75] Pereira-Nabais, C.; Światowska, J.; Rosso, M.; Ozanam, F. o.; Seyeux, A.; Gohier, A. l.; 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 applied materials & interfaces* **2014**, 6 (15), 13023-13033.

- [76] Alves Dalla Corte, D.; Caillon, G.; Jordy, C.; Chazalviel, J. N.; Rosso, M.; Ozanam, F., Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (2).
- [77] 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. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (4), 796-800.
- [78] Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L., Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. *Nature nanotechnology* **2012**, 7 (5), 310.
- [79] Song, T.; Xia, J.; Lee, J.-H.; Lee, D. H.; Kwon, M.-S.; Choi, J.-M.; Wu, J.; Doo, S. K.; Chang, H.; Park, W. I., Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries. *Nano letters* **2010**, 10 (5), 1710-1716.
- [80] Cui, L.-F.; Yang, Y.; Hsu, C.-M.; Cui, Y., Carbon– silicon core– shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano letters* **2009**, 9 (9), 3370-3374.
- [81] 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. In *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, World Scientific: 2011; pp 187-191.
- [82] Hwa, Y.; Kim, W.-S.; Yu, B.-C.; Kim, J.-H.; Hong, S.-H.; Sohn, H.-J., Facile synthesis of Si nanoparticles using magnesium silicide reduction and its carbon composite as a high-performance anode for Li ion batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, 252, 144-149.
- [83] Favors, Z.; Wang, W.; Bay, H. H.; Mutlu, Z.; Ahmed, K.; Liu, C.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S., Scalable synthesis of nano-silicon from beach sand for long cycle life Li-ion batteries. *Scientific reports* **2014**, 4, 5623.
- [84] Ostraat, M. L.; De Blauwe, J. W.; Green, M. L.; Bell, L. D.; Atwater, H. A.; Flagan, R. C., Ultraclean two-stage aerosol reactor for production of oxide-passivated silicon nanoparticles for novel memory devices. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148 (5), G265-G270.
- [85] Mangolini, L.; Thimsen, E.; Kortshagen, U., High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals. *Nano letters* **2005**, 5 (4), 655-659.
- [86] Bapat, A.; Anderson, C.; Perrey, C. R.; Carter, C. B.; Campbell, S. A.; Kortshagen, U., Plasma synthesis of single-crystal silicon nanoparticles for novel electronic device applications. *Plasma physics and controlled fusion* **2004**, 46 (12B), B97.
- [87] Knipping, J.; Wiggers, H.; Rellinghaus, B.; Roth, P.; Konjhozic, D.; Meier, C., Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2004**, 4 (8), 1039-1044.

- [88] He, Y.; Zhong, Y.; Peng, F.; Wei, X.; Su, Y.; Lu, Y.; Su, S.; Gu, W.; Liao, L.; Lee, S.-T., One-pot microwave synthesis of water-dispersible, ultraphoto- and pH-stable, and highly fluorescent silicon quantum dots. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (36), 14192-14195.
- [89] Kim, H.; Seo, M.; Park, M. H.; Cho, J., A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (12), 2146-2149.
- [90] Schott, T.; Robert, R.; Ulmann, P. A.; Lanz, P.; Zürcher, S.; Spahr, M. E.; Novák, P.; Trabesinger, S., Cycling Behavior of Silicon-Containing Graphite Electrodes, Part A: Effect of the Lithiation Protocol. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (34), 18423-18429.
- [91] Lee, Y. M.; Lee, J. Y.; Shim, H.-T.; Lee, J. K.; Park, J.-K., SEI layer formation on amorphous Si thin electrode during precycling. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (6), A515-A519.
- [92] Dalavi, S.; Guduru, P.; Lucht, B. L., Performance enhancing electrolyte additives for lithium ion batteries with silicon anodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (5), A642-A646.
- [93] Chen, L.; Wang, K.; Xie, X.; Xie, J., Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, *174* (2), 538-543.
- [94] Nie, M.; Lucht, B. L., Role of lithium salt on solid electrolyte interface (SEI) formation and structure in lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (6), A1001-A1006.
- [95] Xu, K., Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical reviews* **2014**, *114* (23), 11503-11618.
- [96] Vogl, U. S.; Lux, S. F.; Crumlin, E. J.; Liu, Z.; Terborg, L.; Winter, M.; Kostecki, R., The mechanism of SEI formation on a single crystal Si (100) electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162* (4), A603-A607.
- [97] Ng, S. H.; Wang, J.; Wexler, D.; Konstantinov, K.; Guo, Z. P.; Liu, H. K., Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (41), 6896-6899.
- [98] Heller, M.; Nasby, R.; Johnson Jr, R., Electrical transport properties of SiGe thermoelectric alloys doped with As, P, and As+ P. *Journal of Applied Physics* **1976**, *47* (9), 4113-4121.
- [99] Strasser, M.; Aigner, R.; Franosch, M.; Wachutka, G., Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining. *Sensors and Actuators A: Physical* **2002**, *97*, 535-542.
- [100] Mingo, N.; Hauser, D.; Kobayashi, N.; Plissonnier, M.; Shakouri, A., "Nanoparticle-in-Alloy" approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe. *Nano letters* **2009**, *9* (2), 711-715.
- [101] Ismail, K.; Chu, J.; Meyerson, B., High hole mobility in SiGe alloys for device applications. *Applied Physics Letters* **1994**, *64* (23), 3124-3126.
- [102] Imai, S.; Hiraoka, Y.; Kurobe, A.; Sugiyama, N.; Tezuka, T., Si-SiGe semiconductor device and method of fabricating the same. Google Patents: 1998.

- [103] Lee, M. L.; Fitzgerald, E. A.; Bulsara, M. T.; Currie, M. T.; Lochtefeld, A., Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *Journal of applied physics* **2005**, *97* (1), 1.
- [104] Fuller, C.; Severiens, J., Mobility of impurity ions in germanium and silicon. *Physical Review* **1954**, *96* (1), 21.
- [105] Wang, D.; Chang, Y.-L.; Wang, Q.; Cao, J.; Farmer, D. B.; Gordon, R. G.; Dai, H., Surface chemistry and electrical properties of germanium nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (37), 11602-11611.
- [106] Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A., Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4* (9), 4658-4664.
- [107] Stokes, K.; Geaney, H.; Flynn, G.; Sheehan, M.; Kennedy, T.; Ryan, K. M., Direct Synthesis of Alloyed Si_{1-x}Ge_x Nanowires for Performance-Tunable Lithium Ion Battery Anodes. *ACS nano* **2017**, *11* (10), 10088-10096.
- [108] Kim, H.; Son, Y.; Park, C.; Lee, M.-J.; Hong, M.; Kim, J.; Lee, M.; Cho, J.; Choi, H. C., Germanium silicon alloy anode material capable of tunable overpotential by nanoscale Si segregation. *Nano letters* **2015**, *15* (6), 4135-4142.
- [109] Loaiza, L. C.; Salager, E.; Louvain, N.; Boulaoued, A.; Iadecola, A.; Johansson, P.; Stievano, L.; Seznec, V.; Monconduit, L., Understanding the lithiation/delithiation mechanism of Si_{1-x}Ge_x alloys. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (24), 12462-12473.
- [110] Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P., A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *153* (2), 380-384.
- [111] Peled, E.; Menkin, S., SEI: past, present and future. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (7), A1703-A1719.
- [112] Aurbach, D.; Zaban, A., Impedance spectroscopy of lithium electrodes: Part 1. General behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *348* (1-2), 155-179.
- [113] Besenhard, J.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W., Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *Journal of Power Sources* **1995**, *54* (2), 228-231.
- [114] Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A., Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (12), 2195-2206.
- [115] Verma, P.; Maire, P.; Novák, P., A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332-6341.
- [116] Kang, S.-H.; Abraham, D.; Xiao, A.; Lucht, B., Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes. *Journal of Power Sources* **2008**, *175* (1), 526-532.
- [117] 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. *Journal of Power Sources* **2006**, *161* (2), 1254-1259.

- [118] Kanamura, K.; Tamura, H.; Shiraishi, S.; Takehara, Z.-i., Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *394* (1-2), 49-62.
- [119] Zheng, T.; Gozdz, A. S.; Amatucci, G. G., Reactivity of the solid electrolyte interface on carbon electrodes at elevated temperatures. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146* (11), 4014-4018.
- [120] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ulus, A.; Yufit, V., Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology. *Electrochimica acta* **2004**, *50* (2-3), 391-395.
- [121] Gauthier, M.; Carney, T. J.; Grimaud, A.; Giordano, L.; Pour, N.; Chang, H.-H.; Fenning, D. P.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Bauer, C., Electrode–electrolyte interface in Li-ion batteries: current understanding and new insights. *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6* (22), 4653-4672.
- [122] Song, J.; Lee, H.; Wang, Y.; Wan, C., Two-and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2002**, *111* (2), 255-267.
- [123] Itagaki, M.; Kobari, N.; Yotsuda, S.; Watanabe, K.; Kinoshita, S.; Ue, M., In situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **2004**, *135* (1-2), 255-261.
- [124] Radvanyi, E.; Van Havenbergh, K.; Porcher, W.; Jouanneau, S.; Bridel, J. S.; Put, S.; Franger, S., Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2014**, *137*, 751-757.
- [125] Saint, J.; Morcrette, M.; Larcher, D.; Laffont, L.; Beattie, S.; Pérès, J. P.; Talaga, D.; Couzi, M.; Tarascon, J. M., Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon–carbon composites. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (11), 1765-1774.
- [126] McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Ryu, I.; Wu, H.; Nix, W. D.; Choi, J. W.; Cui, Y., Novel size and surface oxide effects in silicon nanowires as lithium battery anodes. *Nano Letters* **2011**, *11* (9), 4018-4025.
- [127] Philippe, B.; Dedryvère, R.; Allouche, J.; Lindgren, F.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K., Nanosilicon electrodes for lithium-ion batteries: interfacial mechanisms studied by hard and soft X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (6), 1107-1115.
- [128] Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupre, 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. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (31), 17318-17331.
- [129] Sun, Q.; Zhang, B.; Fu, Z.-W., Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science* **2008**, *254* (13), 3774-3779.
- [130] Wang, D.; Gao, M.; Pan, H.; Wang, J.; Liu, Y., High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization. *Journal of Power Sources* **2014**, *256*, 190-199.

- [131] Liang, G.; Qin, X.; Zou, J.; Luo, L.; Wang, Y.; Wu, M.; Zhu, H.; Chen, G.; Kang, F.; Li, B., Electrospayed silicon-embedded porous carbon microspheres as lithium-ion battery anodes with exceptional rate capacities. *Carbon* **2018**, *127*, 424-431.
- [132] 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. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18* (7), 1989-1994.
- [133] Yen, Y.-C.; Chao, S.-C.; Wu, H.-C.; Wu, N.-L., Study on solid-electrolyte-interphase of Si and C-coated Si electrodes in lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156* (2), A95-A102.
- [134] Van Havenbergh, K.; Turner, S.; Driesen, K.; Bridel, J. S.; Van Tendeloo, G., Solid–Electrolyte Interphase Evolution of Carbon-Coated Silicon Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries Monitored by Transmission Electron Microscopy and Impedance Spectroscopy. *Energy Technology* **2015**, *3* (7), 699-708.
- [135] Li, W.; Zeng, L.; Wu, Y.; Yu, Y., Nanostructured electrode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries via electrospinning. *Science China Materials* **2016**, *59* (4), 287-321.
- [136] Xu, Y.; Yuan, T.; Bian, Z.; Sun, H.; Pang, Y.; Peng, C.; Yang, J.; Zheng, S., Electrospun flexible Si/C@CNF nonwoven anode for high capacity and durable lithium-ion battery. *Composites Communications* **2019**, *11*, 1-5.
- [137] Zhang, H.; Qin, X.; Wu, J.; He, Y.-B.; Du, H.; Li, B.; Kang, F., Electrospun core–shell silicon/carbon fibers with an internal honeycomb-like conductive carbon framework as an anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (13), 7112-7120.
- [138] Hwa, Y.; Kim, W.-S.; Hong, S.-H.; Sohn, H.-J., High capacity and rate capability of core–shell structured nano-Si/C anode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *71*, 201-205.
- [139] Xu, Y.; Yin, G.; Ma, Y.; Zuo, P.; Cheng, X., Nanosized core/shell silicon@carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (16), 3216-3220.
- [140] Yang, J.; Wang, Y.-X.; Chou, S.-L.; Zhang, R.; Xu, Y.; Fan, J.; Zhang, W.-x.; Liu, H. K.; Zhao, D.; Dou, S. X., Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries. *Nano Energy* **2015**, *18*, 133-142.
- [141] Huang, X.; Sui, X.; Yang, H.; Ren, R.; Wu, Y.; Guo, X.; Chen, J., HF-free synthesis of Si/C yolk/shell anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (6), 2593-2599.
- [142] Guan, P.; Li, J.; Lu, T.; Guan, T.; Ma, Z.; Peng, Z.; Zhu, X.; Zhang, L., Facile and Scalable Approach To Fabricate Granadilla-like Porous-Structured Silicon-Based Anode for Lithium Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (40), 34283-34290.
- [143] Liu, W.; Zhong, Y.; Yang, S.; Zhang, S.; Yu, X.; Wang, H.; Li, Q.; Li, J.; Cai, X.; Fang, Y., Electro spray synthesis of nano-Si encapsulated in graphite/carbon microplates as robust anodes for high performance lithium-ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2* (3), 679-687.

- [144] Yin, Y.-X.; Xin, S.; Wan, L.-J.; Li, C.-J.; Guo, Y.-G., Electrospray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries. *The journal of physical chemistry C* **2011**, *115* (29), 14148-14154.
- [145] Alvarez Barragan, A.; Nava, G.; Wagner, N. J.; Mangolini, L., Silicon-carbon composites for lithium-ion batteries: A comparative study of different carbon deposition approaches. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2018**, *36* (1), 011402.
- [146] Yu, J.; Yang, J.; Feng, X.; Jia, H.; Wang, J.; Lu, W., Uniform carbon coating on silicon nanoparticles by dynamic CVD process for electrochemical lithium storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (32), 12697-12704.
- [147] Chaukulkar, R. P.; Peuter, K. d.; Stradins, P.; Pylypenko, S.; Bell, J. P.; Yang, Y.; Agarwal, S., Single-Step Plasma Synthesis of Carbon-Coated Silicon Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6* (21), 19026-19034.
- [148] Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Flint, J.; Haggerty, J.; Marra, R., Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society* **1982**, *65* (7), 324-330.
- [149] Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Haggerty, J. S.; Marra, R., Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: II, powder characteristics and process variables. *Journal of the American Ceramic Society* **1982**, *65* (7), 330-335.
- [150] Marra, R. A. Homogeneous nucleation and growth of silicon powder from laser heated gas phase reactants. Massachusetts Institute of Technology, 1982.
- [151] Cauchetier, M.; Croix, O.; Luce, M.; Michon, M.; Paris, J.; Tistchenko, S., Laser synthesis of ultrafine powders. *Ceramics International* **1987**, *13* (1), 13-17.
- [152] Fantoni, R.; Borsella, E.; Piccirillo, S.; Nannetti, C.; Ceccato, R.; Enzo, S., Laser assisted synthesis of ultrafine silicon powder. *Applied Surface Science* **1989**, *43* (1-4), 308-315.
- [153] Fantoni, R.; Borsella, E.; Piccirillo, S.; Ceccato, R.; Enzo, S., Laser synthesis and crystallographic characterization of ultrafine SiC powders. *Journal of Materials Research* **1990**, *5* (1), 143-150.
- [154] Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Borsella, E.; Botti, S.; Fantoni, R.; Dikonimos-Makris, T.; Giorgi, R.; Enzo, S., Composite ceramic powders obtained by laser induced reactions of silane and amines. *Journal of materials research* **1991**, *6* (11), 2442-2451.
- [155] Ehbrecht, M.; Huisken, F., Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane. *Physical Review B* **1999**, *59* (4), 2975.
- [156] Huisken, F.; Ledoux, G.; Guillois, O.; Reynaud, C., Light-emitting silicon nanocrystals from laser pyrolysis. *Advanced Materials* **2002**, *14* (24), 1861-1865.
- [157] Huisken, F.; Kohn, B.; Alexandrescu, R.; Cojocaru, S.; Crunteanu, A.; Ledoux, G.; Reynaud, C., Silicon carbide nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis of SiH₄/C₂H₂ gas mixtures in a flow reactor. *Journal of Nanoparticle Research* **1999**, *1* (2), 293-303.

- [158] Li, X.; He, Y.; Talukdar, S. S.; Swihart, M. T., Process for preparing macroscopic quantities of brightly photoluminescent silicon nanoparticles with emission spanning the visible spectrum. *Langmuir* **2003**, *19* (20), 8490-8496.
- [159] Li, X.; He, Y.; Swihart, M. T., Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF-HNO₃ etching. *Langmuir* **2004**, *20* (11), 4720-4727.
- [160] Lacour, F.; Guillois, O.; Portier, X.; Perez, H.; Herlin, N.; Reynaud, C., Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2007**, *38* (1-2), 11-15.
- [161] Ehbrecht, M.; Faerber, M.; Rohmund, F.; Smirnov, V.; Stelmakh, O.; Huisken, F., CO₂-laser-driven production of carbon clusters and fullerenes from the gas phase. *Chemical physics letters* **1993**, *214* (1), 34-38.
- [162] Galvez, A.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C.; Clinard, C.; Rouzaud, J.-N., Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon* **2002**, *40* (15), 2775-2789.
- [163] Alexandrescu, R.; Crunteanu, A.; Morjan, R.-E.; Morjan, I.; Rohmund, F.; Falk, L.; Ledoux, G.; Huisken, F., Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted chemical vapour deposition. *Infrared Physics & Technology* **2003**, *44* (1), 43-50.
- [164] Herlin-Boime, N.; Vicens, J.; Dufour, C.; Ténégal, F.; Reynaud, C.; Rizk, R., Flame temperature effect on the structure of SiC nanoparticles grown by laser pyrolysis. *Journal of nanoparticle research* **2004**, *6* (1), 63-70.
- [165] Sourice, J. Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage: application à l'anode de batterie lithium-ion. Université Paris Sud-Paris XI, 2015.
- [166] 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 applied materials & interfaces* **2015**, *7* (12), 6637-6644.
- [167] Janz, G. J.; Mikawa, Y., Silanes : vibrational assignments and frequency correlations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1961**, *34* (10), 1495-1504.
- [168] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74851&Mask=800#Electronic-Spec>.
- [169] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782652&Units=SI&Mask=800#Electronic-Spec>.
- [170] Nijhawan, S.; McMurry, P. H.; Swihart, M. T.; Suh, S.-M.; Girshick, S. L.; Campbell, S. A.; Brockmann, J. E., An experimental and numerical study of particle nucleation and growth during low-pressure thermal decomposition of silane. *Journal of Aerosol Science* **2003**, *34* (6), 691-711.
- [171] Volmer, M.; Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1926**, *119* (1), 277-301.
- [172] Pratsinis, S. E.; Vemury, S., Particle formation in gases: a review. *Powder technology* **1996**, *88* (3), 267-273.

- [173] Siegel, R., Nanophase materials: synthesis, structure, and properties. In *Physics of new materials*, Springer: 1994; pp 65-105.
- [174] Lacour, F. Les nanocristaux de silicium: synthèse, propriétés, et applications. Paris 11, 2007.
- [175] Orazem, M. E.; Tribollet, B., *Kinetic Models*. Wiley Online Library: 2008.
- [176] Nishikata, A.; Ichihara, Y.; Tsuru, T., An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study. *Corrosion science* **1995**, *37* (6), 897-911.
- [177] Taberna, P.; Simon, P.; Fauvarque, J.-F., Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (3), A292-A300.
- [178] Zhang, S.; Xu, K.; Jow, T., Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochimica acta* **2004**, *49* (7), 1057-1061.
- [179] Lisdat, F.; Schäfer, D., The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2008**, *391* (5), 1555.
- [180] Bockris, J. O. M.; Nagy, Z., Symmetry factor and transfer coefficient. A source of confusion in electrode kinetics. *Journal of Chemical Education* **1973**, *50* (12), 839.
- [181] Klavetter, K. C.; Wood, S. M.; Lin, Y.-M.; Snider, J. L.; Davy, N. C.; Chockla, A. M.; Romanovicz, D. K.; Korgel, B. A.; Lee, J.-W.; Heller, A., A high-rate germanium-particle slurry cast Li-ion anode with high Coulombic efficiency and long cycle life. *Journal of Power Sources* **2013**, *238*, 123-136.
- [182] Faravelli, T.; Goldaniga, A.; Ranzi, E. In *The kinetic modeling of soot precursors in ethylene flames*, Symposium (International) on Combustion, Elsevier: 1998; pp 1489-1495.
- [183] Iqbal, Z.; Vepřek, S.; Webb, A.; Capezzuto, P., Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon. *Solid state communications* **1981**, *37* (12), 993-996.
- [184] Wagner, C.; Passoja, D.; Hillery, H.; Kinisky, T.; Six, H.; Jansen, W.; Taylor, J., Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1982**, *21* (4), 933-944.
- [185] Himpsel, F.; McFeely, F.; Taleb-Ibrahimi, A.; Yarmoff, J.; Hollinger, G., Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Physical review B* **1988**, *38* (9), 6084.
- [186] Shin, W.; Seo, W.; Takai, O.; Koumoto, K., Surface chemistry of porous silicon carbide. *Journal of electronic materials* **1998**, *27* (4), 304-307.
- [187] Serra, J.; González, P.; Liste, S.; Serra, C.; Chiussi, S.; León, B.; Pérez-Amor, M.; Ylänen, H.; Hupa, M., FTIR and XPS studies of bioactive silica based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *332* (1-3), 20-27.
- [188] Beyssac, O.; Goffé, B.; Petitet, J.-P.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J.-N., On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (10), 2267-2276.

- [189] Kimoto, T.; Cooper, J. A., *Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications*. John Wiley & Sons: 2014.
- [190] Cheng, L.; Yun, K.; Lucero, A.; Huang, J.; Meng, X.; Lian, G.; Nam, H.-S.; Wallace, R. M.; Kim, M.; Venugopal, A., Low temperature synthesis of graphite on Ni films using inductively coupled plasma enhanced CVD. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3 (20), 5192-5198.
- [191] Ma, Y.; Zhang, C.; Ji, G.; Lee, J. Y., Nitrogen-doped carbon-encapsulation of Fe₃O₄ for increased reversibility in Li⁺ storage by the conversion reaction. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (16), 7845-7850.
- [192] Zhao, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L., Porous Li₄Ti₅O₁₂ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2011**, 23 (11), 1385-1388.
- [193] Ma, Y.; Ji, G.; Ding, B.; Lee, J. Y., N-doped carbon encapsulation of ultrafine silicon nanocrystallites for high performance lithium ion storage. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1 (43), 13625-13631.
- [194] Sasidharachari, K.; Na, B.-K.; Woo, S.-G.; Yoon, S.; Cho, K. Y., Facile conductive surface modification of Si nanoparticle with nitrogen-doped carbon layers for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, 20 (10), 2873-2878.
- [195] Kaufman, J.; Metin, S.; Saperstein, D., Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands. *Physical Review B* **1989**, 39 (18), 13053.
- [196] Ferrari, A.; Rodil, S.; Robertson, J., Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B* **2003**, 67 (15), 155306.
- [197] Droppa Jr, R.; Hammer, P.; Carvalho, A.; Dos Santos, M.; Alvarez, F., Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 299, 874-879.
- [198] Takeno, T.; Komiyama, T.; Miki, H.; Takagi, T.; Aoyama, T., XPS and TEM study of W-DLC/DLC double-layered film. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (17), 5010-5013.
- [199] Tabbal, M.; Merel, P.; Moisa, S.; Chaker, M.; Gat, E.; Ricard, A.; Moisan, M.; Gujrathi, S., XPS and FTIR analysis of nitrogen incorporation in CN_x thin films. *Surface and Coatings Technology* **1998**, 98 (1-3), 1092-1096.
- [200] Ech-Chamikh, E.; Essafti, A.; Ijdiyaou, Y.; Azizan, M., XPS study of amorphous carbon nitride (aC:N) thin films deposited by reactive RF sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90 (10), 1420-1423.
- [201] Gu, M.; Li, Y.; Li, X.; Hu, S.; Zhang, X.; Xu, W.; Thevuthasan, S.; Baer, D. R.; Zhang, J.-G.; Liu, J., In situ TEM study of lithiation behavior of silicon nanoparticles attached to and embedded in a carbon matrix. *ACS Nano* **2012**, 6 (9), 8439-8447.
- [202] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M., Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (16), 2930-2946.
- [203] Palomares, V.; Goñi, A.; De Muro, I. G.; De Meatza, I.; Bengoechea, M.; Cantero, I.; Rojo, T., Conductive additive content balance in Li-ion battery cathodes: Commercial carbon blacks vs.

- in situ carbon from LiFePO₄/C composites. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (22), 7661-7668.
- [204] Yu, P.; Popov, B. N.; Ritter, J. A.; White, R. E., Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146* (1), 8-14.
- [205] Smith, A.; Burns, J. C.; Zhao, X.; Xiong, D.; Dahn, J., A high precision coulometry study of the SEI growth in Li/graphite cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (5), A447-A452.
- [206] Zhuang, H.; Savage, E., Variation and Pearson correlation coefficients of Warner-Bratzler shear force measurements within broiler breast fillets. *Poultry science* **2009**, *88* (1), 214-220.
- [207] Eranna, G., *Crystal Growth and Evaluation of Silicon for VLSI and ULSI*. CRC Press: 2014.
- [208] Johansen, I., Electrical conductivity in evaporated silicon oxide films. *Journal of Applied Physics* **1966**, *37* (2), 499-507.
- [209] Leung, K.; Rempe, S. B.; Foster, M. E.; Ma, Y.; de la Hoz, J. M. M.; Sai, N.; Balbuena, P. B., Modeling electrochemical decomposition of fluoroethylene carbonate on silicon anode surfaces in lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (3), A213-A221.
- [210] Zhang, S. S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (2), 1379-1394.
- [211] Veith, G. M.; Doucet, M.; Sacci, R. L.; Vacaliuc, B.; Baldwin, J. K.; Browning, J. F., Determination of the Solid Electrolyte Interphase Structure Grown on a Silicon Electrode Using a Fluoroethylene Carbonate Additive. *Scientific reports* **2017**, *7* (1), 6326.
- [212] Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J.; Muilenberg, G., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp. *Eden Prairie, MN* **1979**, 38.
- [213] Barr, T. L., An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *The Journal of Physical Chemistry* **1978**, *82* (16), 1801-1810.
- [214] Briggs, D.; Seah, M., *Practical Surface Analysis: Volume 2, Ion and Neutral Spectroscopy*. John Wiley & Sons: 1993.
- [215] Onyiriuka, E. C., Aluminum, titanium boride, and nitride films sputter-deposited from multicomponent alloy targets studied by XPS. *Applied spectroscopy* **1993**, *47* (1), 35-37.
- [216] Ekoué, A.; Renault, O.; Billon, T.; Di Cioccio, L.; Guillot, G. In *Study of the wet re-oxidation annealing of SiO₂/4H-SiC (0001) interface properties by AR-XPS measurements*, Materials Science Forum, Trans Tech Publ: 2003; pp 555-558.
- [217] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., Handbook of photoelectron spectroscopy. *Physic. Electron. Corp., Eden Prairie, MN* **1992**.
- [218] Lascovich, J.; Giorgi, R.; Scaglione, S., Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. *Applied Surface Science* **1991**, *47* (1), 17-21.

- [219] Yang, D.-Q.; Rochette, J.-F.; Sacher, E., Spectroscopic evidence for π - π interaction between poly (diallyl dimethylammonium) chloride and multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (10), 4481-4484.
- [220] Lu, M.; Cheng, H.; Yang, Y., A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (9), 3539-3546.
- [221] Ensling, D.; Stjerndahl, M.; Nyttén, A.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O., A comparative XPS surface study of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cycled with LiTFSI-and LiPF_6 -based electrolytes. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (1), 82-88.
- [222] de la Hoz, J. M. M.; Balbuena, P. B., Reduction mechanisms of additives on Si anodes of Li-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (32), 17091-17098.
- [223] Bernard, P.; Martinez, H.; Tessier, C.; Garitte, E.; Franger, S.; Dedryvere, R., Role of Negative Electrode Porosity in Long-Term Aging of NMC//Graphite Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (13), A7096-A7103.
- [224] Kanamura, K.; Tamura, H.; Takehara, Z.-i., XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *333* (1-2), 127-142.
- [225] Dedryvère, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D., Characterization of lithium alkyl carbonates by X-ray photoelectron spectroscopy: experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (33), 15868-15875.
- [226] Dedryvere, R.; Foix, D.; Franger, S.; Patoux, S.; Daniel, L.; Gonbeau, D., Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion battery. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (24), 10999-11008.
- [227] Hornetz, B.; Michel, H.; Halbritter, J., ARXPS studies of SiO_2 -SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. *Journal of materials research* **1994**, *9* (12), 3088-3094.
- [228] Bar-Tow, D.; Peled, E.; Burstein, L., A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-Ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146* (3), 824-832.
- [229] Loehlé, S.; Matta, C.; Minfray, C.; Le Mogne, T.; Iovine, R.; Obara, Y.; Miyamoto, A.; Martin, J., Mixed lubrication of steel by C18 fatty acids revisited. Part I: Toward the formation of carboxylate. *Tribology International* **2015**, *82*, 218-227.
- [230] Menachem, C.; Peled, E.; Burstein, L.; Rosenberg, Y., Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries. *Journal of power sources* **1997**, *68* (2), 277-282.
- [231] 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. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (8), 2557-2572.

- [232] Alonso, M. I.; Winer, K., Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys. *Physical Review B* **1989**, *39* (14), 10056.
- [233] Olesinski, R.; Abbaschian, G., The Ge–Si (germanium-silicon) system. *Journal of Phase Equilibria* **1984**, *5* (2), 180-183.
- [234] Rudkevich, E.; Liu, F.; Savage, D.; Kuech, T.; McCaughan, L.; Lagally, M., Hydrogen induced Si surface segregation on Ge-covered Si (001). *Physical review letters* **1998**, *81* (16), 3467.
- [235] Grützmacher, D.; Sedgwick, T.; Powell, A.; Tejwani, M.; Iyer, S.; Cotte, J.; Cardone, F., Ge segregation in SiGe/Si heterostructures and its dependence on deposition technique and growth atmosphere. *Applied physics letters* **1993**, *63* (18), 2531-2533.
- [236] Wautelet, M., Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1991**, *24* (3), 343.
- [237] Buffat, P.; Borel, J. P., Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical review A* **1976**, *13* (6), 2287.
- [238] Graetz, J.; Ahn, C.; Yazami, R.; Fultz, B., Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151* (5), A698-A702.
- [239] Kennedy, T.; Mullane, E.; Geaney, H.; Osiak, M.; O'Dwyer, C.; Ryan, K. M., High-performance germanium nanowire-based lithium-ion battery anodes extending over 1000 cycles through in situ formation of a continuous porous network. *Nano letters* **2014**, *14* (2), 716-723.
- [240] Santamaria, A.; Falco, G. D.; Commodo, M., Raman Features Between Two Clases of Carbon Nanoparticles Generated in Ethylene Flames. *Meet. Ital. Sect. Combust. Inst* **2013**, 2-7.
- [241] Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. *Carbon* **2005**, *43* (8), 1731-1742.
- [242] Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53* (3), 1126-1130.
- [243] Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L., Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials* **1990**, *2* (5), 557-563.
- [244] Dippel, B.; Heintzenberg, J., Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy. *Journal of Aerosol Science* **1999**, *30*, S907-S908.
- [245] Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C. E.; de With, G., Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology* **2012**, *221*, 351-358.

Titre : Matériaux composites Si@C nanostructurés pour anodes de batterie Li-ion à haute densité d'énergie. Relations entre structure/morphologie et mécanismes de dégradation

Mots clés : Batteries - Pyrolyse laser – Nanoparticules cœur-coquille – Spectroscopie d'impédance

Résumé : Un des enjeux de la transition énergétique est de disposer de systèmes de stockage denses en énergie, abordables, et conservant une bonne capacité pendant de nombreux cycles, afin d'aider à la décarbonation des transports. A l'anode des systèmes Li-ion, le silicium (Si) est un bon candidat pour le remplacement du graphite commercial grâce à sa capacité 10 fois plus élevée. Les mécanismes de dégradation du Si empêchent le déploiement à grande échelle. L'objectif de ce travail est d'optimiser les caractéristiques des matériaux pour la réalisation d'anodes performantes. Deux voies d'optimisation sont suivies : la réduction de la taille des particules et le dépôt d'une couche de carbone en surface du Si. La technique de synthèse employée est la pyrolyse laser à double étape, une technique de synthèse souple qui permet d'optimiser facilement les conditions de la réaction.

Une gamme de tailles de particules comprise entre 29 nm et 107 nm est obtenue et les particules de

53 nm présentent les meilleures performances. Des nanoparticules de morphologie cœur-coquille (Si@C) de 29 nm sont obtenues en une étape par le dépôt d'une coquille de carbone en surface à des quantités maximales de 19 m%. Le carbone permet une meilleure rétention de capacité puisque 81 % de la capacité est conservée au bout de 50 cycles pour Si@C, contre 72 % pour Si. Une étude fondamentale par SIE et XPS a permis d'identifier que la composition chimique plus organique de la couche d'interface de Si@C, comparé à Si, permet la meilleure rétention de capacité observée pour Si@C. Une autre stratégie de stabilisation consiste à créer des alliages SiGe pour tirer parti de la meilleure stabilité du germanium. Plusieurs compositions d'alliages ont été synthétisées par pyrolyse laser. Elles montrent toute la formation d'une structure de type SiGe@Si. Les capacités obtenues sont supérieures à l'état de l'art pour une composition d'alliage proche de Si_{0,5}Ge_{0,5}.

Title: Composite Si@C nanostructured materials for high energy density Li-ion batteries. Relationship between structure/morphology and degradation mechanisms

Keywords : Batteries – Laser pyrolysis – Core-shell nanoparticles – Impedance spectroscopy

Abstract: Performing energy storage devices need to be developed in the context of Energy transition. Such systems have to maintain high energy density during a large number of cycles, to meet the challenge of clean transportation. Silicon (Si) is a good candidate for Li-ion systems anodes' with its capacity which is 10 times higher than commercial graphite. However, silicon degradation mechanisms impede wide commercial deployment. The objective of this work is to optimize characteristics of Si to obtain performing anodes. Two strategies are employed to achieve this goal: the size reduction of Si particles and the deposition of a carbon coating on the silicon surface. The synthesis technique in this work is double stage laser pyrolysis which allows the tunable synthesis of nanoparticles.

A wide range of nanoparticles, with diameters from 29 nm to 107 nm, is obtained and the best trade-off on performance is obtained for 53 nm

particles. Nanoparticles with core@shell morphology (Si@C), with 29 nm diameter are obtained in one-step, the carbon representing 19 % of the total mass. The carbon coating allows a better capacity retention as 81 % of the capacity is conserved for Si@C compared to 72 % of the capacity conserved for Si particles. A fundamental study by EIS and XPS enlightens the role of the more organic chemical composition of the interphase between the solid and the electrolyte for the stabilization of the Si@C particles. Another strategy for stabilization is the design of SiGe nanostructured alloys to take advantage of the germanium stability in anodes. Several alloy compositions have been synthesized by laser pyrolysis. All alloy composition exhibit an original SiGe@Si core-shell structure which may explain the better performance obtained, compared with the state of the art.

